

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 264 151 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.03.91**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 22/78, C23G 1/14**

(21) Anmeldenummer: **87201891.6**

(22) Anmeldetag: **03.10.87**

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen.**

(30) Priorität: **17.10.86 DE 3635343**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.04.88 Patentblatt 88/16

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.03.91 Patentblatt 91/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
BE-A- 675 956
DE-A- 3 217 145
FR-A- 1 291 347
GB-A- 932 970
US-A- 3 007 817

(73) Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
W-6000 Frankfurt/M.1(DE)

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

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

EP 0 264 151 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 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.

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 (vgl. DE-A-32 17 145):

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

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 Elektrotauchlacksschichten empfindlich stören. Eine genauere Analyse dieser Phänomene ergab, daß sie 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 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 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 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, Alkalicarbonat, Alkaliborate und Alkalihydroxide verwendet werden. Komplexbildner, wie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Polyhydroxycarbonsäure und Phosphonate, dienen dazu, Ausfällungen zu vermeiden und die Reinigungsleistung zu 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 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 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-, Kobaltionen und Tenside enthalten.

5 Die Phosphatierbäder werden im Spritzen und/oder Tauchen bei Badtemperaturen von 25 bis 70 ° C und 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
10 bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sollten die gereinigten Verbundteile mit einem Spülbad behandelt 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 Zinkphosphatierung 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-
20 phosphat 4 g/l.

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
25 berücksichtigt werden. Es hat sich als günstig erwiesen, den Zusatz der genannten Substanzen auf Basis 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 Salzkonzentration zu vermeiden, kann kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit ein Teil des Bades abgelassen und neu
30 angesetzt werden. Die Dosierung des Tetraalkalipyrophosphates erfolgt vorzugsweise in der Art, daß die optimale Konzentration im Bad aufrechterhalten wird.

Die Temperaturen der Spül- und Aktivierbäder werden vorzugsweise unter 40 ° C gehalten. Die Behandlungszeiten 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
35 Teile und Art der Spülung-Tauchen oder Spritzen - 0,2 bis 1 min ausreichend. Vielfach sind die 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. Ordnungsgemäß bedeutet hierbei, daß für den Fall der Zinkphosphatierung ohne vorherige Aktivierung mit Titanphosphat enthaltendem Aktivierungsbad bereits die Spülung mit Alkaliborat, -silikat und -nitrit enthaltendem
40 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.

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 Elektrotacklackierung, geeignet.

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

Beispiel

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

1. Vorentfetten mit einem wäßrigen alkalischen Reiniger aus

5
10
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
0,2 g/l Tensid

15
pH: 9,5 bis 11,5

bei 53°C: 45 sec im Spritzen

20

2. Hauptentfetten mit einem wäßrigen alkalischen Reiniger aus

25
30
35
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
1,0 g/l NaOH
1,0 g/l Tensid
pH: 11 \pm 0,5

bei 53°C: 10 sec im Spritzen
3 min im Tauchen
45 sec im Spritzen

45
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)

50
bei max. 40°C: 10 sec im Spritzen
3 min im Tauchen
14 sec im Spritzen

55

5. Aktivieren mit einem wäßrigen Aktivierungsbad von 1 g/l Titanphosphat-haltigem Aktivierungsmittel und verschiedenen Zusätzen (siehe Tabelle 1, Spalte 3)

bei 45°C: 3 min im Tauchen
 14 sec im Spritzen

5 6. Phosphatierung mit einer wäßrigen Lösung aus

10 1,2 g/l Zn
 0,8 g/l Ni Freie Säure: 1,1 Punkte
 2,8 g/l Na Gesamtsäure: 20,8 "
 1,7 g/l NO₃
 15 12,0 g/l P₂O₅
 0,15 g/l NaNO₂

20 bei 53°C: 3 min im Tauchen
 10 sec im Spritzen

- 25 7. Spülen im Spritzen
 8. Spülen im Tauchen
 9. Passivierendes Spülen im Tauchen
 10. Spülen mit vollentsalztem Wasser im Tauchen und Spritzen

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

35

40

45

50

55

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 Titanphosphat- haltiges Aktivierungsmittel in Stufe 2	einwandfrei	einwandfrei

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. Beispiel 5 mit den korrekt gewählten Zusätzen sowohl im Spülbad als auch im Aktivierungsbad führt auf

5 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 zu Beispiel 5 etwas höher.

10

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 einem Spülbad spült, das mindestens 0,2 g/l Alkaliborat, mindestens 0,1 g/l Alkalisilikat und mindestens 0,05 g/l Alkalinitrit enthält.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die gereinigten Verbundteile mit 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
- 25 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 Zinkphosphatierung mit einem Titanphosphat enthaltenden Aktivierungsbad, dem Tetraalkalipyrophosphat in einer Menge von mindestens 1 g/l zugesetzt ist, aktiviert.
- 30 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 von
- 35 Verbundteilen aus Stahl und verzinktem Stahl für die anschließende Lackierung, insbesondere Elektrotauchlackierung.

Claims

40

1. Process of producing phosphate coatings on composite parts of steel and galvanized steel by means of alkaline cleaning, rinsing with an aqueous rinsing bath and zinc phosphating characterized in that the cleaned composite parts are rinsed with a rinsing bath, which contains at least 0,2 g/l alkali borate, at

45

2. Process according to claim 1, characterized in that the cleaned composite parts are rinsed with a rinsing bath, which contains alkali borate, alkali silicate and alkali nitrite in a total concentration of up to 5 g/l.

50

3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that the cleaned composite parts are rinsed with a rinsing bath having a pH value in the range of 9,5 to 12,0.

55

4. Process according to claim 1, 2 or 3 characterized in that the composite parts are activated prior to the zinc phosphating with a titanium phosphate containing activating bath to which tetra-alkali pyrophosphate in an amount of at least 1 g/l is added.

5. Process according to claim 4, characterized in that the composite parts are activated with an activating bath to which tetra-alkali pyrophosphate in an amount of up to 4 g/l is added.

6. Use of the process according to one or more of the claims 1 to 5 for preparing composite parts of steel and galvanized steel for subsequent painting, in particular for electrophoretic immersion painting.

5 Revendications

1. Procédé d production de revêtements phosphatés sur des pièces composites en acier et acier zingué par nettoyage alcalin, rinçage à l'aide d'un bain de rinçage aqueux et phosphatation au phosphate de zinc, caractérisé en ce que l'on rince les pièces composites nettoyées avec un bain de rinçage qui
10 contient au moins 0,2 g/l de borate alcalin, au moins 0,1 g/l de silicate alcalin et au moins 0,05 g/l de nitrite alcalin.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce l'on rince les pièces composites nettoyées avec un bain de rinçage qui contient du borate alcalin, du silicate alcalin et du nitrite alcalin en une proportion
15 totale de 5 g/l au maximum.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce l'on rince les pièces composites nettoyées avec un bain de rinçage dont le pH est ajusté à une valeur allant de 9,5 à 12,0.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on active les pièces composites, avant phosphatation par le phosphate de zinc, avec un bain d'activation contenant du phosphate de titane, auquel on ajoute du pyrophosphate tétraalcalin en une proportion de 1 g/l au minimum.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on active les pièces composites avec un bain d'activation auquel on ajoute du pyrophosphate tétraalcalin en une proportion de 4 g/l au maximum.
6. Application du procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5 à la préparation des pièces composites en acier et acier zingué pour une peinture ultérieure , en particulier une peinture
30 électrolytique parimmersion.

35

40

45

50

55