

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83112008.4

(51) Int. Cl.³: **C 23 F 7/12**

(22) Anmeldetag: 30.11.83

(30) Priorität: 08.12.82 DE 3245411

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.06.84 Patentblatt 84/25

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Gerhard Collardin GmbH
Widdersdorfer Strasse 215 Postfach 30 04 09
D-5000 Köln(DE)

(71) Anmelder: Hoesch Werke Aktiengesellschaft
Eberhardstrasse 12
D-4600 Dortmund 1(DE)

(72) Erfinder: Mady, Raschad
Franz-Pauli-Strasse 13
D-5024 Pulheim 2(DE)

(72) Erfinder: Hanelt, Winand
Rurstrasse 14
D-5160 Düren(DE)

(72) Erfinder: Morlock, Roland, Dr.
Am Hofheckerweg 31
D-5010 Bergheim 2(DE)

(72) Erfinder: Geruhhn, Dieter
Auf der Hofestatt 31
D-4760 Werl 17(DE)

(72) Erfinder: Leyhe, Lutz
Hevener Strasse 2
D-5810 Witten-Heven(DE)

(72) Erfinder: Meyer zu Bexten, Jobst Heinrich, Dr.
Holtweg 16
D-4770 Soest-Ostönnen(DE)

(72) Erfinder: Ricke, Franz
Kölner Strasse 76
D-5830 Schwelm(DE)

(54) **Verfahren zur Phosphatierung elektrolytisch verzinkter Metall-waren.**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Phosphatierung von elektrolytisch verzinkten Metallwaren, insbesondere elektrolytisch verzinkten Stahlbändern, durch kurzfristige Behandlung mit sauren Phosphatierungslösungen, die neben Zink- und Phosphationen weitere Metallkationen und/oder Anionen sauerstoffhaltiger Säuren mit Beschleunigerwirkung enthalten können. Bei diesem Verfahren werden Zinkphosphat-Schichten einer flächenbezogenen Masse unterhalb von 2 g/m² ausgebildet. Man arbeitet mit sauren Phosphatierungslösungen, deren Gehalt an Zn²⁺-Kationen etwa 1 - 2,5 g/l beträgt, während der Gehalt an freier Säure im Bereich von 0,8 - 3 Punkten und das Säureverhältnis Gesamtsäure/freie Säure im Bereich von 5 - 10 gehalten werden. Die Dauer der Behandlung soll hierbei nicht wesentlich über 5 Sekunden betragen.

Vorzugsweise wird mit Nitrat-haltigen Phosphatierungsbädern gearbeitet, wobei das Gewichtsverhältnis von Zn²⁺/NO₃ im Bereich von 1/(1 - 8) und das Gewichtsverhältnis von PO₄³⁻/NO₃ im Bereich von 1/ (0,1-2,5) gehalten werden.

Widdersdorfer Str. 215
5000 Köln-Ehrenfeld

Gerhard Collardin GmbH

2. Dezember 1962

HF/Gö.

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6617

"Verfahren zur Phosphatierung elektrolytisch verzinkter Metallwaren"

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Erzeugung von geschlossenen, feinkristallinen Zinkphosphatschichten mit niedriger flächenbezogener Masse in sehr kurzen Behandlungszeiten auf elektrolytisch verzinkten Metallwaren, insbesondere Eisenmetallen, beispielsweise auf elektrolytisch verzinkten Stahlblechen.

Die heute in der Praxis eingesetzten Verfahren zur Phosphatierung von beispielsweise elektrolytisch verzinkten Stahlbändern weisen noch Beschränkungen auf, deren Beseitigung wünschenswert ist. So wird es zur Gewährleistung eines ausreichenden Korrosionsschutzes für erforderlich gehalten, flächenbezogene Massen der Phosphatauflagen von etwa 2 bis 3 g/m² auszubilden. Die Folge dieser vergleichsweise hohen flächenbezogenen Massen ist häufig eine unbefriedigende bis schlechte Haftung nachfolgender Beschichtungen, insbesondere dann, wenn phosphatiertes und beschichtetes Material verformt wird. Die Dauer der Phosphatierung liegt in den in der Praxis eingesetzten Verfahren oberhalb von 5 Sekunden. Ihre Verkürzung - beispielsweise durch Erhöhung der Bandgeschwindigkeit von 60 auf 120 m/min. - ist mit den bislang eingesetzten Verfahren sehr schwierig oder unmöglich. Als Fehlerquellen treten beispielsweise nichtgeschlossene Schichten der Phosphatauflage und damit schlechterer Korrosionsschutz sowie unbefriedigende

