

(19)



(11)

EP 3 392 375 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.10.2018 Patentblatt 2018/43

(51) Int Cl.:
C23C 22/36 ^(2006.01) **C23C 22/78** ^(2006.01)
C23C 22/73 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17167467.4**

(22) Anmeldetag: **21.04.2017**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **BROUWER, Jan-Willem**
47877 Willich (DE)
• **PILAREK, Frank-Oliver**
50931 Köln (DE)
• **RESANO ARTALEJO, Fernando Jose**
40597 Düsseldorf (DE)
• **KRÖMER, Jens**
41470 Neuss (DE)
• **HAMACHER, Matthias**
50354 Hürth (DE)
• **BALZER, Marc**
40599 Düsseldorf (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR SCHLAMMFREIEN SCHICHTBILDENDEN ZINKPHOSPHATIERUNG VON METALLISCHEN BAUTEILEN IN SERIE**

(57) Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur schichtbildenden Zinkphosphatierung von Bauteilen umfassend Oberflächen von Stahl mit hoher Toleranz gegenüber im Zinkphosphatierbad gelöstem Aluminium, bei dem die Ausfällung schwerlöslicher Aluminiumsalze weitgehend vermieden werden kann. In dem Verfahren

wird auf eine Aktivierung der Zinkoberflächen mittels Dispersionen enthaltend partikuläres Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zurückgegriffen, wobei der Anteil an partikulären Phosphaten in der Aktivierung der Menge an freiem Fluorid und gelöstem Aluminium in der Zinkphosphatierung angepasst werden muss.

EP 3 392 375 A1

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur schichtbildenden Zinkphosphatierung von Bauteilen umfassend Oberflächen von Stahl mit hoher Toleranz gegenüber im Zinkphosphatierbad gelöstem Aluminium, bei dem die Ausfällung schwerlöslicher Aluminiumsalze weitgehend vermieden werden kann. In dem Verfahren wird auf eine Aktivierung der Zinkoberflächen mittels Dispersionen enthaltend partikuläres Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zurückgegriffen, wobei der Anteil an partikulären Phosphaten in der Aktivierung der Menge an freiem Fluorid und gelöstem Aluminium in der Zinkphosphatierung angepasst werden muss.

[0002] Die Zinkphosphatierung ist ein seit Jahrzehnten ausgeübtes und hervorragend untersuchtes schichtbildendes Verfahren zur Aufbringung kristalliner korrosionsschützender Überzüge auf metallischen Oberflächen, insbesondere auf Werkstoffen der Metalle Eisen, Zink und Aluminium. Die Zinkphosphatierung erfolgt in einer Schichtdicke von einigen wenigen Mikrometern und beruht auf einer korrosiven Beize des metallischen Werkstoffes in einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend Zink-Ionen und Phosphate, die sich als schwerlösliche Kristallite in einer alkalischen Diffusionsschicht unmittelbar an der metallischen Oberfläche Phasengrenze niederschlagen und dort weiter aufwachsen. Zur Unterstützung der Beizreaktion auf Werkstoffen des Metalls Aluminium sowie zur Maskierung des Badgiftes Aluminium, das in gelöster Form die Schichtbildung auf Werkstoffen des Metalls stört, werden häufig wasserlösliche Verbindungen hinzugesetzt, die eine Quelle für Fluorid-Ionen darstellen. Die Zinkphosphatierung wird stets mit einer Aktivierung der metallischen Oberflächen des zu phosphatierenden Bauteils eingeleitet. Die nasschemische Aktivierung erfolgt dabei konventionell durch In-Kontakt-Bringen mit kolloidalen Dispersionen von Phosphaten, die insofern auf der Metalloberfläche immobilisiert, in der nachfolgenden Phosphatierung als Wachstumskeim für die Ausbildung eines kristallinen Überzuges dienen. Geeignete Dispersionen sind dabei kolloidale zumeist alkalische wässrige Zusammensetzungen auf Basis von Phosphat-Kristalliten, die in ihrer Kristallstruktur nur geringe kristallographische Abweichungen von der Art der abzuscheidenden Zinkphosphatschicht aufweisen. Neben dem in der Literatur häufig als Jernstedt Salz bezeichnetem Titanphosphat eignen sich auch wasserunlösliche bi- und trivalente Phosphate als Ausgangsmaterialien für die Bereitstellung einer kolloidalen Lösung, die geeignet ist, eine Metalloberfläche für die Zinkphosphatierung zu aktivieren. So lehrt die WO 98/39498 A1 in diesem Zusammenhang insbesondere bi- und trivalente Phosphate der Metalle Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Ca und Al, wobei technisch bevorzugt Phosphate des Metalls Zink zur Aktivierung für eine nachfolgende Zinkphosphatierung verwendet werden.

[0003] Jede Art der schichtbildenden Phosphatierung als Prozessfolge von Aktivierung und Zinkphosphatierung weist ihre Eigenart auf, die speziell bei der Behandlung von Bauteilen, die aus einem Mix verschiedener metallischer Materialien zusammengesetzt sind, oder auch bei der Behandlung neuartiger Werkstoffe bedeutsam wird. So ist bekannt, dass eine homogene Schichtbildung auf den Oberflächen des Werkstoffes Eisen in Gegenwart von Aluminium-Ionen nicht gelingt und eine Maskierung mit Fluorid-Ionen erforderlich macht. Die Maskierung der Aluminium-Ionen gerät jedoch dort an ihre Grenzen, wo hohe Anteile an Aluminium in das Zinkphosphatierbad gelangen und wiederum im Gleichgewicht stehende Aluminium-Ionen die Ausbildung defektfreier Überzüge auf den Stahloberflächen stören. Im Stand der Technik wird daher das in der Zinkphosphatierung gelöste Aluminium zumindest teilweise dem Zinkphosphatierbad entzogen. Häufig werden hohe Gehalte von in Wasser gelöstem Aluminium auch durch die Ausfällung von Kryolith bzw. Elpasolith in Gegenwart von Natrium- und/oder Kalium-Ionen limitiert. Die Kryolith- bzw. Elpasolith-Fällung ist verfahrenstechnisch aufwendig zu kontrollieren und erfordert einerseits zur Vermeidung von Verkrustungen eine Entfernung des Schlammes aus dem Bad und andererseits zur Vermeidung von Defekten in der Tauchlackierung eine intensive Spüle nach der Zinkphosphatierung, um feinste Ablagerung von Kryolith- bzw. Elpasolith-Kristalliten von den phosphatierten Oberflächen zu entfernen. Die WO 2004/007799 A2 schlägt daher vor, bei möglichst niedrigen Gehalten an Natrium- und/oder Kalium-Ionen eine Phosphatierung vorzunehmen, so dass ein separater Fällungsbereich für Aluminium-Ionen nicht vorgesehen werden muss, wobei Gehalte von gelöstem Aluminium oberhalb von 0,1 g/L als nicht schädlich erachtet werden, jedoch ein bevorzugter Bereich von 0,01-0,4 g/L für gelöstes Aluminium für die Phosphatierung von zumindest teilweise aus Aluminium gefertigten Bauteilen angegeben ist.

