

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 155 547 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
07.12.88

(21)

Anmeldenummer: **85102057.8**

(22)

Anmeldetag: **25.02.85**

(51)

Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/22, C 23 C 22/12,
C 23 C 22/13, C 23 C 22/14,
C 23 C 22/16, C 23 C 22/17**

(54)

Verfahren zur Zink-Calcium-Phosphatierung von Metalloberflächen bei niedriger Behandlungstemperatur.

(30)

Priorität: **01.03.84 DE 3407513**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.09.85 Patentblatt 85/39

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.12.88 Patentblatt 88/49

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

(56)

Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 045 110

EP-A- 0 069 950

DE-A- 1 521 818

DE-A- 2 540 684

DE-A- 2 540 685

DE-A- 3 118 375

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined
applications, C field vol. 4, no. 98, July 15, 1980, THE
PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT, page 8 C
18**

(73)

Patentinhaber: **Gerhard Collardin GmbH, Widdersdorfer
Strasse 215 Postfach 30 04 09, D-5000 Köln (DE)**

(72)

Erfinder: **Opitz, Reinhard, Wirtelstrasse 35,
D-5160 Düren (DE)**
Erfinder: **Breuer, Manfred, In der Gänselache 7,
D-5024 Pulheim (DE)**

(74)

Vertreter: **Härle, Horst, Dr. et al, c/o Henkel KGaA
TFP/Patentabteilung Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf (DE)**

EP 0 155 547 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink und/oder Aluminium, zur Vorbehandlung der Metalloberflächen für die Elektrotauchlackierung, insbesondere für die kathodische Elektrotauchlackierung, mittels einer Zink, Calcium, Phosphat und Beschleuniger, sowie gegebenenfalls weitere Zusätze enthaltende Phosphatierlösung.

Der Schutz metallischer Oberflächen, insbesondere der Schutz von Eisen- und Stahloberflächen, durch phosphathaltige Überzüge ist seit langer Zeit bekannt. Dabei werden die sogenannte «nicht-schichtbildende Phosphatierung», d.h. die Verwendung von Alkali- und/oder Ammonium-orthophosphatlösungen zur Erzeugung von Eisenphosphatschichten, in denen das Eisenion aus der zu überziehenden metallischen Oberfläche stammt, und die sogenannte «schichtbildende Phosphatierung» unterschieden, bei der auf Metalloberflächen unter Verwendung von Zink- oder Zink-/Calciumphosphat-Lösungen Zinkphosphatschichten bzw. Zink-Calciumphosphat-Schichten gebildet werden.

Derartige Phosphatschichten verbessern nicht nur den Korrosionsschutz der Metalloberflächen, sondern erhöhen auch die Haftung für auf die Oberfläche zu applizierende Lacke. Zudem können sie in bestimmten Fällen dazu beitragen, die Eigenschaften von Metallblechen bei der Kaltumformung und bei der Anwendung von Tiefziehverfahren zu verbessern.

Speziell für die Phosphatierung von Metalloberflächen, die später mit Elektrotauchlacken beschichtet werden sollen, werden immer häufiger Zink-Calcium-Phosphatlösungen angewendet. Dabei haben Erfahrungswerte über die Zusammensetzung der Badlösungen einerseits und grundsätzliche Erkenntnisse über den Aufbau von Phosphatierungsschichten andererseits (A. Neuhaus und M. Gebhardt, Werkstoffe und Korrosion, 567 (1966)) die Lehre vermittelt, dass der Aufbau einheitlicher und geschlossener Phosphatierungsschichten nicht nur von der Zusammensetzung der Badlösungen, sondern auch von der Vorbehandlung der Rohbleche, der Aktivierung vor dem Phosphatier-Schritt, der Wahl eines geeigneten Beschleunigers und weiteren Verfahrens-Parametern abhängt.

In der DE-A-1 521 818 werden unter anderem wässrige Phosphatierungslösungen offenbart, die als wesentliche Bestandteile 0,01 bis 1,5% Calcium-, 0,3 bis 6% Phosphat-, 0,02 bis 0,5% Zink-, 0,05 bis 3% Nitrat-, 0,015 bis 0,4% Nickel- und 0,001 bis 0,02% Nitrit-Ionen enthalten, eine Gesamtsäure im Bereich von 5 bis 50 Punkten aufweisen und die Phosphatierung galvanisierter Eisenmetallobflächen gestatten.

Als Beispiele werden unter anderem die folgenden Phosphatierungslösungen offenbart:

Lösung A: 0,11% Ca, 0,078% Zn, 0,995% PO₄, 0,048% Ni, 0,0396% NO₃, 0,002% NO₂, Punkte Gesamtsäure: 13,6;

Lösung B: 0,098% Ca, 0,043% Zn, 1,04% PO₄, 0,07% Ni, 0,486% NO₃, 0,002% NO₂, Punkte Gesamtsäure: 14,8.