Verformungs- und Lackhaftungseigenschaften auf. Behandlungszeiten in der Phosphatierungsstufe unter 5 Sekunden sind mit den in der Praxis eingesetzten bekannten Verfahren nicht zu verwirklichen.

5

- Die DE-AS 19 55 002 schlägt zum Aufbringen von dünnen, korrosionsbeständigen und haftfesten Zinkphosphatüberzügen auf Metalloberflächen vor, diese beispielsweise galvanisch verzinkten Metalloberflächen mit einer sauren Lösung zu behandeln, der wenigstens ein aus Stärke, einem Stärkederivat oder einem Polysaccharid, das durch saure Zersetzung von Stärke oder einem Stärkederivat hergestellt worden ist, bestehendes Kohlenhydrat zugesetzt worden ist. Durch Aufsprühen solcher Phosphatierungs-
15 lösungen sollen im Zeitraum von 3 bis 10 Sekunden Zinkphosphatüberzüge mit geringem Überzugsgewicht von beispielsweise $1,2$ bis $1,6 \text{ g/m}^2$ und gleichmäßigem Aussehen ausgebildet werden können. Für die praktische Verwertung ergeben sich aus der Mitverwendung der Stärke, Stärkederivate bzw. Polysaccharide im Phosphatierungsbad beträchtliche Schwierigkeiten. Die eingearbeiteten organischen Bestandteile werden durch die Temperatur und den pH-Wert mit zunehmender Bad-Standzeit zersetzt. Die anfänglich niedrigen Phosphatauflagen steigen deutlich an.
20 Die Zersetzungsprodukte führen zu starker Geruchsbelastigung. Als ebenfalls besonders unerwünscht macht sich die äußerst starke Schlammbildung bemerkbar.
25

- Die DE-OS 21 00 021 schlägt zur Ausbildung von dünnen, zusammenhängenden Phosphatüberzügen mit einem Schichtgewicht von $< 1,0 \text{ g/m}^2$ vor, die Metalloberflächen mit Lösungen zu behandeln, die als schichtbildende Kationen im wesentlichen Nickelionen enthalten. Neben den Nickelionen können auch noch schichtbildende Kationen eines
30 weiteren zweiwertigen Metalls, insbesondere Zinkionen
35

vorliegen. Dabei ist allerdings das molare Verhältnis von Nickelionen zu den anderen zweiwertigen Metallkationen deutlich über 1. Es soll im Bereich von 1 : 0,001 bis 1 : 0,7 liegen. Hier werden im wesentlichen Nickelphosphatschichten abgeschieden. Die Ausbildung der in der Praxis geforderten Zinkphosphatschichten gelingt damit nicht. Die dünnen Nickelphosphatschichten gemäß diesem Vorschlag des Standes der Technik unterliegen darüber hinaus einschneidenden Einschränkungen. So
5
10 fördern sie stets eine nachfolgende Überschichtung mit weiteren Beschichtungsmitteln, um bleibenden Schutz zu gewährleisten.

