

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 264 151
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87201891.6

(51)

Int. Cl.4: C23C 22/78 , C23G 1/14

(22)

Anmeldetag: 03.10.87

(30)

Priorität: 17.10.86 DE 3635343

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.88 Patentblatt 88/16

(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: **Hauffe, Dieter**
Wilhelm-Busch-Strasse 60
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Kühna, Rainer**
Paul-Ehrlich-Strasse 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Müller, Gerhard**
Hopfenstrasse 29
D-6450 Hanau am Main(DE)
Erfinder: **Rausch, Werner, Dr.**
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel(DE)
Erfinder: **Schümichen, Helmut, Dr.**
Leerbachstrasse 88
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(74)

Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)

(54)

Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen.

(57)

Bei einem Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Verbundteilen aus Stahl und verzinktem Stahl durch alkalisches Reinigen, Spülen mit wässrigem Spülbad und Zinkphosphatierung wird zur Vermeidung einer ungleichmäßigen Schichtausbildung und von Stippen mit Spülbad gearbeitet, das mindestens 0,2 g/l Alkaliborat, mindestens 0,1 g/l Alkalisilikat und mindestens 0,05 g/l Alkalinitrit enthält. Vorzugsweise soll es diese Komponenten in einer Gesamtmenge von maximal 5 g/l aufweisen.

Sofern beabsichtigt ist, die Verbundteile vor der Zinkphosphatierung mit einem Titanphosphat enthaltenden Aktivierungsbad zu aktivieren, ist es erforderlich, dem Aktivierungsbad Tetraalkalipyrophosphat in einer Menge von mindestens 1 g/l, vorzugsweise maximal 4 g/l, zuzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit besonderem Vorteil auf die Vorbereitung von Verbundteilen aus Stahl und verzinktem Stahl für die anschließende Lackierung, insbesondere Elektrotauchlackierung anwendbar.

EP 0 264 151 A1

Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Verbundteilen aus Stahl und verzinktem Stahl durch alkalisches Reinigen, Spülen mit wäßrigem Spülbad und Zinkphosphatierung sowie dessen Anwendung zur Vorbereitung dieser Verbundteile für die anschließende Lackierung, insbesondere Elektrotauchlackierung.

5 Es ist heute allgemein üblich, Verbundteile aus Stahl und verzinktem Stahl, z.B. Autokarosserien, vor der Elektrotauchlackierung mit einem Zinkphosphatiervorgang zu behandeln, wobei nacheinander die folgenden Behandlungsstufen im Spritz-, Spritztauch- oder Tauchverfahren durchlaufen werden:

- ein-oder mehrstufige alkalische Reinigung
- ein-oder mehrstufige Spülung mit Wasser
- 10 -Aktivierung mit einer wäßrigen Titanphosphat-Suspension (falls erforderlich)
- Zinkphosphatierung
- ein-oder mehrstufige Spülung mit Wasser
- meist eine passivierende Nachspülung
- Spülung mit vollentsalztem Wasser

15 Bisweilen treten bei Anwendung dieses Arbeitsganges jedoch Schwierigkeiten auf, die sich in der Ausbildung ungleichmäßig gefärbter und unterschiedlich dicker Phosphatschichten äußern. Auf dem verzinkten Stahl können zusätzlich punktförmige oder auch flächige weißliche Kristallausblühungen (Stippen) auftreten. Phosphatschichten mit den beschriebenen Eigenschaften können die Abscheidung gleichmäßiger Elektrotauchlackschichten empfindlich stören. Eine genauere Analyse dieser Phänomene ergab, daß sie

20 verstärkt auftreten, wenn die Spülzeiten zwischen alkalischer Reinigung und Zinkphosphatierung übermäßig lang sind und/oder die Spülwässer durch Chlorid und/oder Sulfat verunreinigt sind.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Verbundteilen aus Stahl und verzinktem Stahl bereitzustellen, bei dessen Anwendung die vorgenannten Nachteile nicht auftreten und das dennoch verfahrensmäßig einfach und ohne wesentlichen zusätzlichen Kostenaufwand

25 durchführbar ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die gereinigten Verbundteile mit Spülbad spült, das mindestens 0,2 g/l Alkaliborat, mindestens 0,1 g/l Alkalisilikat und mindestens 0,05 g/l Alkalinitrit enthält.

