

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 713 539 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
09.09.1998 Patentblatt 1998/37

(51) Int Cl.⁶: **C23C 22/36**, C23C 22/18,
C23C 22/17, C23C 22/44

(21) Anmeldenummer: **94924298.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP94/02510

(22) Anmeldetag: **29.07.1994**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/04842 (16.02.1995 Gazette 1995/08)

(54) VERFAHREN ZUR PHOSPHATIERENDEN BEHANDLUNG VON EINSEITIG VERZINKTEM STAHLBAND

PHOSPHATE TREATMENT PROCESS FOR STEEL STRIP WITH ONE GALVANISED SURFACE
PROCEDE DE PHOSPHATAGE D'UN FEUILLARD D'ACIER GALVANISE SUR UNE FACE

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

(30) Priorität: **06.08.1993 DE 4326388**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.05.1996 Patentblatt 1996/22

(73) Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT
60323 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **BITTNER, Klaus
D-60385 Frankfurt am Main (DE)**

- **JANSEN, Walter K.M.
D-45472 Mülheim an der Ruhr (DE)**
- **MOHR, Klaus-Peter
D-46562 Voerde (DE)**
- **WENDEL, Thomas
D-65824 Schwalbach (DE)**
- **WIETZORECK, Hardy
D-65934 Frankfurt am Main (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 175 606 EP-A- 0 228 151
EP-A- 0 264 811 EP-A- 0 269 138
EP-A- 0 287 133 EP-A- 0 359 296
EP-A- 0 363 200 WO-A-91/02829
WO-A-94/05826 FR-A- 1 243 081

EP 0 713 539 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 phosphatierenden Behandlung von einseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband oder -blech mit Hilfe von Phosphatierungslösungen, die Zink, Nitrat und Nitrit enthalten.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche fest verwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Haftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Außerdem dienen Phosphatschichten als Isolierung gegen den Durchtritt elektrischer Ströme und in Verbindung mit Schmierstoffen zur Erleichterung von Gleitvorgängen.

Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrigzink-Phosphatierv Verfahren, bei denen die Phosphatierungslösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l aufweisen (DE-C-22 32 067, EP-B-39 093). Unter diesen Bedingungen werden auf Stahl Phosphatschichten mit einem hohen Gehalt an Phosphophyllit ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) erzeugt, der wesentlich korrosionsbeständiger ist als der aus zinkreicheren Phosphatierungslösungen abgeschiedene Hopeit ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Durch Mitverwendung von Nickel- und/oder Manganionen in den Niedrigzink-Phosphatierungslösungen läßt sich die Schutzqualität in Verbindung mit Lacken weiter steigern (EP-A-228 151, EP-B-414 296, EP-B-414 301, EP-A-544 650, DE-A-39 18 136). Niedrigzink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen finden als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

Speziell für die Phosphatierung von elektrolytisch verzinktem oder schmelztauchverzinktem Stahlband sind Verfahren entwickelt worden, die die Ausbildung einer Phosphatschicht innerhalb kurzer Behandlungszeiten gestatten. So ist es beispielsweise aus der DE-A-32 45 411 bekannt, insbesondere elektrolytisch verzinkte Stahlbänder mit einer Phosphatschicht eines Schichtgewichtes unterhalb von 2 g/m^2 zu versehen, wobei Lösungen zum Einsatz gelangen, die etwa 1 bis 2,5 g/l Zinkionen enthalten, einen Gehalt an Freier Säure von 0,8 bis 3 Punkten und ein Säureverhältnis Gesamtsäure/Freie Säure von 5 bis 10 aufweisen. Dabei soll die Behandlungsdauer nicht wesentlich über 5 Sekunden liegen. Ein anderes Verfahren zur Phosphatierung von elektrolytisch und/oder schmelztauchverzinktem Stahlband sieht vor, während einer Zeit von 2 bis 30 Sekunden im Temperaturbereich von 40 bis 70°C Phosphatierungslösungen zu applizieren, die 0,02 bis 0,75 g/l Zink-, 0,2 bis 2,0 g/l Mangan-, 0,1 bis 2,0 g/l Nickel-, 10 bis 20