Die Forderung nach verbessertem Korrosionsschutz hat heute bei vielen Industriegütern zu einem verstärkten Einsatz von elektrolytisch verzinktem Stahl geführt. Gleichzeitig ist die Praxis bestrebt, vorhandene Anlagen aus wirtschaftlichen Gründen mit höheren Geschwindigkeiten zu fahren. Bei den bis heute üblichen Phosphatierungsverfahren für elektrolytisch verzinkten Stahl resultiert aus diesen verkürzten Behandlungszeiten eine deutliche Verschlechterung der erzeugten Phosphatschicht.
15
20

Die Erfindung geht dementsprechend von der Aufgabe aus, hochwertige und verbesserte Zinkphosphatschichten auf elektrolytisch verzinkten Materialien, insbesondere Eisenmetallen, trotz substantiell verkürzter Bearbeitungszeiten in der Phosphatierungsstufe auszubilden. Bewußt will dabei die Erfindung dünne Auflagemassen der Phosphatschichten in Kauf nehmen, ohne dabei jedoch die gleichmäßige Bedeckung des verzinkten Gutes mit einer feinkristallinen, festhaftenden, in sich geschlossenen Zinkphosphatschicht aufgeben zu müssen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es beispielsweise möglich,
25
30
35

bei einer Dauer der Phosphatierungsstufe von maximal etwa 5 Sekunden auf elektrolytisch verzinkten Stahlblechen gleichmäßige geschlossene Phosphatschichten auszubilden, die um die Hälfte niedrigere flächenbezogene Massen aufweisen als bekannte Verfahren, gleichzeitig aber einen Korrosionsschutz gewährleisten, der wenigstens annähernd den der "Dickschichtphosphatierung" erreicht, sich in weiteren Eigenschaften aber sogar deutlich vorteilhaft von den bekannten dickeren Phosphatschichten unterscheidet. So ist beispielsweise die Haftung von organischen Beschichtungen bei und nach Verformungsschritten - beispielsweise beim Abkanten, Tiefziehen, Bördeln und dergleichen - gegenüber den bisher erzielbaren Ergebnissen verbessert. Die Erfindung will weiterhin beispielsweise ermöglichen, elektrolytische Verzinkungslinien mit nachfolgender Phosphatierung mit sehr unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten fahren zu können, ohne daß wesentliche Differenzen in der Phosphatauflage damit verbunden sind. Die in der Praxis heute anfallenden Bandgeschwindigkeiten liegen beispielsweise im Bereich zwischen 20 und 120 m/min. Erfindungsgemäß wird eine gleichbleibende Qualität der Phosphatauflage, insbesondere auch in dem Bereich hoher Bandgeschwindigkeiten, also beispielsweise im Bereich von 100 bis 120 m/min. ermöglicht.

25

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Phosphatierung von elektrolytisch verzinkten Metallwaren, insbesondere elektrolytisch verzinkten Stahlbändern, durch kurzfristige Behandlung mit sauren Phosphatierungslösungen, die neben Zink- und Phosphationen weitere Metallkationen und/oder Anionen sauerstoffhaltiger Säuren mit Beschleunigerwirkung enthalten können, unter Ausbildung von Zinkphosphatschichten einer flächenbezogenen Masse unterhalb von 2 g/m^2 , wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man mit

35

sauren Phosphatierungslösungen arbeitet, deren Gehalt an Zn^{2+} -Kationen etwa 1 bis 2,5 g/l beträgt, während der Gehalt an freier Säure im Bereich von 0,8 bis 3 Punkten und das Säureverhältnis von Gesamtsäure zu freier Säure im Bereich von 5 bis 10 gehalten werden und wobei die Dauer der Behandlung des elektrolytisch verzinkten Materials mit der Phosphatierungslösung nicht wesentlich über den Zeitraum von 5 Sekunden ausgedehnt wird.

- 10 Durch dieses Verfahren der Erfindung werden Zinkphosphatauflagen von 0,6 bis 1,9 g/m² erzeugt, die eine geschlossene feinkristalline Struktur aufweisen und dem elektrolytisch verzinkten Blech ein erwünschtes gleichmäßiges, hellgraues Aussehen verleihen. Ein derart phosphatiertes elektrolytisch verzinktes Stahlband kann auch ohne nachfolgende Lackierung weiter verarbeitet werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten dünnen Phosphatschichten verhalten sich bei vielen Verformungsvorgängen günstiger als die mit den bisherigen üblichen Verfahren erzeugten Phosphatschichten einer höheren flächenbezogenen Masse. Aber auch nachträglich aufgebrachte organische Beschichtungen zeigen gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserte Haftung sowohl während als auch nach Verformungsvorgängen.

