(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 796 356 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
04.11.1998 Patentblatt 1998/45

(21) Anmeldenummer: **95941068.9**

(22) Anmeldetag: **05.12.1995**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/04774

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/17977 (13.06.1996 Gazette 1996/27)

(54) **VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN VON PHOSPHATÜBERZÜGEN AUF METALLOBERFLÄCHEN**

METHOD OF APPLYING PHOSPHATE COATINGS TO METAL SURFACES

PROCEDE D'APPLICATION DE REVETEMENTS DE PHOSPHATE SUR DES SURFACES METALLIQUES

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

(30) Priorität: **09.12.1994 DE 4443882**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.09.1997 Patentblatt 1997/39

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

(72) Erfinder:
- **WENDEL, Thomas**
  D-65824 Schwalbach (DE)
- **WIETZORECK, Hardy**
  D-65934 Frankfurt am Main (DE)
- **BITTNER, Klaus**
  D-60385 Frankfurt am Main (DE)
- **SCHIEFER, Peter**
  D-60322 Frankfurt am Main (DE)
- **SCHINZEL, Marcus**
  D-61462 Königstein (DE)
- **HÜLSMANN, Helmut**
  D-57223 Kreuztal (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 015 020
EP-A- 0 039 093
EP-A- 0 056 881
EP-A- 0 106 389
EP-A- 0 111 897
EP-A- 0 565 346
FR-A- 1 192 515
FR-A- 2 601 698
US-A- 4 596 607

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 0 796 356 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Zink, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen durch Benetzen mit einer zweiwertige Kationen- und Phosphat enthaltenden Phosphatierungslösung und anschließendes Auftrocknen des Flüssigkeitfilms.

In der metallverarbeitenden Industrie wird in großem Umfang das Verfahren der Erzeugung von Phosphatüberzügen mittels wässriger Zinkphosphatlösungen angewendet. Die mit diesem Verfahren auf den behandelten Metalloberflächen erzeugten Phosphatschichten dienen insbesondere zur Erleichterung des Gleitens, zur Vorbereitung für die spanlose Kaltumformung sowie zum Korrosionsschutz und als Lackhaftgrund.

Derartige Phosphatierungslösungen weisen üblicherweise einen pH-Wert zwischen etwa 1,8 und 3,8 auf und enthalten Zink- und Phosphationen als verfahrensbestimmende Komponenten. Außer dem Kation Zink können noch weitere Kationen, z.B. Ammonium, Kalzium, Kobalt, Eisen, Kalium, Kupfer, Natrium, Magnesium, Mangan, anwesend sein. Zur Beschleunigung der Phosphatschichtbildung werden den Phosphatierungslösungen im allgemeinen Oxidationsmittel, wie Bromat, Chlorat, Nitrat, Nitrit, organische Nitroverbindungen, Perborat, Persulfat oder Wasserstoffperoxid, zugesetzt. Um die Schichtausbildung auf bestimmten Werkstoffen zu optimieren, dienen Zusätze von z.B. Fluorid, Silicofluorid, Borfluorid, Zitrat und Tartrat. Aufgrund der großen zahl von Einzelkomponenten und ihrer Kombinationsmöglichkeiten ergibt sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Zusammensetzungen der Phosphatierungslösungen.

Eine spezielle Ausgestaltung der Phosphatierverfahren stellen die sogenannten Niedrigzink-Verfahren dar. Die hierbei verwendeten Phosphatierungslösungen enthalten Zink in Konzentrationen von nur etwa 0,4 bis 1,7 g/l und erzeugen insbesondere auf Stahl Phosphatschichten mit einem hohen Anteil an Phosphophyllit, der eine bessere Lackhaftung und eine höhere Beständigkeit gegen Lackunterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung bietet als es bei der Erzeugung von Phosphatschichten auf Basis Hopeit aus Pnosphatierlösungen mit höherem Zinkgehalt üblich ist. (DE-A-22 32 067, EP-A-15 021, EP-A-39 093, EP-A-56 881, EP-A-64 790, K. Wittel: "Moderne Zinkphosphatierverfahren-Niedrig-Zink-Technik", Industrie-Lackierbetrieb, 5/83, Seite 169 und 6/83, Seite 210).

