

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 774 016 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

28.07.1999 Patentblatt 1999/30

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

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP95/03619

(21) Anmeldenummer: **95932747.9**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **14.09.1995**

WO 96/09422 (28.03.1996 Gazette 1996/14)

(54) **PHOSPHATIERVERFAHREN OHNE NACHSPÜLUNG**

NO-RINSE PHOSPHATISING PROCESS

PROCEDE DE PHOSPHATAGE SANS RIN AGE FINAL

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE ES FR GB IT LU NL SE

(30) Priorität: **23.09.1994 DE 4433946**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

21.05.1997 Patentblatt 1997/21

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

40191 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **SEIDEL, Reinhard**
40789 Monheim (DE)
- **MAYER, Bernd**
40597 Düsseldorf (DE)
- **JOPPEN, Melanie**
41372 Niederkrüchten (DE)

• **KRAUSE, Melita**

40591 Düsseldorf (DE)

• **RIESOP, Jörg**

50171 Kerpen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 015 020

EP-A- 0 038 097

EP-A- 0 042 631

EP-A- 0 141 341

EP-A- 0 269 138

EP-A- 0 565 346

FR-A- 2 365 642

- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 14, 5. April 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 94280a, MITSUI MINING 'Conversion coatings for zinc' Seite 283; & JP,A,50 139 039 (MISUI MINING) 6. November 1975**

- **ÜBERSETZUNG VON JP-A-50139039**

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).

EP 0 774 016 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen. Besonders geeignet ist es für die Phosphatierung von elektrolytisch verzinktem oder schmelztauchverzinktem Stahl. Die Phosphatierlösungen werden dabei im Sinne eines sogenannten "no-rinse-Verfahrens" nach der vorgesehenen Einwirkungszeit auf die Oberflächen nicht mit Wasser abgespült sondern unmittelbar eingetrocknet. Daher ist das Verfahren insbesondere zur Anwendung in kontinuierlich laufenden Bandbehandlungsanlagen geeignet.

[0002] Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Lackhaftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierv Verfahren sind seit langem bekannt. Für eine Vorbehandlung vor der Lackierung, insbesondere vor einer elektrolytischen Tauchlackierung, wie sie im Kraftfahrzeugbau üblich ist, wurden in letzter Zeit insbesondere Niedrigzinkphosphatierv Verfahren bevorzugt, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 2 g/l aufweisen.

[0003] Im Automobil- und insbesondere im Haushaltsgerätebau, aber auch für Architektur Anwendungen, zeigt sich eine Tendenz zum Einsatz von im Stahlwerk vorphosphatierten verzinkten Stahlbändern, um die günstigeren Umformeigenschaften der mit einer Phosphatschicht versehenen Bleche zu nutzen und um chemische Behandlungsschritte vor der Lackierung einzusparen. Daher gewinnen Phosphatierv Verfahren an Bedeutung, die unter den Bedingungen der kurzen Phosphatierzeiten der Bandanlage von wenigen Sekunden zu qualitativ hochwertigen Phosphatschichten führen. Die Behandlung erfolgt üblicherweise im Spritzen, im Tauchen oder in kombinierten Verfahren, wobei die Phosphatierlösung nach der erwünschten Einwirkungszeit von der Metalloberfläche mit Wasser abgespült wird. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der DE-A-42 41 134 beschrieben, wonach Phosphatierlösungen zum Einsatz kommen, die 1,0 bis 6,0 g/l Zink und 8 bis 25 g/l Phosphat enthalten. Weitere fakultative Bestandteile sind Nickel, Kobalt, Mangan, Magnesium und Calcium in Mengen von jeweils 0,5 bis 5,0 g/l, Eisen(II) in Mengen bis 2 g/l und Kupfer in Mengen von 3 bis 50 mg/l.

[0004] Das bisher erforderliche Abspülen der Phosphatierlösung mit Wasser führt einerseits zu einem hohen Frischwasserverbrauch in der Phosphatieranlage und hat andererseits den Anfall von mit Schwermetallen verunreinigtem Abwasser zur Folge, das zur Wiederverwendung oder zum Ablassen in den Kanal aufbereitet werden muß. Das Konzept einer Phosphatierung ohne Nachspülung wurde bereits in der Literatur diskutiert (G.Carreras-Candi: "Caracteristiques de la Phosphatation sans Rincage"..., Surfaces 106 (1976), Heft 15, S. 25-28), ohne daß konkrete Angaben über die Durchführung des Verfahrens und dafür geeignete Behandlungsbäder gemacht wurden.

[0005] Die DE-A-2 739 006, entsprechend FR-A-2 365 642, beschreibt ein Phosphatierv Verfahren, bei dem auf die unter Umwelt- und Kostenaspekten unerwünschte Wasserspülung verzichtet werden kann. Bei diesem Verfahren werden die Oberflächen während einer Dauer von 1 bis 5 Sekunden mit einer Phosphatierungslösung einer Temperatur von 50 bis 75 °C in Berührung gebracht, die 0,1 bis 5 g/l Zink, 1 bis 10 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt pro Gew.-% Zink, 5 bis 50 g/l Phosphat und als Beschleuniger 0,5 bis 5 g/l Wasserstoffperoxid enthält. Danach wird ohne Zwischenspülung unmittelbar getrocknet. Dabei wird von einer Verwendung von Phosphatierlösungen mit einem Zinkgehalt über 5 g/l abgeraten, da sonst die Lackfilmhaftung verschlechtert wird.