25

- Der Gehalt des erfindungsgemäßen eingesetzten Phosphatierungsbaades an freier Säure liegt bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 1,8 Punkten. Das bevorzugte Säureverhältnis von Gesamtsäure zu freier Säure liegt im Bereich von 6 bis 8. Zu den Begriffsbestimmungen der freien Säure, der Gesamtsäure und der im nachfolgenden noch erwähnten primären Phosphate in Phosphatierungsbädern wird auf den

35

einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik verwiesen, insbesondere auf die Veröffentlichung Christian Ries "Überwachung von Phosphatierungsbädern" Galvanotechnik, 59 (1968) Nr. 1, Seiten 37 bis 39 (Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (Württ)). In dieser Veröffentlichung sind sowohl die Begriffe der hier genannten Parameter als auch ihre Bestimmung im einzelnen geschildert. Die Punktzahl der freien Säure ist dementsprechend definiert als die Anzahl Milliliter n/10 NaOH, die zur Titration von 10 ml Badlösung gegen Dimethylgelb, Methylorange oder Bromphenolblau erforderlich ist. Die Gesamtsäure-Punktzahl ergibt sich als die Anzahl Milliliter n/10 NaOH, die bei der Titration von 10 ml Badlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur ersten Rosafärbung erforderlich ist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist dementsprechend die Kombination der folgenden Parameter wesentlich: Die Konzentration von Zn^{2+} -Ionen wird in einem niedrig begrenzten Bereich gehalten. Für die erfindungsgemäße Ausbildung der angestrebten dünnen aber gleichwohl homogen geschlossenen Schichten ist das eine wichtige Voraussetzung. Gleichzeitig damit wird in der Badlösung ein vergleichsweise hoher Gehalt an freier Säure verwendet, der wie angegeben im Bereich von 0,8 bis 3,0 Punkten, vorzugsweise im Bereich von 1,2 bis 1,8 Punkten, liegt. Schließlich wird gleichzeitig die Dauer der Behandlung bewußt kurz gewählt. 5 Sekunden werden nicht wesentlich überschritten. Im allgemeinen wird mit einem Behandlungszeitraum von 2,5 bis 5 Sekunden gearbeitet.

Untersuchungen zur Entstehungsgeschichte und Verwandlung der erfindungsgemäß auszubildenden Phosphatauflage haben dabei die interessante Tatsache gezeigt, daß aufgrund

- der erfindungsgemäß gewählten Bad- und Verfahrensparameter - vermutlich insbesondere unter dem Einfluß des an -
sich hohen Gehalts an freier Säure - zunächst sehr rasch
ein Aufbau der Zinkphosphatschicht stattfindet, der dann
5 aber noch innerhalb des erfindungsgemäß gewählten kurzen
Verfahrenszeitraums anteilmäßig wieder verringert wird.
Die Masse der Phosphatauflage durchschreitet im neuen
Verfahren in der Anfangsphase offenbar einen Maximum-
wert, der sich in den späteren Verfahrensabschnitten -
10 das heißt etwa im Zeitraum von 3 bis 5 Sekunden - wieder
verringert. Die so erzeugten dünnen Zinkphosphatauflagen
erfüllen die Forderungen der erfindungsgemäßen Aufgaben-
stellung.
- 15 Die nach dem neuen Verfahren hergestellten Zinkphos-
phatschichten liegen bevorzugt in einem Bereich von 0,6
bis 1,8 g/m², wobei der Bereich von 1,2 bis 1,4 g/m²
besonders bevorzugt ist.
- 20 Die in den Phosphatierungsbädern der Erfindung darüber
hinaus einzusetzenden Komponenten ergeben sich aus dem
Wissen des Standes der Technik. So wird als Anion einer
sauerstoffhaltigen Säure mit Aktivierungswirkung insbe-
sondere Nitrat mitverwendet. Dabei liegt das Gewichts-
25 verhältnis von Zn^{2+} zu NO_3^- vorzugsweise im Bereich von
1 zu (1 bis 8). Zweckmäßigerweise wird weiterhin der
Phosphat- und der Nitratgehalt des Phosphatierungsbades
derart aufeinander abgestellt, daß das Gewichtsverhält-
nis von PO_4^{3-} zu NO_3^- im Bereich von 1 zu (0,1 bis 2,5)
30 liegt. Es ist weiterhin bevorzugt, das Verhältnis von
Zinkkationen zu primärem Phosphat derart zu wählen, daß
im Behandlungsbad Gewichtsverhältnisse von Zn^{2+} zu
 H_2PO_4^- im Bereich von 1 zu (1 bis 8) gehalten werden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können neben Zink auch andere Kationen mitverwendet werden. Diese werden jedoch in der Regel in untergeordneten Mengen eingesetzt. So ist es möglich, geringe Beimischungen von Ni^{2+} -Ionen mitzuverwenden, wobei aber bevorzugt der Ge-
5 halt an Zinkionen stets überwiegt. Besonders brauchbar können beispielsweise Mischungsverhältnisse von 20 bis 2 Gewichtsteilen Zn^{2+} -Ionen auf einen Gewichtsteil Ni^{2+} -Ionen sein. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß
10 in den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedenen Zinkphosphaten Nickel analytisch in der Regel nicht nachzuweisen ist. Es liegt also im Phosphatüberzug bestenfalls in Spuren vor, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