Eine vergleichsweise neue Entwicklung stellen Phosphatierverfahren dar, die in der Fachwelt als Trikation-Verfahren bezeichnet werden. Hierbei handelt es sich um Niedrigzink-Phosphatierverfahren, bei denen durch Mitverwendung von Nickel in z.B. Mengen von 0,3 - 2,0 g/l und Mangan in Mengen von z.B. 0,5 - 1,5 g/l Phosphatüberzüge erhalten werden, die sich durch eine erhöhte Alkalibeständigkeit auszeichnen und mithin für die kathodische Elektrotauchlackierung, insbesondere von Autokarosserien, von Bedeutung sind. (EP-A-135 622, Tab. 1 u 3).

Ein weiteres Trikation-Verfahren sieht vor, die Konzentrationen von Nickel auf einen Wert zwischen etwa 80 und 94 Mol-%, von Mangan zwischen etwa 0,5 und 10 Mol-% und von Zink zwischen etwa 5,5 und 19,5 Mol-% (bezogen auf die Summe der Kationen) einzustellen. Dabei sollen der Gehalt an Gesamt-Säure 10 bis 40 Punkte, der an Freier Säure 0,5 bis 2 Punkte und das Verhältnis Gesamt-Säure zu Freier Säure 10 bis 60 betragen (US-A-4596607).

Speziell für die Phosphatierung von elektrolytisch verzinktem oder schmelztauchverzinktem Stahlband sind Verfahren entwickelt worden, die die Ausbildung einer Phosphatschicht entsprechend dem Trikation-Verfahren innerhalb einer Kontaktzeit von 2 - 30 sec gestatten. (WO 91/02829)

Den vorgenannten Phosphatierverfahren ist gemeinsam, daß die Phosphatierungslösung im Tauchen, Fluten oder Spritzen mit den zu Phosphatierungslösung im Tauchen, Fluten oder Spritzen mit den zu behandelnden Werkstückoberflächen in Berührung gebracht wird. Nach erfolgter chemischer Reaktion und Ausbildung der festverwachsenen, kritallinen Phosphatschicht bedarf es zwecks Entfernung von auf der Oberfläche verbleibenden Phosphatierchemikalien einer Spülbehandlung, die üblicherweise in mehreren Stufen durchgeführt wird. Hierdurch fallen Spüllösungen an, die in dieser Form nicht entsorgt werden können, sondern einer Abwasseraufbereitung zugeführt werden müssen.

Es hat zwar diverse Vorschläge gegeben, die Spülwassermengen zu reduzieren oder aber ganz zu eliminieren, so ist beispielsweise die Spülung in einer sogenannten Spülwasserkaskade mit einer erheblichen Reduktion des anfallenden Spülwassers verbunden. Eine Aufarbeitung der auch in verringerter Menge anfallenden Spülwässer ist jedoch unvermeidlich. Zwecks Vermeidung von Spülwässern ist vorgeschlagen worden, ein Zinkphosphatierverfahren anzuwenden, dessen Phosphatierungslösungen in der Weise zusammengesetzt sind, daß sich praktisch alle Komponenten mit Kalziumhydroxid ausfällen lassen. Auf diese Weise wird die Spülwasseraufbereitung wesentlich erleichtert, und gleichzeitig besitzt das Verfahren den Vorzug, daß Wasser mit ausreichend guter Qualität für den Prozeß wiedergewonnen werden kann. (DE-C-23 27 304). Nachteilig bei einer derartigen Verfahrensführung ist jedoch, daß durch die aufgestellte Forderung der Fällbarkeit der Bestandteile der Phosphatierungslösung die Freiheit für die Anpassung der Zusammensetzung der Phosphatierungslösung an die Praxisbedürfnisse stark eingeschränkt ist. Schließlich sind Verfahren zur Erzeugung eines Konversionsüberzuges bekannt, bei denen nach einer eventuell erforderlichen Reinigung und Wasserspülung Überzugslösungen aufgebracht und anschließend aufgetrocknet werden. Die Applikation der Behandlungslösung kann dabei im Tauchen oder Spritzen mit anschließendem Abquetschen der überschüssigen Lösung oder aber durch Walzenauftrag, bei dem nur die erforderliche Flüssigkeitsmenge auf die Metalloberfläche aufgebracht wird, erfolgen. Die sich an die Aufbringung der Behandlungsflüssigkeit anschließende Auftrocknung kann im Prinzip bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Im allgemeinen ist es jedoch üblich, höhere Temperaturen anzuwenden, wobei

