



(11)

**EP 2 092 090 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**19.12.2012 Patentblatt 2012/51**

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

(21) Anmeldenummer: **07820181.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2007/059628**

(22) Anmeldetag: **13.09.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2008/055726 (15.05.2008 Gazette 2008/20)**

(54) **ZR-/TI-HALTIGE PHOSPHATIERLÖSUNG ZUR PASSIVIERUNG VON METALLVERBUNDOBERFLÄCHEN**

ZR-/TI-CONTAINING PHOSPHATING SOLUTION FOR PASSIVATION OF METAL COMPOSITE SURFACES

SOLUTION DE PHOSPHATAGE À BASE DE ZR/TI UTILISÉE POUR PASSIVER DES SURFACES COMPOSITES MÉTALLIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **08.11.2006 DE 102006052919**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.08.2009 Patentblatt 2009/35**

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA 40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **BROUWER, Jan-Willem 47877 Willich (DE)**  
• **KRÖMER, Jens 40225 Düsseldorf (DE)**

- **HAMACHER, Matthias 50354 Hürth (DE)**
- **WINKELS, Stephan 41066 Mönchengladbach (DE)**
- **PILAREK, Frank-Oliver 50931 Köln (DE)**
- **BALZER, Marc 40789 Monheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-02/070782 WO-A-2004/104266**  
**DE-A1- 10 322 446 DE-B3- 10 231 279**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

**EP 2 092 090 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung und ein Verfahren zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen. Die wässrige Zusammensetzung ist in besonderem Maße für die Behandlung unterschiedlicher metallischer Werkstoffe, die in Verbundstrukturen zusammengefügt sind, unter anderem von Stahl oder verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl sowie sämtlichen Kombinationen aus diesen Werkstoffen geeignet, wobei die Verbundstruktur zumindest teilweise aus Aluminium oder seinen Legierungen zusammengesetzt ist. Wenn im weiteren Textverlauf von "Aluminium" gesprochen wird, sind stets Legierungen mit eingeschlossen, die zu mehr als 50 Atom-% aus Aluminium bestehen. Je nach Verfahrensführung können die erfindungsgemäß behandelten metallischen Oberflächen der Verbundstruktur in einer nachfolgenden Tauchlackierung homogen und mit hervorragenden Haftungseigenschaften beschichtet werden, so dass auf eine Nachpassivierung der konversionsbehandelten metallischen Oberflächen verzichtet werden kann. Der klare Vorteil der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung zur Behandlung metallischer Oberflächen besteht in der selektiven Beschichtung unterschiedlicher Metalloberflächen mit einer kristallinen Phosphatschicht im Falle von Stahl- oder verzinktem oder legierungsverzinktem Stahloberflächen und einer nichtkristallinen Konversionsschicht auf den Aluminiumoberflächen derart, dass eine hervorragende Passivierung der metallischen Oberflächen und eine hinreichende Lackhaftung für eine nachfolgend aufgetragene Lackierung resultiert. Die Anwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung ermöglicht daher einen Ein-Schritt-Prozess zur Korrosionsschutz-Vorbehandlung von in Verbundstruktur zusammengefügt Metall-

**[0002]** Auf dem für die vorliegende Erfindung besonders relevanten Gebiet der automobilen Fertigung werden im zunehmenden Maße verschiedene metallische Werkstoffe eingesetzt und in Verbundstrukturen zusammengefügt. Im Karosseriebau werden dabei nach wie vor überwiegend verschiedenste Stähle wegen ihrer spezifischen Materialeigenschaften verwendet, aber auch zunehmend Leichtmetalle, die für eine erhebliche Gewichtsreduzierung der gesamten Karosserie besonders bedeutend sind. Der durchschnittliche Anteil von Aluminium an der Automobilkarosserie ist in den vergangenen Jahren von 6 kg im Jahre 1998 auf 26 kg im Jahre 2002 gestiegen und ein weiterer Anstieg auf ca. 50 kg wird für das Jahr 2008 prognostiziert, was einem Gewichtsanteil von ca. 10 % der Rohkarosserie eines typischen Mittelklassewagens entspräche. Um dieser Entwicklung Rechnung zu tragen, gilt es neue Konzepte für den Karosserieschutz zu entwickeln oder bestehende Verfahren und Zusammensetzungen zur korrosionsschützenden Behandlung der Rohkarosserie weiter zu entwickeln.

**[0003]** In konventionellen Phosphatierbädern führt das Anreichern von Aluminium-Ionen in der Badlösung zu einer erheblichen Verschlechterung des Phosphatierungsprozesses insbesondere der Güte der Konversionsschicht. Das Ausbilden einer homogenen kristallinen Phosphatschicht auf Stahloberflächen unterbleibt in Gegenwart dreiwertiger Kationen von Aluminium. Aluminium-Ionen wirken daher als Badgift in der Phosphatierung und müssen bei einer standardmäßigen Behandlung von Karosserien, die partiell Aluminiumoberflächen aufweisen, durch geeignete Zusätze effektiv maskiert werden. Eine geeignete Maskierung der Aluminium-Ionen kann über die Zugabe von Fluorid-Ionen oder Fluorokomplexen z.B.  $\text{SiF}_6^{2-}$ , wie in US 5,683,357 offenbart, erreicht werden. Je nach Stärke des Beizangriffes durch den zusätzlichen Eintrag von Fluorid-Ionen können aus der Badlösung Hexafluoroaluminate, z.B. in Form von Kryolith, ausgefällt werden, die in erheblichen Maße zur Schlamm- und Schmutzbildung im Phosphatierbad beitragen und so die Prozessierbarkeit der Phosphatierung deutlich erschweren. Des Weiteren erfolgt die Ausbildung einer Phosphatschicht auf der Aluminiumoberfläche lediglich bei hohen Beizraten also einer relativ hohen Konzentration an freien Fluorid-Ionen. Die Kontrolle definierter Badparameter, insbesondere des freien Fluorid-Gehaltes, ist dabei von erheblicher Bedeutung für einen hinreichenden Korrosionsschutz und eine gute Lackhaftung. Eine ungenügende Phosphatierung der Aluminiumoberflächen erfordert stets eine Nachpassivierung in einem nachfolgenden Prozessschritt. Dahingegen sind optische Störstellen nach erfolgter Lackgrundierung hervorgerufen durch eine inhomogen abgeschiedene Phosphatschicht grundsätzlich nicht heilbar.

**[0004]** Die gemeinsame Phosphatierung von Stahl- und/oder verzinkten Stahlbauteilen mit Aluminiumbauteilen in Verbundstruktur ist also lediglich bedingt und nur bei exakter Kontrolle der Badparameter sowie mit entsprechender Nachpassivierung in weiteren Verfahrensschritten durchführbar. Der damit verbundene technische Regelaufwand kann es erforderlich machen, dass fluoridhaltige Lösungen in von der eigentlichen Phosphatierung getrennten Anlagensystemen dosiert und bevorratet werden müssen. Zusätzlich erniedrigen erhöhte Wartungs- und Entsorgungskosten für die ausgefallenen Hexafluoroaluminat-Salze die Effizienz und verschlechtern die Gesamtbilanz einer solchen Anlage.

**[0005]** Daher besteht ein Bedarf nach verbesserten Vorbehandlungsverfahren komplexer Bauteile wie beispielsweise Automobilkarosserien, die neben Teilen aus Aluminium solche aus Stahl und gegebenenfalls verzinktem Stahl enthalten. Als Ergebnis der gesamten Vorbehandlung soll auf allen auftretenden Metalloberflächen eine Konversionsschicht oder eine Passivierungsschicht erzeugt werden, die sich als korrosionsschützende Lackgrundlage, insbesondere vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung, eignet.

**[0006]** Im Stand der Technik sind verschiedene zweistufige Vorbehandlungsverfahren bekannt, die als gemeinsames Konzept die Abscheidung einer kristallinen Phosphatschicht auf den Stahl- und gegebenenfalls verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen im ersten Schritt und die Passivierung der Aluminiumoberflächen in einem weiteren

nachfolgenden Schritt verfolgen. Diese Verfahren sind in den Schriften WO99/12661 und WO02/066702 offenbart. Grundsätzlich ist das Verfahren so zu gestalten, dass in einem ersten Schritt eine selektive Phosphatierung der Stahl- oder verzinkten Stahloberflächen erfolgt, die auch bei der Nachpassivierung in einem zweiten Verfahrensschritt erhalten bleibt, während auf den Aluminiumoberflächen keine Phosphatkristalle gebildet werden, die sich bei der anschließenden Tauchlackierung durch den Lack abzeichnen können. Derartige "Kristallnester" auf den Aluminiumoberflächen, die von einer nachfolgenden Lackgrundierung eingeschlossen werden, stellen Inhomogenitäten in der Beschichtung dar, die sowohl den gleichmäßigen optischen Eindruck der lackierten Oberflächen stören als auch punktuelle Lackschädigungen hervorrufen können, und sind als solche unbedingt zu vermeiden.