g/l Phosphat- und 0,5 bis 30 g/l Nitrationen enthalten. Dabei soll der Gehalt an Freier Säure im Bereich von 1,6 bis 3,0 Punkten, der Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 12 bis 40 Punkten und das Gewichtsverhältnis von Nickelionen zu Nitrationen im Bereich von 1:10 bis 1:60 und das Gewichtsverhältnis von Manganionen zu Nitrationen im Bereich von 1:1 bis 1:40 liegen (DE-A-39 27 131).

Soweit die vorgenannten, eine kurzzeitige Behandlung gestattenden Phosphatierungslösungen auf Band angewendet werden, die beidseitig verzinkt bzw. schmelztauchverzinkt sind, treten größere Komplikationen nicht auf. In jüngerer Zeit gelangen jedoch zunehmend, insbesondere in der Automobilindustrie, Stahlbänder zum Einsatz, die lediglich einseitig verzinkt sind. Bei Anwendung der vorgenannten Kurzzeitverfahren auf einseitig verzinkte Bänder tritt jedoch eine starke Bildung von Phosphatschlamm in der Phosphatierungslösung auf, die in diesem Ausmaß stört. Darüber hinaus erfolgt auf der Stahlseite eine beginnende Phosphatschichtausbildung, die insbesondere dann unerwünscht ist, wenn eine spätere Phosphatierung, z.B. der Automobilkarosserie, beabsichtigt ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur phosphatierenden Behandlung von einseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband oder -blech bereitzustellen, das eine Schlamm Bildung weitgehend unterdrückt, die Ausbildung einer Phosphatschicht auf der Stahlseite verhindert, die Entstehung und Qualität der Phosphatschicht auf der verzinkten bzw. legierungsverzinkten Stahlseite nicht beeinträchtigt und dennoch in der Verfahrensführung einfach und wirtschaftlich ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derartig ausgestaltet wird, daß man das verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech für die Dauer von 4 bis 20 sec. mit einer Lösung einer Temperatur von 45 bis 80°C in Kontakt bringt, die

0,5 bis 5 g/l Zink
3 bis 20 g/l P_2O_5
0,005 bis 0,2 g/l NO_2
3 bis 30 g/l NO_3
0,2 bis 2,5 g/l Komplexbildner für Eisen

enthält, einen S-Wert von 0,08 bis 0,30 sowie im Falle der phosphatierenden Behandlung von schmelztauchverzinktem oder schmelztauchlegierungsverzinktem Stahlband oder -blech einen zusätzlichen Gehalt an 0,2 bis 4 g/l komplexem und/oder einfachem Fluorid (ber. als F) aufweist.

Bei der Konzeption der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, daß bei der vorstehend genannten Bemessung der Konzentrationen von Komplexbildner für Eisen und Nitrit das von der nicht verzinkten bzw. legierungsverzinkten Seite des Stahlbandes oder -bleches in Lösung gehende Eisen zum weit überwiegenden Teil komplex gebunden wird. Eine Schichtbildung

auf der Stahlseite ist nicht festzustellen. Die Entstehung von Phosphatschlamm in der Phosphatierungslösung wird gänzlich unterbunden oder aber auf einen Wert, der maximal 10 % der sonst zu beobachtenden Schlammmenge ausmacht, reduziert. Das erwünschte Phosphatierungsergebnis auf der verzinkten bzw. legierungsverzinkten Seite wird nicht beeinträchtigt.