[0006] Die EP-B-141 341 beschreibt ebenfalls ein Phosphatierv Verfahren, bei dem auf eine Nachspülung mit Wasser verzichtet wird. Dieses Verfahren wurde insbesondere für ortsfeste Konstruktionen wie Brücken oder ähnliches entwickelt. Behandelt wird demnach mit einer Lösung, die 1 bis 5 Gew.-% Zink, 1 bis 20 Gew.-% Phosphorsäure, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Kobalt und/oder Nickel und 0,02 bis 1,5 Gew.-% eines Beschleunigers enthält. Nach dem Auftrag der Phosphatierlösung, der beispielsweise durch Wischen, Bürsten, Aufstreichen, Aufrollen oder Aufspritzen erfolgen kann, läßt man die Lösung für eine nicht näher bestimmte Zeit einwirken, wobei die Lösung ausreagiert oder auch nur teilweise reagiert. In beiden Fällen kann im Anschluß an die Einwirkung gespült werden.

[0007] Im Vergleich zu üblichen Phosphatierv Verfahren, die als Vorbehandlung vor einer Lackierung eingesetzt werden, weist die vorstehend beschriebene Phosphatierlösung hohe Gehalte an Zink und Phosphat auf. Phosphatierlösungen in ähnlichen Konzentrationsbereichen sind auch bekannt zum Abscheiden von Phosphatschichten auf Metallteilen, die einer kalten mechanischen Formgebung, beispielsweise durch Ziehen oder Pressen, unterworfen werden sollen. Die sich hierbei abscheidenden relativ dicken Phosphatschichten, die man zur Erhöhung ihrer Wirkung noch mit Öl tränken kann, wirken dabei als Schmiermittel und verringern die Reibung zwischen Werkzeug und Werkstück. Als Vorbehandlung vor einer Lackierung sind sie üblicherweise nicht geeignet, da auf den dicken Phosphatschichten die Lackhaftung bei mechanischer Beanspruchung nur schlecht ist. Eine solche Phosphatierlösung, die zur Ausbildung von Phosphatschichten auf Stahlband oder -draht als Gleitmittel vor dem Kaltziehen oder anderen Verformungen eingesetzt werden kann, ist beispielsweise in der DE-B-25 52 122 beschrieben. Demnach werden Lösungen eingesetzt, die Zink in einer Menge von 5 bis 100 g/l und Phosphat in einer Menge von 10 bis 150 g/l sowie als Beschleuniger wirkendes Nitrat in einer Menge von 10 bis 80 g/l enthalten. Die Phosphatierlösung wird mit der Oberfläche für eine

Zeitspanne von 5 bis 15 Sekunden in Kontakt gebracht und anschließend mit Wasser abgespült.

[0008] EP-A-0 565 346 betrifft eine Phosphatierlösung für Metalloberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder deren Legierungen. In einer ersten Verfahrensstufe wird die Metalloberfläche mit einer wäßrigen Lösung behandelt, die 0,01 bis 1,0 mol/l Siliciumdioxid, 0,02 bis 0,5 mol/l Phosphorsäure und 0,001 bis 0,5 mol/l eines zweiwertigen Metallions enthält. Als zweiwertige Metallionen kommen beispielsweise Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel, Zink und vorzugsweise Calcium, Zink oder Magnesium in Frage. Ohne Zwischenspülung wird die so behandelte Metalloberfläche getrocknet und anschließend mit einem zweiten härtbaren Überzug, beispielsweise einem Lacküberzug, versehen.

[0009] In Chemical Abstracts, Vol. 84 (1976), Seite 283, Referat 94:94280a (JP-A-75/139 039) wird eine Lösung zur Bildung von Konversionsüberzügen auf Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen beschrieben. Die Lösung enthält 3,0 bis 20,0 g/l Zinkionen, 1,0 bis 5,0 g/l Manganionen, 2,0 bis 11,0 g/l Nitrationen, 10 bis 100 g/l Phosphationen, 0,2 bis 0,8 Vol.-% Wasserstoffperoxid und vorzugsweise 0,02 bis 0,25 g/l Nickelionen.

[0010] Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, Phosphatierv Verfahren zur Verfügung zu stellen, die zum Einsatz in kontinuierlich laufenden Bandanlagen vorgesehen sind und bei denen auf ein Abspülen der behandelten Oberflächen mit Wasser verzichtet werden kann.

[0011] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen durch Behandlung mit sauren, zink- und phosphathaltigen Lösungen und Eintrocknen der Lösungen ohne Zwischenspülung, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen mit einer Phosphatierlösung in Kontakt gebracht werden, die

2 bis 25 g/l Zinkionen,
2 bis 25 g/l Manganionen und
50 bis 300 g/l Phosphationen enthält und einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 3,6,
einen Gehalt an Freier Säure im Bereich von 0 bis 100 Punkten und
einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 40 bis 400 Punkten aufweist.

