

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 261 704
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87201520.1

(51) Int. Cl. 4: **C23C 22/77**, **C23C 22/36**

(22) Anmeldetag: 11.08.87

(30) Priorität: 18.09.86 DE 3631759

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.88 Patentblatt 88/13(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL SE(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)(72) Erfinder: **Beege, Gisela**
Siemens-Allee 39
D-6457 Maintal 1(DE)
Erfinder: **Hauße, Dieter**
Wilhelm-Busch-Strasse 60
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Mischke, Peter, Dr.**
Hermannstrasse 42 a
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Rausch, Werner, Dr.**
Ursemmerstrasse 43
D-6370 Oberursel(DE)(74) Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)

(54) Verfahren zum Erzeugen von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen.

(57) Bei einem Verfahren zum Erzeugen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen, die aus Aluminium oder dessen Legierungen sowie mindestens einem der Werkstoffe Stahl oder verzinktem Stahl gebildet werden, im Spritzen oder Spritztauchen wird zwecks Bildung gleichmäßiger Phosphatschichten mit hohem Deckungsgrad mit einer Phosphatierungslösung gearbeitet, die

0,4 bis 0,8 g/l Zn

10 bis 20 g/l P_2O_5

mindestens einen Beschleuniger sowie 80 bis 220 mg/l Fluorid ("F(el)", bestimmt durch eine in die Badlösung eingetauchte fluoridsensitive Elektrode)

enthält und in der der Gehalt an Freier Säure (FS) auf einen Wert entsprechend

$FS = (0,5 \text{ bis } 1,0) + K$
eingestellt ist und gehalten wird, wobei sich K gemäß

$K = (0,002 \text{ bis } 0,012 \times F(el))$

errechnet. Vorzugsweise werden der Wert für Freie Säure (FS) entsprechend

$FS = (0,04 \text{ bis } 0,06) \cdot C_{P_2O_5} + K$

EP 0 261 704 A1

eingestellt und gehalten bzw. der Gehalt an Freier Säure (FS) mit

$$K = (0,003 \text{ bis } 0,009) \cdot F(\text{el})$$

errechnet. Das Verfahren ist insbesondere als Vorbereitung der Oberflächen für die Lackierung, vorzugsweise die Elektrotauchlackierung anwendbar.

Verfahren zum Erzeugen von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen, die aus Aluminium oder dessen Legierungen sowie mindestens einem der Werkstoffe Stahl oder verzinktem Stahl gebildet werden, im Spritzen oder Spritztauchen mittels Zink-, Phosphat-, Fluoridionen und Beschleuniger enthaltenden Phosphatierungslösungen sowie dessen Anwendung als Vorbereitung der Oberflächen für die

5 Elektrotauchlackierung.

Es ist bekannt, die Spritzphosphatierung von Metalloberflächen, die aus Aluminium und dessen Legierungen sowie Stahl und/oder verzinktem Stahl gebildet sind, Fluorid enthaltende Zinkphosphatlösungen einzusetzen. Diese Arbeitsweise hat sich bei den sogenannten Normalzink-Verfahren mit Zinkgehalten in der Phosphatierungslösung von z.B. 2 bis 6 g/l gut bewährt.

10 Eine Übertragung dieser Arbeitsweise auf die sogenannte Niedrigzink-Phosphatierung im Spritzen, bei der mit Zinkgehalten in der Phosphatierungslösung von unter 1 g/l gearbeitet wird, bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Die Gleichmäßigkeit und der Deckungsgrad der Phosphatschichten auf dem Aluminium unterliegen erheblichen Schwankungen, so daß eine befriedigende Anwendung dieser Arbeitsweise in der Praxis nicht möglich ist.

15 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Oberflächen, die aus Aluminium oder dessen Legierungen sowie mindestens einem der Werkstoffe Stahl oder verzinktem Stahl gebildet werden, bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist, insbesondere zu gleichmäßigen Phosphatüberzügen führt und ohne Aufwand hinsichtlich der Lösungsbestandteile und der Verfahrensführung durchführbar ist.