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

30 elektrolytischem und auf dem Schmelztauchwege und bezieht sich auf Zink und Zinklegierungen, z.B. ZnNi, ZnFe, ZnAl.

Der Verfahrensschritt der alkalischen Reinigung, der ein-oder mehrstufig sein kann, erfolgt mit wäßrigen alkalischen, tensidhaltigen Lösungen und hat das Ziel, die Metalloberflächen von Öl, Fett und Schmutz

35 mindestens so weit zu befreien, wie es für eine anschließende, einwandfreie Phosphatierung erforderlich ist.

Als Komponenten für das anorganische Gerüst des alkalischen Reinigers können u.a. Di- und Trinatriumphosphat, kondensierte Alkaliphosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkaliborate und Alkalihydroxide verwendet werden. Komplexbildner, wie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Polyhydroxycarbonsäure und Phosphonate, dienen dazu, Ausfällungen zu vermeiden und die Reinigungsleistung zu

40 steigern. Durch Zusatz von Titanphosphat kann dem Reiniger eine die nachfolgende Zinkphosphatierung aktivierende Wirkung verliehen werden. Die Tenside werden üblicherweise aus der Gruppe der nichtionogenen und anionaktiven Produkte ausgewählt. Der pH-Wert der Lösungen liegt meist im Bereich von 9 bis 12, vorzugsweise zwischen 9,5 und 11,5.

Die Konzentration der Reinigungsbäder beträgt z.B. 1 bis 40 g/l. Die Anwendung kann im Tauchen

45 und/oder Spritzen bei Temperaturen zwischen 30 und 95°C erfolgen.

Die im Rahmen der Erfindung eingesetzten Zinkphosphatiervorgänge arbeiten mit wäßrigen Behandlungslösungen, die 0,4 bis 1,7 g/l Zn enthalten und in denen das Gewichtsverhältnis von Zn : P₂O₅ auf etwa 1 : (6 bis 60) eingestellt ist und gehalten wird.

Die Phosphatierbäder können zusätzlich ein oder mehrere weitere zweiwertige Kationen enthalten. Hierzu zählen vorzugsweise Ni, Mn, Mg und Ca. Sie werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,1 bis 2

50 g/l zugesetzt, zum Teil mit in die Phosphatschicht eingebaut und führen unter speziellen Bedingungen zu einer weiter verbesserten Schichtqualität.

Die Phosphatierbäder enthalten außerdem mindestens ein Oxidationsmittel aus der Gruppe Chlorat, Bromat, Nitrat, Nitrit, Peroxid und organische Nitroverbindung, z.B. meta-Nitrobenzolsulfonat. Die Dosierung erfolgt in der in der Phosphatiertechnik üblichen Menge und Art und Weise.

Die Phosphatierbäder können noch weitere, an sich bekannte Zusätze, wie Einfach- und Komplexf-
fluoride, Chloride, Sulfate, Polyhydroxycarbonsäuren, Polyphosphate, Ammonium-, Alkali-, Kupfer-, Kobaltio-
nen und Tenside enthalten.

Die Phosphatierbäder werden im Spritzen und/oder Tauchen bei Badtemperaturen von 25 bis 70°C und
5 Behandlungszeiten von 0,45 bis 10 min angewendet.

Die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Spülbäder enthalten Zusätze, die z.B.
aus der Gruppe der Natrium- und Kaliumborate, Natrium- und Kaliumsilikate und Natrium- und Kaliumnitrit
ausgewählt sind. Die Spülbehandlung kann in einer Stufe oder in mehreren Stufen erfolgen. Gemäß einer
bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sollten die gereinigten Verbundteile mit einem Spülbad behandelt
10 werden, das Alkaliborat, Alkalisilikat und Alkalinitrit in einer Gesamtmenge von maximal 5 g/l enthält.