[0012] Zinkkonzentrationen zwischen 5 und 25 g/l sind wegen einer erhöhten Verfahrenssicherheit vorzuziehen. Für einen verbesserten Korrosionsschutz, wie er beispielsweise für die Anwendung im Fahrzeugbau erforderlich ist, wird ein Phosphatierv Verfahren eingesetzt, bei dem die Phosphatierlösung 2 bis 25 g/l Manganionen, vorzugsweise 5 bis 25 g/l, enthält. Zusätzlich kann die Phosphatierlösung zur Optimierung der Eigenschaften der Phosphatschicht für den beabsichtigten Verwendungszweck des vorbehandelten Materials weitere Komponenten enthalten. Beispielsweise kann die Phosphatierlösung weiterhin eines oder mehrere zweiwertige Metallionen in Mengen von jeweils 0,1 bis 15 g/l enthalten, wobei diese zusätzlichen Metallionen ausgewählt sind aus Nickel, Kobalt, Calcium und Magnesium. Weiterhin kann die Phosphatierlösung Eisen in Mengen von 0,01 bis 5 g/l und/oder 3 bis 200 mg/l Kupferionen enthalten. Je nach Substrat können Zusätze von Fluorid in freier oder komplex gebundener Form, beispielsweise als Fluorokomplexe von Bor, Silicium, Titan oder Zirkon, die Schichtausbildung günstig beeinflussen. Dies ist insbesondere bei der Phosphatierung von schmelztauchverzinktem Stahl der Fall. Die wirksamen Fluoridmengen liegen zwischen 0,01 und 5 g/l. Bei pH-Werten oberhalb von 3, wie sie bei der Behandlung von Oberflächen von elektrolytisch verzinktem Stahl vorteilhaft sein können, neigen die Phosphatierlösungen zur Instabilität. Sie lassen sich durch Zusatz von 0,1 bis 100 g/l einer chelatisierenden Hydroxycarbonsäure mit 3 bis 6 C-Atomen stabilisieren. Beispiele solcher Hydroxycarbonsäuren sind Milchsäure und insbesondere Citronensäure und Weinsäure.

[0013] Der Gehalt der Phosphatierlösung an freier Säure liegt im Bereich von 0 bis 100 Punkten. Dabei wird die Punktzahl an freier Säure bestimmt, indem man 10 ml der Phosphatierlösung mit 0,1 n Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert. Der Verbrauch an Natronlauge in ml gibt die Punktzahl freier Säure an. Hat die Phosphatierlösung bereits einen pH-Wert von 3,6, ist die Punktzahl an freier Säure demnach 0. Bei höheren pH-Werten der Phosphatierlösung wird umgekehrt mit 0,1 n Salzsäure titriert, bis ein pH-Wert von 3,6 erreicht ist. Die Punktzahl an freier Säure ist dann negativ und wird dem mit einem negativen Vorzeichen versehenen Verbrauch an Salzsäure in ml gleichgesetzt. Der Gehalt an Gesamtsäure wird bestimmt, indem man 10 ml der Phosphatierlösung mit 0,1 n Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,5 titriert. Der Verbrauch an 0,1 n Natronlauge in ml gibt die Punktzahl Gesamtsäure an. Für die erfindungsgemäße Phosphatierlösung liegt die Gesamtsäure im Bereich von 40 bis 400 Punkten. Dabei stellt man das Verhältnis freie Säure zu Gesamtsäure vorzugsweise so ein, daß es im Bereich von 1 : 4 bis 1 : 20 liegt.

[0014] Vorzugsweise verwendet man Phosphatierlösungen, die eine Temperatur im Bereich 15 bis 80 °C, insbesondere im Bereich 20 bis 40 °C aufweisen. Der Aktivsubstantzgehalt der Phosphatierlösungen soll im Bereich von etwa 5,5 bis etwa 35 Gew.-% liegen. Dabei wird der Aktivsubstantzgehalt definiert als Summe der Metallionen, Phosphorsäure und gegebenenfalls weiterer vorstehend genannter Komponenten.

[0015] Das Verfahren ist insbesondere konzipiert zur Phosphatierung laufender Metallbänder in Bandbehandlungsanlagen, wie sie beispielsweise in Stahlwerken angetroffen werden. Hierbei bringt man auf die Oberflächen vorzugsweise eine Flüssigfilmauflage von 2 bis 10 ml Phosphatierlösung pro m² Metalloberfläche auf. Der optimale Wert der Flüssigfilmauflage hängt einerseits vom Aktivsubstantzgehalt der Phosphatierlösung und andererseits von der anla-

genspezifischen Einwirkungszeit der Phosphatierlösung ab. Bei den derzeit üblichen Bandgeschwindigkeiten der Größenordnung 10 bis 300 m/Minute werden mit Flüssigfilmauflagen von etwa 6 ml/m² Schichtgewichte der Phosphatschichten im Bereich von etwa 0,3 bis etwa 3 g/m² erhalten, wie sie als Grundlage für eine nachfolgende Lackierung erwünscht sind. Allgemein sind die Konzentrationen der Phosphatierlösung umso höher zu wählen, je geringer die Flüssigfilmauflage ist.

[0016] Die Applikation der Phosphatierlösung auf die Oberfläche und die Einstellung der erwünschten Flüssigfilmauflage kann dabei nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen. Beispielsweise ist es möglich, die Phosphatierlösung auf die Oberfläche derart aufzudüsen, daß sich die erwünschte Flüssigfilmauflage einstellt. Eine höhere Verfahrenssicherheit wird jedoch erreicht, wenn man nach dem Aufdüsen der Phosphatierlösung die Flüssigfilmauflage gezielt einstellt, beispielsweise durch Abblasen mit Preßluft oder vorzugsweise durch Abquetschwalzen. Anstelle des AufdüSENS kann man die Phosphatierlösung auch durch Auftragswalzen auf die Oberfläche aufbringen, wobei sich die erwünschte Flüssigfilmauflage direkt einstellen läßt. Solche Auftragswalzen sind für die Oberflächenbehandlung von Metallbändern bekannt, beispielsweise unter der Bezeichnung "chemcoater" oder "roll-coater". Weiterhin kann das Verfahren derart ausgeführt werden, daß man die Oberflächen in die Phosphatierlösung eintaucht. Metallbänder können beispielsweise durch die Phosphatierlösung hindurch gefahren werden, wobei man nach dem Verlassen der Phosphatierlösung auf der Oberfläche die erwünschte Flüssigfilmauflage einstellt, was beispielsweise durch Abblasen mit Luft oder vorzugsweise mit Abquetschwalzen erfolgen kann.