[0004] Es besteht vorliegend die Aufgabe, für ein Verfahren zur Zinkphosphatierung von metallischen Bauteilen, das hohe Anteile an gelöstem Aluminium toleriert, geeignete Bedingungen aufzufinden, für die auf den Stahloberflächen weitestgehend defektfreie Zinkphosphatüberzüge gelingen, so dass insgesamt eine hervorragende Lackhaftung resultiert. Insbesondere soll ein Verfahren bereitgestellt werden, bei dem metallische Bauteile in der Phosphatierstufe schichtbildend behandelt werden können, deren Oberflächen sowohl von metallischen Werkstoffen des Elements Eisen als auch metallischen Werkstoffen des Elements Aluminium gebildet werden. Auch soll der Pflegebedarf des Zinkphosphatierbades möglichst niedrig und idealerweise die sich durch Beizeintrag und Ausschleppung einstellende stationäre Gleichgewichtskonzentration bei der Behandlung einer Serie von Bauteilen unproblematisch für den Phosphatiererfolg auf den Stahloberflächen der Bauteile sein. Wünschenswert ist zudem, dass das Verfahren trotz der hohen Aluminiumgehalte nicht zur Abscheidung von schwerlöslichen Aluminiumsalzen, beispielsweise in Form von Kryolith und/oder Elpasolith, neigt, da mit einer solchen Ausfällung hohe verfahrenstechnische Nachteile aufgrund der Schlammbildung und häufig ein schlechterer Korrosionsschutz nach Beschichtung mit einem Tauchlack aufgrund feinsten Einschlüsse

von Kryolith- bzw. Elpasolith-Kristalliten Einschlüssen einhergehen.

[0005] Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, dass der Anteil an zur Aktivierung beitragenden partikulären Phosphaten auf die Menge an freiem Fluorid und in Wasser gelösten Aluminium-Ionen in der Zinkphosphatierung anzupassen ist.

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung einer Serie von metallischen Bauteilen, wobei die Serie Bauteile umfasst, die zumindest teilweise Oberflächen von Eisen aufweisen, bei dem die metallischen Bauteile der Serie nacheinander die folgenden nasschemischen Behandlungsschritte durchlaufen:

(I) Aktivierung durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen wässrigen Dispersion, die einen D50 Wert von weniger als 3 µm aufweist und deren anorganischer partikulärer Bestandteil Phosphate umfasst, wobei die Gesamtheit dieser Phosphate zumindest teilweise aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist;

(II) Zinkphosphatierung durch In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend

- (a) 5-50 g/l an Phosphat-Ionen,
- (b) 0,3-3 g/l an Zink-Ionen,
- (c) mindestens 15 mmol/kg an Aluminium-Ionen in gelöster Form, und
- (d) mindestens eine Quelle für Fluorid-Ionen,

dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Phosphate in Form partikulären Phosphats in mmol/kg berechnet als PO_4 in der alkalischen wässrigen Dispersion größer ist als sieben Hundertstel des folgenden Terms in mmol/kg:

$$\frac{[Al]^2}{3[Al] + [F] \cdot (1 + 10^{3,12-pH})} \quad (Gl. 1)$$

[Al]: Konzentration der Aluminium-Ionen in gelöster Form in mmol/kg

[F]: Konzentration freies Fluorid in mmol/kg

pH: pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung

[0007] Die gemäß vorliegender Erfindung behandelten Bauteile können alle beliebig geformten und gestalteten räumlichen Gebilde sein, die einem Fabrikationsprozess entstammen, insbesondere auch Halbzeuge wie Bänder, Bleche, Stangen, Rohre, etc. und Verbundkonstruktionen zusammengefügt aus vorgenannten Halbzeugen, wobei die Halbzeuge vorzugsweise durch Kleben, Schweißen und/oder Bördeln zur Verbundkonstruktion miteinander verbunden sind. Ein Bauteil ist im Sinne der vorliegenden Erfindung dann metallisch, wenn dessen geometrische Oberfläche mindestens zu 10% von metallischen Oberflächen gebildet wird.

[0008] Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die Behandlung von Bauteilen mit Oberflächen von Zink, Eisen oder Aluminium verwiesen wird, so sind damit alle Oberflächen von metallischen Substraten oder metallischen Überzügen umfasst, die das jeweilige Element zu mehr als 50 At.-% enthalten. So bilden verzinkte Stahlsorten erfindungsgemäß Oberflächen von Zink, wohingegen an den Schnittkanten und Durchschliffstellen beispielsweise einer Automobilkarosse, die allein aus verzinktem Stahl gefertigt ist, erfindungsgemäß Oberflächen von Eisen freigelegt sein können. Erfindungsgemäß weisen die Bauteile der Serie, die zumindest teilweise Oberflächen von Eisen aufweisen, vorzugsweise zumindest 5 % bezogen auf die Bauteiloberfläche Oberflächen von Eisen auf. Stahlsorten wie warmumgeformter Stahl können auch mit einer mehrere Mikrometer dicken metallischen Beschichtung von Aluminium und Silizium als Verzunderungsschutz und Umformhilfe versehen sein. Ein derartig beschichteter Stahlwerkstoff weist, obwohl der Grundwerkstoff Stahl ist, im Kontext der vorliegenden Erfindung eine Aluminiumoberfläche auf.

[0009] Eine korrosionsschützende Behandlung der Bauteile in Serie liegt vor, wenn eine Vielzahl von Bauteilen mit in der in den jeweiligen Behandlungsschritten bereitgestellten und üblicherweise in Systemtanks vorgehaltenen Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, wobei das In-Kontakt-Bringen der einzelnen Bauteile nacheinander und damit zeitlich voneinander getrennt erfolgt. Der Systemtank ist dabei das Behältnis, in dem sich die Vorbehandlungslösung, zum Zwecke der korrosionsschützenden Behandlung in Serie befindet.

[0010] Die Behandlungsschritte der Aktivierung und Zinkphosphatierung erfolgen für ein Bauteil der korrosionsschützenden Behandlung in Serie dann "nacheinander", wenn sie nicht durch eine andere als die jeweils vorgesehene nachfolgende nasschemische Behandlung unterbrochen werden.

[0011] Nasschemische Behandlungsschritte im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Behandlungsschritte, die durch In-Kontakt-Bringen des metallischen Bauteils mit einer im Wesentlichen aus Wasser bestehenden Zusammensetzung

erfolgen und keine Spülschritte darstellen. Ein Spülschritt dient ausschließlich der vollständigen oder teilweisen Entfernung löslicher Rückstände, Partikel und Wirkkomponenten, die aus einem vorausgegangenem nasschemischen Behandlungsschritt auf dem Bauteil anhaftend verschleppt werden, vom zu behandelnden Bauteil, ohne dass in der Spülflüssigkeit selbst Wirkkomponenten auf Basis metallischer oder halbm metallischer Elemente enthalten sind, die sich bereits durch das bloße In-Kontakt-Bringen der metallischen Oberflächen des Bauteils mit der Spülflüssigkeit verbrauchen. So kann die Spülflüssigkeit lediglich Stadtwasser sein.