**[0007]** Der Stand der Technik, auf dem diese Lehre aufbaut, bezieht sich auf ein Verfahren, das in der deutschen Offenlegungsschrift DE10322446 beschrieben ist und eine hinreichende Selektivität in der Beschichtung der unterschiedlichen Werkstoffoberflächen, wie zuvor diskutiert, erreicht. DE10322446 bedient sich einer konventionellen Phosphatierung und ergänzt diese mit wasserlöslichen Zirkon- und/oder Titanverbindungen, wobei eine bestimmte Menge, aber nicht mehr als 5000 ppm, an freiem Fluorid vorliegt. Aus der Lehre von DE10322446 entnimmt man, dass eine derartige Zirkon- und/oder Titan-haltige Phosphatierlösung eingesetzt bei der Konversionsbehandlung von Metalloberflächen, die zumindest teilweise aus Aluminium bestehen, lediglich die Abscheidung einer nichtkristallinen Passivierungsschicht auf den Aluminiumoberflächen ermöglicht, wobei die flächenbezogene Masse von vereinzelt abgeschiedenen Phosphatkristallen nicht mehr als 0,5 g/m<sup>2</sup> beträgt.

**[0008]** Darüber hinaus lehrt DE10322446, dass bei der Anwendung von Phosphatierlösungen, bei denen der Gesamtgehalt an Zirkon und/oder Titan in einem Bereich von 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise 50 bis 250 ppm, liegt, auf eine Nachpassivierung sowohl der phosphatierten Metalloberflächen als auch der Aluminiumoberflächen verzichtet werden kann.

**[0009]** Folgt man der offenbarten Lehre von DE10322446 und den dort angegebenen Ausführungsbeispielen, so wird der einstufige Prozess einer Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen, die zumindest teilweise Aluminiumoberflächen aufweisen, mit konstant hohen Fluorid-Gehalten durchgeführt, was eine hohe Beizrate und damit einen massiven Eintrag von Aluminium-Ionen in die Badlösung bedingt. Es gilt den damit verbundenen technischen Aufwand bei der Badkontrolle und Aufbereitung, der sich zwangsläufig aus einer erhöhten Schlammabildung im Phosphatierbad ergibt, zu überwinden. Ferner können auf den derart konversionsbehandelten Bauteilen sedimentierte Aluminat-Partikel zurückbleiben, die nach dem Abscheiden der Lackgrundierung einen negativen optischen Eindruck der lackierten Bauteile verursachen oder auch die Lackhaftung und mechanische Widerstandsfähigkeit des Lackes beeinträchtigen.

**[0010]** Die DE10231279 betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Vorbehandlung von Metalloberflächen, die zumindest zu 5% aus Aluminiumoberflächen bestehen und neben diesen Aluminiumoberflächen vorwiegend Oberflächen von Eisen und/oder Zink vorliegen. Die DE10231279 lehrt demnach ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Metallen in Mischbauweise. Gemäß dem dort beschriebenen Verfahren sollen kristalline Überzüge auf allen Metalloberflächen erzeugt werden. Die korrosionsschützende Vorbehandlung nach der DE10231279 wird mittels einer Zusammensetzung geeignet zur Zinkphosphatierung vorgenommen, wobei diese Zusammensetzung neben 0,2-4 g/l an Zink-Ionen und 4-65 g/l an Phosphat-Ionen einen freien Fluorid-Anteil im Bereich von ca. 30-500 ppm, vorzugsweise im Bereich von 85-350 ppm aufweist. Die DE10231279 offenbart, dass die Zusammensetzung einen zusätzlichen Anteil an gelöstem Titan oder Zirkon im Bereich von 1-200 ppm enthalten kann, wobei der Anteil an diesen Elementen in der Zusammensetzung vorzugsweise gleich Null ist.

**[0011]** Die WO 02/070782 A2 betrifft ein Verfahren zur Nickel-freien Phosphatierung von Metalloberflächen durch In-Kontakt-bringen mit Phosphatierlösungen, die neben Zink- und Phosphat-Ionen auch einen Anteil an freiem Fluorid und komplexen Fluoriden auf Basis der Elemente Zirkon und/oder Titan enthalten können. Der Anteil an freiem Fluorid in der Phosphatierlösung liegt vorzugsweise im Bereich von ca. 1-800 ppm. Der Anteil an komplexen Fluoriden der Elemente Zirkon und/oder Titan in der Phosphatier-Lösung liegt vorzugsweise im Bereich von ca. 3-300 ppm bezogen auf F6. Die WO 02/070782 A2 lehrt weiter, dass für die Behandlung von Aluminiumoberflächen ein Wert von ca. 50 ppm bezogen auf F6 nicht überschritten werden sollte. Das in der WO 02/070782 A2 offenbarte Verfahren ist insbesondere für Zinkoberflächen geeignet, kann aber auch für Metalloberflächen bestehend aus mindestens einem der Werkstoffe auf Basis von Aluminium, Eisen, Stahl und Zink eingesetzt werden.

**[0012]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, diejenigen Bedingungen zu identifizieren unter denen eine Badlösung auf Basis der Lehre von DE10322446 zur Konversionsbehandlung von in Verbundstruktur zusammengefügt metallischen Oberflächen, die neben Stahl- und verzinkten Stahloberflächen zumindest teilweise Aluminiumoberflächen aufweisen, geeignet ist, eine homogene geschlossene Konversionsschicht auf allen Oberflächen zu erzeugen, welche eine unmittelbar nachfolgende Beschichtung ohne dazwischenliegende Nachpassivierung mit einem organischen Tauchlack erlaubt und die zuvor genannten technischen Probleme hervorgerufen durch überhöhte Beizraten eliminiert.

**[0013]** Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von aus metallischen Werkstoffen zusammengefügt Verbundstrukturen, die neben Oberflächen von Stahl und/oder verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl auch Oberflächen von Aluminium umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass die gereinigten und entfetteten metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung in Kontakt

gebracht werden enthaltend

- (a) 5-50 g/l Phosphationen,  
 (b) 0,3-3 g/l Zink(II)-Ionen,  
 (c) insgesamt 1-200 ppm einer oder mehrerer wasserlöslicher Verbindungen von Zirkon oder Zirkon und Titan bezogen auf das Element Zirkon oder die Elemente Zirkon und Titan,  
 (d) eine Menge an freiem Fluorid von 1-400 ppm gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Quotient  $\lambda$  entsprechend der Formel (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{\text{Me} / \text{mM}}} \quad (I)$$

wobei F / mM und Me / mM die um die Einheit der Konzentration in mM reduzierte freie Fluorid- (F) beziehungsweise reduzierte Zirkon- und/oder Titan-Konzentration (Me) darstellen, mindestens

$\frac{\text{Zr} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 4 + \frac{\text{Ti} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 6$ , aber nicht mehr als  $\frac{\text{Zr} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 10 + \frac{\text{Ti} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 14$  beträgt.

[0014] Es hat sich gezeigt, dass um bei dieser Badzusammensetzung eine minimale Beizrate, die insbesondere durch den Anteil an freien Fluorid-Ionen bestimmt wird, und gleichzeitig eine selektive Phosphatierung der Stahl- und/oder verzinkten und/oder legierungsverzinkten Stahloberflächen zu gewährleisten, wobei die Aluminiumoberflächen lediglich eine nicht-kristalline Zirkon- und/oder Titan-basierte Passivschicht erhalten, die Konzentration der freien Fluorid-Ionen nicht unabhängig von der Konzentration der Zirkon- und/oder Titanverbindungen optimiert werden kann.

[0015] Im erfindungsgemäßen Verfahren wurde also ein für die Passivierungseigenschaften der wässrigen Zusammensetzung charakteristischer Quotient  $\lambda$ , entsprechend der folgenden Formel (I) identifiziert:

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{\text{Me} / \text{mM}}} \quad (I)$$

wobei F / mM und Me / mM die um die Einheit der Konzentration in mM ( $10^{-3}$  mol/l) reduzierte freie Fluorid- (F) beziehungsweise reduzierte Zirkon- und/oder Titan-Konzentration (Me) darstellen. Für eine wässrige Zusammensetzung, die im zugrunde liegenden erfindungsgemäßen Verfahren ausschließlich Zirkon als Komponente (c) enthält, ist der Quotient  $\lambda$  mindestens 4. Für wässrige Zusammensetzungen, die erfindungsgemäß beide Komponenten (c) enthalten, also Zirkon- und Titan-Verbindungen, ist der Quotient  $\lambda$  gemäß Formel (I) nicht kleiner sein als

$$\frac{\text{Zr} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 4 + \frac{\text{Ti} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 6.$$

[0016] Werden diese erfindungsgemäß vorgegebenen Mindestwerte für den Quotienten unterschritten, verschiebt sich die Konversionsschichtbildung auf den Stahl- und/oder verzinkten Stahloberflächen zugunsten einer Zirkon-basierten oder Zirkon- und Titanbasierten Passivierung und eine Abscheidung homogener und geschlossener Phosphat-schichten ist nicht mehr gewährleistet. Umgekehrt wird bei zunehmenden  $\lambda$ -Werten, gleichbedeutend mit einer zunehmenden Beizrate, wiederum die Phosphatierung der Aluminiumoberflächen begünstigt und es können sich sogenannte "Kristallnester" ausbilden, die in Hinblick auf die nachfolgende Lackgrundierung unerwünscht sind.