[0017] Die optimalen Verfahrensparameter hängen von den spezifischen Materialeigenschaften der zu behandelnden Oberflächen ab. Beispielsweise wurde gefunden, daß man bei der Behandlung von Oberflächen von laufenden Bändern aus schmelztauchverzinktem Stahl dann optimale Phosphatiererergebnisse erhält, wenn die Phosphatierlösung einen Aktivsubstantzgehalt im Bereich von 5,5 bis 35 Gew.-% aufweist. Der bevorzugte pH-Wert liegt im Bereich 1,0 bis 2,2 und das Gewichtsverhältnis der Summe der zweiwertigen Metallionen zu Phosphat wird vorzugsweise im Bereich 1 : 5 bis 1 : 6 eingestellt.

[0018] Bei der Behandlung von schmelztauchverzinktem Stahl wirkt sich die Anwesenheit von freiem oder komplexgebundenem Fluorid in der Phosphatierlösung günstig auf die Schichtausbildung aus. Dabei sind Fluoridkonzentrationen im Bereich von 0,5 bis 1,5 g/l besonders wirkungsvoll. Freies Fluorid wird vorzugsweise in Form von Flußsäure, komplexe Fluoride werden vorzugsweise als Fluorosäuren von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon eingesetzt. Die Verwendung von Alkalifluorid oder sauren Alkalifluoriden wie KHF₂ zur Bereitstellung von freiem Fluorid ist ebenfalls möglich.

[0019] Bei der Behandlung von Oberflächen von laufenden Bändern aus elektrolytisch verzinktem Stahl erhält man dagegen die besten Ergebnisse, wenn man folgende Bedingungen einstellt: Aktivsubstantzgehalt der Phosphatierlösung im Bereich 5,5 bis 20 Gew.-%, pH-Wert im Bereich 1,5 bis 3,5, Gewichtsverhältnis der Summe der zweiwertigen Metallionen zu Phosphat im Bereich 1 : 5 bis 1 : 6. Phosphatierlösungen mit diesen Badparametern neigen zur Instabilität, insbesondere, wenn der pH-Wert in der oberen Hälfte des genannten Bereichs eingestellt wird. Die Badstabilität läßt sich durch Zugabe von etwa 1 bis 5 Gew.-% einer chelatisierenden Hydroxycarbonsäure mit 3 bis 6 C-Atomen verbessern. Hierfür kommen beispielsweise Milchsäure, und vorzugsweise Citronensäure und/oder Weinsäure in Betracht.

[0020] Bei der Behandlung von Oberflächen von laufenden Bändern aus kaltgewalztem, ungalvanisiertem Stahl wählt man vorzugsweise folgende Bedingungen: Aktivsubstantzgehalt der Phosphatierlösung im Bereich von 5,5 bis 25 Gew.-%, pH-Wert im Bereich 2,0 bis 3,6, Gewichtsverhältnis der Summe der zweiwertigen Metallionen zu Phosphat im Bereich 1 : 5 bis 1 : 6. Auch hierbei läßt sich die Badstabilität durch Zugabe von etwa 1 bis 10 Gew.-% einer chelatisierenden Hydroxycarbonsäure mit 3 bis 6 C-Atomen verbessern, beispielsweise durch Milchsäure und vorzugsweise Citronensäure und/oder Weinsäure.

[0021] Die Verwendung von sogenannten Beschleunigern, also von Substanzen, die aufgrund ihrer oxidierenden oder reduzierenden Wirkung die Schichtausbildung fördern, ist insbesondere bei der Behandlung von verzinktem Stahl nicht erforderlich. Sie können jedoch Vorteile bringen, wenn die Ausbildung bestimmter Kristallformen erwünscht ist. Als Beschleuniger kommen die im einschlägigen Stand der Technik bekannten Verbindungen in Frage, insbesondere Nitrat, Nitrit, Chlorat, Nitrobenzolsulfonsäure oder Wasserstoffperoxid. Als eher reduzierend wirkender Beschleuniger läßt sich Hydroxylamin einsetzen. Dabei können Wasserstoffperoxid und Hydroxylamin als solche eingesetzt werden, die anderen genannten Beschleuniger als freie Säuren oder in Form von in der Phosphatierlösung löslichen Salzen. Da nach dem Eintrocknen der Phosphatierlösung auf der Oberfläche möglichst wenig und vorzugsweise keine wasserlöslichen Salze zurückbleiben sollen, ist es jedoch empfehlenswert, Alkalimetall- und Ammoniumsalze sowie Sulfate zu vermeiden. Besonders bevorzugt sind Beschleuniger, die keine salzartigen Rückstände auf den behandelten Oberflächen hinterlassen. Daher sind Hydroxylamin und insbesondere Wasserstoffperoxid besonders geeignet. Im Falle der Verwendung von Beschleunigern liegen deren bevorzugte Konzentrationen für Hydroxylamin, Nitrobenzolsulfonsäure und Chlorat im Bereich 2 bis 5 g/l, für Nitrit im Bereich 0,2 bis 1 g/l und für H₂O₂ im Bereich 20 bis 100 ppm.

