

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 478 028 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91202119.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 22/86, C23C 22/36**

(22) Anmeldetag: **20.08.91**

(30) Priorität: **21.09.90 DE 4029956**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.04.92 Patentblatt 92/14

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)**
(84) **DE ES GB IT**

(71) Anmelder: **SOCIETE CONTINENTALE PARKER
51, Rue Pierre B.P. 310
F-92111 Clichy Cédex(FR)**
(84) **BE FR**

(72) Erfinder: **Gehmecker, Horst, Dr.
Zaunkönigweg 31
W-6238 Hofheim 3(DE)**
Erfinder: **Kolberg, Thomas
Friedrich-Ebert-Strasse 49
W-6148 Heppenheim(DE)**
Erfinder: **Meyer, Dirk
Körnerstrasse 4
W-6000 Frankfurt am Main(DE)**
Erfinder: **Müller, Gerhard
Hopfenstrasse 29
W-6450 Hanau am Main(DE)**

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

(54) **Phosphatiervverfahren.**

(57) Beim Phosphatieren von Metalloberflächen, die mindestens teilweise aus Aluminium bestehen, fällt man mittels Zink, Phosphat und Fluorid enthaltender Phosphatierungslösungen von der Phosphatierungslösung aufgenommenes, die Schichtbildung störendes Titan durch Zugabe von SiO₂-haltigen Verbindungen aus und stellt nach Abtrennung der Ausfällung die erforderliche Konzentration an freiem Fluorid erneut ein.

Besonders geeignete SiO₂-haltige Verbindungen sind Alkalimetasilikat, -orthosilikat und/oder -disilikat, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 1 g/l Phosphatierungslösung, oder Siliziumdioxid, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 10 g/l Phosphatierungslösung (jeweils ber. als Si).

EP 0 478 028 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, die mindestens teilweise aus Aluminium bestehen, mittels Zink, Phosphat und Fluorid enthaltender Phosphatierungslösungen.

Es ist bekannt, dünne Phosphatschichten auf Metalloberflächen aus Aluminium, Stahl und verzinktem Stahl aufzubringen, die für eine nachfolgende organische Beschichtung eine geeignete Lackgrundlage bilden. Die hierfür eingesetzten Phosphatierungslösungen können außer Zink- und Phosphationen beispielsweise Nickel-, Mangan-, Magnesium-, Kalzium-, Kupfer-, Kobalt-, Alkali- und/oder Ammoniumionen enthalten. Darüberhinaus enthalten die Phosphatierungslösungen in der Regel beschleunigend wirkende Zusätze wie Nitrat, Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxid, m-Nitrobenzolsulfonat, Nitrophenol oder Kombinationen hiervon. Weiterhin können sie Anionen, wie Chlorid, Nitrat und Sulfat, zur Wahrung der Elektroneutralität und schichtverfeinernde Zusätze, wie Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren oder kondensierte Phosphate, enthalten. Für die Behandlung insbesondere von Aluminium und seinen Legierungen ist ein zusätzlicher Gehalt an komplexen und/oder einfachen Fluoriden üblich.

Bei der Phosphatierung von Metalloberflächen, die nur oder teilweise Aluminiumoberflächen aufweisen, tritt häufig das Problem auf, daß auf der Aluminiumfläche oder -teilfläche keine grauen, gleichmäßig geschlossenen Zinkphosphatschichten entstehen, sondern stattdessen schwarze, zum Teil abwischbare Beläge gebildet werden, die eine unbefriedigende Haftung und Korrosionsbeständigkeit in Verbindung mit einer Lackierung aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es, durch geeignete Maßnahmen dafür zu sorgen, daß das Problem nicht auftritt und einwandfreie Phosphatschichten auch auf der Aluminiumfläche bzw. -teilfläche gebildet werden.

Bestandteil der Lösung der Aufgabe ist zunächst die Erkenntnis, daß die Ursache der mangelhaften Schichtausbildung im Eintrag von Titan als Titanverbindung oder von löslichen Titanpartikeln in die Phosphatierungslösung liegt. Dieses Titan kann durch Einschleppung aus titanphosphathaltigen Aktivierungslösungen, durch Eintrag über die zugesetzten Ergänzungsschemikalien, durch Korrosion von titanhaltigen Anlagenwerkstoffen oder durch sonstige Quellen in die Lösung gelangen.