Die in den Beispielen verwendeten Lösungen enthalten hohe Gehalte an Zink- und Calciumionen bei niedrigem Phosphationen-Gehalt; das Gewichtsverhältnis der Summe aus Zink- und Calciumionen zu Phosphationen liegt im Bereich von 1:3,5 bis 1:7,4. Die Temperatur der wässrigen Phosphatierungslösungen kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, beispielsweise von etwa Raumtemperatur bis zu etwa 116°C. Im allgemeinen werden die besten Ergebnisse erzielt, wenn die wässrigen Phosphatierungslösungen bei einer Temperatur von mindestens etwa 38°C, im allgemeinen innerhalb des Bereiches von etwa 49 bis etwa 93°C verwendet werden.

Ein Nachteil der offenbarten Phosphatierungslösungen ist es jedoch, dass die Temperatur des Phosphatierungsschrittes relativ hoch sein muss, um eine wirtschaftlich vertretbare, kurze Applikationszeit der Lösungen erreichen zu können:

Bei Gesamteintauchzeiten von 1 bis 20 Sekunden liegen die Temperaturen zwischen 66 und 116°C.

Gegenstand der DE-A-3 118 375 ist ein Verfahren zum Phosphatieren von Metallen sowie dessen Anwendung zur Vorbehandlung für die Elektrotauchlackierung. Hierbei werden die Metalloberflächen, insbesondere solche aus Eisen, Stahl und Zink, mit sauren, wässrigen, oxidationsmittelhaltigen Zinkphosphatlösungen in Berührung gebracht, die 0,4 bis 1,5 g/l Zn, 0 bis 1,3 g/l Ni und 10 bis 26 g/l P₂O₅ enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis von Zn zu P₂O₅ auf einen Wert von (0,012 bis 0,12):1 und von Ni zu Zn auf einen Wert von (0 bis 1,5):1 eingestellt ist. Die Temperatur der Lösungen liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis 65°C. Insbesondere finden Lösungen Verwendung, die als Oxidationsmittel 2 bis 25 g/l NO₃, 1 bis 6 g/l ClO₃, 0,1 bis 2 g/l organische Nitroverbindung, 0,05 bis 0,5 g/l NO₂ und/oder 0,02 bis 0,1 g/l Peroxid (berechnet als H₂O₂) enthalten.

Die Lösungen können noch weitere Kationen enthalten, beispielsweise Calcium, Kupfer, Mangan, Kobalt, Magnesium; üblicherweise liegt ihr Gehalt jedoch nicht über 0,5 g/l. Um besonders dünne, feinkristalline Schichten zu erzeugen, empfiehlt sich die Anwendung von Aktivierungsmitteln, z.B. auf Titanphosphatbasis, im Vorspülbad oder in der letzten Reinigerstufe.

In der EP-A-45 110 wird ein Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- oder Stahloberflächen mit einer wässrigen sauren Zinkphosphatlösung sowie dessen Anwendung auf die Vorbereitung von Metalloberflächen für die Kaltverformung beschrieben. Die Metalloberflächen werden hierbei mit Lösungen behandelt, die mindestens 0,3 Gewichtsprozent Zn, mindestens 0,3 Gewichtsprozent PO₄ und mindestens 0,75 Gewichtsprozent NO₃ oder eines gleichwirkenden Eisen (II) nicht oxidierenden Beschleunigers enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Zn:PO₄ grösser als 0,8 ist, das Verhältnis von Gesamtsäure zu freier Säure mindestens 5 beträgt und in

welchen man durch geeignete Bemessung von ClO_3 oder einem gleichwertigen Eisen (II) zu Eisen (III) oxidierenden Beschleuniger einen Eisen (II)-Gehalt von 0,04 bis 1 Gewichtsprozent einstellt. Derartige Lösungen können zusätzlich Calcium in Mengen von 0,1 bis 0,88 Gewichtsprozent enthalten; dabei soll das Gewichtsverhältnis $\text{Zn}:\text{Ca}$ 1,5 bis 4 betragen. Die Temperatur der Lösungen liegt im Bereich von 35 bis 98 °C. Die zuvor gereinigten Metalloberflächen können einer Aktivierungsbehandlung, z.B. durch Heisswasserspülung oder mit einer Titanorthophosphatdispersion, unterworfen werden.

