

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 304 108
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88201613.2

(51) Int. Cl. 4: **C23C 22/12 , C23C 22/36**

(22) Anmeldetag: 26.07.88

(30) Priorität: 19.08.87 DE 3727613

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.89 Patentblatt 89/08(64) 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: **Rausch, Werner, Dr.**
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel(DE)(54) **Verfahren zur Phosphatierung von Metallen.**

(57) Bei einem Verfahren zur Phosphatierung von Stahl und/oder verzinktem Stahl, gegebenenfalls gemeinsam mit Aluminium, vor der Lackierung, insbesondere der Elektrotauchlackierung, behandelt man die Metalloberflächen bei einer Temperatur zwischen 40 und 60° C mit wässrigen Phosphatierlösungen, die
0,4 bis 5,0 g/l Mg
0,05 bis 2,0 g/l Ni
8 bis 20 g/l P₂O₅

und mindestens ein Oxidationsmittel enthalten, in denen das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure (0,02 bis 0,15):1 beträgt.

Bei Abwesenheit von Aluminium wird mit Phosphatierlösungen gearbeitet, deren Zinkkonzentration im Spritzverfahren auf einen Wert im Bereich von 0,4 und 1,0 g/l und im Spritz-Tauch- und Tauchverfahren auf einen Wert im Bereich von 0,9 und 1,5 g/l eingestellt ist. Bei Anwesenheit von Aluminium wird mit Phosphatierlösungen behandelt, deren Zinkkonzentration im Spritzverfahren auf einen Wert im Bereich von 0,7 und 1,0 g/l und im Spritz-Tauch- und Tauchverfahren auf einen Wert im Bereich von 1,4 und 2,0 g/l eingestellt ist. Im letztgenannten Fall weisen die Phosphatierlösungen zusätzlich einen Gehalt von 80 bis 400 mg/l Fluorid auf.

EP 0 304 108 A1

Verfahren zur Phosphatierung von Metallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Stahl und/oder verzinktem Stahl, gegebenenfalls gemeinsam mit zusätzlich vorhandenem Aluminium, vor der Lackierung mit Phosphatierlösungen auf Basis Zinkmagnesiumphosphat.

Es ist bekannt, Metalle mit Zinkmagnesiumphosphatlösung zu behandeln und auf diese Weise Phosphatschichten auf ihnen abzuschneiden. Ferner gehört es zum Stand der Technik, insbesondere vor der Lackierung Niedrigzinkphosphatierverfahren einzusetzen, weil diese auf Stahl Phosphatschichten mit einem hohen Phosphophyllitanteil erzeugen, der sich günstig auf Lackhaftung und Unterwanderungsbeständigkeit des Lackfilms bei Korrosionsbeanspruchung auswirkt.

Die bekannten Verfahren weisen jedoch in verschiedener Hinsicht Nachteile auf. So ist die Schichtbildung auf Zink in Phosphatierbädern, die nur Zn und Mg als zweiwertige Kationen enthalten, vielfach ungenügend. Nickelhaltige Niedrigzink-Phosphatierbäder liefern zwar visuell einwandfreie Phosphatschichten auf Stahl und Zink, jedoch ist die Haftung von Lackfilmen auf Zink bei Feuchteeinwirkung oft nicht ausreichend. Ferner treten insbesondere bei der Anwendung im Tauchverfahren häufig Oberflächenstörungen in der Phosphatschicht auf Zink auf, die auf lokale kristalline Ausblühungen, auch Stippen genannt, zurückzuführen sind, und die die Ausbildung eines gleichmäßigen Lackfilmes stören. Außerdem bereitet die Erzeugung kristalliner Phosphatschichten auf Aluminium aus Bädern auf Basis Zinkmagnesiumphosphat Schwierigkeiten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Phosphatierung von Stahl und/oder verzinktem Stahl, gegebenenfalls gemeinsam mit zusätzlich vorhandenem Aluminium, als Vorbehandlung für die Lackierung bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist, sondern es ermöglicht, auf den Metallen gleichmäßige Phosphatschichten zu erzeugen, die hervorragend als Basis für eine Lackierung geeignet sind.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen bei einer Temperatur zwischen 40 und 60 °C mit wässrigen Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die