[0017] Erfindungsgemäße Bereiche für den Quotienten  $\lambda$ , für die eine homogene Passivierung aller Metalloberflächen im Sinne der Erfindung erreicht wird, sowie eine akzeptable Beizrate eingehalten und damit ein akzeptabler Eintrag von Aluminium-Ionen in die Badlösung erfolgt, stellen sich wie folgt dar:

[0018] Der Quotient  $\lambda$  ist erfindungsgemäß für wässrige Zusammensetzungen, die als Komponente (c) ausschließlich wasserlösliche Verbindungen von

- (i) Zirkon enthalten, mindestens 4, bevorzugt mindestens 4,5 und besonders bevorzugt mindestens 5, aber nicht mehr als 10 und bevorzugt nicht mehr als 8 sein;

(ii) sowohl Zirkon als auch Titan enthalten, nicht größer als

$$\frac{\text{Zr / mM}}{\text{Zr / mM} + \text{Ti / mM}} \cdot 10 + \frac{\text{Ti / mM}}{\text{Zr / mM} + \text{Ti / mM}} \cdot 14 .$$

**[0019]** Der Anteil an freiem Fluorid in einer solchen wässrigen Zusammensetzung wird dabei potentiometrisch mit Hilfe einer Fluorid-sensitiven Glaselektrode bestimmt. Eine detaillierte Darstellung der Meßmethode, der Kalibrierung und der Versuchsdurchführung zur Bestimmung der freien Fluorid-Konzentration findet sich in der Beschreibung der Ausführungsbeispiele zur vorliegenden Erfindung.

**[0020]** Die Verwendung von Zirkonverbindungen liefert bei den unterschiedlichen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung technisch bessere Ergebnisse als die Verwendung von Titanverbindungen. Beispielsweise können komplexe Fluorosäuren oder deren Salze eingesetzt werden.

**[0021]** Die wässrige Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung kann neben

0,3 bis 3 g/l	Zn(II) und
5 bis 40 g/l	Phosphationen sowie
1 bis 200 ppm	einer oder mehrerer wassedlöslicher Verbindungen von Zirkon-und/oder Titan bezogen auf das Element Zirkon- und/oder Titan

auch mindestens einen der folgenden Beschleuniger enthalten:

0,3 bis 4 g/l	Chlorationen,
0,01 bis 0,2 g/l	Nitritionen,
0,05 bis 4 g/l	Nitroguanidin,
0,05 bis 4 g/l	N-Methylmorpholin-N-oxid,
0,2 bis 2 g/l	m-Nitrobenzolsulfonat-Ionen,
0,05 bis 2 g/l	m-Nitrobenzoat-Ionen,
0,05 bis 2 g/l	p-Nitrophenol,
1 bis 150 mg/l	Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l	Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
0,1 bis 10 g/l	reduzierende Zucker.

**[0022]** Derartige Beschleuniger sind im Stand der Technik als Komponenten von Phosphatierbädern geläufig und erfüllen die Aufgabe von "Wasserstofffängern", indem diese den durch den Säureangriff auf die metallische Oberfläche entstehenden Wasserstoff unmittelbar oxidieren und dabei selbst reduziert werden. Das Ausbilden einer homogenen kristallinen Zinkphosphatschicht wird durch den Beschleuniger, der die Entstehung von gasförmigem Wasserstoff an der Metalloberfläche vermindert, wesentlich erleichtert.

**[0023]** Korrosionsschutz und Lackhaftung der mit einer wässrigen Zusammensetzung im erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten kristallinen Zinkphosphatschichten werden erfahrungsgemäß verbessert, wenn zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen enthalten ist:

0,001 bis 4 g/l	Mangan(II),
0,001 bis 4 g/l	Nickel(II),
0,001 bis 4 g/l	Cobalt(II)
0,002 bis 0,2 g/l	Kupfer(II),
0,2 bis 2,5 g/l	Magnesium(II),
0,2 bis 2,5 g/l	Calcium(II),
0,01 bis 0,5 g/l	Eisen(II),
0,2 bis 1,5 g/l	Lithium(I),
0,02 bis 0,8 g/l	Wolfram(VI).

**[0024]** Die Zink-Konzentration liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 0,3 und etwa 2 g/l und insbesondere

zwischen etwa 0,8 und etwa 1,4 g/l. Höhere Zinkgehalte bringen für die erfindungsgemäße Konversionsbehandlung mit der wässrigen Zusammensetzung keine signifikanten Vorteile, bewirken aber andererseits einen erhöhten Schlamm-  
anfall im Behandlungsbad. Hohe Zinkgehalte können allerdings in einem arbeitenden Behandlungsbad dann auftreten,  
wenn vornehmlich verzinkte Oberflächen phosphatiert werden und so durch den Beizabtrag zusätzliches Zink in das  
Behandlungsbad gelangt. Wässrige Zusammensetzungen zur Konversionsbehandlung, die neben Zink-Ionen sowohl  
Mangan als auch Nickel-Ionen enthalten, sind als Triktion-Phosphatierlösungen dem Fachmann auf dem Gebiet der  
Phosphatierung bekannt und auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung gut geeignet. Auch ein wie bei der Phospha-  
tierung üblicher Anteil von bis zu 3 g/l Nitrat erleichtert die Bildung einer kristallinen homogenen und geschlossenen  
Phosphatschicht auf den Stahl-, verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen.

**[0025]** Zusätzlich können Hexafluorosilikat-Anionen der wässrigen Zusammensetzung zur erfindungsgemäßen kor-  
rosionsschützenden Konversionsbehandlung hinzugegeben werden, da diese die in die Badlösung eingetragenen drei-  
wertigen Aluminium-Kationen zu komplexieren vermögen, so dass die Phosphatierung optimiert und die sogenannte  
"Stippenbildung", Unter Stippenbildung eine punktuell auf der Oberfläche auftretende erhöhte Beizrate verbunden mit  
der Abscheidung von amorphem, weißem Zinkphosphat, auf verzinktem Substraten verhindert wird.

**[0026]** Ein weiterer für die erfindungsgemäße Konversionsbehandlung wichtiger Parameter der wässrigen Zusam-  
mensetzung ist deren Gehalt an freier Säure und die Gesamtsäure. Freie Säure und Gesamtsäure stellen einen wichtigen  
Regelungsparameter für Phosphatierbäder dar, da sie ein Maß für den Beizangriff der Säure und die Pufferkapazität  
der Behandlungslösung darstellen und einen entsprechend großen Einfluss auf das erreichbare Schichtgewicht haben.  
Für die zugrunde liegende Erfindung besitzt die wässrige Behandlungslösung vorzugsweise einen freien Säuregehalt,  
jeweils gestaffelt entsprechend einer steigenden Präferenz, von mindestens 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1 Punkten aber nicht mehr  
als 3; 2,5; 2; 1,5 Punkten. Dabei soll ein Gesamtsäuregehalt der Behandlungslösung, jeweils gestaffelt entsprechend  
einer steigenden Präferenz, von mindestens 20; 21; 22 Punkten jedoch nicht mehr als 26; 25; 24 Punkten vorliegen.  
Der Begriff der freien Säure ist dem Fachmann auf dem Gebiet der Phosphatierung geläufig. Die für diese Erfindung  
spezifische Bestimmungsmethode zur Feststellung des freien Säure- bzw. des Gesamtsäuregehaltes wird im Beispielteil  
angegeben. Der pH-Wert der wässrigen Behandlungslösung ist dabei mit jeweils steigender Präferenz vorzugsweise  
nicht kleiner als 2,2; 2,4; 2,6; 2,8 jedoch auch nicht größer als 3,6; 3,5; 3,4; 3,3; 3,2.

**[0027]** Die Anwendung der wässrigen Zusammensetzung zur erfindungsgemäßen Konversionsbehandlung von aus  
metallischen Werkstoffen zusammengefügt Verbundstrukturen, die zumindest teilweise auch Aluminiumoberflächen  
aufweisen, erfolgt nach Reinigung und Entfettung der Oberflächen durch in Kontakt bringen der Oberflächen mit der  
erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung, z.B. im Spritz- oder Tauchverfahren, bei Badtemperaturen im Be-  
reich von 20-65°C für ein auf die Konvektion in der Badanlage abgestimmtes und für die Zusammensetzung der zu  
behandelnden Verbundstruktur typisches Zeitintervall. Unmittelbar nach einem solchen Tauchverfahren schließt sich  
üblicherweise ein Spülvorgang mit Stadtwater oder vollentsalztem Wasser an, wobei nach Aufarbeitung des mit Kom-  
ponenten der Behandlungslösung angereicherten Spülwassers eine teilweise Rückführung von Spülwasserkomponen-  
ten in die Badlösung vorgenommen werden kann. Mit oder ohne diesen Spülschritt können die derart behandelten  
metallischen Oberflächen der Verbundstruktur in einem weiteren Schritt mit einer Grundlackierung versehen werden,  
vorzugsweise mit einem organischen Elektrotauchlack.

**[0028]** Alternativ zu diesem Ein-Schritt Verfahren zur Konversionsbehandlung von metallischen Werkstoffoberflächen  
in Verbundstruktur mit der Behandlungslösung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, kann in einem weiteren  
Schritt mit oder ohne dazwischenliegendem Spülvorgang eine Nachpassivierung der phosphatierten und/oder passi-  
vierten Metalloberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung erfolgen, die zumindest 200 bis 1500 ppm Fluoro-  
komplexe von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon und/oder Titan und gegebenenfalls 10 bis 100  
ppm Kupfer(II)-Ionen enthält. Der pH-Wert einer solchen Nachpassivierungslösung liegt im Bereich von 3,5 bis 5,5.

**[0029]** Eine entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens konversionsbehandelte Verbundstruktur zusammen-  
gefügt unter anderem aus Stahl- und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahlbauteilen sowie Aluminium-  
bauteilen weist auf ihren metallischen Oberflächen, auf denen eine kristalline Zinkphosphatschicht ausgebildet wurde,  
Schichtgewichte der Phosphatierung von 0,5 bis 4,5 g/m<sup>2</sup> auf.