vorzugsweise Temperaturen zwischen 50 und 100°C gewählt werden. Ein derartiges zur Vorbereitung von Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit organischen Überzügen bestimmtes Verfahren besteht darin, die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit zu benetzen, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3 aufweist, chromfrei ist und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthält (EP-B-15 020). Dabei kann die kationische Komponente des in der Lösung befindlichen Metallphosphats durch Kalzium, Magnesium, Barium, Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und/oder Mangan gebildet werden.

Ein Nachteil des zuletzt genannten Verfahrens ist, daß infolge der erforderlichen Zusätze Molydat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und der Tantalationen das Verfahren kostenmäßig aufwendiger als die herkömmlichen Phosphatierverfahren ist, ein anderer, daß die erhaltenen Phosphatüberzüge nicht allen heute gestellten Anforderungen, z. B. hinsichtlich Alkalibeständigkeit und damit Resistenz bei einer anschließenden kathodischen Elektrotauchlackierung sowie der erwünschten Korrosionsbeständigkeit, insbesondere in Verbindung mit einer anschließenden Lackierung, genügen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Zink, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen bereitzustellen, daß die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist, dennoch kostengünstig und einfach in der Durchführung ist und zu qualitativ hochwertigen Phosphatüberzügen führt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung, die frei von Elementen der 5. und 6. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente ist,

0,5 bis 8 g/l	Nickel
2 bis 20 g/l	Mangan
18 bis 170 g/l	Phosphat (berechnet als P_2O_5)

enthält und einen S-Wert von 0,4 bis 0,8 aufweist, in der Weise benetzt, daß nach dem Auftrocknen ein Phosphatschichtgewicht von 0,3 bis 3,0 g/m^2 resultiert, wobei die Phosphatierungslösung im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Eisen, Aluminium oder deren Legierungen notwendigerweise 0,5 bis 5 g/l Zink enthält und im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen Zinkionen enthalten kann.

Die vorgenannte Formulierung hinsichtlich des Zink-Gehaltes soll zum Ausdruck bringen, daß im Falle der Behandlung von Oberflächen aus Eisen, Aluminium oder deren Legierungen ein Zinkgehalt in den genannten Konzentrationen unerläßlich ist. Bei der Behandlung von Zink oder Zinklegierungsoberflächen kann die Phosphatierungslösung ebenfalls Zink enthalten, jedoch ist ein Zinkgehalt nicht erforderlich. Elemente der 5. und 6. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente sind Vanadin, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram.

Um zu vermeiden, daß der Phosphatüberzug nach dem Auftrocknen einen Gehalt an wasserlöslichen Verbindungen aufweist, erfolgt die Einstellung des S-Wertes zweckmäßigerweise mit Nickeloxid, Manganoxid oder ggf. Zinkoxid oder aber mit Ammoniaklösung.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, im Falle der Behandlung von Zink oder Zinklegierungen die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung zu benetzen, die zinkfrei ist. In diesem speziellen Fall stammt die zur Überzugsbildung erforderliche Zinkmenge aus der Oberfläche des behandelten Materials.

Die Benetzung der jeweiligen Metalloberflächen kann z.B. durch Tauchen und anschließendes Abtropfenlassen, durch Übergießen und Abschleudern, durch Bürsten, durch Spritzen mit Preßluft, air-les sowie auf elektrostatischem Wege erfolgen. Eine besonders elegante Methode der Applikation der Phosphatierungslösung erfolgt durch Aufwalzen mit strukturierten oder glatten Walzen im Gleichlauf oder im Gegenlauf.