[0012] Die Konzentration an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung ist nach Kalibrierung mit Fluorid-haltigen Pufferlösungen ohne pH-Pufferung mittels einer fluoridsensitiven Messelektrode potentiometrisch bei 20 °C in der jeweiligen sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung zu bestimmen.

[0013] Die Konzentration an in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung gelöstem Aluminium-Ionen ist im Filtrat einer Membranfiltration der sauren wässrigen Zusammensetzung, die unter Verwendung einer Membran mit einer nominalen Porengröße von 0,2 µm erfolgt ist, mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) zu bestimmen. Analog sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch die Konzentrationen anderer Ionen metallischer oder halbm metallischer Elemente in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung in gelöster Form zu bestimmen.

[0014] Der "pH-Wert", wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet, entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Hydronium-Ionen Aktivität bei 20 °C und kann mittels pH-sensitiver Glaselektroden bestimmt werden. Eine Zusammensetzung ist demgemäß dann sauer, wenn ihr pH-Wert unterhalb von 7 liegt, und alkalisch, wenn ihr pH-Wert oberhalb von 7 liegt.

[0015] Der bevorzugte pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung liegt im erfindungsgemäßen Verfahren oberhalb von 2,5, besonders bevorzugt oberhalb von 2,7, jedoch vorzugsweise unterhalb von 3,5, besonders bevorzugt unterhalb von 3,3.

[0016] Im erfindungsgemäßen Verfahren sind die einzelnen Behandlungsschritte Aktivierung und Zinkphosphatierung derart aufeinander abgestimmt, dass auf den Eisenoberflächen des Bauteils stets ein homogener kristalliner Phosphatüberzug resultiert, ohne dass Aluminium-Ionen aus dem Zinkphosphatierbad entfernt werden müssten. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Konzentration der Phosphate in Form partikulären Phosphats in mmol/kg berechnet als PO_4 in der alkalischen wässrigen Dispersion größer ist als 9 Hundertstel, besonders bevorzugt 1 Zehntel, des folgenden Terms in mmol/kg:

$$\frac{[\text{Al}]^2}{3[\text{Al}]+[\text{F}] \cdot (1+10^{3,12-\text{pH}})} \quad (\text{Gl. 1})$$

[Al]: Konzentration der Aluminium-Ionen in gelöster Form in mmol/kg

[F]: Konzentration freies Fluorid in mmol/kg

pH: pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung

[0017] Gute Ergebnisse in der Zinkphosphatierung können auch dann noch erzielt, wenn die Konzentration an in der sauren wässrigen Zusammensetzung gelöstem Aluminium deutlich oberhalb von 15 mmol/kg liegt. Hohe Toleranzwerte für den Gehalt an Aluminium im stationären Gleichgewicht einer Serienbehandlung einer Vielzahl von Bauteilen ermöglichen es, den Anteil an Oberflächen von Aluminium, der mit der Serie an Bauteilen zu behandeln ist, zu erhöhen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Konzentration an Aluminium-Ionen in gelöster Form in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung daher größer als 30 mmol/kg. Oberhalb von 100 mmol/kg an gelösten Aluminium-Ionen ist die für eine ausreichende Aktivierung der Eisenoberflächen erforderliche Menge an partikulären Bestandteilen, die Phosphate enthalten, derart hoch, dass das Verfahren wirtschaftlich unattraktiv wird. Erfindungsgemäß ist daher bevorzugt, wenn die Konzentration an Aluminium-Ionen in gelöster Form in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung kleiner als 100 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner als 60 mmol/kg, und insbesondere bevorzugt kleiner als 45 mmol/kg ist.

[0018] Der partikuläre Bestandteil der alkalischen wässrigen Dispersion ist derjenige Feststoffanteil, der nach Trocknung des Retentats einer Ultrafiltration eines definierten Teilvolumens der alkalischen wässrigen Dispersion mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) verbleibt. Die Ultrafiltration wird unter Zuspewung von entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) solange durchgeführt, bis im Filtrat eine Leitfähigkeit unterhalb von $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ gemessen wird. Der anorganische partikuläre Bestandteil der alkalischen wässrigen Dispersion ist wiederum derjenige, der verbleibt, wenn der aus der Trocknung des Retentats der Ultrafiltration gewonnene partikuläre Bestandteil in einem Reaktionsofen unter Zuführung eines CO_2 -freien Sauerstoffstromes bei 900 °C ohne Beimischung

von Katalysatoren oder anderen Zuschlagsstoffen solange pyrolysiert wird, bis ein Infrarot-Sensor im Auslass des Reaktionsofens ein mit dem CO₂-freien Trägergas (Blindwert) identisches Signal liefert. Die im anorganischen partikulären Bestandteil enthaltenen Phosphate werden nach Säureaufschluss desselben mit wässriger 10 Gew.-% HNO₃ Lösung bei 25 °C für 15 min als Phosphorgehalt mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) unmittelbar aus dem Säureaufschluss bestimmt.

[0019] Entscheidend für eine Aktivierung der Oberflächen von Eisen ist, dass die alkalische wässrige Dispersion einen D50 Wert von weniger als 3 µm aufweist, da anderenfalls nur sehr über sehr hohe und damit nicht wirtschaftliche Anteile an partikulären Bestandteilen eine ausreichende Belegung der Metalloberflächen mit Partikeln, die Kristallisationskeime für die Zinkphosphatierung darstellen, erfolgen kann. Zudem neigen Dispersionen, deren Partikel durchschnittlich größer sind, zur Sedimentation.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der D50-Wert der alkalischen wässrigen Dispersion der Aktivierung daher kleiner als 2 µm, besonders bevorzugt kleiner als 1 µm, wobei der D90-Wert, vorzugsweise kleiner als 5 µm ist, so dass mindestens 90 Vol.-% der in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung enthaltenden partikulären Bestandteile diesen Wert unterschreiten.

[0021] Der D50-Wert bezeichnet in diesem Zusammenhang den volumenmittleren Teilchendurchmesser den 50 Vol.-% der in der alkalischen wässrigen Zusammensetzung enthaltenden partikulären Bestandteile nicht überschreiten. Der volumenmittlere Teilchendurchmesser kann gemäß ISO 13320:2009 mittels Streulichtanalyse nach der Mie-Theorie aus volumengewichteten kumulativen Partikelgrößenverteilungen als sogenannter D50-Wert unmittelbar in der jeweiligen Zusammensetzung bei 20 °C bestimmt werden, wobei sphärische Partikel und ein Brechungsindex der streuenden Partikel von $n_D = 1,52-i\cdot 0,1$ unterstellt werden.