15

Die Phosphatierung selber erfolgt zweckmäßigerweise bei mäßig erhöhten Temperaturen insbesondere im Temperaturbereich von etwa 50 bis 70 °C. Besonders geeignet kann der Temperaturbereich von 60 bis 65 °C sein. Jede tech-
20 nisch brauchbare Möglichkeit des Aufbringens der Behandlungslösung ist geeignet. Insbesondere ist es also möglich, das neue Verfahren sowohl mittels Spritztechnik als im Tauchverfahren durchzuführen.

25 Vor dem Aufbringen der Phosphatierungslösung muß die elektrolytisch verzinkte Oberfläche vollständig wasserbenetzbar sein. Dies ist in kontinuierlich arbeitenden Bandanlagen in der Regel gegeben. Falls die Oberfläche des elektrolytisch verzinkten Bandes zwecks Lagerung und
30 Korrosionsschutz beölt sein sollte, so ist dieses Öl vor der Phosphatierung mit bereits bekannten, geeigneten Mitteln und Verfahren zu entfernen. Die wasserbenetzbare

35

elektrolytisch verzinkte Metalloberfläche wird anschließend vor dem Aufbringen der Phosphatierungslösung zweckmäßig einer an sich bekannten, aktivierenden Vorbehandlung unterworfen. Geeignete Vorbehandlungsverfahren sind insbesondere in den DE-OSen 20 38 105 und 20 43 085 beschrieben. Demgemäß werden die anschließend zu phosphatierenden Metalloberflächen mit Lösungen behandelt, die als Aktivierungsmittel im wesentlichen Titansalz und Natriumphosphat zusammen mit organischen Komponenten wie Gelatine oder Alkalisalzen von Polyuronsäuren enthalten. Als Titankomponente können bevorzugt lösliche Verbindungen des Titans wie Kaliumtitanfluorid und insbesondere Titanylsulfat verwendet werden. Als Natriumphosphat kommt im allgemeinen Dinatriumorthophosphat zum Einsatz, das jedoch ganz oder teilweise durch andere Natriumphosphate wie Mononatriumorthophosphat, Trinatriumorthophosphat, Tetranatriumpyrophosphat und Natriumtripolyphosphat ersetzt sein kann. Titanhaltige Verbindungen und Natriumphosphat werden in solchen Mengenverhältnissen verwendet, daß der Titangehalt mindestens 0,005 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der titanhaltigen Verbindungen und des Natriumphosphats beträgt.