**[0030]** Die metallischen Oberflächen, die mit der wässrigen Zusammensetzung gemäß dem erfindungsgemäßen Ver-  
fahren zur Ausbildung einer Konversionsschicht behandelt werden können, sind vorzugsweise Stahl, verzinkter Stahl  
und legierungsverzinkter Stahl sowie Aluminium und Legierungen von Aluminium mit einem Legierungsanteil von weniger  
als 50 Atom-%, wobei als weitere Legierungsbestandteile Silizium, Magnesium, Kupfer, Mangan, Zink, Chrom, Titan  
und Nickel in Frage kommen. Die metallische Oberfläche kann aus einer beliebigen Kombination der genannten Werk-  
stoffe in Verbundstruktur zusammengefügt sein.

**[0031]** Die vorliegende Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt eine wässrige Zusammensetzung zur korrosions-  
schützenden Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen, welche Oberflächen von Stahl oder verzinktem  
Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder Aluminium sowie sämtliche Kombinationen aus diesen umfassen, die

(a) 5-50 g/l Phosphationen,

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

(c) insgesamt 1-200 ppm ausgewählt aus wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und Titan bezogen auf die Elemente Zirkon und Titan, wobei ausschließlich eine oder mehrere wasserlösliche Verbindungen von Zirkon enthalten sind,

(d) eine Menge an freiem Fluorid von 1-400 ppm gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass

der Quotient  $\lambda$  entsprechend der Formel (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{\text{Me} / \text{mM}}} \quad (I)$$

wobei  $F / \text{mM}$  und  $\text{Me} / \text{mM}$  die um die Einheit der Konzentration in mM reduzierte freie Fluorid- (F) beziehungsweise reduzierte Zirkon-Konzentration (Me) darstellen, mindestens 4, aber nicht mehr als 10 beträgt.

**[0032]** Die zuvor genannten bevorzugten Ausführungsformen bezüglich der wässrigen Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten auch für diese erfindungsgemäße Zusammensetzung.

**[0033]** Die entsprechend der zugrunde liegenden Erfindung konversionsbehandelten metallischen Werkstoffe, Bauteile und Verbundstrukturen finden bei der automobilen Fertigung im Karosseriebau, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung von Weißer Ware Verwendung.

Beispiele

**[0034]** Die wässrigen Zusammensetzungen entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Konversionsbehandlung metallischer Oberflächen wurde an Probeblechen aus kaltgewalztem Stahl (CRS ST1405, Fa. Sidca), schmelztauchverzinktem Stahl (HDG, Fa. Thyssen) und Aluminium (AC120) überprüft.

**[0035]** In Tabelle 1 ist die Verfahrensabfolge für die erfindungsgemäße Behandlung der Probebleche, wie sie prinzipiell auch in der automobilen Karosserieherstellung üblich ist, wiedergegeben. Zur Vorbehandlung werden die Bleche alkalisch gereinigt und entfettet und nach einem Spülvorgang mit einer Titanphosphat-haltigen Aktivierlösung für die erfindungsgemäße Konversionsbehandlung vorbereitet. Hierfür wurden handelsübliche Produkte der Anmelderin verwendet: Ridoline® 1569 A, Ridosol® 1270, Fixodine® 50 CF.

**[0036]** Die Punktzahl der freien Säure wird bestimmt, indem man 10 ml Badprobe auf 50 ml verdünnt und mit 0,1 N Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert. Der Verbrauch an ml Natronlauge gibt die Punktzahl an. Entsprechend wird der Gehalt an Gesamtsäure bestimmt, indem man bis zu einem pH-Wert von 8,5 titriert.

**[0037]** Der Gehalt an freiem Fluorid in der wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung wird mit Hilfe einer potentiometrischen Messkette (inoLab pH/IonLevel 3, Fa. WTW) erfasst. Die Messkette enthält eine Fluorid-sensitive Glaselektrode (F501, Fa. WTW) und eine Referenzelektrode (R503, Fa. WTW). Zur Zwei-Punkt-Kalibrierung werden beide Elektrode zusammen nacheinander in Kalibrierlösungen mit einem Gehalt von 100 ppm und 1000 ppm, hergestellt aus dem Titrisol® Fluorid-Standard der Fa. Merck ohne Pufferzusatz, eingetaucht. Die resultierenden Messwerte werden mit dem jeweiligen Fluoridgehalt "100" bzw. "1000" korreliert und in das Messgerät eingelesen. Die Steilheit der Glaselektrode wird sodann in mV pro Dekade des Gehaltes an Fluorid-Ionen in ppm am Messgerät angezeigt und liegt typischerweise zwischen -55 und -60 mV. Der Fluoridgehalt in ppm kann sodann direkt durch Eintauchen der beiden Elektroden in die abgekühlte Badlösung zur Konversionsbehandlung bestimmt werden.

Tabelle 1: Verfahrensgang zur Konversionsbehandlung von Aluminium (AC 120), CRS ST1405 (Sidca) und HDG (Thyssen)

Verfahrensschritte	1. alkalische Reinigung	2. Spülvorgang	3. Aktivieren	4. Phosphatieren	5. Spülvorgang	6. Trocknen
Ansatz	4,0 % Ridoline 1569 A	Vollentsalztes Wasser * (κ<1 μScm <sup>-1</sup> )	0,08 % Fixodine 50 CF in vollentsalztem Wasser	Zn: Mn: Ni:  Zr:  PO <sub>4</sub> : NO <sub>3</sub> : SiF <sub>6</sub> : F-frei: NO <sub>2</sub> : FS (pH 3,6): GS (pH 8,5):	Vollentsalztes Wasser * (κ<1 μScm <sup>-1</sup> )	Drucklufttrocknen anschließend Trockenschrank*
	0,2 % Ridosol 1270					
pH-Wert	10,8					
Temperatur	58 °C	ca. 20 °C	ca. 20 °C	51 °C	ca. 20 °C	* 50 °C
Behandlungsdauer	4 Minuten	1 min	45 Sekunden	3 Minuten	1 min	* 60 min
FS (pH 3,6) / GS (pH 8,5): Freie Säure / Gesamtsäure angegeben in Säurepunkten entsprechend dem Verbrauch von 0,1 N Natronlauge in ml bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 3,6 (FS) bzw. 8,5 (GS) bei einem entnommenen Badvolumen von 10ml und 1:5 verdünnt *Im technischen Prozess wird für den Spülvorgang zwar ebenfalls vollentsalztes Wasser eingespeist, dieses jedoch partiell im Kreislauf geführt und dazu ständig aufbereitet. Eine Anreicherung von Salzen wird dabei in gewissem Maße toleriert, so dass verfahrenstechnisch bedingt höhere spezifische Leitfähigkeitswerte als 1 μScm <sup>-1</sup> des Spülwassers üblich sind.						



**[0038]** In Tabelle 2 sind die Beizraten für das Substrat Aluminium in Abhängigkeit von der Konzentration an freiem Fluorid und Zirkon für eine Verfahrensabfolge gemäß Tabelle 1 dokumentiert. Die Beizrate steigt dabei erwartungsgemäß mit jeder Erhöhung der Fluoridkonzentration. Überraschenderweise wird die Beizrate auf Aluminium durch die Zugabe von 50 ppm deutlich reduziert und im Falle einer Konzentration an freiem Fluorid von 30 und 55 ppm ist die Beizrate gegenüber einer wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung, die kein Zirkon enthält, um 50% vermindert.

**Tabelle 2:**

**Beizrate in g/m<sup>2</sup> auf Aluminium (AC 120) in Abhängigkeit von der Konzentration an Zirkon und freiem Fluorid in einer wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung**

		Konzentration freies Fluorid F / ppm			
		30	55	80	100
Konzentration Zirkon Zr / ppm	0	0,90	1,03	-	1,17
	10	0,95	1,07	-	1,20
	20	0,79*	1,00	1,03	1,06
	30	0,58*	0,80	0,88	0,95
	40	0,47*	0,62	0,73	0,85
	50	0,44*	0,50*	-	0,75

\* Bei diesen Kombinationen aus den Konzentrationen von freiem Fluorid und Zirkon liegt der  $\lambda$ -Wert Beizrate bestimmt durch Differenzwägung des gereinigten und entfetteten Substrates zum gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrat nach Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 65 Gew.-% HNO<sub>3</sub> bei 25 °C für 15 min

**[0039]** Gleichzeitig, wie aus der Tabelle 3 ersichtlich, kann durch sukzessive Erhöhung der Zirkon-Konzentration die Konversion der Aluminiumoberfläche von einer reinen Phosphatierung zugunsten einer Zirkon-basierten Passivierung verändert werden. Bei einer Konzentration von 55 ppm an freiem Fluorid genügen bereits 10 ppm Zirkon um das Ausbilden einer kristallinen Zinkphosphatschicht auf der Aluminiumoberfläche, die die Oberfläche allerdings weder homogen noch geschlossen bedeckt, nahezu vollständig zu unterdrücken. Weiterhin kann der Tabelle 3 entnommen werden, dass homogene und geschlossene Zinkphosphatschichten auf Aluminium erst bei freien Fluorid-Gehalten von ungefähr 100 ppm und in völlig Zirkon-freien Behandlungslösungen ausgebildet werden, wobei eine hohe Beizrate des Aluminiumsubstrates (Tabelle 2) in Kauf genommen werden muss.