[0022] Die Aktivkomponenten der alkalischen Dispersion, die effektiv die Bildung eines geschlossenen Zinkphosphatüberzuges auf den Eisenoberflächen des Bauteils in der nachfolgenden Phosphatierung fördern und in diesem Sinne die Eisenoberflächen aktivieren, sind vornehmlich aus Phosphaten zusammengesetzt, die wiederum zumindest teilweise Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith umfassen. Insofern ist eine solche Aktivierung bevorzugt, bei der der Phosphatanteil der anorganischen partikulären Bestandteile der alkalischen wässrigen Dispersion der Aktivierung bei zumindest 30 Gew.-%, besonders bevorzugt bei zumindest 35 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bei zumindest 40 Gew.-% berechnet als PO₄ und bezogen auf den anorganischen partikulären Bestandteil der Dispersion liegt.

[0023] Eine Aktivierung im Sinne der vorliegenden Erfindung beruht also im Wesentlichen auf den erfindungsgemäß enthaltenden Phosphaten in partikulärer Form, wobei die Phosphate vorzugsweise zumindest teilweise aus Hopeit, Phosphophyllit und/oder Scholzit, besonders bevorzugt auf Hopeit und/oder Phosphophyllit und insbesondere bevorzugt auf Hopeit, zusammengesetzt sind. Die Phosphate Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith können zur Bereitstellung der alkalischen wässrigen Dispersion als fein gemahlene Pulver oder als mit einem Stabilisator verriebene Pulverpaste in eine wässrige Lösung eindispersiert werden. Hopeit umfassen ohne Berücksichtigung von Kristallwasser stöchiometrisch Zn₃(PO₄)₂ sowie die Nickel- und Manganhaltigen Varianten Zn₂Mn(PO₄)₃, Zn₂Ni(PO₄)₃, wohingegen Phosphophyllit aus Zn₂Fe(PO₄)₃, Scholzit aus Zn₂Ca(PO₄)₃ und Hureaulith aus Mn₃(PO₄)₂ besteht. Die Existenz der kristallinen Phasen Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith in der alkalischen wässrigen Dispersion kann nach Abtrennung des partikulären Bestandteils mittels Ultrafiltration mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD (NMWC, Nominal Molecular Weight Cut Off) wie oben beschrieben und Trocknung des Retentats bis zur Massenkonstanz bei 105°C mittels röntgendiffraktometrischer Methoden (XRD) nachgewiesen werden.

[0024] Aufgrund der Präferenz für die Anwesenheit von Phosphaten, die Zink-Ionen umfassen und eine bestimmte Kristallinität aufweisen, sind für die Bildung fest anhaftender kristalliner Zinkphosphatüberzüge erfindungsgemäß Verfahren bevorzugt, in denen die alkalische wässrige Dispersion der Aktivierung mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% an Zink im anorganischen partikulären Bestandteil der alkalischen wässrigen Dispersion bezogen auf den Phosphatanteil des anorganischen partikulären Bestandteils, berechnet als PO₄, enthält.

[0025] Eine Aktivierung im Sinne der vorliegenden Erfindung soll jedoch nicht mittels kolloidaler Lösungen von Titanphosphaten erzielt werden, da anderenfalls die schichtbildende Zinkphosphatierung auf Oberflächen von Eisen, insbesondere Stahl, nicht zuverlässig gelingt und der Vorteil dünner effektiv vor Korrosion schützender Phosphatüberzüge auf Aluminium nicht realisiert wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher der Anteil an Titan im anorganischen partikulären Bestandteil der alkalischen wässrigen Dispersion der Aktivierung vorzugsweise kleiner als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 1 Gew.-% bezogen auf den anorganischen partikulären Bestandteil der Dispersion ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die alkalische wässrige Dispersion der Aktivierung insgesamt weniger als 10 mg/kg, besonders bevorzugt weniger als 1 mg/kg an Titan.

[0026] Für eine hinreichende Aktivierung sämtlicher metallischer Oberflächen ausgewählt aus Zink, Aluminium und Eisen sollte der Anteil der anorganischen partikulären Bestandteile, der Phosphate umfasst, entsprechend angepasst werden. Hierfür ist es allgemein bevorzugt, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren der Anteil der Phosphate im anorganischen partikulären Bestandteil bezogen auf die alkalische wässrige Dispersion der Aktivierung mindestens 40 mg/kg, vorzugsweise mindestens 80 mg/kg, besonders bevorzugt mindestens 150 mg/kg berechnet als PO₄ beträgt. Aus wirt-

schaftlichen Gründen und für reproduzierbare Beschichtungsergebnisse sollte die Aktivierung mit möglichst verdünnten kolloidalen Lösungen erfolgen. Daher ist bevorzugt, dass der Anteil der Phosphate im anorganischen partikulären Bestandteil bezogen auf die alkalische wässrige Dispersion der Aktivierung geringer als 0,8 g/kg, besonders bevorzugt geringer als 0,6 g/kg, insbesondere bevorzugt geringer als 0,4 g/kg berechnet als PO_4 ist.

[0027] Für eine gute Aktivierung von Bauteilen, die Eisenoberflächen aufweisen, ist es weiterhin vorteilhaft, wenn die Metalloberflächen während der Aktivierung nur gering gebeizt werden. Gleiches gilt auch für die Aktivierung auf den Oberflächen von Aluminium und Zink. Gleichzeitig sollten die anorganischen partikulären Bestandteile, insbesondere die unlöslichen Phosphate nur einer geringgradigen Korrosion unterliegen. Demgemäß ist es im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn der pH-Wert der alkalischen wässrigen Dispersion in der Aktivierung größer als 8, besonders bevorzugt größer als 9, jedoch vorzugsweise kleiner als 12, besonders bevorzugt kleiner als 11 ist.

[0028] Der zweite Behandlungsschritt der Zinkphosphatierung folgt der Aktivierung mit oder ohne dazwischenliegenden Spülschritt, unmittelbar, so dass jedes Bauteil der Serie nacheinander die Aktivierung gefolgt von der Zinkphosphatierung ohne dazwischenliegenden nasschemischen Behandlungsschritt durchläuft. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen zwischen der Aktivierung und der Zinkphosphatierung weder ein Spül- noch ein Trocknungsschritt für die Bauteile der Serie. Ein Trocknungsschritt im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet einen Vorgang, bei dem die einen Nassfilm aufweisenden Oberflächen des metallischen Bauteils unter Zuhilfenahme technischer Maßnahmen getrocknet werden sollen, beispielsweise durch Zuführung thermischer Energie oder Überleiten eines Luftstromes.