Wie im Stand der Technik - beispielsweise DE-OS 21 00 021 - beschrieben kann es auch für das erfindungsgemäße Verfahren beziehungsweise die danach hergestellten Zinkphosphatschichten vorteilhaft sein, in einer nachfolgenden Verfahrensstufe die erzeugten Phosphatschichten zu passivieren. Eine solche Passivierung kann beispielsweise mit verdünnter Chromsäure und/oder Phosphorsäure erfolgen. Die Konzentration der Chromsäure und/oder Phosphorsäure liegt dabei im allgemeinen zwischen 0,01 und 1,0 g/l. Es ist dabei möglich, die

Schutzschichten mit verdünnter Chromsäure nachzubehandeln, die Chrom(III)-Ionen enthält. Im allgemeinen liegen hier die Anwendungskonzentrationen des 6-wertigen Chroms zwischen 0,2 und 4,0 g/l CrO_3 und die des 3-wertigen Chroms zwischen 0,5 und 7,5 g/l Cr_2O_3 . Zwischen dem Phosphatierungs- und dem Nachbehandlungsschritt wird zweckmäßig mit Wasser gespült. Diese Spülung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich und kann insbesondere dann entfallen, wenn mit Abquetschrollen gearbeitet wird.

10

Die nachfolgenden Beispiele schildern die erfindungsgemäße Arbeitsweise.

15

20

25

30

35

Beispiel 1

Eine elektrolytisch verzinkte Oberfläche wurde bei 30 °C mit einer Lösung behandelt, die ein titanhaltiges Aktivierungsmittel, wie es in DE-OS 20 38 105 beschrieben ist, in einer Menge von 3 g/l enthielt. Danach wurde die aktivierte Oberfläche bei 60 °C mit einer Lösung behandelt, die folgende Zusammensetzung hatte:

- 1,1 g/l Zn^{2+}
- 10 0,4 g/l Ni^{2+}
- 7,4 g/l PO_4^{3-}
- 2,1 g/l NO_3^-
- 3 mg/l Fe^{2+}

- 15 Die freie Säure betrug 1,3 Punkte und die Gesamtsäure 10,8 Punkte. (Die Punkte freie Säure und Gesamtsäure bedeuten die ml 0,1 N NaOH, die zur Titration von 10 ml Badlösung gegen Bromphenolblau bzw. Phenolphthalein als Indikator erforderlich sind.) Nach einer Phosphatierzeit
- 20 von 3,5 sec wurde das Blech mit Wasser gespült und anschließend mit einer Cr-3+/Cr-6+ haltigen Lösung bei 50 °C nachpassiviert und getrocknet.

- Die flächenbezogene Masse der Phosphatauflage betrug 1,6
- 25 g/m^2 . Der Korrosionsschutztest nach SS DIN 50021 war vergleichbar mit Schichten, die mit herkömmlichen Verfahren erzeugt worden waren und eine flächenbezogene Masse von 2,4 - 2,6 g/m^2 aufweisen.

30 Beispiel 2:

Es wurde eine Phosphatierungslösung hergestellt, mit der ein elektrolytisch verzinktes Stahlblech bei 63 °C behandelt wurde. Das Bad hatte folgende Zusammensetzung:

D 6617

- 12 -

Gerhard Collardin GmbH

1,80 g/l Zn^{2+}
0,35 g/l Ni^{2+}
5,50 g/l PO_4^{3-}
4,8 g/l NO_3^-

5

Die Gesamtsäure des Bades betrug 9,9 Punkte und die freie Säure 1,4 Punkte. Mit dieser Lösung wurde ein elektrolytisch verzinktes Blech 5 sec phosphatiert. Das Blech hatte eine geschlossene, hellgraue Phosphatschicht mit einer flächenbezogenen Masse von $1,3 \text{ g/m}^2$.

Bei einer anschließenden Abkantung um 90° und 180° traten keine Risse oder Abplatzungen der Phosphatschicht auf.

15

Eine Blechprobe wurde lackiert und nach der Trocknung bei erhöhter Temperatur mit einem Gitterschnitt nach DIN 53151 versehen. Der Haftungswert war sowohl ohne als auch mit 8 mm Erichsen-Tiefung einwandfrei.