Weiterhin ist es vorteilhaft, die Verbundteile mit einem Spülbad zu behandeln, dessen pH-Wert auf
einen Wert im Bereich von 9,5 bis 12,0 eingestellt ist.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Verbundteile vor der Zinkphos-
phatierung mit einem Titanphosphat enthaltenden Aktivierungsbad, dem Tetraalkalipyrophosphat in einer
15 Menge von mindestens 1 g/l zugesetzt ist, zu aktivieren. Der Zusatz an Tetraalkalipyrophosphat kann als
solcher oder z.B. in Form einer anderen Pyrophosphat enthaltenden Substanz und der zur Neutralisation
notwendigen Menge Alkali erfolgen. Am einfachsten ist es, dem Aktivierungsbad Tetranatrium- und/oder
Tetrakaliumpyrophosphat zuzugeben. Vorzugsweise beträgt die maximale Konzentration an Tetraalkalipyro-
phosphat 4 g/l.

20 Während des Betriebes reichern sich in dem Spülbad oder in den Spülbädern Verunreinigungen aus
der vorausgehenden Verfahrensstufe an. Um diese nicht über ein störendes Niveau ansteigen zu lassen,
wird den Spülbädern Frischwasser zugegeben, dem die erforderlichen Mengen an Alkaliborat, Alkalisilikat
und Alkalinitrit zugesetzt sind. Hierbei können die aus dem Reinigerübertrag stammenden Komponenten mit
berücksichtigt werden. Es hat sich als günstig erwiesen, den Zusatz der genannten Substanzen auf Basis
25 einer Kontrolle der elektrischen Leitfähigkeit der Spülbäder vorzunehmen.

Das Aktivierungsbad verliert im Laufe der Zeit zunehmend an Wirksamkeit. Es wird dementsprechend
mit frischem Titanphosphat enthaltendem Konzentrat ergänzt. Um einen zu starken Anstieg der Salzkonzen-
tration zu vermeiden, kann kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit ein Teil des Bades abgelassen und neu
angesetzt werden. Die Dosierung des Tetraalkalipyrophosphates erfolgt vorzugsweise in der Art, daß die
30 optimale Konzentration im Bad aufrechterhalten wird.

Die Temperaturen der Spül- und Aktivierbäder werden vorzugsweise unter 40°C gehalten. Die Behand-
lungszeiten sollten so gewählt werden, daß ein vollständiger Austausch der an den Verbundteilen haftenden
Flüssigkeit aus der vorausgegangenen Behandlungsstufe gewährleistet ist. Hierzu sind je nach Form der
Teile und Art der Spülung-Tauchen oder Spritzen - 0,2 bis 1 min ausreichend. Vielfach sind die
35 Kontaktzeiten mit Spülbad und Aktivierungsbad wegen der vorgegebenen Anlagendimensionen und der
Transportgeschwindigkeit der Werkstücke wesentlich länger. Insbesondere unter diesen Bedingungen
kommen die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich zum Ausdruck.

Bei ordnungsgemäßer Ausführung werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Phosphatüberzüge
von hoher Gleichmäßigkeit erzeugt. Die Entstehung von Streifen und Stippen wird vermieden. Ordnungs-
gemäß bedeutet hierbei, daß für den Fall der Zinkphosphatierung ohne vorherige Aktivierung mit Titanphos-
phat enthaltendem Aktivierungsbad bereits die Spülung mit Alkaliborat, -silikat und -nitrit enthaltendem
Spülbad als Bedingung ausreicht, um einwandfreie Phosphatüberzüge zu erhalten. Sofern jedoch eine
derartige Aktivierung beabsichtigt ist, ist es erforderlich, die zusätzliche Bedingung des
Tetraalkalipyrophosphat-Zusatzes zum Aktivierungsbad zu erfüllen.