Die Grenzen der angegebenen Bereiche für Komplexbildner sind insofern wichtig, als zu hohe Komplexbildnerkonzentrationen die Phosphatschichtausbildung durch Komplexierung der schichtbildenden Kationen beeinträchtigen. Bei zu geringer Komplexbildnerzugabe ist eine Phosphatschlamm- und eine beginnende Phosphatschichtausbildung auf der Stahlseite nicht zu vermeiden. Bei einer höheren oder niedrigeren Einstellung der Nitritkonzentration kann die Phosphatierung auf der verzinkten bzw. legierungsverzinkten Stahlseite und die Komplexierung des abgelösten Eisens nachteilig beeinflusst werden. So kann z. B. bei einer zu hohen Nitritkonzentration eine beginnende Schichtausbildung auf der Stahlseite nicht vermieden werden. Eine derartige beginnende Schichtausbildung kann die nachfolgende Phosphatierung in der Automobilanlage beeinträchtigen, führt aber auf jeden Fall zu unerwünschter Schlamm- und Schichtbildung.

Um infolge autokatalytischer Nitritbildung bei normaler Durchsatzleistung einen Anstieg der Nitritkonzentration über den oberen Grenzwert zu verhindern, wird es üblicherweise erforderlich sein, geeignete Gegenmaßnahmen zu ergreifen. Eine besonders geeignete Gegenmaßnahme besteht darin, die Nitritkonzentration der Phosphatierungslösung mittels nitritabbauender Substanzen, wie Harnstoff und/oder Amidosulfonsäure in den genannten Grenzen zu halten. Dies kann durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Zugabe geschehen. Eine besonders elegante Methode sieht vor, die Nitritkonzentration dadurch in den erforderlichen Grenzen zu halten, daß man in der Phosphatierungslösung eine Harnstoffkonzentration von 1 bis 3 g/l und/oder eine Amidosulfonsäurekonzentration von 0,5 bis 2 g/l einstellt. Hierdurch wird ein stationärer Zustand geschaffen, indem durch den Harnstoff- bzw. Amidosulfonsäuregehalt ebensoviel Nitrit abgebaut wird wie durch Autokatalyse entsteht.

Die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzenden Stahlbänder oder -bleche können auf der verzinkten bzw. legierungsverzinkten Seite Schichten aus Elektrolytzink (ZE), Feuerzink (Z), oder Legierungen auf Basis Zink/Nickel (ZNE), Zink/Eisen (ZF) oder Zink/Aluminium (ZA bzw. AZ) aufweisen. Zu letzteren werden üblicherweise auch Legierungen mit z. B. 55 Gew.-% Al und 45 Gew.-% Zn gezählt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, das verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die

1 bis 2,5 g/l Zink
10 bis 20 g/l P_2O_5
0,020 bis 0,060 g/l NO_2
5 bis 15 g/l NO_3
0,2 bis 2,5 g/l Komplexbildner für Eisen

enthält und einen S-Wert von 0,12 bis 0,20 aufweist. Diese Ausführungsform der Erfindung hat den Vorzug, daß die Schlamm- und Schichtbildung besonders gering ist und daß zudem gute Phosphatschichten auf der verzinkten bzw. legierungsverzinkten Seite entstehen.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden erzielt, wenn entsprechend einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung das verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Lösung in Berührung gebracht wird, die als Komplexbildner Chelatbildner, wie Weinsäure, Zitronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und/oder Oxalsäure, enthält. Die Gehalte der Phosphatierungslösungen an den vorgenannten Komplexbildnern sollten dabei vorzugsweise

0,5 bis 2,5 g/l Weinsäure
0,2 bis 0,4 g/l Zitronensäure
0,2 bis 2,5 g/l Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure (berechnet als Ethylendiamintetraessigsäure)

betragen.