[0022] Der nach der Applikation der Phosphatierlösung auf der Oberfläche verbleibende Flüssigfilm wird erfindungsgemäß nicht abgespült, sondern eingetrocknet. Hierzu erwärmt man die Oberflächen vorzugsweise auf eine Tempe-

ratur zwischen 50 und 120 °C, insbesondere zwischen 60 und 90 °C. Hierfür stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Beispielsweise kann das behandelte Stahlband durch einen auf die entsprechende Temperatur eingestellten Trockenofen gefahren werden. Die Trocknung kann aber auch durch Anblasen der Oberflächen mit heißen Gasen, vorzugsweise mit Luft und/oder durch Einwirkung von Infrarotstrahlung erfolgen. Da die saure Phosphatierungs-
 5 so lange mit der Metalloberfläche chemisch reagieren kann, wie sie noch flüssig ist, ist die effektive Einwirkungszeit gegeben durch die Zeit zwischen dem ersten Kontakt der Oberfläche mit der Phosphatierlösung und dem völligen Eintrocknen des Flüssigfilms auf der Oberfläche, also dem Ende der Trocknungsmaßnahme. Vorzugsweise liegt diese Zeitspanne im Bereich zwischen etwa 3 und etwa 60 Sekunden.

[0023] Unter den genannten Verfahrensbedingungen werden auf den Oberflächen Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,3 bis 3 g/m² erzeugt. Als Grundlage für eine nachfolgende Lackierung sind Schicht-
 10 gewichte in diesem Bereich besonders erwünscht, da hierdurch die beiden Anforderungen Korrosionsschutz und Lackhaftung in besonderem Maße gleichzeitig erfüllt werden. Je nach Verfahrensführung werden Schichten erhalten, die bei Röntgenbeugungsuntersuchungen keine Reflexe liefern, also als röntgenamorph zu bezeichnen sind, oder solche, bei denen mehr oder weniger ausgeprägte Reflexe von Hopeit beobachtbar sind.

[0024] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorphosphatierten Bleche lassen sich insbesondere bei der Herstellung von Fahrzeugen einsetzen. Hierbei ist es die Regel, daß die Fahrzeugkarosserien nach dem Zusammen-
 15 bau nochmals phosphatiert und anschließend lackiert werden, wofür derzeit eine kathodische Elektrotacklackierung üblich ist. In diesen Fällen wird das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorphosphatierte Material im unlackierten Zustand zum Weiterverarbeiter transportiert. Zur Verbesserung des temporären Korrosionsschutzes während Lagerung und Transport kann das phosphatierte Material zusätzlich eingeölt werden. Hierdurch werden gleichzeitig spätere Umformvorgänge erleichtert. Eine Nachphosphatierung der montierten Karosserien nach einer alkalischen Reinigung ist problemlos möglich.

[0025] Der erfindungsgemäßen Phosphatierung kann sich jedoch auch unmittelbar eine Bandbeschichtung mit einem organischen Film oder einem Lack anschließen. Für diesen Prozeß ist die Bezeichnung "coil-coating" geläufig.
 25 Auf diese Weise bandbeschichtetes Material wird derzeit bevorzugt beim Bau von Haushaltsgeräten wie beispielsweise Kühlschränken und Waschmaschinen sowie für Architekturanwendungen eingesetzt.

[0026] Im Stand der Technik ist es üblich, der Phosphatierung eine sogenannte Aktivierung vorausgehen zu lassen. Diese Aktivierung hat das Ziel, auf der Metalloberfläche Kristallkeime für die Ausbildung der Phosphatschicht entstehen zu lassen. Hierdurch wird die Ausbildung von dichten und feinkristallinen Phosphatschichten gefördert. In der Praxis
 30 werden derzeit für diese Aktivierung ausschließlich wäßrige Lösungen bzw. Suspensionen von Titanphosphaten eingesetzt. Eine solche Aktivierung kann auch dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgeschaltet werden. Geeignet hierfür sind handelsgängige titanphosphathaltige Aktivierungsmittel wie beispielsweise Fixodine[®] 950 der Henkel KGaA. Bei Durchführung einer Aktivierung ist es empfehlenswert, das Band zwischen Aktivierung und Phosphatierung zu trocknen.

Ausführungsbeispiele

[0027] Für die labormäßige Abprüfung des erfindungsgemäßen Phosphatierverfahrens wurden beidseitig elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (ZE) mit einer Zinkauflage von jeweils 7,5 µ und beidseitig schmelztauchverzinkte Stahlbleche (Z) mit einer Zinkauflage von etwa 10 µ verwendet. Die Bleche hatten jeweils die Abmessungen 10 cm x 20
 40 cm. Vor der Phosphatierung wurden diese mit einem handelsüblichen mildalkalischen Reiniger (Ridoline[®] 1250 I, Henkel KGaA, Düsseldorf) entfettet. Die no-rinse-Behandlung wurde dadurch simuliert, daß die Behandlungslösung in einer Lackschleuder (Modell 4302 der Firma Lau GmbH) aufgegossen und bei 550 U/Min. abgeschleudert wurde. Hierdurch ließ sich ein Naßfilm mit einer Auflage von etwa 6 ml/m² erzeugen. Nach dem etwa 5 Sekunden dauernden Aufschleudern der Behandlungslösung wurden die Bleche unmittelbar in einem auf 75 °C aufgeheizten Umluft-Trockenschrank für die Dauer von etwa 120 Sekunden getrocknet.