Tabelle 3:

Schichtgewicht in g/m<sup>2</sup> auf Aluminium (AC 120) in Abhängigkeit von der Konzentration an Zirkon und freiem Fluorid in einer wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung

		Konzentration freies Fluorid F / ppm			
		30	55	80	100
Konzentration Zirkon Zr / ppm	0	2,20 ZPh n.i.O.	3,00 / <1,5* ZPh n.i.O.	-	3,80 ZPh i.O.
	10	0,32 P i.O.	0,40 / 12,0* P i.O.	-	0,74 P i.O.
	20	0,32% P i.O.	0,40 / 27,9* P i.O.	0,45 P i.O.	0,48 P i.O.
	30	0,33% P i.O.	0,47 / 37,0* P i.O.	0,53 P i.O.	0,56 P i.O.
	40	0,27% P i.O.	0,39 / 44,0* P i.O.	0,49 P i.O.	0,62 P i.O.
	50	0,33% P i.O.	0,37% / 37,0* P i.O.	-	0,60 P i.O.

\* Zirkonaufgabe in g/m<sup>2</sup> gemessen mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an Blechen, die bei einem

% Bei diesen Kombinationen aus den Konzentrationen von freiem Fluorid und Zirkon liegt der  $\lambda$ -Wert

ZPh: Zinkphosphatschicht

P: Passivierungsschicht

n.i.O.: nicht in Ordnung / i.O.: in Ordnung gemäß optischer Beurteilung des Bedeckungsgrades

Schichtgewicht bestimmt durch Differenzwägung des gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrates zum Substrat nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 65 Gew.-% HNO<sub>3</sub> bei 25 °C für 15 min

Entsprechende Untersuchungen zur erfindungsgemäßen Konversionsbehandlung auf kaltgewalztem Stahl (Tabelle 4) zeigen, dass bei freien Fluorid-Gehalten oberhalb von 55 ppm Zirkon-Gehalte von bis zu 50 ppm sich nicht nachteilig auf die Zinkphosphatierung auswirken. Umgekehrt ist anhand der Schichtgewichte und einer optischen Beurteilung der Schichtqualität erkennbar, dass bei niedrigen Fluorid-Konzentrationen der Prozess der Phosphatierung zurückgedrängt wird und eine Zirkon-basierte Passivierungsschicht auf der Stahloberfläche entsteht. Überraschenderweise zeigt sich, dass dies insbesondere dann der Fall ist, wenn der Quotient  $\lambda$  einen Wert von 4 unterschreitet.

Tabelle 4:

Schichtgewicht in g/m<sup>2</sup> auf CRS ST1405 (Sidca-Stahl) in Abhängigkeit von der Konzentration an Zirkon und freiem Fluorid in einer wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung

		Konzentration freies Fluorid F / ppm			
		30	55	80	100
Konzentration Zirkon Zr / ppm	0	2,6 ZPh .i.O.	-	-	-
	10	3,8 ZPh .i.O.	-	-	-
	20	0,1% P n.i.O.	3,2 ZPh .i.O.	2,6 ZPh .i.O.	2,6 ZPh .i.O.
	30	0,1% P n.i.O.	3,3 ZPh .i.O.	2,4 ZPh .i.O.	2,4 ZPh .i.O.
	40	0,2% P n.i.O.	3,1 ZPh .i.O.	2,5 ZPh .i.O.	2,4 ZPh .i.O.
	50	0,2% P n.i.O.	-	-	2,9 ZPh .i.O.

\* Bei diesen Kombinationen aus den Konzentrationen von freiem Fluorid und Zirkon liegt der  $\lambda$ -Wert unter 4

ZPh: Zinkphosphatschicht

P: Passivierungsschicht

n.i.O.: nicht in Ordnung / i.O.: in Ordnung gemäß optischer Beurteilung des Bedeckungsgrades, wobei eine Pa:

Schichtgewicht bestimmt durch Differenzwägung des gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrates zum Substrat nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-% CrO<sub>3</sub> bei 70°C für 15 min

**[0040]** Analoge Resultate ergeben sich für eine Konversionsbehandlung von schmelztauchverzinkten Stahloberflächen (Tabelle 5). Auch hier wird die Zinkphosphatierung durch die Erhöhung der Zirkon-Konzentration bei konstantem Gehalt an freiem Fluorid durch eine Zirkon-basierte Passivierung sukzessive ersetzt, wobei auch auf diesem Substrat der kritische Badparameter für diesen Wechsel in der Art der Passivierung durch einen  $\lambda$ -wert von unter 4 gekennzeichnet ist. Überhöhte Schichtgewichte der Zinkphosphatschicht von > 4,5 g/m<sup>2</sup> deuten auf eine geringe Barrierewirkung der Phosphatschicht kennzeichnen dabei den Übergang von einer Zinkphosphatierung mit gewünschter Kristallinität zu einer reinen Zrbasierten Passivierung bei sinkendem  $\lambda$ -Wert.

Tabelle 5:

Schichtgewicht in g/m<sup>2</sup> auf HDG (Thyssen) in Abhängigkeit von der Konzentration an Zirkon und freiem Fluorid in einer wässrigen Zusammensetzung zur Konversionsbehandlung

		Konzentration freies Fluorid F / ppm			
		30	55	80	100
Konzentration Zirkon Zr / ppm	0	2,2 ZPh i.O.	-	-	
	10	3,2 ZPh i.O.	-	-	
	20	4,8% ZPh n.i.O.	3,8 ZPh i.O.	3,7 ZPh i.O.	3,1 ZPh i.O.
	30	1,0% P n.i.O.	4,0 ZPh i.O.	3,8 ZPh i.O.	3,0 ZPh i.O.
	40	0,9% P n.i.O.	3,8 ZPh i.O.	3,7 ZPh i.O.	3,3 ZPh i.O.
	50	0,8% P n.i.O.	-	-	2,5 ZPh i.O.

\* Bei diesen Kombinationen aus den Konzentrationen von freiem Fluorid und Zirkon liegt der  $\lambda$ -Wert

ZPh: Zinkphosphatschicht

P: Passivierungsschicht

n.i.O.: nicht in Ordnung / i.O.: in Ordnung gemäß optischer Beurteilung des Bedeckungsgrades, wobei eine Pa:

Schichtgewicht in g/m<sup>2</sup> bestimmt durch Differenzwägung des gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrates zum Substrat nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-% CrO<sub>3</sub> bei 25°C für 5 min

**[0041]** Die Tatsache, dass durch Zugabe von Zirkonium-Verbindungen eine Phosphatierung von Aluminiumoberflächen unterbleibt kann auch mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen der Aluminiumoberfläche nach erfolgter Konversionsbehandlung nach Art der vorliegenden Erfindung (gemäß Tabelle 1) nachgewiesen werden. So zeigt Tabelle 6 für einen konstanten Gehalt an freiem Fluorid wie sich die Morphologie der Aluminiumoberfläche mit zunehmender Konzentration an Zirkon verändert. Ohne Zirkon in der Badlösung ist die Ausbildung von plättchenförmigen Phosphatkristallen mit hohem Aspektverhältnis erkennbar, wobei keine geschlossene kristalline Phosphatsschicht vorliegt. Eine derartige Beschichtung als Endprodukt einer Ein-Schritt-Konversionsbehandlung ist für einen hinreichenden Korrosionsschutz völlig ungeeignet und ein analog behandeltes Bauteil müsste einer Nachpassivierung unterzogen werden. Die Zugabe von 10 ppm Zirkon führt jedoch bereits dazu, dass die Phosphatierung zurückgedrängt wird. Auf der Oberfläche sind keine Phosphatkristalle oder vereinzelte "Kristallnester" erkennbar, so dass bei hinreichender Passivierung durch das Ausbilden einer amorphen Zirkon-basierten Konversionsschicht die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bereits in vollem Umfang gelöst wird. Dies jedoch nur unter der Voraussetzung, dass Bedingungen vorliegen unter denen gleichzeitig eine Phosphatierung von Stahl- und/oder verzinkten Stahloberflächen erfolgen kann.

<p><b>Tabelle 6:</b>  Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen konversionsbehandelter Aluminiumbleche (AC120) bei einem Gehalt an freiem Fluorid in der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzung von 55 ppm</p>			
<p>Zirkon:  λ-Wert:  SG:  Zr:</p>	<p>0 Zirkon:  nicht · λ-Wert:  SG:  Zr:</p>	<p>10 Zirkon:  λ-Wert: 5,6  SG:  Zr:</p>	<p>20 Zirkon:  λ-Wert:  SG:  Zr:</p>
<p>SG: Schichtgewicht in g/m<sup>2</sup> bestimmt durch Differenzwägung des gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelten Substrates zum Substrat nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 65 Gew.-% HNO<sub>3</sub> bei 25 °C für 15 min</p> <p>Zr: Zirkonaufgabe in mg/m<sup>2</sup> bestimmt durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)</p>			

**[0042]** Der Einfluss einer systematischen Variation der Zirkon- und/oder der Titankonzentration mit der freien Fluoridkonzentration in der wässrigen Behandlungslösung auf die Konversionsschichtbildung für die verschiedenen Substrate Aluminium (AC 120), CRS ST1405 (Sidca-Stahl) und HDG (Thyssen) ist im folgenden dargelegt.

**[0043]** Für die Konversionsbehandlung wird in zur Tabelle 1 identischen Verfahrensschritten, das jeweilige Blech

gereinigt, gespült, aktiviert und anschließend mit wässrigen Behandlungslösungen entsprechend der Tabelle 1 in Kontakt gebracht, die allerdings entweder

- a) 0-70 ppm Zirkon in Form von  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  oder
- b) 0-70 ppm Titan in Form von  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  oder
- c) jeweils 0-30 ppm Zirkon und Titan in Form von  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  bzw.  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  enthält.