0,4 bis 5,0 g/l Mg
0,05 bis 2,0 g/l Ni
8 bis 20 g/l P_2O_5

und mindestens ein Oxidationsmittel enthalten, in denen das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure (0,02 bis 0,15):1 beträgt, mit der Maßgabe, daß

a) bei Abwesenheit von Aluminium die Zinkkonzentration der Phosphatierlösungen im Spritzverfahren auf einen Wert im Bereich von 0,4 und 1,0 g/l und im Spritz-Tauch- und Tauchverfahren auf einen Wert im Bereich von 0,9 und 1,5 g/l

b) bei Anwesenheit von Aluminium die Zinkkonzentration der Phosphatierlösungen im Spritzverfahren auf einen Wert im Bereich von 0,7 und 1,0 g/l und im Spritz-Tauch- und Tauchverfahren auf einen Wert im Bereich von 1,4 und 2,0 g/l eingestellt wird und zusätzlich einen Gehalt von 80 bis 400 mg/l Fluorid ("F(El)"), bestimmt durch eine in die Badlösung eingetauchte fluoridsensitive Elektrode) aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Phosphatierung aller un- und niedriglegierten Stähle. Unter dem Begriff verzinkter Stahl ist im Rahmen der Erfindung Stahl zu verstehen, der mit einem geeigneten Verfahren z.B. auf dem Schmelztauchwege oder im elektrolytischen Prozeß mit Zink- bzw. Zinklegierungsüberzügen z.B. Rein-Zink, Zink-Nickel, Zink-Eisen, Zink-Aluminium überzogen wurde. Unter den Begriff Aluminium im Sinne der Erfindung fallen u.a. Rein-Aluminium sowie Legierungen des Aluminium mit Magnesium, Zink, Kupfer, Silicium, Mangan etc.

Das Merkmal, wonach bei zusätzlich vorhandenem Aluminium die Lösungen einen Gehalt von 80 bis 400 mg/l Fluorid aufweisen müssen, bringt zum Ausdruck, daß eine derartige Fluoridkonzentration bei Anwesenheit von Aluminium unerläßlich ist. Andernfalls ist eine kristalline Schichtausbildung auf Aluminium nicht möglich. Das bedeutet nicht, daß bei Abwesenheit von Aluminium die Lösungen nicht auch Fluorid enthalten können.

Die mit der fluoridsensitiven Elektrode erfaßte Konzentration an Fluorid entspricht etwa dem in der Phosphatierlösung vorliegendem Anteil an dissoziiertem Fluorid (F^-). Um einen F(El)-Wert von 80 bis 400 mg/l bei den üblichen Phosphatierbad-pH-Werten der Bäder einzustellen, müssen etwa 0,4 bis 0,9 g/l NH_4HF_2 oder äquivalente Mengen anderer Einfach-Fluorid enthaltender Verbindungen zugegeben werden. Die Badergänzung erfolgt vorzugsweise so, daß man dem Phosphatierbad so viel Einfach-Fluorid enthalten-

de Verbindung zusetzt, bis der gewünschte Meßwert von F(El) erreicht ist.

Die zu behandelnden Metalloberflächen müssen frei sein von störenden Belägen aus Ölen, Schmierstoffen, Oxiden und dergleichen, die eine einwandfreie Schichtbildung beeinträchtigen können. Hierzu werden die Oberflächen in geeigneter Weise gereinigt. Zur Unterstützung der Phosphatschichtbildung wird
5 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 erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen werden im Spritzen, Spritz-Tauchen oder Tauchen bei Temperaturen zwischen 40 und 60 °C eingesetzt. Die Zeiten, während der die Metalloberflächen mit der
10 Phosphatierlösung zur Ausbildung einer deckenden Phosphatschicht in Berührung gebracht werden, liegen bei verzinktem Stahl z.B. zwischen 20 sec und 10 min, bei Stahl und Aluminium z.B. zwischen 1 und 10 min.