[0028] Als Parameter für die erhaltene Phosphatschicht wurde das Schichtgewicht bestimmt. Hierfür wurden 2 unterschiedliche Methoden herangezogen: Bei der Bestimmung des Schichtgewichtes durch Auswiegen wurde das Blech vor der Durchführung der Beschichtung gewogen, danach wurde die Phosphatierlösung aufgebracht und eingetrocknet
 50 und das beschichtete Blech wieder gewogen. Aus der Gewichts Differenz wurde die Schichtauflage in g/m² errechnet. Bei der Bestimmung des Schichtgewichtes durch Ablösen wurden die phosphatierten Bleche gewogen, die Phosphatschicht durch Ablösen mit 0,5 gew.-%iger Chromsäurelösung entfernt und die Bleche wieder gewogen. Aus der Gewichts Differenz wurde die Masse der entfernten Schicht g/m² ermittelt. Das durch Ablösen ermittelte Schichtgewicht ist in der Regel höher als das durch Auswiegen bestimmte, da durch die Phosphatierung ein Teil der Metalloberfläche in Metallphosphat umgewandelt wird. Dieser Teil wird bei der Schichtgewichtsbestimmung durch Auswiegen nicht mit
 55 erfaßt, beim Ablösen der Schicht jedoch mit entfernt.

[0029] Die Tabelle 1 enthält Phosphatierbäder für elektrolytisch verzinkten Stahl und die erhaltenen Schichtauflagen, Tabelle 2 entsprechende Beispiele für die Behandlung von schmelztauchverzinktem Stahl. Für die Behandlung dieser

EP 0 774 016 B1

Substrate sind jeweils solche Phosphatierlösungen geeignet, die zu Schichtgewichten im Bereich von 1 bis 3 g/m² führen. In die beispielhaften Behandlungsbäder wurden Zink als Oxid, Mangan und Nickel als Carbonat eingesetzt. Die Bäder enthielten außer Wasser keine weiteren Komponenten.

[0030] Für Beispiel 7 wurde die Schichtzusammensetzung mittels EDX (Röntgenemission) bestimmt (in Gew.-%): Zn 7,5, Mn 2,2, P 7,5, Al 0,3, Rest: Kann als Sauerstoff aufgenommen werden.

[0031] Eine Auswahl erfindungsgemäß behandelter Z-Bleche wurde, wie beim praktischen Einsatz vorgesehen, einer im Karosseriebau üblichen Nachphosphatierung mit einem handelsgängigen Triktion-Phosphatierv Verfahren (Granodine[®] 1994, Henkel KGaA, Düsseldorf) unterzogen und mit einem kathodischen Elektrotauchlack (Aqualux[®] K, Firma IDAC) lackiert. Nach einem Korrosionstest (10 Zyklen Wechselklima gemäß VDA 621 415) wurde die Lackunterwanderung an einem Einschnitt gemäß DIN 53167 gemessen. Ergebnisse:

Beisp. 6 1,9 mm
Beisp. 7 2,2 mm
Beisp. 8 2,4 mm.

Tabelle 1:

No-rinse Phosphatierung von elektrolytisch verzinktem Stahl						
Bsp. Nr.	Badzusammensetzung [g/l]	Aktivsubstanz [Gew.-%]	pH	Freie Säure [Punkte]	Gesamtsäure [Punkte]	Schichtgew. ¹⁾ [g/m ²]
1	210 H ₃ PO ₄ -85%ig 15 Zn 20 Mn	21,4	1,5	65	303	1,57 (W)
2	210 H ₃ PO ₄ -85%ig 15 Zn 10 Mn	21,4	2,4	31	281	1,75 (W)
3	175 H ₃ PO ₄ -85%ig 12,5 Zn 16,6 Mn	17,8	2,5	29	228	1,34 (W) 1,96 (A)
4	110 H ₃ PO ₄ -85%ig 7,5 Zn 10,0 Mn 2,5 Ni	11,4	2,5	27	190	1,24 (A)

1) W: bestimmt durch Auswiegen
A: bestimmt durch Ablösen

Tabelle 2:

No-rinse Phosphatierung von schmelztauchverzinktem Stahl						
Bsp. Nr.	Badzusammensetzung [g/l]	Aktivsubstanz [Gew.-%]	pH	Freie Säure [Punkte]	Gesamtsäure [Punkte]	Schichtgew. ¹⁾ [g/m ²]
5	280 H ₃ PO ₄ -85%ig 20 Zn 20 Mn	27,8	1,3	81	365	0,73 (W)
6	210 H ₃ PO ₄ -85%ig 15,3 Zn 15,0 Mn	20,9	1,4	73	294	1,50 (W)
7	210 H ₃ PO ₄ -85%ig 15 Zn	22,0	1,5	65	303	1,8 (W)

Tabelle 2: (fortgesetzt)

No-rinse Phosphatierung von schmelztauchverzinktem Stahl						
Bsp. Nr.	Badzusammensetzung [g/l]	Aktivsubstanz [Gew.-%]	pH	Freie Säure [Punkte]	Gesamtsäure [Punkte]	Schichtgew. ¹⁾ [g/m ²]
8	20 Mn 221 H ₃ PO ₄ -85%ig 15 Zn 15 Mn 5 Ni	22,3	1,5	67	321	1,55 (W)