**[0044]** Die Tabellen 8 bis 10 enthalten in Abhängigkeit von dem Quotienten  $\lambda$  der jeweils eingesetzten Behandlungslösungen a) bis c) eine optische Beurteilung der Phosphatierung auf kaltgewalztem Stahl, da insbesondere auf diesem Substrat die Ausbildung einer geschlossenen und homogenen Zinkphosphatschicht kritisch ist. Bei der optischen Beurteilung wird das Probenblech in ein Linienraster derart unterteilt, dass eine optische Einzelbewertung von ca. 1 cm<sup>2</sup> großen quadratischen Feldern vorgenommen wird. Der Mittelwert aus den über alle Einzelfelder aufsummierten Bedeckungsgraden ergibt dann halbquantitativ die Gesamtbedeckung des jeweiligen Bleches mit der Phosphatschicht in Prozent der untersuchten Blechfläche, wobei diese aus mindestens 64 Einzelfeldern besteht. Beschichtete und unbeschichtete Bereiche sind dabei für den Fachmann aufgrund ihrer unterschiedlichen Reflektivität und/oder Farbgebung unterscheidbar. Phosphatierte Bereiche erscheinen auf allen metallischen Substraten mattgrau, während unbeschichtete Bereiche metallisch glänzen und passivierte Bereiche bläulich bis violett schimmernd erscheinen.

Tabelle 8:  
Schichtgewichte und optische Beurteilung der Phosphatschicht auf CRS ST1405 (Sidca-Stahl) nach Konversionsbehandlung gemäß Beispiel 2a

Nr.	Zr in ppm	freies Fluorid# in ppm	$\lambda$ -Wert	Optische Beurteilung*	SG in g/m <sup>2</sup>
1	0	23	-	V: 10 / R: 10	3,6
2	5	23	5,1	V: 10 / R: 10	3,3
3	10	22	3,5	V: 1 / R: 1	---
4	6	22	4,5	V: 10 / R: 10	3,7
5	10	22	3,5	V: 0 / R: 0	---
6	10	30	4,7	V: 10 / R: 9	3,7
7	10	45	7,1	V: 10 / R: 10	3,4
8	15	45	5,8	V: 10 / R: 10	3,6
9	30	43	3,9	V: 1 / R: 1	---
10	30	76	6,9	V: 10 / R: 10	3,2
11	50	75	5,3	V: 10 / R: 10	2,8
12	70	77	4,6	V: 10 / R: 9	2,9
13	70	90	5,4	V: 10 / R: 10	3,1

# gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Glaselektrode in der abgekühlten Badlösung

\* optische Beurteilung in einer Skala von 0 bis 10

10 entspricht einer zu 100% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht

1 entspricht einer zu 10% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht

0 entspricht einer reinen Passivschicht / keine Phosphatierung erfolgt

V/R : Vorderseite / Rückseite; als Vorderseite ist die dem Rührer zugewandte Seite des Blechs mit hoher Badbewegung bezeichnet

SG: Schichtgewicht in g/m<sup>2</sup> bestimmt durch Differenzwägung nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-%  $\text{CrO}_3$  bei 70°C für 15 min

$$\lambda\text{-Wert: } \lambda = F / \text{mM} / \sqrt{\text{Zr} / \text{mM}}$$

Tabelle 9:

Schichtgewichte und optische Beurteilung der Phosphatschicht auf CRS ST1405 (Sidca-Stahl) nach Konversionsbehandlung gemäß Beispiel 2b

Nr.	Ti in ppm	freies Fluorid <sup>#</sup> in ppm	$\lambda$ -Wert	Optische Beurteilung*	SG in g/m <sup>2</sup>
1	0	25	-	V: 10 / R: 10	4,1
2	3	24	5,0	V: 9 / R: 8	-
3	3	28	5,8	V: 10 / R: 9	4,9
4	4	30	5,4	V: 10 / R: 9	4,7
5	4	42	7,6	V: 10 / R: 10	4,1
6	6	43	6,3	V: 10 / R: 8	4,6
7	6	74	10,9	V: 10 / R: 10	3,9
8	12	74	7,7	V: 10 / R: 10	4,0
9	14	100	9,6	V: 10 / R: 10	4,2
10	20	100	8,0	V: 10 / R: 10	3,8
11	30	102	6,7	V: 9 / R: 9	-
12	30	138	9,1	V: 10 / R: 10	3,7
13	60	138	6,4	V: 10 / R: 9	4,1
14	70	138	5,9	V: 9 / R: 9	4,2

# gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Glaselektrode in der abgekühlten Badlösung

\* optische Beurteilung in einer Skala von 0 bis 10

10 entspricht einer zu 100% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht

1 entspricht einer zu 10% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht

0 entspricht einer reinen Passivschicht / keine Phosphatierung erfolgt

V / R: Vorderseite / Rückseite; als Vorderseite ist die dem Rührer zugewandte Seite des Blechs mit hoher Badbewegung bezeichnet

SG: Schichtgewicht in g/m<sup>2</sup> bestimmt durch Differenzwägung nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-% CrO<sub>3</sub> bei 70°C für 15 min

$$\lambda = F / mM / \sqrt{Ti / mM}$$

$\lambda$ -Wert:

Tabelle 10:

Schichtgewichte und optische Beurteilung der Phosphatschicht auf CRS ST1405 (Sidca-Stahl) nach Konversionsbehandlung gemäß Beispiel 2c

Nr	Zr in ppm	Ti in ppm	freies Fluorid <sup>#</sup> in ppm	$\lambda$ -Wert	Optische Beurteilung	SG in g/m <sup>2</sup>
1	0	0	20	-	V: 10 / R: 10	3,7
2	4	4	20	2,9	V: 0 / R: 0	-
3	4	4	30	4,4	V: 9 / R: 9	4,5
4	4	4	38	5,5	V: 10 / R: 10	4,1
5	8	8	40	4,1	V: 0 / R: 0	-
6	8	8	78	8,0	V: 10 / R: 10	4,0
7	12	12	78	6,5	V: 10 / R: 10	3,8
8	30	30	71	3,8	V: 0 / R: 0	-
9	30	30	95	5,0	V: 10 / R: 10	4,0

(fortgesetzt)

Nr	Zr in ppm	Ti in ppm	freies Fluorid <sup>#</sup> in ppm	λ-Wert	Optische Beurteilung	SG in g/m <sup>2</sup>
10	30	30	114	6,0	V: 10 / R: 10	3,9

# gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Glaselektrode in der abgekühlten Badlösung

\* optische Beurteilung in einer Skala von 0 bis 10

10 entspricht einer zu 100% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht

1 entspricht einer zu 10% geschlossenen kristallinen Phosphatschicht

0 entspricht einer reinen Passivschicht / keine Phosphatierung erfolgt

V / R: Vorderseite / Rückseite; als Vorderseite ist die dem Rührer zugewandte Seite des Blechs mit hoher Badbewegung bezeichnet

SG: Schichtgewicht in g/m<sup>2</sup> bestimmt durch Differenzwägung nach dem Ablösen der Konversionsschicht in wässriger 5 Gew.-% CrO<sub>3</sub> bei 70°C für 15 min

$$\lambda = F / mM / \sqrt{Zr / mM + Ti / mM}$$

λ-Wert:

## Patentansprüche

- Verfahren zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von aus metallischen Werkstoffen zusammengeführten Verbundstrukturen, die neben Oberflächen von Stahl und/oder verzinktem Stahl und/oder legierungsverzinktem Stahl auch Oberflächen von Aluminium umfassen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gereinigten und entfetteten metallischen Oberflächen mit einer wässrigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden enthaltend

(a) 5-50 g/l Phosphationen,

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

(c) insgesamt 1-200 ppm einer oder mehrerer wasserlöslicher Verbindungen von Zirkon oder Zirkon und Titan bezogen auf das Element Zirkon oder die Elemente Zirkon und Titan,

(d) eine Menge an freiem Fluorid von 1-400 ppm gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

der Quotient λ entsprechend der Formel (I)

$$\lambda = \frac{F / mM}{\sqrt{Me / mM}} \quad , \quad (I)$$

wobei F / mM und Me / mM die um die Einheit der Konzentration in mM reduzierte freie Fluorid- (F) beziehungsweise reduzierte Zirkon- und/oder Titan-Konzentration (Me) darstellen, mindestens

$$\frac{Zr / mM}{Zr / mM + Ti / mM} \cdot 4 + \frac{Ti / mM}{Zr / mM + Ti / mM} \cdot 6, \text{ aber nicht mehr als}$$

$$\frac{Zr / mM}{Zr / mM + Ti / mM} \cdot 10 + \frac{Ti / mM}{Zr / mM + Ti / mM} \cdot 14 \text{ beträgt.}$$

- Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Quotient λ entsprechend der Formel (I) für wässrige Zusammensetzungen, die als Komponente (c) ausschließlich wasserlösliche Verbindungen von Zirkon enthalten, mindestens 4,5, bevorzugt mindestens 5, aber nicht mehr als 8 ist.
- Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine der folgenden Mengen nachstehend genannter Beschleuniger enthält:



	0,3 bis 4 g/l	Chlorationen,
5	0,01 bis 0,2 g/l	Nitritionen,
	0,05 bis 4 g/l	Nitroguanidin,
	0,05 bis 4 g/l	N-Methylmorpholin-N-oxid,
	0,2 bis 2 g/l	m-Nitrobenzolsulfonat-Ionen,
	0,05 bis 2 g/l	m-Nitrobenzoat-Ionen,
10	0,05 bis 2 g/l	p-Nitrophenol,
	1 bis 150 mg/l	Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,
	0,1 bis 10 g/l	Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,
	0,1 bis 10 g/l	eines reduzierenden Zuckers.