Die Kationen Zink, Magnesium und Nickel werden in die Phosphatierlösung z.B. als Metall, Oxid, Carbonat, Phosphat, Nitrat, Chlorid und/oder komplexes Fluorid eingebracht. Der Phosphatanteil wird über
15 Phosphate und/oder Phosphorsäure der Lösung zugeführt. Zur Einstellung des gewünschten Verhältnisses von Freier Säure zur Gesamtsäure von (0,02 bis 0,15):1 werden weitere Kationen, z.B. Na, K, NH₄ oder Anionen, z.B. Nitrat, Chlorid, Sulfat mit verwendet.

Der Wert der Freien Säure (Gesamtsäure) ist identisch mit dem Verbrauch an ml 0,1 n NaOH zur Neutralisation einer 10 ml Badprobe gegen den ersten Wendepunkt (zweiten Wendepunkt) der Phosphor-
20 säure.

Das Phosphatierbad enthält außerdem mindestens ein Oxidationsmittel aus der Gruppe Nitrat, Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxid und Nitrobenzolsulfonat, wobei z.B. folgende Mengen zur Anwendung kommen können: 2 bis 20 g/l Nitrat; 0,05 bis 0,5 g/l Nitrit; 0,5 bis 5 g/l Chlorat; 0,2 bis 3 g/l Bromat; 0,02 bis 0,1 g/l Peroxid; 0,1 bis 1 g/l Nitrobenzolsulfonat. Die Oxidationsmittel können auch miteinander kombiniert werden,
25 so z.B. Nitrat-Nitrit, (Nitrat-)Chlorat-Nitrit, Nitrat-Bromat, (Nitrat-)Chlorat-Nitrobenzolsulfonat, Nitrat-Nitrobenzolsulfonat.

Um bei der Phosphatierung von verzinktem Stahl die Ausbildung von kleinen punktförmigen Kristallausblühungen (Stippen) auf der Phosphatschicht, insbesondere bei der Anwendung im Spritz-Tauch- und Tauchverfahren zu vermeiden, dürfen in einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung von den drei
30 Komponenten (Chlorid und/oder Bromid), (Nitrat) und (Nickel) nur je zwei in einer Konzentration von je über 0,1 g/l zugegen sein, während die jeweils dritte nur in einer Maximalkonzentration von 0,1 g/l vorliegen darf. Chlorid und Bromid werden hierbei als eine Komponente gezählt und ihre Einzelkonzentrationen addiert. Chlorid kann z.B. aus dem Ansatzwasser für die Phosphatierlösung und/oder als Reduktionsprodukt von Chlorat in das Phosphatierbad gelangen. Im Falle des Bromid ist insbesondere der Bromatbeschleuniger als
35 Quelle anzusehen.

Zur Beschleunigung der Schichtbildung auf Stahl und zur Unterstützung der Schichtbildung auf aluminiumhaltigen Zinküberzügen enthält das Phosphatierbad vorzugsweise einfaches und/oder komplexes Fluorid. Zur Gruppe der geeigneten komplexen Fluoride zählen z.B. Fluoroborate und Fluorosilikate.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Phosphatierlösungen können außer den
40 beschriebenen Komponenten noch weitere Zusätze, meist jedoch in untergeordneten Mengen, enthalten. Hierzu zählen u.a. Kupfer, Mangan, Calcium, Eisen, Kobalt, Polyphosphate, Polyhydroxycarbonsäuren, Tenside sowie Mittel zur Beeinflussung der Schlammabscheidung.