Die DE-A-2 540 685 beschreibt gleichfalls ein Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen, insbesondere Eisen und Stahl, welches sich als Vorbereitung für die spanlose Kaltumformung bewährt hat. Hierbei kommen wässrige saure Zinkphosphatlösungen zum Einsatz, die Chlorat und Nitrat enthalten und ein Gewichtsverhältnis $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Zn} = 1:(0,8 \text{ bis } 4)$ aufweisen. Bevorzugt sind Lösungen, die folgende Zusammensetzung aufweisen: mindestens 6 g/l Zink, mindestens 5 g/l P_2O_5 , mindestens 1 g/l ClO_3 und mindestens 8 g/l NO_3 ; Gesamtsäurepunktzahl: 20 bis 80, Gewichtsverhältnis $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{ClO}_3 = 1:(0,8 \text{ bis } 4):(0,8 \text{ bis } 6):(0,03 \text{ bis } 2)$, Gewichtsverhältnis von freien P_2O_5 :gesamt $\text{P}_2\text{O}_5 = (0,2 \text{ bis } 0,6):1$.

Derartige Lösungen können zusätzlich mindestens 0,4 g/l Ca enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis $\text{Ca}:\text{Zn} = (0,04 \text{ bis } 3):1$ beträgt. Die Metalloberflächen werden mit solchen Lösungen bei Temperaturen zwischen 35 und 98 °C ca. 5 bis 15 Minuten im Tauchen oder Fluten behandelt. Vor der Phosphatierungsbehandlung können die Metalloberflächen durch Vorspülen mit heissem Wasser oder mit Titanorthophosphatdispersionen aktiviert werden.

Ein ähnliches Verfahren ist Gegenstand der DE-A-2 540 684. Die hier beschriebenen wässrigen, sauren Phosphatierungslösungen enthalten Zink, Phosphat und Nitrat und bilden autokatalytisch Nitrit. Hierbei soll im Phosphatierungsbad ein NO_2 -Gehalt von mindestens 0,03 g/l aufrechterhalten, jedoch ein Anstieg auf mehr als 0,2 g/l durch Zusatz einer Nitrit-zerstörenden Substanz – beispielsweise Harnstoff, Amidosulfonsäure, Chlorat, Peroxid – unterbunden werden. Bevorzugte Lösungen enthalten: mindestens 6 g/l Zink, mindestens 5 g/l P_2O_5 , mindestens 10 g/l NO_3 und 0,03 bis 0,2 g/l NO_2 ; Gesamtsäurepunktzahl: 20 bis 80; Gewichtsverhältnis $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{NO}_3 = 1:(0,8 \text{ bis } 4):(1,8 \text{ bis } 6)$; Gewichtsverhältnis von freien P_2O_5 :gesamt $\text{P}_2\text{O}_5 = (0,2 \text{ bis } 0,6):1$. Auch diese Lösungen können zusätzlich mindestens 0,4 g/l Ca enthalten, jedoch nicht mehr als 3 Gewichtsteile Ca auf 1 Gewichtsteil Zn. Die Anwendungstemperaturen liegen hierbei im Bereich von 60 bis 90 °C.

Wässrige Lösungen für Phosphatier-Verfahren, die Zink-, Calcium-, Phosphat- und gegebenenfalls auch Nickel-Ionen und zusätzlich H_2O_2 als Beschleuniger enthalten, werden in der BE-A-811 220 beschrieben. Die Anwendungstemperatur

ren derartiger Lösungen liegen jedoch auch relativ hoch. Im Verhältnis zum Phosphatgehalt ist der Gehalt an Zink- und Calciumionen sehr hoch.

Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mittels saurer, Oxidationsmittel-haltiger Zinkphosphatlösungen, in denen ein vergleichsweise niedriger Zinkgehalt einem deutlich höheren Phosphatgehalt gegenübersteht und die weitere zweiwertige Metallionen, z.B. auch Ca^{2+} -Ionen, enthalten können, werden in der DE-B-2 232 067 und der DE-A-3 118 375 beschrieben. Mit dem Verfahren gemäss der DE-B-2 232 067 lassen sich zwar mit frischen Anwendungslösungen qualitativ hochwertige Phosphatschichten ausbilden; nach Durchlauf einer höheren Zahl von Blechen wird jedoch der Korrosionsschutz aufgrund unregelmässiger Phosphatier-Schichten qualitativ schlechter, z.T. bilden sich keine brauchbaren Schutzschichten mehr aus.

Ein weiterer Nachteil der meisten bisher beschriebenen Verfahren ist darin zu sehen, dass die Qualität der im Phosphatierschritt ausgebildeten Schwermetallphosphat-Schichten in höchstem Masse von der entfettenden Vorbehandlung der Metalloberflächen wie auch von der Aktivierung abhängig ist. Insbesondere dem Aktivierungsschritt kommt insofern grosse Bedeutung zu, als er die Grundlage für die Haftung der späteren Phosphatschichten darstellt und damit die Qualität der sich bildenden Phosphat-Überzüge wesentlich beeinflusst. Die gewünschte Ausbildung dünner, feinkörnig-kristalliner Phosphatüberzüge ist nur nach hinreichender Aktivierung durch geeignete Aktivierungsmittel, z.B. phosphathaltige Aktivierungslösungen, möglich. Dabei ergibt sich insbesondere die Schwierigkeit, eine Stippenbildung zu vermeiden, die die Qualität der Phosphatier-Schicht nachteilig beeinflusst.