- 15 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung zusätzlich eine oder mehrere der nachstehend genannten Kationen-Mengen enthält:

	0,001 bis 4 g/l	Mangan(II)
20	0,001 bis 4 g/l	Nickel(II)
	0,001 bis 4 g/l	Cobalt(II)
	0,002 bis 0,2 g/l	Kupfer(II)
	0,2 bis 2,5 g/l	Magnesium(II)
25	0,2 bis 2,5 g/l	Kalzium(II)
	0,01 bis 0,5 g/l	Eisen(II)
	0,2 bis 1,5 g/l	Lithium(I)
	0,02 bis 0,8 g/l	Wolfram(VI).

- 30 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung einen freien Säuregehalt von 0 Punkten, bevorzugt mindestens 0,5 Punkten, besonders bevorzugt mindestens 1 Punkt, aber nicht mehr als 3 Punkten, bevorzugt nicht mehr als 2 Punkten und besonders bevorzugt nicht mehr als 1,5 Punkten aufweist, wobei der Gesamtsäuregehalt mindestens 20 Punkte, bevorzugt mindestens 22 Punkte, aber nicht mehr als 26 Punkte, bevorzugt nicht mehr als 24 Punkte beträgt.

- 35 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Zusammensetzung einen pH-Wert von nicht kleiner als 2,2, bevorzugt nicht kleiner als 2,4, und besonders bevorzugt nicht kleiner als 2,6, aber nicht größer als 3,8, bevorzugt nicht größer als 3,6 und besonders bevorzugt nicht größer als 3,2 aufweist, wobei eine Temperatur im Bereich von 20 bis 65 °C eingehalten wird.

- 40 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die derart behandelten metallischen Oberflächen, wobei eine flächendeckende kristalline Phosphatschicht mit einer Schichtauflage von 0,5-4,5 g/m<sup>2</sup> auf den Stahl-, verzinkten Stahl- und legierungsverzinkten Stahloberflächen und eine nicht-kristalline Konversionsschicht auf den Aluminiumoberflächen vorliegt, in einem weiteren Verfahrensschritt mit oder ohne dazwischenliegendem Wasserspülgang mit einem Elektrotauchlack beschichtet werden.

- 45 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem in Kontakt bringen der metallischen Oberflächen mit der wässrigen Zusammensetzung eine passivierende Nachspülung unterbleibt.

- 50 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem in Kontakt bringen der metallischen Oberflächen mit der wässrigen Zusammensetzung eine passivierende Nachspülung mit oder ohne dazwischenliegendem Wasserspülgang erfolgt.

- 55 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die passivierende Nachspülung einen pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5,5 aufweist und diese insgesamt 200 bis 1500 ppm Fluorokomplexe von Zirkon und/oder Titan bezogen auf die Elemente Zirkon und/oder Titan und gegebenenfalls 10 bis 100 ppm Kupfer(II)-Ionen enthält.

11. Ein metallisches Bauteil enthaltend Stahl- und/oder verzinkte und/oder legierungsverzinkte Stahloberflächen und mindestens eine Aluminiumoberfläche, wobei sofern vorhanden sowohl die Stahl- als auch die verzinkten und legierungsverzinkten Stahloberflächen mit einer flächendeckenden kristallinen Phosphatschicht mit einem Schichtgewicht von 0,5 bis 4,5 g/m<sup>2</sup> überzogen sind, während auf der Aluminiumoberfläche eine nicht-kristalline Konversionsschicht ausgebildet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das metallische Bauteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 vorbehandelt wurde.
12. Verwendung eines metallischen Bauteils gemäß Anspruch 11 im Karosseriebau bei der automobilen Fertigung, im Schiffsbau, im Baugewerbe sowie für die Herstellung von Weißer Ware.
13. Wässrige Zusammensetzung zur korrosionsschützenden Konversionsbehandlung von metallischen Oberflächen, welche Oberflächen von Stahl oder verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder Aluminium sowie sämtliche Kombinationen aus diesen umfassen, die
- (a) 5-50 g/l Phosphationen,
  - (b) 0,3-3 g/l Zink(II)-Ionen,
  - (c) insgesamt 1-200 ppm ausgewählt aus wasserlöslichen Verbindungen von Zirkon und Titan bezogen auf die Elemente Zirkon und Titan, wobei ausschließlich eine oder mehrere wasserlösliche Verbindungen von Zirkon enthalten sind,
  - (d) eine Menge an freiem Fluorid von 1-400 ppm gemessen mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode enthält,

**dadurch gekennzeichnet, dass**  
der Quotient  $\lambda$  entsprechend der Formel (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{\text{Me} / \text{mM}}} \quad , \quad (I)$$

wobei  $F / \text{mM}$  und  $\text{Me} / \text{mM}$  die um die Einheit der Konzentration in mM reduzierte freie Fluorid- (F) beziehungsweise reduzierte Zirkon-Konzentration (Me) darstellen, mindestens 4, aber nicht mehr als 10 beträgt.

## Claims

1. A method for the anticorrosion conversion treatment of composite structures assembled from metallic materials which, in addition to surfaces of steel and/or galvanised steel and/or alloy-galvanised steel, also comprise surfaces of aluminium, **characterised in that** the cleaned and degreased metallic surfaces are brought into contact with an aqueous composition containing
- (a) 5-50 g/l phosphate ions,
  - (b) 0.3-3 g/l zinc(II) ions,
  - (c) in total 1-200 ppm of one or more water-soluble compounds of zirconium or zirconium and titanium relative to the element zirconium or the elements zirconium and titanium,
  - (d) a quantity of free fluoride of 1-400 ppm measured with a fluoride-sensitive electrode,

**characterised in that**  
the quotient A corresponding to the formula (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{\text{Me} / \text{mM}}} \quad (I)$$

wherein  $F / \text{mM}$  and  $\text{Me} / \text{mM}$  respectively denote the free fluoride (F) concentration and zirconium and/or titanium concentration (Me), in each case reduced by the unit of concentration in mM, amounts to at least

$$\frac{\text{Zr/mM}}{\text{Zr/mM} + \text{Ti/mM}} \cdot 4 + \frac{\text{Ti/mM}}{\text{Zr/mM} + \text{Ti/mM}} \cdot 6 \quad \text{but no more than}$$

$$\frac{\text{Zr/mM}}{\text{Zr/mM} + \text{Ti/mM}} \cdot 10 + \frac{\text{Ti/mM}}{\text{Zr/mM} + \text{Ti/mM}} \cdot 14$$

2. A method according to claim 1, **characterised in that** the quotient  $\lambda$  corresponding to the formula (I) for aqueous compositions which as component (c) solely contain water-soluble compounds of zirconium, is at least 4.5, preferably at least 5, but no more than 8.

3. A method according to either one of claims 1 to 2, **characterised in that** the aqueous composition additionally contains at least one of the following quantities of the accelerators stated below:

0.3 to 4 g/l	chlorate ions,
0.01 to 0.2 g/l	nitrite ions,
0.05 to 4 g/l	nitroguanidine,
0.05 to 4 g/l	N-methylmorpholine N-oxide,
0.2 to 2 g/l	m-nitrobenzenesulfonate ions,
0.05 to 2 g/l	m-nitrobenzoate ions,
0.05 to 2 g/l	p-nitrophenol,
1 to 50 mg/l	hydrogen peroxide in free or bound form
0.1 to 10 g/l	hydroxylamine in free or bound form,
0.1 to 10 g/l	of a reducing sugar.

4. A method according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the aqueous composition additionally contains one or more of the quantities of cations stated below:

0.001 to 4 g/l	manganese(II)
0.001 to 4 g/l	nickel(II)
0.001 to 4 g/l	cobalt(II)
0.002 to 0.2 g/l	copper(II)
0.2 to 2.5 g/l	magnesium(II)
0.2 to 2.5 g/l	calcium(II)
0.01 to 0.5 g/l	iron(II)
0.2 to 1.5 g/l	lithium(I)
0.02 to 0.8 g/l	tungsten(VI).

5. A method according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the aqueous composition exhibits a free acid content of 0 points, preferably at least 0.5 points, particularly preferably at least 1 point, but no more than 3 points, preferably no more than 2 points and particularly preferably no more than 1.5 points, wherein the total acid content amounts to at least 20 points, preferably at least 22 points, but no more than 26 points and preferably no more than 24 points.

6. A method according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the aqueous composition exhibits a pH value of no less than 2.2, preferably no less than 2.4, and particularly preferably no less than 2.6, but no greater than 3.8, preferably no greater than 3.6 and particularly preferably no greater than 3.2, wherein a temperature in the range from 20 to 65°C is maintained.

7. A method according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the metallic surfaces treated in this manner, wherein an uninterrupted crystalline phosphate layer with an elemental leading of 0.5-4.5 g/m<sup>2</sup> on the steel, galvanised steel and alloy-galvanised steel surfaces and a noncrystalline conversion layer on the aluminium

surfaces is present, are coated in a further method step, with or without intermediate rinsing with water, with an electro-dipcoating.

8. A method according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** passivating post-rinsing is not carried out once the metallic surfaces have been brought into contact with the aqueous composition.

9. A method according to one or more of claims 1 to 7, **characterised in that** passivating post-rinsing, with or without intermediate rinsing with water, takes place once the metallic surfaces have been brought into contact with the aqueous composition.

10. A method according to claim 9, **characterised in that** the passivating post-rinsing exhibits a pH value in the range from 3.5 to 5.5 and contains in total 200 to 1500 ppm of fluoro complexes of zirconium and/or titanium relative to the elements zirconium and/or titanium and optionally 10 to 100 ppm of copper(II) ions.

11. A metallic component containing steel and/or galvanised and/or alloy-galvanised steel surfaces and at least one aluminium surface, wherein, if present, both the steel and the galvanised and alloy-galvanised steel surfaces are coated with an uninterrupted crystalline phosphate layer with a layer weight of 0.5 to 4.5 g/m<sup>2</sup>, while a noncrystalline conversion layer is formed on the aluminium surface, **characterised in that** the metallic component was pretreated according to any one of claims 1 to 10.

12. Use of a metallic component as claimed in claim 11 in bodywork construction in automotive manufacture, in ship-building, in the construction industry and for the production of white goods.

13. An aqueous composition for the anticorrosion conversion treatment of metallic surfaces, which comprise surfaces of steel or galvanised steel or alloy-galvanised steel or aluminium and any combinations thereof, which composition contains

(a) 5-50 g/l phosphate ions,

(b) 0.3-3 g/l zinc(II) ions,

(c) in total 1-200 ppm selected from water-soluble compounds of zirconium and titanium relative to the elements zirconium and titanium, wherein solely one or more water-soluble compounds of zirconium are present,

(d) a quantity of free fluoride of 1-400 ppm measured with a fluoride-sensitive electrode,

**characterised in that**

the quotient  $\lambda$  corresponding to the formula (I)

$$\lambda = \frac{F/mM}{\sqrt{Me/mM}} \quad (I)$$

wherein F/mM and Me/mM respectively denote the free fluoride (F) concentration and zirconium concentration (Me), in each case reduced by the unit of concentration in mM, amounts to at least 4, but no more than 10.

## Revendications

1. Procédé pour le traitement de conversion anticorrosion de structures composites assemblées à partir de matériaux métalliques qui comprennent, à côté de surfaces d'acier et/ou d'acier zingué et/ou d'acier allié galvanisé, également des surfaces d'aluminium, **caractérisé en ce que** les surfaces métalliques nettoyées et sont mises en contact avec une composition aqueuse comprenant :

(a) de 5 à 50 g/l d'ions de phosphate ;

(b) de 0,3 à 3 g/l d'ions de zinc(II) ;

(c) un total de 1 à 200 ppm d'un ou de plusieurs composés de zirconium ou de zirconium et de titane solubles dans l'eau, rapportées à l'élément zirconium ou aux éléments zirconium et titane ;

(d) une quantité de fluorure libre de 1 à 400 ppm, mesurée avec une électrode sensible au fluorure ;

caractérisé en ce que

le quotient  $\lambda$  répondant à la formule (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{\text{Me} / \text{mM}}} \quad , \quad (I)$$

dans laquelle F / mM et Me / mM représentent la concentration de fluorure libre (F), respectivement la concentration de zirconium et/ou de titane (Me) réduites à l'unité de concentration en mM, s'élève à au moins

$$\frac{\text{Zr} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 4 + \frac{\text{Ti} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 6$$

mais n'est pas supérieur à

$$\frac{\text{Zr} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 10 + \frac{\text{Ti} / \text{mM}}{\text{Zr} / \text{mM} + \text{Ti} / \text{mM}} \cdot 14$$

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le quotient  $\lambda$  répondant à la formule (I) pour des compositions aqueuses qui contiennent à titre de composant (c) exclusivement des composés de zirconium solubles dans l'eau, s'élève à au moins 4,5, de préférence à au moins 5, mais n'est pas supérieur à 8.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** la composition aqueuse contient en outre au moins une des quantités suivantes des accélérateurs mentionnés ci-après:

de 0,3 à 4 g/l	d'ions de chlorate;
de 0,01 à 0,2 g/l	d'ions de nitrite ;
de 0,05 à 4 g/l	de nitroguanidine ;
de 0,05 à 4 g/l	de N-oxyde de N-méthylmorpholine ;
de 0,2 à 2 g/l	d'ions de m-nitrobenzènesulfonate ;
de 0,05 à 2 g/l	d'ions de m-nitrobenzoate ;
de 0,05 à 2 g/l	de p-nitrophénol ;
de 1 à 150 mg/l	de peroxyde d'hydrogène sous forme libre ou liée;
de 0,1 à 10 g/l	d'hydroxylamine sous forme libre ou liée;
de 0,1 à 10 g/l	d'un sucre réducteur.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la composition aqueuse contient en outre une ou plusieurs des quantités de cations mentionnées ci-après :

de 0,001 à 4 g/l de manganèse(II) ;  
 de 0,001 à 4 g/l de nickel(II) ;  
 de 0,001 à 4 g/l de cobalt(II) ;  
 de 0,002 à 0,2 g/l de cuivre(II) ;  
 de 0,2 à 2,5 g/l de magnésium(II) ;  
 de 0,2 à 2,5 g/l de calcium(II) ;  
 de 0,01 à 0,5 g/l de fer(II) ;  
 de 0,2 à 1,5 g/l de lithium(I) ;  
 de 0,02 à 0,8 g/l de tungstène(VI).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la composition aqueuse présente une teneur en acide libre de 0 point, de préférence d'au moins 0,5 point, de manière particulièrement préférée d'au moins 1 point, mais qui n'est pas supérieure à 3 points, de préférence pas supérieure à 2 points et de manière particulièrement préférée pas supérieure à 1,5 point, la teneur totale en acide s'élevant à au moins 20 points, de préférence à au moins 22 points, mais n'étant pas supérieure à 26 points, de préférence pas supérieure à 24 points.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la composition aqueuse présente une valeur de pH qui n'est pas inférieure à 2,2, de préférence qui n'est pas inférieure à et de manière particulièrement préférée qui n'est pas inférieure à 2,6, mais qui n'est pas supérieure à 3,8, de préférence pas supérieure à 3,6 et de manière particulièrement préférée pas supérieure à 3,2, une température dans la plage de 20 à 65 °C étant maintenue.
7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les surfaces métalliques traitées de la sorte, dans lesquelles sont présentes une couche surfacique de phosphate cristallin, la couche recouvrant une surface de 0,5 à 4,5 g/m<sup>2</sup>, sur les surfaces d'acier, d'acier zingué et d'acier allié galvanisé, et une couche de conversion non cristalline sur les surfaces d'aluminium, sont enduites, dans une étape opératoire ultérieure, d'une laque d'électrodéposition, avec ou sans cycle de rinçage intermédiaire à l'eau.
8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, après la mise en contact des surfaces métalliques avec la composition aqueuse, on ne procède pas à un rinçage ultérieur de passivation.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que**, après la mise en contact des surfaces métalliques avec la composition aqueuse, on procède à un rinçage ultérieur de passivation avec ou sans cycle de rinçage intermédiaire à l'eau.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le rinçage ultérieur de passivation présente une valeur de pH dans la plage de 3,5 à 5,5 et contient au total de 200 à 1500 ppm de fluorocomplexes de zirconium et/ou de titane, rapportées aux éléments zirconium et/ou titane, et le cas échéant de 10 à 100 ppm d'ions de cuivre(II).
11. Élément métallique contenant des surfaces d'acier et/ou d'acier zingué et/ou d'acier allié galvanisé et au moins une surface d'aluminium, dans lequel, pour autant qu'elles soient présentes, aussi bien les surfaces d'acier que les surfaces d'acier zingué et d'acier allié galvanisé sont recouvertes d'une couche surfacique de phosphate cristallin, la couche recouvrant une surface de 0,5 à 4,5 g/m<sup>2</sup>, tandis que l'on réalise sur la surface d'aluminium une couche de conversion non cristalline, **caractérisé en ce que** l'élément métallique a été soumis à un prétraitement conformément à l'une quelconque des revendications 1 à 10.
12. Utilisation d'un élément métallique selon la revendication 11, en carrosserie dans la fabrication automobile, dans la construction navale, dans l'industrie du bâtiment ainsi que pour la fabrication de produits blancs.
13. Composition aqueuse pour le traitement de conversion anticorrosion de surfaces métalliques qui comprennent des surfaces d'acier ou d'acier zingué d'acier allié galvanisé ou d'aluminium ainsi que toutes les combinaisons desdites surfaces, qui contient :
- (a) de 5 à 50 g/l d'ions de phosphate;
  - (b) de 0,3 à 3 g/l de zinc(II) ;
  - (c) un total de 1 à 200 ppm de composés choisis parmi des composés de zirconium et de titane solubles dans l'eau, rapportées aux éléments zirconium et titane, la composition contenant à titre exclusif un ou plusieurs composés de zirconium soluble dans l'eau ;
  - (d) une quantité de fluorure libre de 1 à 400 ppm, mesurée avec une électrode sensible au fluorure ;

**caractérisée en ce que**

le quotient  $\lambda$  répondant à la formule (I)

$$\lambda = \frac{F / \text{mM}}{\sqrt{\text{Me} / \text{mM}}} \quad , \quad (I)$$

dans laquelle F / mM et Me / mM représentent la concentration de fluorure libre (F), respectivement la concentration de zirconium et/ou de titane (Me) réduites à l'unité de concentration en mM, s'élève à au moins 4, mais n'est pas supérieur à 10.

**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**

- US 5683357 A [0003]
- WO 9912661 A [0006]
- WO 02066702 A [0006]
- DE 10322446 [0007] [0008] [0009] [0012]
- DE 10231279 [0010]
- WO 02070782 A2 [0011]