[0029] Die Zinkphosphatierung gelingt, insofern die erfindungsgemäße Abstimmung mit der Aktivierung erfolgt ist, im Regelfall mit konventionellen Phosphatierbädern, die

(a) 5 - 50 g/kg, vorzugsweise 10-25 g/kg an Phosphat-Ionen,

(b) 0,3-3 g/kg, vorzugsweise 0,8-2 g/kg an Zink-Ionen, und

(c) mindestens eine Quelle für freies Fluorid

enthalten. In einer aus umwelthygienischen Gründen bevorzugten Ausführungsform sind insgesamt weniger als 10 ppm an Nickel- und/oder Kobalt-Ionen in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung enthalten.

[0030] Die Menge an Phosphat-Ionen umfasst erfindungsgemäß die Orthophosphorsäure sowie die in Wasser gelösten Anionen der Salze der Orthophosphorsäure berechnet als PO_4 .

[0031] Der Anteil der freien Säure in Punkten beträgt in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung vorzugsweise mindestens 0,4, jedoch vorzugsweise nicht mehr als 3, besonders bevorzugt nicht mehr als 2. Der Anteil der freien Säure in Punkten wird bestimmt, indem 10 ml Probevolumen der sauren wässrigen Zusammensetzung auf 50 ml verdünnt und mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert werden. Der Verbrauch an ml Natronlauge gibt die Punktzahl freier Säure an.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die saure wässrige Zusammensetzung der Zinkphosphatierung zusätzlich Kationen der Metalle Mangan, Kalzium, Eisen, Magnesium und/oder Aluminium.

[0033] Auch die übliche Additivierung der Zinkphosphatierung kann erfindungsgemäß in analoger Weise durchgeführt werden, so dass die saure wässrige Zusammensetzung die üblichen Beschleuniger wie Wasserstoffperoxid, Nitrit, Hydroxylamin, Nitroguanidin und/oder N-Methylmorpholin-N-Oxid enthalten kann.

[0034] Eine Quelle für freie Fluorid-Ionen ist essentiell für den Prozess der schichtbildenden Zinkphosphatierung auf allen metallischen Oberflächen des Bauteils, insofern diese ausgewählt sind aus Oberflächen von Eisen, Aluminium und/oder Zink. Sollen sämtliche Oberflächen dieser metallischen Materialien als Bestandteile der Bauteile, die im Rahmen der Serie behandelt werden, mit einem Phosphatüberzug versehen werden, so ist die Menge der partikulären Bestandteile in der Aktivierung an die für die Schichtbildung in der Zinkphosphatierung erforderliche Menge an freiem Fluorid anzupassen. Für einen geschlossenen und defektfreien Phosphatüberzug auf den Oberflächen von Eisen, insbesondere Stahl, ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn die Menge an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung mindestens 0,5 mmol/kg beträgt. Sollen zudem auch Oberflächen von Aluminium mit einem geschlossenen Phosphatüberzug innerhalb der Serie von zu behandelnden Bauteilen versehen werden, so ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn die Menge an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung mindestens 2 mmol/kg beträgt. Allgemein ist es aus wirtschaftlichen Erwägungen vorteilhaft, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren die Konzentration an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung unterhalb von 50 mmol/kg, besonders bevorzugt unterhalb von 40 mmol/kg, insbesondere bevorzugt unterhalb von 30 mmol/kg liegt. Sollen zudem auch Oberflächen von Zink mit einem geschlossenen Phosphatüberzug innerhalb der Serie von zu behandelnden Bauteilen versehen werden, so ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn die Konzentration an freiem Fluorid keine Werte überschreitet, oberhalb der die Phosphatüberzüge lose Anhaf-

tungen von Phosphaten aufweisen, die leicht abwischbar sind, da diese auch durch eine Erhöhung der Menge an partikulären Phosphaten in der alkalischen wässrigen Dispersion der Aktivierung nicht vermieden werden können. Daher ist es für derartige Bauteile bevorzugt, dass im erfindungsgemäßen Verfahren die Konzentration an freiem Fluorid in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung unterhalb von 8 mmol/kg liegt.

[0035] Die Menge an freiem Fluorid ist nach Kalibrierung mit Fluorid-haltigen Pufferlösungen ohne pH-Pufferung mittels einer fluoridsensitiven Messelektrode potentiometrisch bei 20 °C in der jeweiligen sauren wässrigen Zusammensetzung zu bestimmen. Geeignete Quellen für freies Fluorid sind Flusssäure sowie deren wasserlöslichen Salze, wie Ammoniumbifluorid und Natriumfluorid, sowie komplexe Fluoride der Elemente Zr, Ti und/oder Si, insbesondere komplexe Fluoride des Elements Si. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Quelle für freies Fluorid daher ausgewählt aus Flusssäure sowie deren wasserlöslichen Salzen und/oder komplexen Fluoriden der Elemente Zr, Ti und/oder Si. Salze der Flusssäure sind dann wasserlöslich im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn ihre Löslichkeit in entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) bei 60 °C mindestens 1 g/L berechnet als F beträgt.

[0036] Zur Vermeidung der Fällung schwerlöslicher Aluminiumsalze, beispielsweise in Form von Kryolith und/oder Elpasolith, enthält die saure wässrige Zusammensetzung der Zinkphosphatierung nur begrenzte Mengen an Natrium- und/oder Kalium-Ionen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gilt daher, dass die Gesamtkonzentration an Natrium- und/oder Kalium-Ionen in gelöster Form in mmol/kg kleiner als die Zahl 40, besonders bevorzugt kleiner als die Zahl 30, insbesondere bevorzugt kleiner als die Zahl 20, dividiert durch die dritte Wurzel der Konzentration an Aluminium-Ionen in gelöster Form ist.

[0037] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht wie bereits erwähnt darin, dass in dessen Verlauf auch dünne geschlossene Zinkphosphatüberzüge auf Oberflächen von Aluminium gebildet werden. Konsequenterweise umfasst die zu behandelnde Serie an Bauteilen im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise auch die Behandlung von Bauteilen, die mindestens eine Oberfläche von Aluminium aufweisen. Hierbei ist es unerheblich, ob die Oberflächen von Zink und Aluminium in einem aus entsprechenden Materialien zusammengesetzten Bauteil oder in verschiedenen Bauteilen der Serie realisiert sind. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden daher innerhalb der Serie vorzugsweise auch solche Bauteile behandelt werden, die Oberflächen von Aluminium aufweisen, wobei die Bauteile der Serie neben den Oberflächen von Eisen vorzugsweise auch Oberflächen von Aluminium aufweisen.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem innerhalb der Serie von zu behandelnden Bauteilen neben Oberflächen von Eisen auch Oberflächen von Aluminium mit einem Phosphatüberzug versehen werden sollen und jedes Bauteil der Serie gleich zusammengesetzt ist, kann bis zu einer durch die tatsächliche Ausschleppung aus dem Zinkphosphatierbad vorgegebenen Beizrate an Aluminium wirtschaftlich betrieben werden, ohne dass in der Zinkphosphatierung gelöste Aluminium-Ionen aus dem Bad entfernt werden müssten. Diese von der Ausschleppung aus der Zinkphosphatierung abhängige Beizrate beträgt bezogen auf die Gesamtoberfläche eines jeden Bauteils:

$$0,27 \cdot \frac{A}{100} \text{ gm}^{-2} \quad (\text{Gl. 2})$$

A: tatsächliche Ausschleppung aus dem Zinkphosphatierbad angegeben in Milliliter der sauren wässrigen Zusammensetzung pro Bauteil und pro Quadratmeter des Bauteils

[0039] Es stellt sich bei der Behandlung der Serie der Bauteile, insofern die Beizrate den obigen von der Ausschleppung abhängigen Wert (Gl. 2) unterschreitet, eine stationäre Konzentration an gelöstem Aluminium von nicht mehr als 100 mmol/kg in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung ein.

[0040] Für den Fall, dass die Beizrate an Aluminium den obigen durch die Ausschleppung aus der Zinkphosphatierung vorgegebenen Wert überschreitet, ist es zur Abreicherung von Aluminium-Ionen im Zinkphosphatierbad und zu dessen Auffrischung vorteilhaft, wenn der Zinkphosphatierung kontinuierlich oder diskontinuierlich ein Teilvolumen der sauren wässrigen Zusammensetzung entnommen und der Zinkphosphatierung kontinuierlich oder diskontinuierlich ein gleich großes Teilvolumen mittels einer oder mehrerer solcher wässriger Zusammensetzungen zugeführt wird, die jeweils bezogen auf das Teilvolumen eine im Vergleich zur Konzentration der entsprechenden Ionen im entnommenen Teilvolumen höhere Konzentration bezüglich der Phosphat-Ionen, Zink-Ionen und/oder der Quelle für Fluorid-Ionen, jedoch bezüglich der Aluminium-Ionen in gelöster Form eine niedrigere Konzentration als im entnommenen Teilvolumen aufweisen.

[0041] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein guter Lackhaftgrund für eine nachfolgende Tauchlackierung, in deren Verlauf eine im Wesentlichen organische Deckschicht aufgebracht wird, realisiert. Dementsprechend schließt sich in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens der Zinkphosphatierung mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, jedoch vorzugsweise mit Spülschritt, aber ohne Trocknungsschritt, eine Tauchlackierung an, besonders bevorzugt eine Elektrotauchlackierung, insbesondere bevorzugt eine kathodische Elektrotauchlackierung, an.

Ausführungsbeispiele:

[0042] Es wurden Aluminium- (AA6014) und Stahlbleche (CRS) in Zinkphosphatierbädern mit unterschiedlichen Gehalten an freiem Fluorid und gelöstem Aluminium nach vorheriger Aktivierung mit Dispersionen von partikulären Zinkphosphat behandelt und das Erscheinungsbild der Überzüge unmittelbar nach der Zinkphosphatierung bewertet. Die Tabelle 1 enthält eine Übersicht über die Zusammensetzungen der Aktivierung und der Zinkphosphatierung und die Ergebnisse hinsichtlich der Bewertung der Güte der Überzüge. Die Bleche durchliefen die im Folgenden aufgeführten Verfahrensschritte in der angegebenen Reihenfolge:

A1) Reinigung und Entfettung im Tauchen bei 55 °C für 180 Sekunden

15 g/L BONDERITE® C-AK 11566 (Fa. Henkel AG & Co. KGaA)

1,1 g/L BONDERITE® M-AD ZN-2 (Fa. Henkel AG & Co. KGaA)

5 g/L BONDERITE C-AD 1561 (Fa. Henkel AG & Co. KGaA)

2,2 g/L NaHCO₃

Ansatz mit VE-Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$); Einstellen des pH-Wertes mit Kalilauge auf 10,8

A2) Reinigung und Entfettung im Spritzen bei 1 bar und 55 °C für 70 Sekunden mit einer Zusammensetzung wie unter A1)

B) Spüle mit VE-Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) bei 20 °C für 60 Sekunden

C) Tauchaktivierung bei 20 °C für 30 Sekunden

0,6-4 g/kg PREPALENE® X (Fa. Nihon Parkerizing Co., Ltd.) enthält 8,4 Gew.-% an Zink in Form von Zn₃(PO₄)₂·4H₂O

200 mg/kg K₄P₂O₇

Ansatz mit VE-Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$); Einstellen des pH-Wertes mit H₃PO₄ auf 10,3.

Der D50 Wert der Dispersion zur Aktivierung betrug 0,25 μm bei 20 °C bestimmt auf Basis der statischen Streulichtanalyse gemäß Mie-Theorie nach ISO 13320:2009 mittels Partikelanalysator HORIBA LA-950 (Fa. Horiba Ltd.) unter Annahme eines Brechungsindex der streuenden Partikel von $n = 1,52 - i0,1$.

D) Zinkphosphatierung durch Eintauchen bei 50 °C für 150 Sekunden

1,2 g/kg Zink

1,0 g/kg Mangan

0,9 g/kg Nickel

15,3 g/kg Phosphat

1,9 g/kg Nitrat

2,0 g/kg N-Methylmorpholin-N-Oxid

20 mg/kg Wasserstoffperoxid

Die Zugabe einer Menge einer Quelle für Fluorid und einer Menge an Aluminium erfolgte gemäß Tabelle 1.

Ansatz mit VE-Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$); Einstellen des pH-Wertes auf pH 3,0 mit 10 %iger NaOH

Freie Säure: 1,1-1,3 Punkte

Die freie Säure ist bestimmt aus 10 ml Probevolumen verdünnt auf 50 ml mit VE Wasser und anschließender Titration mit 0,1 N NaOH bis pH-Wert 3,6, wobei der Verbrauch an Natronlauge in Millilitern der Menge an freie Säure in Punkten entspricht.

Die Zinkphosphatierbädern wurde ohne Zugabe von Natrium-Salzen formuliert. Der Anteil an Natrium lag unter 1 mg/kg.

E) Spüle mit entionisiertem Wasser ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) bei 20 °C für 60 Sekunden

F) Trocknen bei 50 °C im Trockenschrank nach Abblasen mit Druckluft

[0043] Anhand der Tabelle 1 wird ersichtlich, dass zufriedenstellende Phosphatüberzüge, die also auf den Blechen mit dem bloßen Auge homogen und geschlossen erscheinen, durch Anpassung der Menge an partikulärem Zinkphosphat in der Aktivierung an die Menge des freien Fluorids und der Menge an gelöstem Aluminium in der Zinkphosphatierung erzielt werden können (CRS-L-A1-h; CRS-H-A1-I; CRS-H-A2-I; CRS-H-A3-I). Fällt die Menge an partikulärem Zinkphosphat in der Aktivierung unterhalb des durch die freie Fluoridmenge und der Konzentration an gelöstem Aluminium definierten Wertes, so werden entweder keine homogenen Überzüge erzielt (CRS-L-A2-I; CRS-L-A3-h) oder die Phosphatüberzüge sind nahezu geschlossen, wobei die Substratoberfläche nach Phosphatierung dennoch sichtbar bleibt (CRS-L-A1-I; CRS-L-A2-h). Sogar auf Aluminium werden in den erfindungsgemäßen Varianten des Verfahrens gemäß Tabelle 1 geschlossene Phosphatüberzüge erzeugt, so dass die Eignung des erfindungsgemäßen Verfahrens für die korrosionsschützende Behandlung einer Serie von Bauteilen die Bauteile mit Oberflächen von Eisen als auch Oberflächen von Aluminium umfasst, nachgewiesen ist.