45 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge sind auf allen Gebieten, auf
denen Phosphatüberzüge angewendet wurden, mit Vorteil einsetzbar. Vorzugsweise sind sie jedoch als
Vorbereitung von Verbundteilen aus Stahl und verzinktem Stahl für die Lackierung, insbesondere die
Elektrotauchlackierung, geeignet.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels näher und beispielsweise erläutert.

50

Beispiel

Autokarosserien als Verbundteile aus Stahl und verzinktem Stahl wurden nach folgendem Arbeitsgang
55 behandelt:

1. Vorentfetten mit einem wäßrigen alkalischen Reiniger aus
0,8 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,2 g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

0,2 g/l $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
 0,2 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
 0,2 g/l Na_3PO_4
 0,2 g/l NaOH
 5 0,2 g/l Tensid
 pH: 9,5 bis 11,5

bei 53°C: 45 sec im Spritzen
 2. Hauptentfetten mit einem wäßrigen alkalischen Reiniger aus
 10 4,0 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 1,0 g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 1,0 g/l $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
 1,0 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
 1,0 g/l Na_3PO_4
 15 1,0 g/l NaOH
 1,0 g/l Tensid
 pH: $11 \pm 0,5$

bei 53°C: 10 sec im Spritzen
 20 3 min im Tauchen
 45 sec im Spritzen
 3. Spülen mit wäßrigem Spülbad unterschiedlicher Zusammensetzung (siehe Tabelle 1, Spalte 2) bei
 max. 40°C und 30 sec im Spritzen
 4. Spülen mit wäßrigem Spülbad unterschiedlicher Zusammensetzung (siehe Tabelle 1, Spalte 2)

25 bei max. 40°C: 10 sec im Spritzen
 3 min im Tauchen
 14 sec im Spritzen
 5. Aktivieren mit einem wäßrigen Aktivierungsbad von 1 g/l Titanphosphat-haltigem Aktivierungsmittel
 30 und verschiedenen Zusätzen (siehe Tabelle 1, Spalte 3)

bei 45°C: 3 min im Tauchen
 14 sec im Spritzen
 6. Phosphatierung mit einer wäßrigen Lösung aus

35 1,2 g/l Zn
 0,8 g/l Ni Freie Säure: 1,1 Punkte
 2,8 g/l Na Gesamtsäure: 20,8 Punkte
 1,7 g/l NO_3
 40 12,0 g/l P_2O_5
 0,15 g/l NaNO_2

bei 53°C: 3 min im Tauchen
 10 sec im Spritzen
 45 7. Spülen im Spritzen
 8. Spülen im Tauchen
 9. Passivierendes Spülen im Tauchen
 10. Spülen mit vollentsalztem Wasser im Tauchen und Spritzen

Die Zusammensetzung der Bäder aus den Verfahrensschritten 3, 4 und 5 wurde variiert und die dabei
 50 resultierende Phosphatschichtausbildung beurteilt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

T a b e l l e

Lfd. Nr.	Stufe 3 + 4 (Spülung)	Stufe 5 (Aktivierung)	Phosphatschichtbeurteilung auf	
			Stahl	verzinktem Stahl
1	ohne Zusatz	ohne Zusatz	stark streifig	stark streifig, mit weißen Stippen
2	0,1 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,08 g/l Na_2SiO_3 0,05 g/l NaNO_2	ohne Zusatz	leicht streifig	keine Streifen; mit weißen Stippen
3	1 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,8 g/l Na_2SiO_3 0,5 g/l NaNO_2	ohne Zusatz	einwandfrei	keine Streifen; mit weißen Stippen
4	0,1 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,08 g/l Na_2SiO_3 0,05 g/l NaNO_2	2 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	leicht streifig	einwandfrei
5	1 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,8 g/l Na_2SiO_3 0,5 g/l NaNO_2	2 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	einwandfrei	einwandfrei
6	1 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,8 g/l Na_2SiO_3 0,5 g/l NaNO_2	ohne separate Aktivierungsstufe, jedoch Zusatz von 1 g/l Titanphosphathaltiges Aktivierungsmittel in Stufe 2	einwandfrei	einwandfrei