Die sich an die Benetzung der Metalloberfläche anschließende Trocknung kann im Prinzip bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Vorteilhaft ist es jedoch, bei höheren Temperaturen zu arbeiten, weil dadurch die Zeit zur Ausbildung der Phosphatschicht erheblich verkürzt wird. Vorzugsweise erfolgt die Auftrocknung bei Temperaturen zwischen 50 und 200°C, wobei jedoch eine Objekttemperatur von 90°C nicht überschritten werden sollte.

Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung besteht darin, die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung zu benetzen, die

0,8 bis 6 g/l	Nickel,
3 bis 16 g/l	Mangan,
30 bis 140 g/l	Phosphat (berechnet als P_2O_5)

sowie im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Eisen oder Aluminium oder deren Legierungen 0,8 bis 4 g/l Zink enthält. Die vorgenannte Ausführungsform der Erfindung führt zu besonders qualitativ hochwertigen Phosphatüberzügen.

Eine zusätzliche Verbesserung der Qualität der Phosphatüberzüge ist erreichbar, wenn man gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung benetzt, die zusätzlich

2 bis 10 g/l SiO_2 und
0,05 bis 0,5 g/l Fluorid (ber. als F)

enthält. Als SiO_2 ist wegen der guten Dispergierbarkeit insbesondere pyrogene Kieselsäure geeignet. Sie wird mit Vorteil in Wasser dispergiert zugegeben. Fluorid wird zweckmäßigerweise in Form von Fluorwasserstoff bzw. deren wäßriger Lösung eingebracht. Diese Zusätze bewirken insbesondere die Ausbildung eines gleichmäßigen und geschlossenen Überzuges, der praktisch nicht zum Kleben neigt.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung bestehen darin, die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung zu benetzen, die einen S-Wert von 0,5 bis 0,7 aufweist bzw. die Oberflächen derart mit der Phosphatierungslösung zu benetzen, daß nach dem Auftrocknen ein Phosphatschichtgewicht von 0,5 bis 2 g/m^2 resultiert.

Die Einstellung des bevorzugten S-Wertes von 0,5 bis 0,7 ist insbesondere bei der Behandlung von Zinkoberflächen mit zinkfreien Phosphatierungslösungen von Bedeutung, da dann der für den Zinkgehalt des Phosphatüberzuges verantwortliche Beizangriff der Phosphatierungslösung auf die Zinkoberfläche besonders optimal verläuft. Die Ausgestaltung der Erfindung mit Einstellung eines Phosphatüberzugsgewichtes von 0,5 bis 2 g/m^2 ermöglicht die Ausbildung des Phosphatüberzuges in besonders kurzer Zeit und zudem von besonders hoher Qualität.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Phosphatschichten erzeugt, die 0,5 bis 3 Gew.-% Nickel

1,5 bis 8 Gew.-%	Mangan
1,0 bis 35 Gew.-%	Zink
25 bis 40 Gew.-%	Phosphat (berechnet als P_2O_5)

enthalten.

Damit eine einwandfreie Benetzung mit der Phosphatierungslösung gewährleistet ist, müssen die Metalloberflächen hinreichend rein sein. Dies ist im allgemeinen der Fall, wenn z. B. Bandmaterial unmittelbar nach der Verzinkung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird. Falls die Metalloberfläche jedoch beölt oder verschmutzt ist, ist eine Entfettung bzw. Reinigung mit Hilfe an sich bekannter Verfahren vorzuschalten und anschließend zu spülen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendende Phosphatierungslösung wird zweckmäßigerweise mit einer Temperatur im Bereich von 20 bis 80°C eingesetzt. Die Menge der Lösung liegt in der Regel zwischen 2 und 10 ml pro m^2 Metalloberfläche. Die Auftrocknung erfolgt - sofern sie unter Wärmeeinwirkung geschieht - praktisch unverzüglich nach dem Benetzen der Oberfläche, d. h. nach einer Einwirkzeit von etwa 0,5 bis 5 sec.

Mit der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das in der Lage ist, Phosphatüberzüge in Sekundenschnelle zu erzeugen. Ein weiterer Vorteil gegenüber bekannten Verfahren liegt darin, daß eine aktivierende Vorbehandlung vor der Phosphatierung entfallen kann. Die erzeugten Phosphatüberzüge sind insbesondere von hoher Qualität hinsichtlich der Haftvermittlung von nachträglich aufgebrachten Lacken, Kunststoffen oder Klebern. Sie gleichen in ihrer Qualität den mit Hilfe des sog. Trikation-Verfahrens erzeugten Phosphatschichten. Dies ist insofern überraschend als die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Phosphatüberzüge in der Regel amorph sind, wohingegen die nach dem Trikation-Verfahren gebildeten Schichten stets kristallin sind.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Erfindung besteht darin, daß Phosphatschichten erzeugt werden, die das Umformverhalten der so behandelten Metalle deutlich verbessert, ohne daß dadurch die Schweißbarkeit wesentlich beeinträchtigt wird.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge angewendet werden, gut einsetzbar. Ein besonders vorteilhafter Anwendungsfall liegt in der Vorbereitung der Metalloberflächen für die anschließende Lackierung, insbesondere die Elektrotauchlackierung.

Von besonders herausragender Bedeutung ist das erfindungsgemäße Verfahren für seine Anwendung auf die Phosphatierung von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern. Unter der Bezeichnung verzinktes oder legierungsverzinktes Stahlband werden Bänder verstanden, die eine Auflage von Elektroytzink (ZE), Feuerzink (Z), Legierungen auf Basis Zink/Nickel (ZNE), Zink/Eisen (ZF) oder Zink/Aluminium (ZA bzw. AZ) aufweisen. Zu letzeren werden üblicherweise auch Legierungen mit z. B. 55 Gew.-% Al und 45 Gew.-% Zn gezählt.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Die in den Beispielen genannten Werte für Freie Säure und Gesamtsäure wurden wie folgt bestimmt:

Zur Bestimmung der Freien Säure wird 1 ml Badlösung nach Verdünnung auf ca. 50 ml mit destilliertem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von $K_3(Co(CN)_6)$ oder $K_4(Fe(CN)_6)$ zwecks Beseitigung störender Metallkationen, unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit n/10 NaOH bis zum Umschlag von rosa nach gelb titriert. Die ver-

brauchten ml n/10 NaOH ergeben die Freie Säure. Es entspricht 1 ml n/10 Natronlauge 7,098 mg freies P_2O_5.

Die Gesamtpunktezahl (GS) wird ermittelt, indem 1 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung mit Wasser auf etwa 50 ml unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag von farblos nach rot titriert wird. Die Anzahl der hierfür verbrauchten ml n/10 Natronlauge ergeben die Gesamtpunktezahl.

Der sogenannte S-Wert ergibt sich durch Division der Freien Säure durch das Gesamt-P_2O_5. Hierbei wird das Gesamt-P_2O_5 bestimmt, indem im Anschluß an die Ermittlung der Freien Säure die Titrationslösung nach Zugabe von 20 ml 30-%-iger neutraler Kaliumoxalatlösung gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von farblos nach rot mit n/10 NaOH titriert wird. Der Verbrauch an ml n/10 NaOH zwischen dem Umschlag mit Dimethylgelb und dem Umschlag mit Phenolphthalein ergibt das Gesamt-P_2O_5. (Vgl. W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen "Eugen G. Leuze-Verlag 1988, S. 300ff)

Beispiel 1:

Unmittelbar im Anschluß an die Schmelztauchverzinkung von Stahlband wurde auf die noch 35°C warme Bandoberfläche eine Phosphatierungslösung aufgebracht, die folgende Bestandteile - in vollentsalztem Wasser aufgelöst - enthielt.

Phosphat	69 g/l (berechnet als P_2O_5)
Mangan	7,5 g/l
Nickel	2,7 g/l

Die Phosphatierungslösung hatte eine Temperatur von 25°C, einen pH-Wert von 1,7 und einen S-Wert von 0,6. Es betrugen der Gehalt an Freier Säure 5,9 ml, an Gesamtsäure 17,1 ml.

Die Application der Phosphatierungslösung erfolgte mit Hilfe einer Walzenbeschichtungsmaschine (Rollcoater), wie sie auch zur Bandlackierung verwendet wird. Der hierbei aufgebrachte Naßfilm von 5 ml Phosphatierungslösung pro m^2 Metalloberfläche wurde nach einer Einwirkzeit von 2 sec in einem Durchlaufofen bei 200°C aufgetrocknet. Beim Verlassen des Ofens hatte das Band eine Objekttemperatur von 60°C.