Tabelle 1

	Aktivierung	Zinkphosphatierung, pH-Wert: 3,0				Aussehen
Beispiel ¹	PO ₄ / mmolkg ⁻¹	[F]* / mmolkg ⁻¹	[Al]** / mmolkg ⁻¹	0,07·Term [#]	Schichtgewicht / gm ⁻²	0: geschlossene homogene Schicht 1: nahezu geschlossen, aber durchschimmernde Substratoberfläche 2: keine geschlossene Schicht
CRS-L-A1-l	0,63	4,9	29,7	0,62	1,5	1
CRS-L-A1-h	0,63	14,8	29,7	0,50	1,8	0
AA-L-A1-l	0,63	4,9	29,7	0,62	1,2	1
AA-L-A1-h	0,63	14,8	29,7	0,50	1,4	0
CRS-H-A1-l	3,57	4,9	29,7	0,62	1,8	0
AA-H-A1-l	3,57	4,9	29,7	0,62	1,5	0
CRS-L-A2-l	0,63	6,2	37,0	0,76	-	2
CRS-L-A2-h	0,63	18,5	37,0	0,62	1,5	1
AA-L-A2-l	0,63	6,2	37,0	0,76	-	2
AA-L-A2-h	0,63	18,5	37,0	0,62	1,2	1
CRS-H-A2-l	3,57	6,2	37,0	0,76	1,7	0
AA-H-A2-l	3,57	6,2	37,0	0,76	1,5	0
CRS-L-A3-h	0,72	27,5	55,6	0,94	-	2
AA-L-A3-h	0,72	27,5	55,6	0,94	-	2
CRS-H-A3-l	3,57	9,3	55,6	1,15	1,6	0
AA-H-A3-l	3,57	9,3	55,6	1,15	1,2	0

1 Die ersten Buchstaben kennzeichnen das Substrat; L(low) bzw. H(high) den Gehalt an PO₄ in der Aktivierung; A1 bis A3 den steigenden Gehalt an Aluminium in der Zinkphosphatierung; und der letzte Buchstabe l(low) bzw. h(high) den Gehalt an freiem Fluorid in der Zinkphosphatierung

* freies Fluorid gemessen mit Ionenmeter pMX 3000 / Ion (Fa. Xylem Inc.); Quelle: Ammoniumbifluorid

** Quelle: Aluminiumtrichlorid

Term gemäß Gleichung 1 (Gl. 1) in mmol/kg

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung einer Serie von metallischen Bauteilen, wobei die Serie Bauteile umfasst, die zumindest teilweise Oberflächen von Eisen aufweisen, bei dem die metallischen Bauteile der Serie nacheinander die folgenden nasschemischen Behandlungsschritte durchlaufen:

(I) Aktivierung durch In-Kontakt-Bringen mit einer alkalischen wässrigen Dispersion, die einen D50 Wert von weniger als 3 μm aufweist und deren anorganischer partikulärer Bestandteil Phosphate umfasst, wobei die Gesamtheit dieser Phosphate zumindest teilweise aus Hopeit, Phosphophyllit, Scholzit und/oder Hureaulith zusammengesetzt ist;

(II) Zinkphosphatierung durch In-Kontakt-Bringen mit einer sauren wässrigen Zusammensetzung enthaltend

(a) 5-50 g/l an Phosphat-Ionen,

(b) 0,3-3 g/l an Zink-Ionen,

(c) mindestens 15 mmol/kg an Aluminium-Ionen in gelöster Form, und

(d) mindestens eine Quelle für Fluorid-Ionen,

dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Phosphate in Form partikulären Phosphats in mmol/kg berechnet als PO_4 in der alkalischen wässrigen Dispersion größer ist als sieben Hundertstel des folgenden Terms in mmol/kg:

$$\frac{[\text{Al}]^2}{3[\text{Al}] + [\text{F}] \cdot (1 + 10^{3,12 - \text{pH}})} \quad (\text{Gl. 1})$$

[Al]: Konzentration der Aluminium-Ionen in gelöster Form in mmol/kg

[F]: Konzentration freies Fluorid in mmol/kg

pH: pH-Wert der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Phosphate bezogen auf die anorganischen partikulären Bestandteile der alkalischen wässrigen Dispersion bei zumindest 30 Gew.-%, besonders bevorzugt bei zumindest 35 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bei zumindest 40 Gew.-% berechnet als PO_4 liegt.
3. Verfahren nach einem oder beiden der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Zink im anorganischen partikulären Bestandteil der alkalischen wässrigen Dispersion in der Aktivierung bei mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise bei mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens 40 Gew.-% liegt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Titan im anorganischen partikulären Bestandteil der alkalischen wässrigen Dispersion in der Aktivierung kleiner als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 1 Gew.-% ist, und insbesondere bevorzugt weniger als 10 mg/kg an Titan in der alkalischen wässrigen Dispersion der Aktivierung enthalten sind.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge der Phosphate aus dem anorganischen partikulären Bestandteil der alkalischen wässrigen Dispersion in der Aktivierung mindestens 40 mg/kg, vorzugsweise mindestens 80 mg/kg, besonders bevorzugt mindestens 150 mg/kg berechnet als PO_4 und bezogen auf die Dispersion beträgt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert der alkalischen wässrigen Dispersion in der Aktivierung größer als 8, vorzugsweise größer als 9, jedoch vorzugsweise kleiner als 12, besonders bevorzugt kleiner als 11 ist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die saure wässrige Zusammensetzung der Zinkphosphatierung gilt, dass die Gesamtkonzentration an Natrium- und/oder Kalium-Ionen in gelöster Form in mmol/kg kleiner als die Zahl 40, vorzugsweise kleiner als die Zahl 30, besonders bevorzugt kleiner als die Zahl 20, dividiert durch die dritte Wurzel der Konzentration an Aluminium-Ionen in gelöster Form ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Aluminium-Ionen in gelöster Form in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung größer als 30 mmol/kg, jedoch vorzugsweise kleiner als 100 mmol/kg, besonders bevorzugt kleiner als 60 mmol/kg, insbesondere bevorzugt kleiner als 45 mmol/kg ist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an freiem Fluorid mindestens 2 mmol/kg, jedoch vorzugsweise nicht größer als 50 mmol/kg ist, besonders bevorzugt nicht größer als 40 mmol/kg, insbesondere bevorzugt nicht größer als 30 mmol/kg.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert in der sauren wässrigen Zusammensetzung der Zinkphosphatierung größer als 2,5, vorzugsweise größer als 2,7, jedoch vorzugsweise kleiner als 3,5, besonders bevorzugt kleiner als 3,3 ist.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der Aktivierung und der Zinkphosphatierung weder ein Spül- noch ein Trocknungsschritt erfolgt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** innerhalb der Serie auch solche Bauteile behandelt werden, die Oberflächen von Aluminium aufweisen, wobei die Bauteile der Serie neben den Oberflächen von Eisen vorzugsweise auch Oberflächen von Aluminium aufweisen.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** jedes Bauteil der Serie gleich zusammengesetzt ist und die Beizrate an Aluminium bezogen auf die Oberfläche eines jeden Bauteils in der Zinkphosphatierung nicht größer ist als:

$$0,27 \cdot \frac{A}{100} \text{ gm}^{-2} \quad (\text{Gl. 2})$$

A: tatsächliche Ausschleppung aus der Zinkphosphatierung angegeben in Milliliter der sauren wässrigen Zusammensetzung pro Bauteil und pro Quadratmeter des Bauteils

14. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** jedes Bauteil der Serie gleich zusammengesetzt ist und die Beizrate an Aluminium bezogen auf die Oberfläche eines jeden Bauteils in der Zinkphosphatierung größer ist als:

$$0,27 \cdot \frac{A}{100} \text{ gm}^{-2} \quad (\text{Gl. 2})$$

A: tatsächliche Ausschleppung aus der Zinkphosphatierung in Milliliter der sauren wässrigen Zusammensetzung pro Bauteil und pro Quadratmeter des Bauteils

wobei der Zinkphosphatierung kontinuierlich oder diskontinuierlich ein Teilvolumen der sauren wässrigen Zusammensetzung entnommen und der Zinkphosphatierung kontinuierlich oder diskontinuierlich ein gleich großes Teilvolumen mittels einer oder mehrerer wässriger solcher Zusammensetzungen zugeführt wird, die jeweils bezogen auf das Teilvolumen eine im Vergleich zur Konzentration der entsprechenden Ionen im entnommenen Teilvolumen höhere Konzentration bezüglich der Phosphat-Ionen, Zink-Ionen und/oder der Quelle für Fluorid-Ionen, jedoch bezüglich der Aluminium-Ionen in gelöster Form eine niedrigere Konzentration als im entnommenen Teilvolumen aufweisen.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zinkphosphatierung mit oder ohne dazwischenliegendem Spül- und/oder Trocknungsschritt, jedoch vorzugsweise mit Spülschritt, aber ohne Trocknungsschritt, eine Tauchlackierung folgt, vorzugsweise eine Elektrotauchlackierung, besonders bevorzugt eine kathodische Elektrotauchlackierung.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 16 7467

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 01/12341 A1 (HENKEL CORP [US]; BANNAI HIROKATSU [JP]; NAGASHIMA YASUHIKO [JP]; NAKA) 22. Februar 2001 (2001-02-22) * Seite 1, Zeilen 2-6 * * Seite 2, Zeile 17 - Seite 3, Zeile 30 * * Seite 3, Zeile 36 - Seite 4, Zeile 32 * * Seite 6, Zeile 28 - Seite 7, Zeile 35 * * Seite 8, Zeile 5 - Seite 10, Zeile 31 * * Seite 11; Beispiele 1, 3, 5; Tabelle 1 * * Seite 12; Beispiele 6, 8, 10; Tabelle 2 * * Seite 15; Beispiele 1, 3, 5, 6, 8, 10; Tabelle 5 * * Seite 16; Beispiele 11, 13, 15; Tabelle 7 * * Seite 19; Beispiele 11, 13, 15; Tabelle 10 * * Seite 20; Beispiele 16, 18, 20; Tabelle 12 * * Seite 23; Beispiele 16, 18, 20; Tabelle 15 * * Seite 24; Beispiele 21, 23, 25; Tabelle 17 * * Seite 27; Beispiele 21, 23, 25; Tabelle 20 * * Ansprüche 1-4 * ----- -/--	1-15	INV. C23C22/36 C23C22/78 C23C22/73 RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 19. Oktober 2017	Prüfer Handrea-Haller, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 16 7467

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 2 343 399 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 13. Juli 2011 (2011-07-13) * Seite 5, Absatz 27 - Seite 6, Absatz 34 * * Seite 6, Absatz 36 - Seite 9, Absatz 58 * * Seite 9, Absatz 61-65 * * Seite 10, Absatz 68-72 * * Seite 11, Absatz 80-81 * * Seite 11, Absatz 85 - Seite 12, Absatz 86 * * Seite 12, Absatz 91 - Seite 13, Absatz 94 * * Seite 14 - Seite 16; Tabelle 1 * * Seite 17 - Seite 19; Tabelle 2 * * Seite 20 - Seite 22; Tabelle 3 * * Seite 23; Beispiele 1-8; Tabelle 4 * * Ansprüche 1-3 * -----	1-15	
A	EP 1 988 189 A1 (SUMITOMO METAL IND [JP]) 5. November 2008 (2008-11-05) * Seite 3, Absatz 1 * * Seite 8, Absatz 57 - Seite 9, Absatz 65 * * Seite 10, Absatz 70 - Seite 12, Absatz 96 * * Seite 14; Beispiele 2-4; Tabelle 1 * * Seite 15; Beispiel a; Tabelle 2 * * Seite 18; Beispiele R7, R12; Tabelle 3 * * Seite 26 - Seite 27; Beispiele Z11, Z14, Z16, Z19; Tabelle 6 * * Seite 29 - Seite 30; Beispiele 1B to 1E, 1J to 1R; Tabelle 8 * * Seite 30; Beispiel 2H; Tabelle 9 * * Seite 36; Beispiel 36; Tabelle 10 * -----	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 19. Oktober 2017	Prüfer Handrea-Haller, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 16 7467

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-10-2017

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0112341 A1	22-02-2001	CA 2381774 A1	22-02-2001
		EP 1230033 A1	14-08-2002
		JP 3545974 B2	21-07-2004
		JP 2001049451 A	20-02-2001
		WO 0112341 A1	22-02-2001

EP 2343399 A1	13-07-2011	BR PI0919974 A2	15-12-2015
		CA 2742002 A1	06-05-2010
		CN 102197160 A	21-09-2011
		EP 2343399 A1	13-07-2011
		JP 5462467 B2	02-04-2014
		JP 2010106334 A	13-05-2010
		RU 2011121882 A	10-12-2012
		US 2011305840 A1	15-12-2011
		WO 2010050131 A1	06-05-2010

EP 1988189 A1	05-11-2008	EP 1988189 A1	05-11-2008
		KR 20080094039 A	22-10-2008
		TW 200732510 A	01-09-2007
		WO 2007097139 A1	30-08-2007

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9839498 A1 [0002]
- WO 2004007799 A2 [0003]