Patentansprüche

- Verfahren zur Phosphatierung von Oberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen durch Behandlung mit sauren, zink- und phosphathaltigen Lösungen und Eintrocknen der Lösungen ohne Zwischenspülung, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen mit einer Phosphatierlösung in Kontakt gebracht werden, die
 - 2 bis 25 g/l Zinkionen und
 - 2 bis 25 g/l Manganionen und
 - 50 bis 300 g/l Phosphationen
 enthält, einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 3,6, einen Gehalt an Freier Säure im Bereich von 0 bis 100 Punkten und einen Gehalt an Gesamtsäure im Bereich von 40 bis 400 Punkten aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich einen oder mehrere der folgenden Bestandteile enthält:
 - eines oder mehrere zusätzliche zweiwertige Metallionen, ausgewählt aus
 - Ni, Co, Ca, Mg in Mengen von jeweils 0,1 bis 15 g/l,
 - Kupfer in Mengen von 3 bis 200 mg/l
 - Eisen in Mengen von 0,01 bis 5 g/l,
 - 0,01 bis 5 g/l Fluorid in freier oder komplex gebundener Form,
 - 0,1 bis 100 g/l chelatisierende Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 6 C-Atomen.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung eine Temperatur im Bereich 15 bis 80 °C aufweist.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung einen Aktivsubstanzgehalt, definiert als Summe der Metallionen und Phosphorsäure im Bereich von 5,5 bis 35 Gew.-% aufweist.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Behandlung von Oberflächen laufender Metallbänder.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung auf die Oberfläche aufgedüst und auf eine Flüssigfilmauflage von 2 bis 10 ml/m² eingestellt wird.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung durch Auftragswalzen auf die Oberfläche mit einer Flüssigfilmauflage von 2 bis 10 ml/m² aufgetragen wird.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen in die Phosphatierlösung eingetaucht werden und daß nach Verlassen der Phosphatierlösung auf der Oberfläche eine Flüssigfilmauflage von 2 bis 10 ml/m² eingestellt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Behandlung von Oberflächen von laufenden Bändern aus schmelztauchverzinktem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung

einen Aktivsubstanzgehalt im Bereich 5,5 bis 35 Gew.-%,
einen pH-Wert im Bereich 1,0 bis 2,2 und/oder
ein Gewichtsverhältnis (Summe zweiwertige Metallionen) : Phosphat im Bereich 1 : 5 bis 1 : 6 aufweist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Behandlung von Oberflächen von laufenden Bändern aus elektrolytisch verzinktem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung

einen Aktivsubstanzgehalt im Bereich 5,5 bis 20 Gew.-%,
einen pH-Wert im Bereich 1,5 bis 3,5 und/oder
ein Gewichtsverhältnis (Summe zweiwertige Metallionen) : Phosphat im Bereich 1 : 5 bis 1 : 6 aufweist.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Behandlung von Oberflächen aus kaltgewalztem, ungalvanisiertem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung

einen Aktivsubstanzgehalt im Bereich 5,5 bis 25 Gew.-%,
einen pH-Wert im Bereich 2,0 bis 3,6 und/oder
ein Gewichtsverhältnis (Summe zweiwertige Metallionen) : Phosphat im Bereich 1:5 bis 1:6 aufweist.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung bei einer Temperatur zwischen 50 und 120 °C erfolgt, wobei die Zeit zwischen dem erstem Kontakt der Oberfläche mit der Phosphatierlösung und dem Ende der Trocknungsmaßnahme 3 bis 60 Sekunden beträgt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Stahl, Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen zur Erzeugung kristalliner oder röntgenamorpher, zinkhaltiger Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht im Bereich von 0,3 bis 3 g/m².

Revendications

1. Procédé de phosphatage de surfaces en acier, zinc, aluminium ou chaque fois, leurs alliages, par traitement avec des solutions acides contenant du zinc et du phosphate et séchage de la solution sans rinçage intermédiaire, caractérisé en ce que les surfaces sont mises en contact avec une solution de phosphatage qui contient :

2 à 25 g/l d'ions zinc;
2 à 25 g/l d'ions manganèse, et
50 à 300 g/l d'ions phosphate,

présente :

un pH dans l'intervalle allant de 1 à 3,6;
une teneur en acide libre dans l'intervalle allant de 0 à 100 points, et
une teneur en acide total dans l'intervalle allant de 40 à 400 points.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient, en outre, un ou plusieurs des constituants suivants :

un ou plusieurs ions métalliques bivalents supplémentaires, choisis parmi Ni, Co, Ca, Mg en des quantités de chaque fois 0,1 à 15 g/l,
du cuivre en des quantités allant de 3 à 200 mg/l,
du fer en des quantités allant de 0,01 à 5 g/l,
de 0,01 à 5 g/l de fluorure sous forme libre ou liée à un complexe,
de 0,1 à 100 g/l d'acide hydroxycarboxylique de chélation, ayant 3 à 6 atomes C.

3. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la solution de phosphatage présente une température dans l'intervalle allant de 15 à 80°C.