Überraschend wurde nun gefunden, dass man dünne, feinkörnig-kristalline Zink-Calcium-Phosphat-Schichten hoher Homogenität schon bei niedriger Behandlungstemperatur erhält, wenn man Metalloberflächen mit sauren wässrigen Lösungen behandelt, die Zink-, Calcium- und Phosphationen, sowie einen oder mehrere Beschleuniger enthalten, wobei ein enger Bereich des pH-Wertes, ein bestimmtes Säureverhältnis, sowie ein vorgegebenes Gewichtsverhältnis der Summe an Calcium- und Zinkionen zu Phosphat-Ionen einzuhalten sind.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, insbesondere von Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink und/oder Aluminium, zur Vorbehandlung derselben für eine nachfolgende Elektrotauchlackierung, insbesondere eine kathodische Elektrotauchlackierung, mittels einer sauren, Zink, Calcium, Phosphat und Beschleuniger sowie gegebenenfalls weitere Zusätze, wie Nickel oder Fluoride, enthaltenden Phosphatier-Lösung, wobei man die Oberflächen nach einer entfettenden Reinigung derselben ohne Aktivierungsschritt im Temperaturbereich von 30 bis 65 °C mit Lösungen in Kontakt bringt, für die die folgenden Bedingungen gelten:

a) Gehalt an Ca^{2+} : mehr als 0,5 bis 1,5 g/l,

- b) Gehalt an Zn^{2+} : 0,5 bis 1,5 g/l,
 c) Gehalt an PO_4^{3-} : 10 bis 50 g/l,
 d) Gehalt an Beschleuniger
 NO_3^- : 0,5 bis 30 g/l und/oder
 NO_2^- : 0,01 bis 0,6 g/l und/oder
 ClO_3^- : 0,2 bis 10 g/l und/oder
 organische Nitroverbindung: 0,1 bis 2 g/l und/oder
 anorganisches Peroxid bzw. H_2O_2 : 0,01 bis 0,5 g/l
 e) Gewichtsverhältnis $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 1:(0,5 \text{ bis } 1,5)$,
 f) Gewichtsverhältnis $(\text{Ca}^{2+} + \text{Zn}^{2+})/\text{PO}_4^{3-} = 1:(>8 \text{ bis } 40)$,
 g) pH-Wert: 2,2 bis 3,8,
 h) Verhältnis freie Säure/Gesamtsäure = 1:(10 bis 60)

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich insbesondere für die Phosphatierung von Metalloberflächen aus Eisen, Stahl und Zink. Es sind jedoch auch Oberflächen aus Aluminium mit Zink-Calcium-Schichten mit dem erfindungsgemässen Verfahren zu überziehen.

Wie herausgefunden werden konnte, überziehen sich die behandelten Metalloberflächen mit einer Schicht von Dizinkcalciumphosphat-Dihydrat (Scholzit). Obwohl in die Phosphatier-Schicht Zink- und Calcium-Ionen im Molverhältnis 2:1 eingebaut werden, ist es wesentlich für die Zusammensetzung der Badlösungen gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren, dass sie Zink- und Calcium-Ionen im Gewichtsverhältnis 1:0,5 bis 1:1,5, bevorzugt im Verhältnis 1:1 enthalten.

Dazu werden den Lösungen geeignete wasserlösliche Zink- bzw. Calcium-Salze bzw. Lösungen zugesetzt, so dass der Gehalt an Zn^{2+} 0,5 bis 1,5 g/l Phosphatier-Lösung und der Gehalt an Ca^{2+} mehr als 0,5 bis 1,5 g/l Phosphatier-Lösung beträgt. Insbesondere werden ZnO , Phosphorsäure und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Ausgangsverbindungen eingesetzt.

Der durch Phosphorsäure einstellbare Anteil an PO_4^{3-} -Ionen in den erfindungsgemässen Phosphatier-Lösungen liegt wesentlich höher: er bewegt sich im Bereich von 10 bis 50 g/l.

Die angegebenen Mengen der die Hauptbestandteile der erfindungsgemässen Phosphatier-Lösung bildenden aktiven Ionen sind also dadurch charakterisiert, dass das Gewichtsverhältnis der Summe aus Calcium und Zink zu Phosphat immer im Bereich von 1:grösser 8 bis 1:40 liegt. Dadurch wird gewährleistet, dass auf allen behandelten Metalloberflächen homogene Scholzit-Schichten gebildet werden; die Bildung von z.B. tertiärem Zinkphosphat-Tetrahydrat (Hopeit) oder Dizink-eisenphosphat-Tetrahydrat (Phosphophyllit), die zusammen mit Scholzit zu einer weniger homogenen und schlechter haftenden Schutzschicht führen würden, wird nicht beobachtet.

Ein weiterer wesentlicher Verfahrensparameter ist darin zu sehen, dass das Molverhältnis von freier Säure zu Gesamtsäure (Säureverhältnis) auf Werte von 1:10 bis 1:60 einzustellen ist. Dies bedeutet insbesondere, dass ein relativ niedriger Wert für die Konzentration an freier Säure beson-

ders wichtig für die Ausbildung guter Scholzit-Schichten ist.

Als beschleunigende Oxidationsmittel werden den Phosphatierbad-Lösungen für das Verfahren gemäss der Erfindung Nitrat-Ionen in einer Menge von 0,5 bis 30 g/l, Nitrit-Ionen in einer Menge von 0,01 bis 0,6 g/l, Chlorat-Ionen in einer Menge von 0,2 bis 10 g/l, organische Nitroverbindungen in einer Menge von 0,1 bis 2 g/l und/oder anorganische Peroxide bzw. H_2O_2 in einer Menge von 0,01 bis 0,5 g/l Badlösung zugesetzt.

Sollen nach dem erfindungsgemässen Verfahren Aluminiumflächen phosphatiert werden, so können den Badlösungen einfache und/oder komplexe Fluoride in einer Menge von 0,01 bis 2 g/l zugesetzt werden, um auch kleinste Mengen von Aluminium, die aus der Metalloberfläche in das Bad treten und seine Wirksamkeit beeinträchtigen könnten, durch Fluorid-Ionen zu komplexieren.

Die Phosphatier-Lösungen, mit denen Metalloberflächen entsprechend dem erfindungsgemässen Verfahren phosphatiert werden, können auch weitere Metall-Ionen enthalten, z.B. Ni^{2+} . Ihr Gehalt liegt im Bereich von 0,01 bis 1,5 g/l Badlösung.

Die Behandlung der Eisen-, Stahl-, Zink- und/oder Aluminiumoberflächen gemäss dem vorliegenden Verfahren kann im Spritzen, Tauchen oder auch im Fluten erfolgen; es sind jedoch auch kombinierte Verfahren, wie z.B. Spritztauchen mit gleich gutem Erfolg anwendbar. Die Zeiten, während denen die Phosphatierlösungen mit den Metalloberflächen in Kontakt stehen, liegen zwischen 60 und 240 sec. Sie betragen z.B. für Spritzverfahren zwischen 60 bis 180 sec und für das Tauchen 90 bis 240 sec. Es sind jedoch auch wesentlich kürzere Behandlungszeiten möglich.

Die Metalloberflächen werden erfindungsgemäss mit den Phosphatierlösungen im Temperaturbereich von 30 bis 65°C behandelt. Bevorzugt werden Temperaturen zwischen 48 und 57°C angewendet.

Einer der wesentlichen Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens ist es, dass die Ausbildung der Scholzit-Schichten auf den Metalloberflächen völlig unabhängig davon erfolgt, welche Art von Reinigung dem Phosphatier-Schritt vorangegangen ist. Bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens besteht also völlige Freiheit hinsichtlich der Wahl der Entfettungs- und Reinigungsmittel.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass besonders dünne, feinkörnig-kristalline Phosphatschichten auch ohne Anwendung von Aktivierungsmitteln erhalten werden, wie sie bei bisher bekannten Verfahren üblich waren. Dies erspart nicht nur mindestens einen der Phosphatierung vorausgehenden Verfahrensschritt, sondern auch die dafür notwendigen Rohstoffe, wie z.B. Titanphosphate, die als Aktivierungsmittel Anwendung finden.

Entsprechend dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden ausgezeichnete Schutzschichten mit einer Schichtdicke zwischen 0,5 und 5 µm erhalten, die als Grundlage für Elektrotacklacke,

insbesondere für kathodische Elektrottauchlacke, wie sie in der Autoindustrie zunehmend verwendet werden, hervorragend geeignet sind. Die erfindungsgemäss erhaltenen Phosphatierschichten sind jedoch auch als Grundlage für andere organische Oberflächen-Schutzschichten geeignet.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Die erfindungsgemässen Phosphatierlösungen wurden nach an sich bekannten Verfahren dadurch hergestellt, dass man die gewünschten Komponenten, insbesondere Zinkoxid, Phosphorsäure und Calciumnitrat-Tetrahydrat enthaltende Konzentrate, Salze und Lösungen vereinigte und mit Wasser auf die erfindungsgemässen Konzentrationen verdünnte.

Beispiel 1

Es wurde eine Phosphatierlösung hergestellt, die

1,0 gl⁻¹ Ca²⁺
1,2 gl⁻¹ Zn²⁺
29,5 gl⁻¹ PO₄³⁻
1,0 gl⁻¹ ClO₃⁻
3,2 gl⁻¹ NO₃⁻
0,1 gl⁻¹ NO₂⁻

enthält.

Die Phosphatierlösung hatte folgende Kenndaten:

pH-Wert: ca. 3,1
Säureverhältnis: ca. 1:19
(Ca²⁺ + Zn²⁺):PO₄³⁻ = 1:13,4

Stahlbleche, die zuvor mit einer alkalischen Reinigungslösung bei 50°C während 3 Minuten durch Tauchbehandlung gereinigt und mit Wasser gespült worden waren, wurden mit der vorgenannten Phosphatierlösung 4 Minuten bei 55°C im Tauchen behandelt. Anschliessend wurde mit Wasser und mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Die erzeugten Phosphatschichten waren feinkristallin und geschlossen.

Danach wurden die Bleche mit einem kathodischen Elektrottauchlack beschichtet und 20 Minuten durch Erwärmen bei 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Lackes betrug 18 µm.

Anschliessend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53 167 versehen und dem Salzsprühtest gemäss DIN 50 021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von <0,1 mm.

Das Beispiel veranschaulicht, dass das erfindungsgemässe Verfahren gute Phosphatschichten entstehen lässt.

Beispiel 2

Es wurde eine Phosphatierlösung hergestellt, die

0,6 gl⁻¹ Ca²⁺
0,7 gl⁻¹ Zn²⁺
22,6 gl⁻¹ PO₄³⁻
0,3 gl⁻¹ Ni²⁺
2,7 gl⁻¹ NO₃⁻

0,5 gl⁻¹ F⁻
0,1 gl⁻¹ NO₂⁻

enthält.

Die Phosphatierlösung hatte folgende Kenndaten:

pH-Wert: ca. 3,3
Säureverhältnis: ca. 1:39
(Ca²⁺ + Zn²⁺):PO₄³⁻ = 1:17,4

Stahlbleche, die zuvor mit einer alkalischen Reinigungslösung bei 45°C während 60 Sekunden durch Spritzbehandlung gereinigt worden waren, wurden mit der vorgenannten Phosphatierlösung 90 Sekunden bei 48°C im Spritzen behandelt. Anschliessend wurde mit Wasser und mit destilliertem Wasser gespült und durch Pressluft getrocknet.

Die erzeugten Phosphatschichten waren feinkristallin und geschlossen.

Danach wurden die Bleche mit einem kathodischen Elektrottauchlack beschichtet und 20 Minuten durch Erwärmen bei 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Lackes betrug 18 µm.

Anschliessend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53 167 versehen und dem Salzsprühtest gemäss DIN 50 021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von <0,1 mm.

Das Beispiel veranschaulicht, dass das erfindungsgemässe Verfahren gute Phosphatschichten entstehen lässt.

Beispiel 3

Es wurde eine Phosphatierlösung hergestellt, die

1,3 gl⁻¹ Ca²⁺
1,3 gl⁻¹ Zn²⁺
21,2 gl⁻¹ PO₄³⁻
1,0 gl⁻¹ Ni²⁺
2,2 gl⁻¹ ClO₃⁻
0,6 gl⁻¹ Natriumnitrobenzolsulfonat

enthält.

Die Phosphatierlösung hatte folgende Kenndaten:

pH-Wert: ca. 2,9
Säureverhältnis: ca. 1:18,6
(Ca²⁺ + Zn²⁺):PO₄³⁻ = 1:8,2

Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche, die zuvor mit einer alkalischen Reinigungslösung bei 50°C während 3 Minuten durch Tauchbehandlung gereinigt und mit Wasser gespült worden waren, wurden mit der vorgenannten Phosphatierlösung 3 Minuten bei 57°C im Tauchen behandelt. Anschliessend wurde mit Wasser und mit destilliertem Wasser gespült und durch Pressluft getrocknet.

Die erzeugten Phosphatschichten waren feinkristallin und geschlossen.

Danach wurden die Bleche mit einem kathodischen Elektrottauchlack beschichtet und 20 Minuten durch Erwärmen bei 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Lackes betrug 18 µm.

Anschliessend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53 167 versehen und dem Salzsprühtest gemäss DIN 50 021 während einer

Zeitdauer von 480 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von <0,1 mm.

Das Beispiel veranschaulicht, dass das erfindungsgemässe Verfahren gute Phosphatschichten entstehen lässt.

Beispiel 4

Es wurde eine Phosphatierlösung hergestellt, die

- 1,0 g/l Ca^{2+}
- 1,4 g/l Zn^{2+}
- 26,6 g/l PO_4^{3-}
- 3,2 g/l NO_3^-
- 0,1 g/l NO_2^-

enthält.

Die Phosphatierlösung hatte folgende Kenndaten:

pH-Wert: ca. 3,6

Säureverhältnis: ca. 1:48

$(\text{Ca}^{2+} + \text{Zn}^{2+}) : \text{PO}_4^{3-} = 1:11,1$.

Stahlbleche, die zuvor mit einer alkalischen Reinigungslösung bei 45°C während 60 Sekunden durch Spritzbehandlung gereinigt worden waren, wurden mit der vorgenannten Phosphatierlösung 120 sec. bei 35°C im Spritzen behandelt. Anschliessend wurde mit Wasser und mit destilliertem Wasser gespült und durch Pressluft getrocknet.

Die erzeugten Phosphatschichten waren feinkristallin und geschlossen.

Danach wurden die Bleche mit einem kathodischen Elektrottauchlack beschichtet und 20 Minuten durch Erwärmen bei 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Lackes betrug 18 µm.

Anschliessend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53 167 versehen und dem Salzprüfetest gemäss DIN 50 021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von 0,2 mm.

Das Beispiel veranschaulicht, dass das erfindungsgemässe Verfahren gute Phosphatschichten entstehen lässt.

Vergleichsbeispiel

Gemäss der DE-A-1 521 818, S. 12, wurde die Lösung B hergestellt.

Stahlbleche, die zuvor mit einer alkalischen Reinigungslösung bei 72°C während 30 sec gereinigt worden waren, wurden mit der vorgenannten Phosphatierungslösung 60 sec bei 66°C im Spritzen behandelt. Anschliessend wurde mit Wasser und mit destilliertem Wasser gespült und durch Pressluft getrocknet. Die erzeugten Phosphatschichten waren grob kristallin und nicht ganz geschlossen.

Danach wurden die Bleche mit einem kathodischen Elektrottauchlack beschichtet und 20 min durch Erwärmen bei 185°C getrocknet. Die Trockenfilmdicke des Lackes betrug 18 µm.

Anschliessend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53 167 versehen und dem Salzprüfetest gem. DIN 50 021 während einer Zeitdauer von 480 h unterworfen. Die Auswertung

nach DIN 53 167 ergab eine Unterwanderung von 4 bis 6 mm.

Das Vergleichsbeispiel veranschaulicht, dass im Gegensatz zu den erfindungsgemässen Beispielen ein deutlich verminderter Korrosionsschutz erreicht wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, insbesondere von Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink und/oder Aluminium, zur Vorbehandlung derselben für eine nachfolgende Elektrottauchlackierung, insbesondere eine kathodische Elektrottauchlackierung, mittels einer sauren, Zink, Calcium, Phosphat und Beschleuniger sowie gegebenenfalls weitere Zusätze, wie Nickel oder Fluoride, enthaltenden Phosphatier-Lösung, wobei man die Oberflächen nach einer entfettenden Reinigung derselben ohne Aktivierungsschritt im Temperaturbereich von 30 bis 65°C mit Lösungen in Kontakt bringt, für die die folgenden Bedingungen gelten:

a) Gehalt an Ca^{2+} : mehr als 0,5 bis 1,5 g/l,

b) Gehalt an Zn^{2+} : 0,5 bis 1,5 g/l,

c) Gehalt an PO_4^{3-} : 10 bis 50 g/l,

d) Gehalt an Beschleuniger

NO_3^- : 0,5 bis 30 g/l und/oder

NO_2^- : 0,01 bis 0,6 g/l und/oder

ClO_3^- : 0,2 bis 10 g/l und/oder

organische Nitroverbindung: 0,1 bis 2 g/l und/oder

anorganisches Peroxid bzw. H_2O_2 : 0,01 bis 0,5 g/l

e) Gewichtsverhältnis $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 1:(0,5 \text{ bis } 1,5)$,

f) Gewichtsverhältnis $(\text{Ca}^{2+} + \text{Zn}^{2+})/\text{PO}_4^{3-} = 1:(> 8 \text{ bis } 40)$,

g) pH-Wert: 2,2 bis 3,8,

h) Verhältnis freie Säure/Gesamtsäure = 1:(10 bis 60)

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierlösungen ein Gewichtsverhältnis $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 1:1$ aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierlösungen einen Gehalt an Ni^{2+} im Bereich von 0,01 bis 1,5 g/l aufweisen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierlösungen einen Gehalt an einfachen und/oder komplexen Fluoriden im Bereich von 0,01 bis 2 g/l aufweisen.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen im Temperaturbereich von 48 bis 57°C mit den Phosphatierlösungen in Kontakt bringt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen im Tauchen, Spritzen, Fluten oder in kombinierten Verfahren mit den Phosphatierlösungen in Kontakt bringt.

Claims

1. A process for phosphating metal surfaces, particularly surfaces of iron, steel, zinc and/or

aluminium, for the pretreatment thereof for subsequent painting by electrodeposition, particularly cathodic electrodeposition, using an acidic phosphating solution containing zinc, calcium, phosphate and accelerators and, optionally, further additions, such as nickel or fluorides, the surfaces – after degreasing and without activation – being brought into contact at 30 to 65 °C with solutions satisfying the following requirements:

- a) content of Ca^{2+} : more than 0.5 to 1.5 g/l,
- b) content of Zn^{2+} : 0.5 to 1.5 g/l,
- c) content of PO_4^{3-} : 10 to 50 g/l,
- d) content of accelerator
 - NO_3^- : 0.5 to 30 g/l and/or
 - NO_2^- : 0.01 to 0.6 g/l and/or
 - ClO_3^- : 0.2 to 10 g/l and/or
 - organic nitro compound: 0.1 to 2 g/l and/or
 - inorganic peroxide or H_2O_2 : 0.01 to 0.5 g/l,
- e) ratio by weight $\text{Zn}^{2+}:\text{Ca}^{2+} = 1:(0.5 \text{ to } 1.5)$,
- f) ratio by weight $(\text{Ca}^{2+} + \text{Zn}^{2+}):\text{PO}_4^{3-} = 1:(> 8 \text{ to } 40)$,
- g) pH value: 2.2 to 3.8,
- h) ratio of free acid to total acid = 1:(10 to 60)

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the phosphating solutions have a ratio by weight of Zn^{2+} to Ca^{2+} of 1:1.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the phosphating solutions have an Ni^{2+} content of from 0.01 to 1.5 g/l.

4. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the phosphating solutions have a content of simple and/or complex fluorides of from 0.01 to 2 g/l.

5. Process as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the metal surfaces are brought into contact with the phosphating solutions at a temperature in the range from 48 to 57 °C.

6. A process as claimed in claims 1 to 5, characterized in that the metal surfaces are brought into contact with the phosphating solutions by immersion, spraying, flooding or by a combination thereof.

Revendications

1. Procédé pour la phosphatation de surfaces métalliques, en particulier de surfaces de fer, acier, zinc ou aluminium, pour le prétraitement de celles-ci en vue d'une application subséquente de

peintures-laques par électrodéposition, en particulier une application de peintures-laques par électrodéposition cathodique, au moyen d'une solution acide de phosphatation contenant du zinc, du calcium, du phosphate et un accélérateur, ainsi qu'éventuellement d'autres additifs tels que nickel ou fluorures, dans lequel procédé on met les surfaces, après un nettoyage dégraissant de celles-ci, sans étape d'activation, dans la plage de température de 30 à 65 °C, en contact avec des solutions pour lesquelles les conditions suivantes sont valables:

- a) teneur en Ca^{2+} : plus de 0,5 à 1,5 g/l,
- b) teneur en Zn^{2+} : de 0,5 à 1,5 g/l,
- c) teneur en PO_4^{3-} : de 10 à 50 g/l,
- d) teneur en accélérateur
 - NO_3^- : de 0,5 à 30 g/l et/ou
 - NO_2^- : de 0,01 à 0,6 g/l et/ou
 - ClO_3^- : de 0,2 à 10 g/l et/ou
 - Composé nitré organique: de 0,1 à 2 g/l et/ou
 - peroxyde organique ou H_2O_2 : de 0,01 à 0,5 g/l,
- e) rapport pondéral $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 1:(0,5 \text{ à } 1,5)$,
- f) rapport pondéral $(\text{Ca}^{2+} + \text{Zn}^{2+})/\text{PO}_4^{3-} = 1:(> 8 \text{ à } 40)$,
- g) pH = 2,2 à 3,8
- h) rapport acidité libre/acidité totale = 1:(10 à 60).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les solutions de phosphatation présentent un rapport pondéral $\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+} = 1:1$.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les solutions de phosphatation présentent une teneur en Ni^{2+} dans la plage de 0,01 à 1,5 g/l.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les solutions de phosphatation présentent une teneur en fluorures simples et/ou complexes dans la plage de 0,01 à 2 g/l.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques en contact avec les solutions de phosphatation dans la plage de températures allant de 48 à 57 °C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques en contact avec les solutions de phosphatation, dans le procédé au trempé, par projection, par aspersion ou dans des procédés mixtes.