55 Aus der Tabelle ergibt sich, daß Beispiel 1, bei dem in den Stufen 3 und 4 lediglich mit Wasser gespült wurde und bei dem das Aktivierungsbad frei von Tetraalkalipyrophosphat war, zu mangelhaften Phosphatüberzügen führte. Beispiel 2 zeigt insbesondere, daß der Zusatz in den Spülbädern zwar zu einer Verbesserung führt, aber eine Stippenbildung auf dem verzinkten Bereich des Verbundteiles noch nicht vermieden ist. Beispiel 3 veranschaulicht, daß bei geeigneter Wahl des Spülbades zwar auf den Stahlteilen

einwandfreie Phosphatschichten erhalten werden, aber wegen des verwendeten Aktivierungsbades ohne den erforderlichen Tetraalkalipyrophosphat-Zusatz auf dem verzinkten Bereich der Verbundteile weiterhin Stippen auftreten. In Beispiel 4 ist wegen der zu geringen Zusatzmenge an wirksamen Spülbestandteilen bei einwandfreier Phosphatschichtausbildung im verzinkten Bereich die Stahloberfläche leicht streifig.

5 Beispiel 5 mit den korrekt gewählten Zusätzen sowohl im Spülbad als auch im Aktivierungsbad führt auf beiden Bereichen der Verbundteile zu einwandfreien Ergebnissen.

Beispiel 6, das eine Wiederholung des Beispiels 5 unter Fortlassung einer separaten Aktivierungsbehandlung darstellt, zeigt, daß auch in diesem Fall auf beiden Oberflächenbereichen einwandfreie Phosphatschichten erhalten werden können. Allerdings ist das Flächengewicht der Phosphatschichten im Vergleich

10 zu Beispiel 5 etwas höher.

Ansprüche

15 1. Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Verbundteilen aus Stahl und verzinktem Stahl durch alkalisches Reinigen, Spülen mit wäßrigem Spülbad und Zinkphosphatierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die gereinigten Verbundteile mit Spülbad spült, das mindestens 0,2 g/l Alkaliborat, mindestens 0,1 g/l Alkalisilikat und mindestens 0,05 g/l Alkalinitrit enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die gereinigten Verbundteile mit
20 einem Spülbad spült, das Alkaliborat, Alkalisilikat und Alkalinitrit in einer Gesamtmenge von maximal 5 g/l enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die gereinigten Verbundteile mit einem Spülbad spült, dessen pH-Wert auf einen Wert im Bereich von 9,5 bis 12,0 eingestellt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbundteile vor der
25 Zinkphosphatierung mit einem Titanphosphat enthaltenden Aktivierungsbad, dem Tetraalkalipyrophosphat in einer Menge von mindestens 1 g/l zugesetzt ist, aktiviert.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbundteile mit einem Aktivierungsbad, dem Tetraalkalipyrophosphat in einer Menge von maximal 4 g/l zugesetzt ist, aktiviert.

6. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 auf die Vorbereitung
30 von Verbundteilen aus Stahl und verzinktem Stahl für die anschließende Lackierung, insbesondere Elektrotauchlackierung.

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE-A-3 217 145 (GERHARD COLLARDIN GmbH) * Ansprüche 1,3-7; Seite 15, Beispiele 1,2; Seite 5, Zeilen 1-5 *	1-3,6	C 23 C 22/78 C 23 G 1/14
Y	---	4,5	
Y	FR-A-1 291 347 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER) * Seite 2, rechte Spalte, Zeilen 6-16 *	4,5	
A	GB-A- 932 970 (THE PYRENE CO. LTD) * Ansprüche 1,2,8,9,11; Seite 2, Zeilen 1-6,30-35,54-82 *	1-6	
A	BE-A- 675 956 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER) * Seite 2, Zeilen 9-28; Seite 4, Zeilen 1-6 *	1-6	
A	US-A-3 007 817 (W.R. CAVANAGH et al.) * Ansprüche 1-7 *	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-10-1987	Prüfer DE ANNA P.L.
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 : nichtschriftliche 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			