20

Beispiel 3:

Ein frisch elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde bei 45°C mit einer Lösung aktiviert, die 1,5 g/l einer titanhaltigen Komponente enthielt und in vollentsalztem Wasser einen pH-Wert von 8.5 aufwies. Anschließend wurde die verzinkte Oberfläche mit einer Lösung folgender Zusammensetzung bei 60°C 4 sec phosphatiert:

2,0 g/l Zn^{2+}
0,4 g/l Ni^{2+}
4,95 g/l PO_4^{3-}
6,0 g/l NO_3^-

35

Die freie Säure des Bades betrug 2,1 Punkte und die Gesamtsäure 11,3 Punkte. Auch in diesem Fall hatte das Band ein gleichmäßiges, hellgraues Aussehen. Die gebildete Phosphatschicht war geschlossen und hatte eine flächenbezogene Masse von 1,1 g/m². Die Lackhaftung auf einer Probe dieses Bleches war gut.

Ein nach einem herkömmlichen Verfahren elektrolytisch verzinktes und phosphatiertes Blech mit einer flächenbezogenen Masse von 2,3 g/m² wurde mit demselben Lack beschichtet und derselben Verformungsoperation unterworfen. Die Lackhaftungswerte waren deutlich schlechter als bei dem mit dem erfindungsgemäßen Verfahren phosphatierten Blech.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von elektrolytisch verzinkten Metallwaren, insbesondere elektrolytisch verzinkten Stahlbändern, durch kurzfristige Behandlung mit sauren Phosphatierungslösungen, die neben Zink- und Phosphationen weitere Metallkationen und/oder Anionen sauerstoffhaltiger Säuren mit Beschleunigerwirkung enthalten können, unter Ausbildung von Zinkphosphat-Schichten einer flächenbezogenen Masse unterhalb von 2 g/m^2 dadurch gekennzeichnet, daß man mit sauren Phosphatierungslösungen arbeitet, deren Gehalt an Zn^{2+} -Kationen etwa 1 bis 2,5 g/l beträgt, während der Gehalt an freier Säure im Bereich von 0,8 bis 3 Punkten und das Säureverhältnis Gesamtsäure/freie Säure im Bereich von 5 bis 10 gehalten werden, wobei die Dauer der Behandlung nicht wesentlich über 5 sec. gewählt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Phosphatierungsbades an freier Säure im Bereich von 1,2 bis 1,8 Punkten und vorzugsweise dabei das Säureverhältnis Gesamtsäure/freie Säure im Bereich von 6 bis 8 gehalten werden.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß Zinkphosphat-Schichten in einer Stärke von 0,6 bis $1,9 \text{ g/m}^2$, vorzugsweise von 1,2 bis $1,4 \text{ g/m}^2$, abgeschieden werden.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß mit Nitrat-haltigen Phosphatierungsbädern gearbeitet wird, wobei das Gewichtsverhältnis von $\text{Zn}^{2+}/\text{NO}_3^-$ bevorzugt im Bereich von 1/(1 bis 8) und zweckmäßigerweise das Gewichtsverhältnis von $\text{PO}_4^{3-}/\text{NO}_3^-$ im Bereich von 1/(0,1 bis 2,5) gehalten werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von $\text{Zn}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ im Behandlungsbad im Bereich von 1/(1 bis 8) gehalten wird.

5

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß mit geringe Mengen Nickel enthaltenden Bädern gearbeitet wird, wobei der Ni^{2+} -Gehalt - bezogen auf Zn^{2+} - bevorzugt im Bereich von 1 Gewichtsteil Ni^{2+} auf 20 bis 2 Gewichtsteile Zn^{2+} liegt.

10

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß elektrolytisch verzinkte Eisenmetalle in das Verfahren eingesetzt werden, die zuvor einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung, insbesondere mit Titan-haltigen Aktivierungslösungen, unterworfen worden sind.

15

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierung im Temperaturbereich von 50 bis 70 °C, vorzugsweise im Bereich von 60 bis 65 °C, durchgeführt wird.

20

25

30

35