EP 0 774 016 B1

4. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution de phosphatage présente une teneur en substance active, définie comme la somme des ions métalliques et de l'acide phosphorique, comprise dans l'intervalle allant de 5,5 à 35% en poids.
- 5 5. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, pour le traitement des surfaces de bandes métalliques en continu.
6. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution de phosphatage est pulvérisée sur la surface et est ajustée à un dépôt de film liquide allant de 2 à 10 ml/m².
- 10 7. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution de phosphatage est appliquée par des cylindres d'application sur les surfaces avec un dépôt de film liquide allant de 2 à 10 ml/m².
- 15 8. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les surfaces sont immergées dans la solution de phosphatage et après l'écoulement de la solution de phosphatage de la surface, on ajuste un dépôt de film liquide allant de 2 à 10 ml/m².
- 20 9. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, pour le traitement de surface de bandes en continu en acier galvanisé à chaud, caractérisé en ce que la solution de phosphatage présente :
- une teneur en substance active située dans l'intervalle allant de 5,5 à 35% en poids,
un pH dans l'intervalle allant de 1,0 à 2,2, et/ou
un rapport pondéral (somme des ions bivalents):phosphate situé dans l'intervalle allant de 1:5 à 1:6.
- 25 10. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, pour le traitement de surface de bandes en continu en acier galvanisé de manière électrolytique, caractérisé en ce que la solution de phosphatage présente :
- une teneur en substance active située dans l'intervalle allant de 5,5 à 20% en poids,
un pH dans l'intervalle allant de 1,5 à 3,5, et/ou
- 30 un rapport pondéral (somme des ions bivalents):phosphate situé dans l'intervalle allant de 1:5 à 1:6.
11. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, pour le traitement de surface en acier non galvanisé, laminé à froid, caractérisé en ce que la solution de phosphatage présente :
- 35 une teneur en substance active située dans l'intervalle allant de 5,5 à 25% en poids,
un pH dans l'intervalle allant de 2,0 à 3,6, et/ou
un rapport pondéral (somme des ions bivalents):phosphate situé dans l'intervalle allant de 1:5 à 1:6.
- 40 12. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le séchage se fait à une température comprise dans l'intervalle allant de 50 à 120°C, où la période entre le premier contact de la surface avec la solution de phosphatage et la fin de la période de séchage s'élève de 3 à 60 secondes.
- 45 13. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 12, pour le traitement préalable de surface en acier, zinc, aluminium ou chaque fois, leurs alliages, pour obtenir des couches de phosphate cristallin ou amorphe aux rayons X, contenant du zinc, avec un poids de la couche situé dans l'intervalle allant de 0,3 à 3 g/m².

Claims

- 50 1. A process for phosphating surfaces of steel, zinc, aluminium or their alloys by treatment with acidic, zinc- and phosphate-containing solutions and drying the solutions without rinsing, characterized in that the surfaces are contacted with a phosphating solution which contains 2 to 25 g/l of zinc ions, 2 to 25 g/l of manganese ions and 50 to 300 g/l of phosphate ions and which has a pH value of 1 to 3.6, a free acid content of 0 to 100 points and a total acid content of 40 to 400 points.
- 55 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the phosphating solution additionally contains one or more of the following components:

one or more additional divalent metal ions selected from

Ni, Co, Ca, Mg in quantities of 0.1 to 15 g/l,
copper in quantities of 3 to 200 mg/l,
iron in quantities of 0.01 to 5 g/l,

0.01 to 5 g/l of fluoride in free or complexed form,
0.1 to 100 g/l of chelating hydroxycarboxylic acids containing 3 to 6 carbon atoms.

3. A process as claimed in one or more of claims 1 and 2, characterized in that the phosphating solution has a temperature of 15 to 80°C.
4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that the phosphating solution has an active substance content, defined as the sum of the metal ions and phosphoric acid, of 5.5 to 35% by weight.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4 for the treatment of surfaces of travelling metal strips.
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the phosphating solution is sprayed onto the surface and is adjusted to a liquid film add-on of 2 to 10 ml/m².
7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the phosphating solution is applied to the surface by applicator rolls as a liquid film add-on of 2 to 10 ml/m².
8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the surfaces are immersed in the phosphating solution and in that, after leaving the phosphating solution, a liquid film add-on of 2 to 10 ml/m² is adjusted on the surface.
9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8 for treating the surfaces of liquid strips of hot-dip-galvanized steel, characterized in that the phosphating solution has
 - an active substance content of 5.5 to 35% by weight,
 - a pH value of 1.0 to 2.2 and/or
 - a ratio by weight of (sum of divalent metal ions) to phosphate of 1:5 to 1:6.
10. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8 for treating the surfaces of travelling strips of electrolytically galvanized steel, characterized in that the phosphating solution has
 - an active substance content of 5.5 to 20% by weight,
 - a pH value of 1.5 to 3.5 and/or
 - a ratio by weight of (sum of divalent metal ions) to phosphate of 1:5 to 1:6.
11. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8 for treating surfaces of cold-rolled ungalvanized steel, characterized in that the phosphating solution has
 - an active substance content of 5.5 to 25% by weight,
 - a pH value of 2.0 to 3.6 and/or
 - a ratio by weight of (sum of divalent metal ions) to phosphate of 1:5 to 1:6.
12. A process as claimed in one or more of claims 1 to 11, characterized in that drying is carried out at a temperature of 50 to 120°C, the time elapsing between the first contact of the surface with the phosphating solution and the end of the drying step being 3 to 60 seconds.
13. A process as claimed in one or more of claims 1 to 12 for pretreating surfaces of steel, zinc, aluminium or their alloys to produce crystalline or X-ray-amorphous, zinc-containing phosphate coatings with a coating weight of 0.3 to 3 g/m².