Der aufgebrachte Phosphatüberzug war gleichmäßig, geschlossen und hatte ein Trockenschichtgewicht von

1,1 g/m^2. Er enthielt 30 Gew.-% P_2O_5, 20 Gew.-% Zink,
3,5 Gew.-% Mangan und 1,4 Gew.-% Nickel.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Phosphatüberzug versehene Band zeigte ein hervorragendes Verhalten bei der Verformung, sowohl im lackierten als auch im unlackierten Zustand. Auch entsprachen die Haftungs- und Korrosionsschutzwerte von nachträglich aufgebrachten organiscnen Beschichtungen den heute üblichen Anforderungen.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren phosphatierte Band kann auch den im Automobilwerk üblichen Verfahrensgang durchlaufen. Das heißt, es können zunächst in üblicher Weise die einzelnen Karosserieteile geformt und durch Schweißen unter Ausbildung der Karosserie zusammengesetzt werden und danach die Behandlungsanlage Reinigen-Spülen-Aktivieren-Phosphatieren-Spülen-Nachspülen passieren. Hierbei erfolgt die Phosphatierung während einer Behandlungszeit von 3,5 min und einer Temperatur der Phosphatierungslösung von 52°C. Die Zusammensetzung der Phosphatierungslösung ist:

14 g/l	Phosphat (berechnet als P_2O_5)
1,4 g/l	Zink
1,0 g/l	Mangan
1,0 g/l	Nickel
70 mg/l	Natriumnitrit
185 mg/l	freies Fluorid.

Der Gehalt an Freier Säure lag bei 1,5, der an Gesamtsäure bei 27,8 Punkten jeweils unter Verwendung einer Badprobe von 10 ml gemessen. Der S-Wert war auf 0,08 eingestellt.

Der auf diese Weise erzeugte Phosphatüberzug hat ein Flächengewicht von 2,56 g/m^2 und enthielt 31 Gew.-% P_2O_5, 35 Gew.-% Zink, 6,4 Gew.-% Mangan, 1,7 Gew.-% Nickel.
Im Anschluß an die Phosphatierbehandlung werden die Karosserien zunächst mit einem kathodischen Elektrotauchlack und anschließend mit dem üblichen Automobil-Lackaufbau versehen.

Probebleche, mit denen der vorgenannte Verfahrensgang simuliert wurde, wurden folgenden Prüfungen unterworfen:
Steinschlag-Test plus VDA-Wechseltest, Freibewitterung, Gitterschnitt plus 240 h Schwitzwasser-Konstantklima-Test.

Die Tests ergaben, daß die Ergebnisse in jedem Punkt den gestellten Erwartungen entsprachen. Insbesondere zeigte sich, daß die Phosphatierung in der 1. Stufe zu gleich guten Ergebnissen führte wie die Phosphatierung nach den herkömmlichen Trikation-Verfahren.

Beispiel 2:

Auf eine elektrolytisch verzinkte Bandoberfläche wurde mit Hilfe eines Rollcoaters eine Phosphatierungslösung mit einer Temperatur von 27°C aufgebracht, die folgende Zusammensetzung hatte:

Phosphat	134 g/l (berechnet als P_2O_5)
Mangan	14,8 g/l
Nickel	5,42 g/l.

Die Lösung hatte einen S-Wert von 0,62, einen Gehalt an Freier Säure von 10,3 und einen solchen von Gesamtsäure von 29,7 (bezogen auf eine Badprobe von 1 ml). Der Naßfilm der Lösung auf der Bandoberfläche betrug 3 ml/m^2.

Nach dem Trocknen des Naßfilms bei einer Ofentemperatur von 200°C wurde ein gleichmäßiger geschlossener Phosphatüberzug mit einem Schichtgewicht von 1,6 g/m^2 erhalten.

Eine Überprüfung des Phosphatüberzuges bezüglich Zusammensetzung, Verformbarkeit, Schweißbarkeit, Haftung und Korrosionsschutz nachträglich aufgebrachter organischer Lacküberzüge zeigte Ergebnisse, die sonst mit Hilfe der herkömmlichen Phosphatierverfahren entsprechend dem Trikation-Verfahren erzeugt werden können.

Beispiel 3:

Auf eine gereinigte und gespülte Bandoberfläche aus Stahl wurde mit Hilfe eines Walzenstuhls bei Raumtemperatur ein Naßfilm von 5 ml/m^2 einer Phosphatierungslösung aufgebracht, die folgende Zusammensetzung hatte:

134 g/l	Phosphat (berechnet als P_2O_5)
14,8 g/l	Mangan
5,42 g/l	Nickel
3,33 g/l	Zink.

Die Lösung hatte einen S-Wert von 0,56, einen Gehalt an Freier Säure von 9,4 und einen Gehalt an Gesamtsäure von 29,2 (bezogen auf 1 ml Badprobe).

Nach dem Trocknen des Naßfilms bei einer Temperatur von 150°C wurde ein gleichmäßiger und geschlossener Phosphatüberzug mit einem Schichtgewicht von 1,0 g/m^2 erhalten, der folgende Zusammensetzung hatte:
37 Gew.-% P_2O_5, 4,2 Gew.-% Mangan, 1,6 Gew.-% Nickel, 2,1 Gew.-% Zink.

Eine Überprüfung des Phosphatüberzuges bezüglich Haftung und Korrosionsschutz nachträglich aufgebrachter organischer Lacküberzüge zeigte, daß die gestellten Anforderungen voll erfüllt werden.

Beispiel 4:

Auf die Oberfläche gereinigter und gespülter Aluminiumbleche der Legierung AlMgSi wurden bei Raumtemperatur 6 ml/m^2 der Phosphatierungslösung aus Beispiel 3 mit Hilfe einer Walze aufgebracht und der Naßfilm bei 150°C während einer Dauer von 15 sec in einem Umluftofen aufgetrocknet. Die trockene Phosphatschicht hatte ein Flächengewicht von 1,95 g/m^2 und eine Zusammensetzung von 37 Gew.-% P_2O_5, 3,9 Gew.-% Mangan, 1,5 Gew.-% Nickel und 1,9 Gew.-% Zink. Auch hier waren die Eiaenschaften der Phosphatschicht hinsichtlich Haftung und Korrosionsschutz in Verbindung mit einem anschließend aufgebrachten Überzug den Erwartungen entsprechend.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Zink, Eisen, Aluminium oder deren Le-

gierungen durch Benetzen mit einer 2-wertige Kationen und Phosphat enthaltenden Phosphatierungslösung und anschließendes Auftrocknen des Flüssigkeitsfilms, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung, die frei von Elementen der 5. und 6. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente ist,

0,5 bis 8 g/l	Nickel
2 bis 20 g/l	Mangan
18 bis 170 g/l	Phosphat (berechnet als P_2O_5)

enthält und einen S-Wert von 0,4 bis 0,8 aufweist, in der Weise benetzt, daß nach dem Auftrocknen ein Phosphatschichtgewicht von 0,3 bis 3,0 g/m^2 resultiert, wobei die Phosphatierungslösung im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Eisen, Aluminium oder deren Legierungen notwendigerweise 0,5 bis 5 g/l Zink enthält und im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen Zink enthalten kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen eine Phosphatierungslösung einsetzt, die zinkfrei ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung benetzt, die

0,8 bis 6 g/l	Nickel
3 bis 16 g/l	Mangan
30 bis 140 g/l	Phosphat (berechnet als P_2O_5)

sowie im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Eisen, Aluminium oder deren Legierungen 0,8 bis 4 g/l Zink enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung benetzt, die zusätzlich
2 bis 10 g/l SiO_2 und
0,05 bis 0,5 g/l Fluorid (ber. als F) enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung benetzt, die einen S-Wert von 0,5 bis 0,7 aufweist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen derart mit der Phosphatierungslösung benetzt, daß nach dem Auftrocknen ein Phosphatschichtgewicht von 0,5 bis 2 g/m^2 resultiert.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zu phosphatierenden Oberflächen aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband, bestehen.