Die nach der Erfindung erzeugten Phosphatschichten werden als Vorbereitung für eine nachfolgende Lackierung eingesetzt. Vorzugsweise werden sie für Werkstücke angewendet, die anschließend elektro-
45 tauchlackiert, insbesondere kathodisch elektrotauchlackiert werden. Man erhält auf diese Weise Lackschichten, die sich durch eine hohe Unterwanderungsbeständigkeit bei Korrosionsbeanspruchung, z.B. durch normale Freibewitterung, durch mit Salz beschleunigte Freibewitterung, durch Feuchtigkeit, durch Salznebel und Waschlauge auszeichnen und eine sehr gute Haftung bei Kratz- und Schlagbeanspruchung vor und nach Korrosionsbelastung aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Vorbehandlung von Gehäusen für
50 Haushaltsgeräte und technische Apparate, von Metallmöbeln, von Fahrzeugkarosserien und von Fahrzeugzubehörteilen vor der Lackierung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiele

Bleche aus Stahl, elektrolytisch verzinktem Stahl, feuerverzinktem Stahl und AlMgSi wurden nach alkalischer Reinigung, Wasserspülung und Aktivierung in einer wässrigen Titanphosphatsuspension mit den in der Tabelle aufgeführten Phosphatierlösungen bei 50 °C 2 min im Spritzen bzw. 3 min im Tauchen behandelt. Hieran schlossen sich Spülungen mit Wasser, Chrom(VI)-haltiger wässriger Passivierlösung, vollentsalztem Wasser sowie eine Trocknungsstufe an.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß auf Stahl im gesamten Arbeitsbereich einwandfreie Schichten zu erhalten waren. Das gleiche gilt für verzinkten Stahl mit Ausnahme der Fälle, in denen Nitrat, Chlorid und Nickel in einer Konzentration von über je 0,1 g/l vorlagen (Beispiele 6 und 11), soweit die erfindungswesentlichen Bereiche für die Zn-, Mg- und Ni-Konzentration beachtet wurden. Auf AlMgSi wurde immer dann eine kristalline, gleichmäßige Schichtbildung erzielt, wenn die elektrometrisch mit einer fluorsensitiven Elektrode gemessene Fluoridkonzentration F(El) im Bereich zwischen 80 bis 400 mg/l lag (Beispiele 4 bis 6 und 13 bis 20).

Nach visueller Beurteilung wurden die Schichten mit einem kathodischen Elektrotacklack und einem Automobillackaufbau versehen und den üblichen anwendungstechnischen Prüfungen unterworfen. In allen Fällen, in denen kristalline Schichten auf dem Metallsubstrat vorlagen, wurden ausgezeichnete Prüfergebnisse erzielt.

Tabelle

Beispiel-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Zn (g/l)	0,5	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Mg (g/l)	1	1	1	1	2,5	2,5	1	1	2,5	2,5	4	4	1	1	1	1	3	3	3	3
Ni (g/l)	0,1	0,7	0,1	0,7	0,1	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7	0,3	0,7	0,1	0,3	0,7	1,5	0,1	0,7	1,5	1
Na (g/l)	1,6	0,8	2,0	1,7	0,6	0,3	1,4	1,9	0,6		0,3	0,5	2,4	1,6	1,7	1,1	0,5	0,5		
P ₂ O ₅ (g/l)	12	12	14	14	14	14	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	18
NO ₃ (g/l)					2	3				4	11						6		8	15
Cl (g/l)			0,1		0,24	0,3		0,4	2		0,2	7	0,2			0,2	0,2	4,2		
ClO ₃ (g/l)	1		1,3		2	1		3	2		1	1,5	1,5			1,5	1,5	1,5		
NaNO ₂ (g/l)	0,1	0,1		0,1		0,1	0,1	0,1		0,1	0,1			0,1	0,1	0,1			0,1	0,1
Nitrobenzolsulfonat (g/l)			0,3		0,3				0,3			0,4	0,4				0,4	0,4		
Fel) (g/l)				0,15	0,15	0,15							0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
SiF ₆ (g/l)										0,8	0,8	0,8	0,8		1,2				0,8	
Freie Säure	0,4	0,4	0,8	0,8	0,7	0,7	1,6	1,6	1,3	2,5	2,1	2,1	3,3	2,1	4,8	2,1	1,6	1,6	2,8	1,5
Gesamtsäure	17,6	18,6	21,2	22,2	21,8	22,8	24,5	25,1	24,9	29,0	28,7	29,4	28,6	25,5	32,2	27,5	25,6	26,6	31,4	32,3
Freie Säure Gesamtsäure	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,07	0,06	0,05	0,09	0,07	0,07	0,12	0,08	0,15	0,08	0,06	0,06	0,09	0,05
Anwendung 2)	Spr	Spr	Spr	Spr	Spr	Spr	Spr	Ta	ST	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta
Stahl 3)	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut
verzinkter Stahl 3)	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	(Gut)	Gut	Gut	Gut	Gut	(Gut)	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut
AlMgSi 3)	-	-	-	Gut	Gut	Gut	-	-	-	-	-	-	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut

Erläuterungen

- 1) ↑ : zusätzliche Anreicherung von Cl durch Chloratreduktion während des Durchsatzes
- 2) Spr = Spritzen
Ta = Tauchen
ST = Spritztauchen
- 3) Schichtausbildung:
Gut: Gute, gleichmäßig deckende Phosphatschicht
(Gut) Wie vorstehend, jedoch Auftreten lokaler kristalliner Ausblühungen (Stippen) möglich
- : keine kristalline Schicht auf AlMgSi

Ansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von Stahl und/oder verzinktem Stahl, gegebenenfalls gemeinsam mit zusätzlich vorhandenem Aluminium, vor der Lackierung mit Phosphatierlösungen auf Basis Zinkmagnesiumphosphat, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen bei einer Temperatur zwischen 40 und 60 °C mit wässrigen Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die

0,4 bis 5,0 g/l Mg

0,05 bis 2,0 g/l Ni

8 bis 20 g/l P_2O_5

und mindestens ein Oxidationsmittel enthalten, in denen das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure (0,02 bis 0,15):1 beträgt, mit der Maßgabe, daß

- a) bei Abwesenheit von Aluminium die Zinkkonzentration der Phosphatierlösungen im Spritzverfahren auf einen Wert im Bereich von 0,4 und 1,0 g/l und im Spritz-Tauch- und Tauchverfahren auf einen Wert im Bereich von 0,9 und 1,5 g/l

- b) bei Anwesenheit von Aluminium die Zinkkonzentration der Phosphatierlösungen im Spritzverfahren auf einen Wert im Bereich von 0,7 und 1,0 g/l und im Spritz-Tauch- und Tauchverfahren auf einen Wert im Bereich von 1,4 und 2,0 g/l eingestellt wird und zusätzlich einen Gehalt von 80 bis 400 mg/l Fluorid ("F(el)"), bestimmt durch eine in die Badlösung eingetauchte fluoridsensitive Elektrode) aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die als Oxidationsmittel Nitrat, Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxid und/oder Nitrobenzolsulfonat enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Behandlung von verzinktem Stahl die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die von den drei Komponenten (Chlorid und/oder Bromid), (Nitrat) und (Nickel) mindestens eine Komponente in einer Konzentration von nicht höher als 0,1 g/l enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Behandlung von verzinktem Stahl die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die einfaches oder komplexes Fluorid enthalten.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die phosphatierten Werkstücke anschließend elektrotauchlackiert, vorzugsweise kathodisch elektrotauchlackiert.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	WO-A-8 503 089 (FORD WERKE) * Ansprüche 1,3,6-8,36-43; Seite 65, Beispiele 52A,52B,57A,57B; Seite 12, Zeile 14 - Seite 13, Zeile 28 *	1,2,4,5	C 23 C 22/12 C 23 C 22/36
Y	* Ansprüche 36-43 *	4	

P,Y	EP-A-0 258 922 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche 1-4 *	4	

A	DE-A-2 049 350 (LUBRIZOL CORP.)		

A	FR-A-2 111 665 (LUBRIZOL CORP.)		

A	FR-A-2 231 775 (SOC. CONT. PARKER)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C 22/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-11-1988	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 : 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	