Die endgültige Lösung der Aufgabe besteht darin, das man von der Phosphatierlösung aufgenommene, die Schichtbildung störendes Titan durch Zugabe von SiO₂-haltigen Verbindungen ausfällt und nach Abtrennung der Ausfällung die erforderliche Konzentration an freiem Fluorid erneut einstellt. Es wird angenommen, daß die Ausfällung des Titans als phosphathaltige Verbindung erfolgt.

Entsprechend einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird die SiO₂-haltige Verbindung in Form von Alkalimetasilikaten, -orthosilikaten, -disilikaten und/oder Siliziumdioxid zugegeben. Dabei ist es besonders vorteilhaft, SiO₂-haltige Verbindungen in einer derartigen Menge zuzugeben, daß bei Einbringung in Form von Alkalimetasilikat, -orthosilikat und/oder -disilikat die Konzentration 0,05 bis 1 g/l Phosphatierungslösung und bei Einbringung in Form von Siliziumdioxid 0,5 bis 10 g/l Phosphatierungslösung (jeweils ber. als Si) beträgt.

Sofern als SiO₂-haltige Verbindungen Alkalisilikate wie Metasilikate, Orthosilikate oder Disilikate zugegeben werden, sieht eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, gleichzeitig oder zuvor Salpetersäure und/oder Phosphorsäure zuzugeben, wobei die Menge derart gewählt werden sollte, daß auf 1 l Phosphatierungslösung 0,5 - 5 g HNO₃ (ber. zu 100 %) und/oder 0,75 - 7,5 g H₃PO₄ (ber. zu 100 %) entfallen.

Entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung unterstützt man die Fällung des Titans durch Zugabe von Eisen III, wobei eine Zugabe von 0,01 bis 0,25 g/l Phosphatierungslösung besonders vorteilhaft ist.

Die einzelnen Verfahrensschritte können diskontinuierlich, entweder in vorgegebenen Zeitabständen oder aber nach Bedarf in Produktionspausen durchgeführt werden.

Eine besonders günstige Art der Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, die Verfahrensschritte kontinuierlich in einem Nebenschleife durchzuführen und dadurch die Konzentration an Titan ständig unterhalb eines vorgegebenen Maximalwertes zu halten.

Zur Abtrennung des Niederschlages sind beispielsweise Filter, Zentrifugen, Schrägklärer oder Absetzbehälter geeignet.

Die Einstellung der Fluoridkonzentration auf den Sollwert erfolgt am zweckmäßigsten elektrometrisch mit Hilfe einer fluoridsensitiven Elektrode. Dabei wird üblicherweise die gleiche Fluoridverbindung, die auch zum Ansatz der Phosphatierungslösung diente, zugegeben.

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, zusammen mit der erneuten Einstellung der Fluoridkonzentration auch die anderen Komponenten der Phosphatierungslösung auf den jeweiligen Sollwert einzustellen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Konzentration des Titans unterhalb der Grenze,

ab der Beeinträchtigung der Phosphatschichtausbildung auf Aluminiumoberflächen auftritt, gehalten werden. Insbesondere gelingt es, die Titankonzentration unter 10 mg/l, vorzugsweise unter 5 mg/l zu halten. In diesem Fall wird die Fähigkeit zur einwandfreien Phosphatschichtausbildung aufrechterhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren gibt aber auch die Möglichkeit, Phosphatierungslösungen, die ihre Fähigkeit, einwandfreie Phosphatschichten auf Aluminiumoberflächen zu bilden, bereits verloren haben, derart zu reaktivieren, daß sie in die Lage gebracht werden, wiederum einwandfreie Phosphatschichten auf Aluminiumoberflächen auszubilden.

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

10 Beispiel

In einer Tauchanlage zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Blechteilen aus Aluminium, Stahl und verzinktem Stahl in der Stufe der Phosphatierung kam eine Phosphatierungslösung folgender Zusammensetzung zum Einsatz:

15

	1,4 g/l Zn	Freie Säure:	1,6 Punkte
	0,8 g/l Ni	Gesamt-Säure:	26,0 Punkte
20	1,0 g/l Mn	Badtemperatur:	53°C
	5,1 g/l Na	Behandlungszeit:	3 min
	13,0 g/l P_2O_5		
25	7,1 g/l NO_3		
	0,12 g/l Si		
	0,1 g/l NO_2		
30	1,2 g/l F		
	0,20 g/l F, elektrometrisch		

Der Stufe der Phosphatierung ging eine Stufe der Aktivierung mit einer titanphosphathaltigen Suspension der Zusammensetzung

35 30 mg/l Ti
300 mg/l P_2O_5
270 mg/l Na
80 mg/l CO_3
40 60 mg/l SO_4 voraus.

Zu Beginn der Behandlung betrug die Konzentration an Titan in der Phosphatierungslösung < 1mg/l. Die Beschaffenheit der Phosphatschicht war auf Stahl, Zink und Aluminium jeweils grau, feinkristallin und geschlossen.

Durch Verschleppung von den Blechteilen anhaftender Flüssigkeit aus dem Aktivierungsbad wurde nach Durchsatz einer Oberfläche von 6000 m²/m³ Badlösung in der Stufe der Phosphatschichtbildung folgendes Ergebnis erhalten:

auf Stahl: graue, feinkristalline geschlossene Phosphatschicht,
auf Zink: graue, feinkristalline geschlossene Phosphatschicht,
auf Aluminium: schwarze, z.T. abwischbare Beläge.

50 Die Konzentration an Titan in der Phosphatierungslösung betrug 15 mg/l.

Der Phosphatierungslösung wurden daraufhin nacheinander zugegeben (jeweils auf die Phosphatierungslösung bezogen):

2,0 g/l HNO_3 (ber. als 100 %)

1,9 g/l $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$

55 0,1 g/l Fe III als $Fe(NO_3) \cdot 9H_2O$

Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, anschließend der Fluoridgehalt (elektrometrisch) und die Freie Säure auf die Sollkonzentration eingestellt. Danach betrug die Titankonzentration ≤ 1 mg/l. Auf Stahl, Zink und Aluminium wurden daraufhin wieder jeweils graue, feinkristalline und geschlossene Phosphat-

schichten erhalten.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, die mindestens teilweise aus Aluminium bestehen, mittels Zink, Phosphat und Fluorid enthaltender Phosphatierungslösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man von der Phosphatierungslösung aufgenommenes, die Schichtbildung störendes Titan durch Zugabe von SiO-haltigen Verbindungen ausfällt und nach Abtrennung der Ausfällung die erforderliche Konzentration an freiem Fluorid erneut einstellt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die SiO-haltige Verbindung in Form von Alkalimetasilikat, -orthosilikat, -disilikat und/oder Siliziumdioxid einbringt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Zugabe der SiO-haltigen Verbindung in Form von Alkalimetasilikat, -orthosilikat, und/oder -disilikat 0,05 bis 1 g/l Phosphatierungslösung zugibt (ber. als Si).
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Zugabe der SiO-haltigen Verbindung in Form von Siliziumdioxid 0,5 bis 10 g/l Phosphatierungslösung zugibt (ber. als Si).
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Zugabe von Alkalimetasilikat, -orthosilikat und/oder -disilikat gleichzeitig oder zuvor Salpetersäure und/oder Phosphorsäure in Mengen von
0,5 - 5 g HNO₃ (ber. zu 100 %) und/oder
0,75 - 7,5 g H₃PO₄ (ber. zu 100 %)
pro 1 Phosphatierungslösung zugibt.
- 30 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällung des Titans durch Zugabe von Eisen-III-Verbindungen unterstützt.
- 35 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verfahrensschritte der Zugabe von SiO-haltiger Verbindung, Fällung von Titan und erneuter Einstellung der Fluoridkonzentration kontinuierlich in einem Nebenkreislauf durchführt.
- 40 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mit der Einstellung der erforderlichen Fluoridkonzentration auch die anderen wirksamen Bestandteile der Phosphatierungslösung auf ihren Sollwert einstellt.