20 Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Oberflächen mit einer wäßrigen Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die

0,4 bis 0,8 g/l Zn

10 bis 20 g/l P_2O_5

mindestens einen Beschleuniger sowie 80 bis 220 mg/l Fluorid ("F(el)", bestimmt durch eine in die Badlösung eingetauchte fluoridintensive Elektrode)

enthält und in der der Gehalt an Freier Säure (FS) auf einen Wert entsprechend

30 $FS = (0,5 \text{ bis } 1,0) + K$

eingestellt ist und gehalten wird, wobei sich K gemäß

$K = (0,002 \text{ bis } 0,012 \times F(el))$

35 errechnet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnden Aluminium-Werkstoffe umfassen das reine Metall und dessen Legierungen. Als Beispiele seien Reinaluminium-, AlMg- und AlMgSi-Knetwerkstoffe genannt. Eine ausführliche Darstellung der Aluminiumwerkstoffe findet sich z.B. im Aluminium-Taschenbuch, 14. Auflage, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1983.

40 Unter dem Begriff Stahl wird un- bis niedriglegierter Stahl verstanden, wie er z.B. in Form von Blechen für den Karosseriebau Verwendung findet. Der Begriff verzinkter Stahl umfaßt z.B. Verzinkungen auf elektrolytischem und auf dem Schmelztauch-Wege und bezieht sich auf Zink und Zinklegierungen, z.B. ZnNi, ZnFe, ZnAl.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im Spritzen und Spritztauchen. Bei der 45 letztgenannten Variante muß die Spritzzeit mindestens so lange sein, wie zu einer mindestens weitgehend geschlossenen Phosphatschichtausbildung auf dem Aluminium erforderlich ist. Üblicherweise sind hierfür mindestens 60 sec notwendig.

Die zu behandelnden Metalloberflächen müssen frei sein von störenden Belägen aus Ölen, Schmierstoffen, Oxiden und dergleichen, die eine einwandfreie Schichtbildung beeinträchtigen können. Hierzu 50 werden die Oberflächen in geeigneter Weise gereinigt. Zur Unterstützung der Phosphatschichtbildung wird die Oberfläche vorzugsweise vor der Erzeugung des Phosphatüberzuges mit einem an sich bekannten Aktivierungsmittel, z.B. einer titanphosphathaltigen wäßrigen Suspension, aktiviert. Das Aktivierungsmittel kann im Reinigerbad oder als getrennte Verfahrensstufe zum Einsatz kommen.

Die Einhaltung der Konzentrationen an Zink und P_2O_5 ist ausschlaggebend für die Erzeugung von qualitativ hochwertigen Phosphatüberzügen. Bei Unterschreitung der Konzentrationen werden die Schichten ungleichmäßig. Insbesondere nimmt ihre Eignung als Vorbereitung für die Lackierung ab. Bei Überschreitung der Grenzwerte vermindert sich ebenfalls die Qualität in Verbindung mit einer Lackierung, während der visuelle Eindruck weiterhin gut bleibt.

Die geforderte und mit der fluoridsensitiven Elektrode erfaßte Konzentration an Fluorid entspricht etwa dem in der Phosphatierungslösung vorliegenden Anteil an dissoziiertem Fluorid (F^-). Um einen $F(El)$ -Wert von 80 bis 220 mg/l bei den üblichen Bad-pH-Werten der Niedrigzink-Phosphatierbäder einzustellen, müssen etwa 0,4 bis 0,9 g/l NH_4HF_2 oder äquivalente Mengen anderer Einfach-Fluorid enthaltender Salze zugegeben werden. Die Badergänzung erfolgt vorzugsweise so, daß man dem Bad so viel Einfach-Fluorid enthaltendes Salz zusetzt, bis der gewünschte Meßwert von $F(El)$ erreicht ist. Mindestens ein Teil des Fluorides wird als Einfach-Fluorid zugesetzt.

Zusätzlich zum Einfach-Fluorid können die Phosphatierungslösungen auch komplexes Fluorid, z.B. von Bor oder Silizium, in den in der Phosphatiertechnik üblichen Mengen enthalten. Durch Dissoziation gegebenenfalls freigesetztes Fluorid wird von der fluoridsensitiven Elektrode ebenfalls erfaßt und ist mithin im einzustellenden Sollwert enthalten.

Die Grenzen für den mit der fluoridsensitiven Elektrode erfaßten Fluoridgehalt sind von wesentlicher Bedeutung. Wenn die Grenze für $F(El)$ von 80 mg/l unterschritten wird, reicht der Beizangriff der Phosphatierungslösung nicht aus, um gleichmäßig deckende Phosphatschichten zu erzeugen. Bei Überschreitung der Obergrenze von $F(El) = 220$ mg/l wird eine ordnungsgemäße Phosphatschichtausbildung durch den parallel ablaufenden zu hohen Beizangriff gestört.