Die Qualität der erzeugten Phosphatschicht kann verbessert werden, wenn entsprechend einer weiteren Ausführungsform der Erfindung das verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt gebracht wird, die weitere zweiwertige Kationen, insbesondere Mangan- und oder Nickelionen, enthält. In diesem Fall ist es vorteilhaft, die Konzentrationen in der Phosphatierungslösung auf 1 bis 3 g/l, insbesondere 1,5 bis 2,5 g/l Manganionen, und/oder 0,1 bis 2,5 g/l, insbesondere 0,5 bis 1,5 g/l Nickelionen einzustellen.

Wegen der benötigten höheren Aggressivität der Phosphatierungslösung ist es bei der Behandlung von schmelztauchverzinktem oder schmelztauchlegierungsverzinktem Stahlband oder -blech unerlässlich, mit Phosphatierungslösungen zu arbeiten, die komplexes und/oder einfaches Fluorid enthalten.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden jedoch auch bei der Behandlung von elektrolytisch verzinktem Stahlband oder -blech Phosphatierungslösungen zum Einsatz gebracht, die komplexes und/oder einfaches Fluorid, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 3 g/l (ber. als F), enthalten. Als komplexes Fluorid ist Fluoroborat, Fluorosilikat, Fluorotitanat und/oder Fluorozirkonat bevorzugt.

Die phosphatierende Behandlung des Bandes oder Bleches kann nach herkömmlichen Verfahren, also im Tauchen oder Spritzen, erfolgen. Besonders vorteilhaft

ist es jedoch, die Lösung im Spritzverfahren aufzubringen.

Die Phosphatierungslösung wird üblicherweise durch ein Ergänzungskonzentrat ergänzt, wobei die Steuerung z. B. automatisch über eine Leitfähigkeitsmessung erfolgt. Ein geeignetes Ergänzungskonzentrat enthält z. B. 10 bis 30 Gew.-% P_2O_5 , 3 bis 20 Gew.-% NO_3 und 0 bis 2 Gew.-% Zink. Der Gehalt an Zink im Ergänzungskonzentrat richtet sich im wesentlichen nach der Reaktivität der auf dem Stahlband oder -blech befindlichen Zink- oder Legierungszinkschicht. Sofern diese Schicht eine höhere Reaktivität hat und dadurch größere Zinkmengen durch den Beizangriff der Phosphatierungslösung in das Bad gelangen, ist eine Ergänzungslösung mit geringeren Zinkkonzentrationen innerhalb des Bereiches von 0 bis 2 Gew.-% möglich. Im Extremfall, d. h. insbesondere bei einer phosphatierenden Behandlung unmittelbar im Anschluß an eine Verzinkung des Stahlbandes, kann das Ergänzungskonzentrat auch zinkfrei sein.

In der bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens - mit einem Gehalt der Phosphatierungslösung an Nickel- und/oder Manganionen - enthält das Ergänzungskonzentrat noch 0,2 bis 2 Gew.-% Nickel und/oder 1 bis 4 Gew.-% Mangan.

Prinzipiell kann die Ergänzungslösung auch bereits den Komplexbildner für Eisen und erforderlichenfalls die NO_2 -abbauende Substanz enthalten; aus Gründen einer besseren Einstellbarkeit der erforderlichen Konzentrationen wird es jedoch im allgemeinen vorzuziehen sein, diese beiden Substanzen separat zu ergänzen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Phosphatschichten erzeugt, deren Schichtgewicht etwa 1 bis 2 g/m² beträgt.

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

Beispiel:

Unmittelbar im Anschluß an die elektrolytische Verzinkung von Stahlband wurde mit einer Lösung phosphatiert, die folgende Bestandteile aufwies:

Zink	1,8 g/l
P_2O_5	14,5 g/l
Nickel	1,3 g/l
Mangan	2,0 g/l
Weinsäure	1 g/l
Harnstoff	1 g/l
NO_3	7 g/l
NO_2	0,040 g/l.

Der S-Wert der Phosphatierungslösung betrug 0,17, die Temperatur der Phosphatierungslösung war auf 50 bis 55°C eingestellt. Die Applikation erfolgte im Spritzen für die Dauer von 8 Sekunden.