Claims

1. A method for applying phosphate coatings to surfaces of zinc, iron, aluminium or alloys thereof by wetting with a phosphating solution containing divalent cations and phosphate and subsequent drying-on of the liquid film, characterised in that the surfaces are wetted with a phosphating solution which is free of elements of the 5th and 6th subgroup of the periodic table of the elements, contains

0.5 to 8 g/l	nickel,
2 to 20 g/l	manganese,
18 to 170 g/l	phosphate (calculated as P_2O_5)

and has an S value of 0.4 to 0.8, such that after drying-on a phosphate layer weight of 0.3 to 3.0 g/m^2 results, the phosphating solution in the case of phosphating of surfaces of iron, aluminium or alloys thereof of necessity con-

taining 0.5 to 5 g/l zinc and in the case of phosphating surfaces of zinc or zinc alloys may contain zinc.

2. A method according to Claim 1, characterised in that in the case of phosphating surfaces of zinc or zinc alloys a phosphating solution is used which is zinc-free.

3. A method according to Claim 1, characterised in that the surfaces are wetted with a phosphating solution which contains

0.8 to 6 g/l	nickel,
3 to 16 g/l	manganese,
30 to 140 g/l	phosphate (calculated as P_2O_5)

and in the case of phosphating surfaces of iron, aluminium or alloys thereof contains 0.8 to 4 g/l zinc.

4. A method according to Claim 1, 2 or 3, characterised in that the surfaces are wetted with a phosphating solution which additionally contains

2 to 10 g/l SiO_2 and
0.05 to 0.5 g/l fluoride (calculated as F).

5. A method according to one or more of Claims 1 to 4, characterised in that the surfaces are wetted with a phosphating solution which has an S value of 0.5 to 0.7.

6. A method according to one or more of Claims 1 to 5, characterised in that the surfaces are wetted with the phosphating solution such that after drying-on a phosphate layer weight of 0.5 to 2 g/m^2 results.

7. A method according to one or more of Claims 1 to 6, characterised in that the surfaces to be phosphated consist of zinc-plated or zinc alloy-plated steel strip.

Revendications

1. Procédé d'application de revêtements de phosphate sur des surfaces de zinc, fer, aluminium ou leurs alliages par mouillage avec une solution de phosphatage contenant des cations bivalents et du phosphate, suivi d'une dessication du film liquide, caractérisé en ce qu'on mouille les surfaces avec une solution de phosphatage, exempte d'éléments des 5ème et 6ème sous-groupes de la table périodique des éléments de Mendeleïev, contenant

0,5 à 8 g/l	de nickel
2 à 20 g/l	de manganèse
18 à 170 g/l	de phosphate (calculé sous la forme P_2O_5)

et présentant une valeur S de 0,4 à 0,8, de telle façon qu'il résulte après dessication un poids du film de phosphate de 0,3 à 3,0 g/m^2, la solution de phosphatage contenant nécessairement 0,5 à 5 g/l de zinc dans le cas du phosphatage de surfaces en fer, aluminium ou leurs alliages et pouvant contenir du zinc dans le cas du phosphatage de surfaces en zinc ou alliages de zinc.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise dans le cas du phosphatage de surfaces en zinc ou alliages de zinc une solution de phosphatage exempte de zinc.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on mouille les surfaces avec une solution de phosphatage, contenant

0,8 à 6 g/l	de nickel
3 à 16 g/l	de manganèse
30 à 140 g/l	de phosphate (calculé sous la forme P_2O_5)

et contenant également 0,8 à 4 g/l de zinc dans le cas du phosphatage de surfaces en fer, aluminium ou leurs alliages.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on mouille les surfaces avec une solution de phosphatage, contenant en supplément

2 à 10 g/l	de SiO_2 et
0,05 à 0,5 g/l	de fluorure (calculé sous la forme F).

5. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on mouille les surfaces avec une solution de phosphatage, présentant une valeur S de 0,5 à 0,7.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on mouille les surfaces avec une solution de phosphatage de sorte qu'il résulte après dessiccation un poids du film de phosphate de 0,5 à 2 g/m^2.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les surfaces à phosphater sont composées en feuillard d'acier zingué ou galvanisé par dépôt d'alliage.