Die richtige Einstellung der Freien Säure (FS) in der Phosphatierungslösung ist von wesentlicher Bedeutung für die Art der Ausbildung des Phosphatüberzuges. Grundsätzlich ist zu sagen, daß in den im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Phosphatierungslösungen die Freie Säure deutlich höher liegt als in den korrespondierenden fluoridfreien Phosphatierungslösungen. Versucht man, nach Zugabe von Fluorid, den gewohnten Wert für die Freie Säure vor der Zugabe aufrechtzuerhalten, so findet eine schnelle Abnahme der Zinkkonzentration statt und die Qualität der erzeugten Schichten verschlechtert sich.

In der Beziehung für den einzustellenden FS-Wert gilt der niedrige Wert in der Klammer für niedrige Konzentrationen an P_2O_5 , der höhere Wert für höhere Konzentrationen in der Phosphatierungslösung. Das Korrekturglied K berücksichtigt den Einfluß der gemessenen Fluoridaktivität ($F(El)$) auf den optimalen Gehalt an Freier Säure.

Bei der Ermittlung des Korrekturgliedes wird $F(El)$ in der Dimension (mg/l) eingesetzt. Zur Bestimmung der Freien Säure (FS) werden 10 ml Badprobe mit ca. 100 ml vollentsalztem Wasser verdünnt und mit 0,1 n NaOH gegen den Umschlag von Dimethylgelb auf schwache Gelbfärbung, die etwa einem pH-Wert von 4,25 entspricht, titriert. FS ist zahlengleich den verbrauchten ml an Natronlauge.

Besonders günstige Ergebnisse hinsichtlich der Qualität des erzeugten Phosphatüberzuges werden erhalten, wenn entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht wird, in der die Freie Säure (FS) auf einen Wert entsprechend

$$FS = (0,04 \text{ bis } 0,06) \cdot C_{P_2O_5} + K$$

eingestellt ist und gehalten wird. Hierbei zeigt sich, daß der einzustellende Gehalt an Freier Säure in einer unmittelbaren Beziehung zur P_2O_5 -Konzentration ($C_{P_2O_5}$) steht. Eine nochmalige Verbesserung der Ergebnisse läßt sich erreichen, wenn man gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung die Oberfläche mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, in der sich der Gehalt an Freier Säure (FS) gemäß

$$K = (0,003 \text{ bis } 0,009) \cdot F(El)$$

errechnet.

Als Beschleuniger können die in der Phosphatierungstechnik generell üblichen Substanzen verwendet werden. Von besonderem Vorteil ist es, die Oberfläche mit einer wäßrigen Phosphatierungslösung in Berührung zu bringen, die als Beschleuniger Chlorat, Bromat, Nitrat, Nitrit, Peroxid und/oder organische Nitroverbindungen, z.B. meta-Nitrobenzolsulfonat enthält. Ihre Dosierung erfolgt in den üblichen Mengen.

Eine weitere zweckmäßige Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Phosphatüberzüge zu erzeugen, indem man die Oberfläche mit einer wäßrigen Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die zusätzlich ein oder mehrere Kationen aus der Gruppe Ni, Mn, Mg, Ca, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1,5 g/l, enthält. Diese Kationen werden zum Teil mit in die Phosphatschicht eingebaut und können unter speziellen Bedingungen zu einer Verbesserung der Schichtqualität führen.

Die Phosphatierungslösungen können noch weitere, in der Phosphatiertechnik bekannte Zusätze zur Modifizierung der Verfahrensweise und der Schichteigenschaften enthalten. Als Beispiele seien genannt: Tenside, Polyhydroxycarbonsäuren, Polyphosphate, Ammonium-, Alkali-, Kupfer-, Kobaltionen und indifferente Anionen, wie Chlorid und Sulfat.

Die Phosphatierbadtemperatur wird üblicherweise zwischen 40 und 60°C und die Spritzzeit zwischen 1 und 3 min gewählt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatschichten besitzen ein Flächengewicht von etwa 1 bis 5 g/m² und sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge angewendet werden, gut einsetzbar. Ein besonders vorteilhafter Anwendungsfall liegt in der Vorbereitung der Metalloberflächen für die Lackierung, insbesondere die Elektrotacklackierung.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher und beispielsweise erläutert:

Beispiele

Vier Serien von Verbundblechen mit Oberflächen aus AlMg3 und Stahl, AlMg3 und verzinktem Stahl, AlMg0,4Si1,2 und Stahl sowie AlMg0,4Si1,2 und verzinktem Stahl wurden mit einem aktivierenden mildalkalischen Reiniger 2 min bei 50°C spritzentfettet, anschließend mit Wasser gespült und danach 2 min mit folgenden Phosphatierungslösungen im Spritzen phosphatiert:

		A	B	C
30	Zn (g/l)	0,7	0,5	0,6
	Ni (g/l)	0,8	0,2	-
	Mn (g/l)	1,2	-	-
35	P ₂ O ₅ (g/l)	15	15	15
	F(el) (mg/l)	130	120	150
	F(gesamt) (mg/l)	350	350	420
40	NO ₃ (g/l)	3,0	2,5	3,0
	Na	in der zur Einstellung der Freien Säure notwendigen Menge		
	NaNO ₂ (g/l)	0,1	0,1	0,1
45	FS	1,3	1,2	1,4
	GS*	21,6	21,2	21,0

* 10 ml Phosphatierungslösung titrieren gegen Phenolphthalein mit 0,1 n NaOH, GS (Gesamtsäure) entspricht den verbrauchten ml NaOH.

Nach der Phosphatierung wurde mit Wasser gespült, mit Cr(VI)-haltigem Passivierungsmittel nachgespült, mit vollentsalztem Wasser abgebraust und getrocknet.

Auf allen vier Blechserien wurden mit sämtlichen Phosphatiervarianten A, B und C gleichmäßig deckende Phosphatschichten erzeugt, die sich gut für eine anschließende Elektrotacklackierung eigneten.

Ansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen, die aus Aluminium oder dessen Legierungen sowie mindestens einem der Werkstoffe Stahl oder verzinktem Stahl gebildet werden, im
 5 Spritzen oder Spritztauchen mittels Zink-, Phosphat-, Fluoridionen und Beschleuniger enthaltenden Phosphatierungslösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer wäßrigen Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die

10 0,4 bis 0,8 g/l Zn
 10 bis 20 g/l P_2O_5
 mindestens einen Beschleuniger sowie 80 bis 220 mg/l Fluorid ("F(el)", bestimmt durch eine in die Badlösung eingetauchte fluoridsensitive Elektrode)

enthält und in der der Gehalt an Freier Säure (FS) auf einen Wert entsprechend

15 $FS = (0,5 \text{ bis } 1,0) + K$

eingestellt ist und gehalten wird, wobei sich K gemäß

20 $K = (0,002 \text{ bis } 0,012 \times F(el))$

errechnet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer wäßrigen Phosphatierungslösung in Berührung bringt, in der die Freie Säure (FS) auf einen Wert entsprechend

25 $FS = (0,04 \text{ bis } 0,06) \cdot C_{P_2O_5} + K$

eingestellt ist und gehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer
 30 wäßrigen Phosphatierungslösung in Berührung bringt, in der sich der Gehalt an Freier Säure (FS) mit

$K = (0,003 \text{ bis } 0,009) \cdot F(el)$

errechnet.

35 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer wäßrigen Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die als Beschleuniger Chlorat, Bromat, Nitrat, Nitrit, Peroxid und/oder organische Nitroverbindungen, z.B. meta-Nitrobenzolsulfonat, enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer wäßrigen Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die zusätzlich ein oder
 40 mehrere Kationen aus der Gruppe Ni, Mn, Mg, Ca, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1,5 g/l, enthält.

6. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Vorbereitung der Oberflächen für die Lackierung, insbesondere die Elektrotauchlackierung.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 20 1520

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	FR-A-2 159 181 (AMCHEM PRODUCTS) * Patentansprüche 1,3,6,10,16,20; Seite 28, Zeilen 1-12; Seite 11, Zeilen 8-12 *	1-6	C 23 C 22/77 C 23 C 22/36
Y	EP-A-0 162 489 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Patentanspruch 1; Seite 6, Zeilen 13-27 *	1-6	
A	US-A-4 595 424 (K.J. HACIAS) * Patentansprüche 1,2,6; Spalte 3, Zeile 63 - Spalte 4, Zeile 8 *	1-6	
A	EP-A-0 069 950 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Patentansprüche 1,5-9; Seite 6, Absatz 3 *	1,4-6	
A	FR-A-2 102 374 (AMCHEM PRODUCTS)		
A	FR-A-2 120 644 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER)		
A	GALVANOTECHNIK, Band 67, Nr. 1, 15. Januar 1976, Seite 87, Saulgau, DE; & DD-B-113 027 (G. KREBS) 29-09-1982		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-12-1987	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			