Die Phosphatierbehandlung erfolgte über einen

Zeitraum von 16 Stunden bei einer Badgröße von 25 m³. Danach wurde eine Naß-Schlamm-Menge von 2 ml/1 Phosphatierungslösung ermittelt. Dies entspricht ca. 0,6 ml Schlamm pro m² durchgesetzter Stahloberfläche. Auf der Zinkseite hatte sich eine einwandfreie Phosphatschicht gebildet, deren Schichtgewicht 1,6 g/m² betrug. Die Stahlseite war in einwandfreiem Zustand, d. h. zeigte praktisch keine Schichtausbildung.

Bei einem Vergleichsversuch ohne Zusatz von Komplexbildner und NO_2 -abbauender Substanz, aber sonst den gleichen Bedingungen, kam es zu einem Naß-Schlammfall von 28 ml/1 Phosphatierungslösung. Dies entspricht etwa 8,4 ml Schlamm pro m² durchgesetzter Stahloberfläche. Das Schichtgewicht auf der Zinkseite betrug auch hier 1,6 g/m², die Stahlseite hingegen zeigte eine beginnende Phosphatschichtausbildung.

20 Patentansprüche

1. Verfahren zur phosphatierenden Behandlung von einseitig verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband oder -blech mit Hilfe von Phosphatierungslösungen, die Zink, Nitrat und Nitrit enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech für die Dauer von 4 bis 20 sec. mit einer Phosphatierungslösung einer Temperatur von 45 bis 80°C in Kontakt bringt, die

0,5 bis 5 g/l Zink
3 bis 20 g/l P_2O_5
0,005 bis 0,2 g/l NO_2
3 bis 30 g/l NO_3
0,2 bis 2,5 g/l Komplexbildner für Eisen

enthält, einen S-Wert von 0,08 bis 0,30 sowie im Falle der phosphatierenden Behandlung von schmelztauchverzinktem oder schmelztauchlegierungsverzinktem Stahlband oder -blech einen zusätzlichen Gehalt an 0,2 bis 4 g/l komplexem und/oder einfachem Fluorid (ber. als F) aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, deren Nitritkonzentration durch Harnstoff und/oder Amidosulfonsäure in den Grenzen von 0,005 bis 0,2 g/l gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, deren Nitritkonzentration durch Einstellung einer Harnstoffkonzentration von 1 bis 3 g/l und/oder einer Amido-

sulfonsäurekonzentration von 0,5 bis 2 g/l in den Grenzen von 0,005 bis 0,2 g/l gehalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

1 bis 2,5 g/l Zink
10 bis 20 g/l P_2O_5
0,020 bis 0,060 g/l NO_2
5 bis 15 g/l NO_3
0,2 bis 2,5 g/l Komplexbildner für Eisen

enthält, sowie einen S-Wert von 0,12 bis 0,20 aufweist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die als Komplexbildner Chelatbildner, wie Weinsäure, Zitronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und/oder Oxalsäure, enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

0,5 bis 2,5 g/l Weinsäure
0,2 bis 0,4 g/l Zitronensäure
0,2 bis 2,5 g/l Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure (berechnet als Ethylendiamintetraessigsäure) enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die weitere zweiwertige Kationen, insbesondere Mangan- und/oder Nickelionen, enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 1 bis 3 g/l, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 g/l Mangan und/oder 0,1 bis 2,5 g/l, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 g/l Nickel enthält.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die komplexes und/oder einfache

Fluorid, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 3 g/l (ber. als F), enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die als komplexes Fluorid, Fluoroborat, Fluorosilikat, Fluorotitanat und/oder Fluorozirkonat enthält.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das einseitig verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlband oder -blech durch Spritzbehandlung mit der Phosphatierungslösung in Kontakt bringt.

Claims

1. A method for the phosphating treatment of steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side, with the aid of phosphating solutions which contain zinc, nitrate and nitrite, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact for a time of 4 to 20 seconds with a phosphating solution at a temperature of 45 to 80°C which contains

0.5 to 5 g/l zinc,
3 to 20 g/l P_2O_5 ,
0.005 to 0.2 g/l NO_2 ,
3 to 30 g/l NO_3 ,
0.2 to 2.5 g/l complexing agent for iron,

has an S value of 0.08 to 0.30 and in the case of the phosphating treatment of hot-dip zinc-plated or hot-dip zinc alloy-plated steel strip or sheet has an additional content of 0.2 to 4 g/l complex and/or simple fluoride (calculated as F).

2. A method according to Claim 1, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with a phosphating solution the nitrite concentration of which is kept within the limits from 0.005 to 0.2 g/l by urea and/or amidosulphonic acid.

3. A method according to Claim 2, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with a phosphating solution the nitrite concentration of which is kept within the limits from 0.005 to 0.2 g/l by setting a urea concentration of 1 to 3 g/l and/or an amidosulphonic acid concentration of 0.5 to 2 g/l.

4. A method according to Claim 1, 2 or 3, character-

ised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with a phosphating solution which contains

1 to 2.5 g/l zinc,
10 to 20 g/l P_2O_5 ,
0.020 to 0.060 g/l NO_2 ,
5 to 15 g/l NO_3 ,
0.2 to 2.5 g/l complexing agent for iron, and has an S value of 0.12 to 0.20.

5. A method according to one or more of Claims 1 to 4, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with a phosphating solution which contains chelating agents, such as tartaric acid, citric acid, ethylenediamine tetraacetic acid, nitrilo-triacetic acid and/or oxalic acid, as complexing agent.

6. A method according to Claim 5, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with a phosphating solution which contains

0.5 to 2.5 g/l tartaric acid,
0.2 to 0.4 g/l citric acid,
0.2 to 2.5 g/l nitrilo-triacetic acid or ethylenediamine tetraacetic acid (calculated as ethylenediamine tetraacetic acid).

7. A method according to one or more of Claims 1 to 6, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with a phosphating solution which contains additional divalent cations, in particular manganese and/or nickel ions.

8. A method according to Claim 7, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with a phosphating solution which contains 1 to 3 g/l, preferably 1.5 to 2.5 g/l, manganese and/or 0.1 to 2.5 g/l, preferably 0.5 to 1.5 g/l, nickel.

9. A method according to one or more of Claims 1 to 8, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with a phosphating solution which contains complex and/or simple fluoride, preferably in quantities of 0.1 to 3 g/l (calculated as F).

10. A method according to Claim 9, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with a phosphating solution which contains fluorob-

orate, fluorosilicate, fluorotitanate and/or fluorozirconate as complex fluoride.

11. A method according to one or more of Claims 1 to 10, characterised in that the steel strip or sheet which is zinc-plated or zinc alloy-plated on one side is brought into contact with the phosphating solution by spray treatment.

Revendications

1. Procédé de phosphatage d'un feuillard ou d'une tôle d'acier galvanisé ou galvanisé à l'alliage sur une face à l'aide de solutions de phosphatage qui contiennent du zinc, du nitrate et du nitrite, caractérisé en ce qu'on met en contact le feuillard ou la tôle d'acier galvanisé ou galvanisé à l'alliage sur une face pendant la durée de 4 à 20 secondes avec une solution de phosphatage à une température de 45 à 80 °C, qui contient

0,5 à 5 g/l de zinc
0,5 à 5 g/l de zinc
3 à 20 g/l de P_2O_5
0,005 à 0,2 g/l de NO_2
3 à 30 g/l de NO_3
0,2 à 2,5 g/l d'agent complexant pour le fer,

qui présente une valeur S de 0,08 à 0,30 et qui, dans le cas du phosphatage de feuillards ou de tôles d'acier galvanisé au trempé ou galvanisé au trempé à l'alliage, présente une teneur supplémentaire de 0,2 à 4g/l de fluorure complexe et/ou simple (calculée sous forme de F).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en contact le feuillard ou la tôle d'acier galvanisé ou galvanisé à l'alliage sur une face avec une solution de phosphatage dont la concentration en nitrite est maintenue dans les limites de 0,005 à 0,2 g/l au moyen d'urée et/ou d'acide amidosulfonique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on met en contact le feuillard ou la tôle d'acier galvanisé ou galvanisé à l'alliage sur une face avec une solution de phosphatage dont la concentration en nitrite est maintenue dans les limites de 0,005 à 0,2 g/l par le réglage d'une concentration en urée de 1 à 3 g/l et/ou d'une concentration en acide amidosulfonique de 0,5 à 2 g/l.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on met en contact le feuillard ou la tôle d'acier galvanisé ou galvanisé à l'alliage sur une face avec une solution de phosphatage qui contient

1 à 2,5 g/l de zinc
 10 à 20 g/l de P_2O_5
 0,020 à 0,060 g/l de NO_2
 5 à 15 g/l de NO_3
 0,2 à 2,5 g/l d'agent complexant pour le fer, et 5
 qui présente une valeur S de 0,12 à 0,20.

1 à 10, caractérisé en ce qu'on met en contact le
 feuillard ou la tôle d'acier galvanisé ou galvanisé à
 l'alliage sur une face avec la solution de phosphata-
 tage par un traitement par pulvérisation.

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications
 1 à 4, caractérisé en ce qu'on met en contact le
 feuillard ou la tôle d'acier galvanisé ou galvanisé à 10
 l'alliage sur une face avec une solution de phosphata-
 tage qui contient, à titre d'agent complexant, des
 agents de chélation, tel que l'acide tartrique, l'acide
 citrique, l'acide éthylènediaminetétraacétique, l'aci-
 de nitrilotriacétique et/ou l'acide oxalique. 15

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce
 qu'on met en contact le feuillard ou la tôle d'acier
 galvanisé ou galvanisé à l'alliage sur une face avec
 une solution de phosphatage qui contient 20

0,5 à 2,5 g/l d'acide tartrique
 0,2 à 0,4 g/l d'acide citrique
 0,2 à 2,5g/l d'acide nitrilotriacétique ou d'acide
 éthylènediaminetétraacétique (calculé sous 25
 forme d'acide éthylènediaminetétraacétique).

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications
 1 à 6, caractérisé en ce qu'on met en contact le
 feuillard ou la tôle d'acier galvanisé ou galvanisé à 30
 l'alliage sur une face avec une solution de phosphata-
 tage qui contient d'autres cations divalents, en par-
 ticulier des ions de manganèse et/ou des ions de
 nickel.

35

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce
 qu'on met en contact le feuillard ou la tôle d'acier
 galvanisé ou galvanisé à l'alliage sur une face avec
 une solution de phosphatage qui contient 1 à 3 g/l,
 de préférence 1,5 à 2,5 g/l de manganèse et/ou 0,1 40
 à 2,5 g/l, de préférence 0,5 à 1,5 g/l de nickel.

9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications
 1 à 8, caractérisé en ce qu'on met en contact le
 feuillard ou la tôle d'acier galvanisé ou galvanisé à 45
 l'alliage sur une face avec une solution de phosphata-
 tage qui contient du fluorure complexe et/ou simple,
 de préférence par quantités de 0,1 à 3 g/l (calculé
 sous forme de F).

50

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce
 qu'on met en contact le feuillard ou la tôle d'acier
 galvanisé ou galvanisé à l'alliage sur une face avec
 une solution de phosphatage qui contient à titre de
 fluorure complexe, du fluoroborate, du fluorosilica- 55
 te, du fluorotitanate et/ou du fluorozirconate.

11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications