

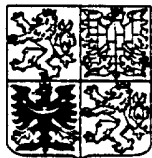
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 471

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1180-91**

(22) Přihlášeno: 25. 04. 91

(30) Právo přednosti:
27. 04. 90 DE 90/4013483

(40) Zveřejněno: 13. 04. 94

(47) Uděleno: 20. 08. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16. 10. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 23 C 22/07

(73) Majitel patentu:
Metallgesellschaft Aktiengesellschaft,
Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce vynálezu:
Gehmecker Horst dr., Hofheim, DE;
Rausch Werner dr., Oberursel, DE;
Schubach Peter dr.,
Schöneck-Oberdorfelden, DE;

(54) Název vynálezu:
Způsob fosfatování kovových povrchů

(57) Anotace:
Při způsobu fosfatování kovových povrchů pomocí vodných, kyselých fosfatačních roztoků, obsahujících zinkové, manganové a fosforečnanové ionty, jakož i oxidační činidlo, a jsou v podstatě prosté niklu se povrchy kovů uvedou do styku s fosfatačními roztoky obsahujícími 0,3 až 1,7 g/l zinku, 0,2 až 4,0 g/l manganu, 0,001 až 0,030 g/l mědi, 5 až 30 g/l fosforečnanu, počítáno jako oxid fosforečný, ve kterých se působením alespoň jednoho oxidačního činidla vybraného ze skupiny kyslík, dusitan, chlorečnan, bromičnan, peroxisloučeniny, organické nitrosloučeniny udržuje koncentrace železnatých iontů Fe^{2+} pod 0,1 g/l a hodnota pH se udržuje na 3,0 až 3,8. Hmotnostní poměr mědi ku Fe_2O_3 je nastaven na 1:/170 až 30 000/ a doplnění mědi a P_2O_5 se provádí ve hmotnostním poměru 1:/5 až 2000/.

CZ 281 471 B6

Způsob fosfatování kovových povrchů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu fosfatování kovových povrchů pomocí vodných kyselin fosfatačních roztoků, které obsahují zinkové, manganové a fosforečnanové ionty a oxidační činidlo, jakož i jeho použití jako předběžného zpracování kovových povrchů pro následující lakování, zejména pro elektronanášení nátěrových hmot máčením. Dále se týká způsobu fosfatování oceli, pozinkované oceli, slitinami zinku potažené oceli, hliníku a jeho slitin.

Dosavadní stav techniky

Fosfatování kovů sleduje cíl vyrobit na povrchu kovu pevně připojenou vrstvu kovových fosforečnanů, které již samy o sobě zlepšují odolnost proti korozi a ve spojení s lakováním a jinými organickými povlaky vede k podstatnému zvýšení přilnavosti a resistance proti odfouknutí při korozním namáhání. Kromě toho slouží fosfátové vrstvy jako izolace vůči průchodu elektrického proudu a ve spojení s mazadly k ulehčení kluzných pochodů.

Pro předběžné zpracování před lakováním jsou zejména vhodné postupy fosfatování s nízkým obsahem zinku, při nichž fosfatační roztoky mají nepatrné obsahy zinkových iontů, například 0,5 až 1,5 g/litr. Za těchto podmínek se na oceli vyrobí fosfátové vrstvy a vysokým obsahem fosfolitu ($Zn_2Fe/PO_4/2 \cdot 4H_2O$), které jsou podstatně odolnější vůči korozi než hopsit ($Zn_3/PO_4/2 \cdot H_2O$), vylučující se z fosfatačních roztoků bohatých na zinkové ionty. Společným použitím niklových a/nebo manganových iontů ve fosfatačních roztocích s nízkým obsahem zinku se dá dále zvýšit kvalita ochrany ve spojení s laky. Postupy s nízkým obsahem zinku s přísadou například 0,5 až 1,5 g/litr manganových iontů a například 0,3 až 2,0 g/litr niklových iontů nacházejí široké využití jako takzvané trikationtové postupy pro úpravu kovových povrchů pro lakování, například pro elektronanášení (katodické) nátěrových hmot u autokaroserií.

Vysoký obsah niklových iontů ve fosfatačních roztocích trikationtových způsobů a niklu u sloučenin niklu ve vytvořených fosfátových vrstvách však sebou přináší nevýhody, protože nikl a sloučeniny niklu z vrstvy jsou považovány pro pracovní prostředí a pro životní prostředí za pochybné.

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu je vypracování způsobu fosfatování kovů, zejména oceli, pozinkované oceli, slitinami zinku potažené oceli, jakož i hliníku a jeho slitin, který by vedl k fosfátovým vrstvám, jejichž kvalita by odpovídala vrstvám dosahovaným trikationtovými způsoby na bázi zinku, manganu a niklu, bez nevýhod, způsobovaných přítomností niklu a jeho sloučenin.

Shora uvedený úkol byl vyřešen vypracováním způsobu fosfatování shora popsaného typu, jehož podstata spočívá v tom, že se povrchy kovů uvedou do styku s fosfatačními roztoky, obsahujícími

0,3 až 1,7 g/l zinku
 0,2 až 4,0 g/l manganu
 0,001 až 0,030 g/l mědi
 5 až 30 g/l fosforečnanu, počítáno jako oxid fosforečný,
 ve kterých se působením alespoň jednoho oxidačního činidla vybra-
 něho ze skupiny kyslík, dusitan, chlorečnan, bromičnan, peroxi-
 sloučeniny, organické nitrosloučeniny udržuje koncentrace želez-
 natých iontů Fe^{2+} pod 0,1 g/l a hodnota pH se udržuje na 3,0 až
 3,8.

Způsob podle předloženého vynálezu se zejména používá na
 ocel, pozinkovanou ocel, ocel potaženou slitinami zinku, hliník
 a jeho sloučeniny. Pod pojmem ocel jsou zahrnuty všechny nelego-
 vané oceli, výše a vysoce pevné oceli (například mikrolegované,
 dual-fáze a fosforem legované) a nízkolegované oceli. Pozinkové
 vrstvy mohou být zhotovené například pomocí elektrolýzy, tavných
 postupů nebo napařováním.

K typickým kvalitám zinku se počítá čistý zinek, jakož
 i například jeho slitiny se železem, niklem, kobaltem, hliníkem
 nebo chromem. Pod pojmem hliník a jeho slitiny se rozumí lité
 a tvářené materiály používané v metalurgii, které mohou jako
 legovací prvky obsahovat například hořčík, mangan, měď, křemík,
 železo, chrom, nikl nebo titan.

Základním požadavkem způsobu podle předloženého vynálezu je,
 aby fosfatační kyselé roztoky byly prakticky prosté niklu.
 To znamená, že za technologických podmínek je koncentrace niklu
 ve fosfatační lázni nižší, než 0,0002 až 0,01 g/l. Výhodně je
 nižší než 0,0001 g/l.

Podstatným znakem předloženého vynálezu je kromě toho pří-
 tomnost tří kovových kationtů - zinku, manganu a mědi ve shora
 uvedených množstvích. Koncentrace zinku pod 0,3 g/l vede již ale
 zejména při zpracování oceli ke značnému zhoršení vytváření vrst-
 vy. Při obsahu zinku nad 1,7 g/l klesá silně podíl fosfolitu ve
 fosfátové vrstvě na oceli, současně se snižuje kvalita fosfátové
 vrstvy v souvislosti s lakováním. Pod koncentrací 0,2 g/l manganu
 nepřináší přísada tohoto kationtu žádné výhody, také zvýší-li se
 koncentrace nad 4 g/l nejsou již patrná žádná kvalitativní zlep-
 šení. Koncentrace mědi je v rozmezí 0,001 až 0,030 g/l. Pod tímto
 rozmezím se ztrácí efekt zlepšení tvorby a kvality vrstvy, zatím-
 co při zvýšení koncentrace nad uvedenou mez se pozoruje zvyšující
 se rušivá Cu-cementace.

Při fosfatování oceli přechází železo ve formě iontů Fe (II)
 do roztoku. Fosfatační lázeň musí tedy obsahovat tolik kyslíku
 a/nebo jiného oxidačního činidla, aby stacionární koncentrace Fe
 (II) iontů nepřestoupila hodnotu 0,1 g/l, to znamená, že je třeba
 všechno přebytečné železo převést na Fe (III) ionty a vysrážet ve
 formě kalu fosforečnanu železitého.

Aby se zaručila bezvadná tvorba fosfátové vrstvy, je třeba
 nastavit hodnotu pH fosfatačního roztoku na rozmezí 3,0 až 3,8.
 Vyšší (nižší) hodnoty pH platí pro nižší (vyšší) teploty lázně
 a pro nižší (vyšší) koncentrace lázně. Pokud je zapotřebí pro
 nastavení pH lázně, používají se další kationty, například alka-

lických kovů (sodíku, draslíku, amonné) a/nebo alkalických zemin (hořčíku, vápníku) popřípadě další anionty (NO_3 , Cl , SiF_6 , SO_4 , BF_4 a podobně). Pro zajištění opravy hodnot pH fosfatace během násady a provozu, přidávají se vždy podle potřeby buď zásadité sloučeniny (hydroxid sodný, uhličitan sodný, oxid zinečnatý, uhličitan zinečnatý, uhličitan manganatý a podobně), nebo kyseliny (kyselina dusičná, kyselina fosforečná, kyselina fluorokřemičitá, kyselina chlorovodíková a podobně).

Kvalita fosfátových vrstev, vyrobených postupem podle předloženého vynálezu, se může zlepšit tak, že se k fosfatačnímu roztoku přidá až 3 g/l hořčíku a/nebo až 3 g/l vápníku. Výhodné rozmezí koncentrací těchto kationtů je vždy 0,4 až 1,3 g/l. Tyto kationty je možné přidat například ve formě fosforečnanů nebo jako soli se shora uvedenými anionty do fosfatačního roztoku. Kromě toho jsou jako zdroje hořčíku a vápníku vhodné oxidy, hydroxidy a uhličitan.

Při použití způsobu podle vynálezu formou nastříkávání, činí koncentrace zinku výhodně 0,3 až 1 g/l, zatímco při postupu postříkávání/máčení a při samotném máčení činí obsah zinku v lázni výhodně 0,9 až 1,7 g/l. Výhodná koncentrace manganu je nezávisle na způsobu aplikace v rozmezí 0,4 až 1,3 g/l.

V souladu s výhodnou formou provedení způsobu podle předloženého vynálezu se uvádějí kovové povrchy do styku s fosfatačním roztokem, obsahujícím 0,003 až 0,020 g/l mědi. Dále se dosáhne obzvláště dobrých výsledků fosfatace, když ve fosfatační lázni bude hmotnostní poměr mezi mědí a fosforečnanovými ionty (počítáno jako oxid fosforečný) 1 : 170 až 1 : 30 000 a měď jakož i P_2O_5 budou doplňovány ve hmotnostním poměru 1 : 5 až 1 : 2 000.

K ohraničení koncentrace Fe (II) slouží kontakt fosfatačního roztoku s kyslíkem, například vzdušným kyslíkem a/nebo přídavek vhodného oxidačního činidla. Mezi vhodná oxidační činidla se počítají dusitan, chlorečnan, bromčnan, peroxisloučeniny (peroxid vodíku, perboritany, peruhličitan, perfosforečnan a podobně) a organické nitrosloučeniny, jako jsou například nitrobenzensulfonáty. Tato oxidační činidla se mohou použít samotná nebo v kombinaci, popřípadě také se silnějšími oxidačními činidly, jako jsou dusičnan. Vhodné kombinace jsou například dusitan/dusičnan, dusitan/chlorečnan/dusičnan, peroxisloučeniny/dusičnan, bromičnan/dusičnan, chlorečnan nitrobenzensulfonát/nitrát, bromičnan/nitrobenzensulfonát/dusičnan. Oxidační činidla však neslouží pouze k oxidaci Fe (II) iontů, ale urychlující kromě toho také tvorbu fosfátové vrstvy. Dále jsou uvedena typická koncentrační rozmezí uvedených oxidačních činidel ve fosfatační lázni:

dusitan: 0,04 až 0,5 g/l, chlorečnan: 0,5 až 5 G/l, bromičnan: 0,3 až 4 g/l, peroxisloučeniny: 0,005 až 0,1 g/l (počítáno jako peroxid vodíku), nitrobenzensulfonát: 0,05 až 1 g/l.

Další výhodná forma provedení předloženého vynálezu spočívá v tom, že se kovové povrchy uvedou do styku s fosfatačními roztoky, které dodatečně obsahují modifikačně působící sloučeniny ze skupiny tensidů, hydroxykarboxylových kyselin, vlnanů, citrátů, jednoduchých fluoridů, borofluoridů, silikofluoridů. Přídavek

tensidu (například 0,05 až 0,5 g/l) vede ke zlepšení fosfatace lehce zamaštěných kovových povrchů. Hydroxykarboxylové kyseliny, jako je například kyselina vinná, kyselina citronová nebo jejich soli, vedou v koncentračním rozmezí například 0,03 až 0,3 g/l k podstatnému snížení hmotnosti fosfátové vrstvy. Jednoduchý fluorid zlepšuje fosfataci tíže zpracovatelných kovů a způsobuje při tom zkrácení minimální doby fosfátování a zvýšení plošného krytí fosfátové vrstvy. Pro tento účel jsou vhodné například obsahy fluoru 0,1 až 1 g/l. Kromě toho je také umožněno kontrolovaným přídavkem jednoduchého fluoridu vytváření krystalických fosfátových vrstev na hliníku a jeho slitinách. BF_4 a SiF_6 zvyšují také agresivitu fosfatačních lázní, což se obzvláště zřetelně ukazuje při zpracování žárově pozinkovaných povrchů. Tyto přísady se používají například v množstvích 0,4 až 3 g/l.

Způsob podle předloženého vynálezu je vhodný pro použití při postřikování, postupu postřikování/máčení a při máčení. Při zpracování oceli a hliníku je postačující doba působení například 1 až 5 minut, aby se dosáhlo rovnoměrné krycí fosfátové vrstvy. U pozinkovaných ocelí naproti tomu postačují kontaktní doby menší než 10 sekund, takže uvedený způsob se může provádět na rychloběžných pásových zařízeních.

Povrchy se obvykle čistí, opláchnou a několikrát se zpracují aktivačním činidlem na bázi fosforečnanu titaničitého, potom se uvedou do styku s uvedeným fosfatačním roztokem.

Fosfátové vrstvy, vyrobené způsobem fosfatace podle předloženého vynálezu, jsou jemně krystalické a rovnoměrně kryjící. Plošná hmotnost je obvykle při zpracování oceli, pozinkované oceli a oceli potažené slitinami zinku v rozmezí 1,5 až 4,5 g/m² a při zpracování hliníku a jeho slitin v rozmezí 0,5 až 2,5 g/m².

Během fosfátování se spotřebovávají komponenty lázně fosfatačního roztoku, například zabudováním do fosfátové vrstvy, tvorbou kalu, mechanickými ztrátami lázně přes zpracovávaný povrch kovu a odvodem kalů, oxidačně redukčními reakcemi a také rozkladem. Z tohoto důvodu je třeba fosfatační roztok analyticky kontrolovat a chybějící komponenty doplňovat.

Fosfatační vrstvy se mohou mimo jiné s výhodou použít pro ochranu proti korozi, pro usnadnění beztržkového formování za studena a pro elektrickou izolaci. Především však slouží pro přípravu kovových povrchů pro lakování, obzvláště elektronanášení nátěrové hmoty máčením, přičemž obzvláště dobré výsledky se dosahují ve spojení s katodickým elektronanášením nátěrových hmot. Před lakováním se doporučuje zpracovat fosfátové vrstvy pasivačními oplachovacími prostředky, například na bázi Cr (VI) a/nebo Cr (III) fluorozirkonátu chromitého, Al (III), a fluorozirkonátu hlinitého. Tím se dále zvýší přilnavost barvy a odolnost proti odfouknutí.

Vynález je dále podrobněji objasněn pomocí následujících příkladů provedení.

Příklady provedení vynálezu

Plechý z oceli, pozinkované oceli a hliníku se odmastí pomocí alkalického čisticího prostředku, opláchnou se vodou a popřípadě po aktivujícím zpracování fosforečnanem titaničitým (opláchnutí roztokem) se fosfatuji fosfatačními roztoky 1 až 12. Fosfatační roztoky byly doplněny obvyklým způsobem složkami odlišnými od mědi. Měď se doplnila u příkladů 1 až 7 (postřikování) v poměru 1 : 210 a u příkladů 8 až 12 (máčení) v poměru 1 : 100.

Hodnota pH fosfatačních roztoků byla nastavena přidávkem alkálií. Maximální odchylka od hodnot uvedených v tabulce činila směrem dolů 0,5 směrem nahoru 0,2 jednotek pH. Koncentrace Fe-II se ve všech případech pohybovala spolehlivě pod 0,1 g/l.

Ve všech případech se získají rovnoměrně kryjící fosfátové vrstvy, které ve spojení s katodickým nanášením nátěrové hmoty máčením a tvorbou automobilového laku poskytují dobrou přilnavost laku a dobrou odolnost vůči korozi, působící pod vrstvou nátěru. Složení fosfatačních roztoků je uvedeno v následující tabulce.

Tabulka

př.	1	2	3	4
Zn (g/l)	0,7	0,7	0,9	0,8
Mn (g/l)	1	0,8	1	1
Mg (g/l)	-	0,8	-	1
Cu (mg/l)	5	3	5	3
Na (g/l)	3,47	2,13	4,68	2,86
Ca (g/l)	-	1,3	-	-
P ₂ O ₅ (g/l)	12	12	14	14
NO ₂ (g/l)	0,07	0,07	0,09	0,09
ClO ₃ (g/l)	-	-	-	-
NBS (g/l)	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (g/l)	-	-	-	-
NO ₃ (g/l)	3	3	4	4
Cl (g/l)	-	-	-	-
F (g/l)	-	-	0,3	0,3
SiF ₆ (g/l)	-	-	-	-
pH	3,4	3,4	3,4	3,4
GS	20,1	20,3	23,4	23,7
použití SG (g/m ²) na oceli	S 2,7	S 2,3	S 2,5	S 2,3

Tabulka (pokračování)

př.	1	2	3	4
SG (g/m ²) pozink. oceli	2,8	2,5	2,3	2,4
SG (g/m ²) na hliníku	-	-	2,2	2,0
Zn (g/l)	0,8	0,7	0,7	1,3
Mn (g/l)	1	1	1	1,5
Mg (g/l)	-	-	-	-
Cu (mg/l)	5	4	4	5
Na (g/l)	3,67	5,82	3,69	3,92
P ₂ O ₅ (g/l)	13	13	6	10
NO ₂ (g/l)	-	0,17	0,17	0,17
ClO ₃ (g/l)	-	-	-	-
NBS (g/l)	-	-	-	-
H ₂ O ₂ (g/l)	0,03	-	-	-
NO ₃ (g/l)	3	7	7	8
Cl (g/l)	-	-	-	-
F (g/l)	-	0,1	0,1	-
SiF ₆ (g/l)	-	1,2	1,2	-
pH	3,4	3,4	3,6	3,3
GS	21,8	25,0	14,6	18,6
použití				
SG (g/m ²) na oceli	1,8	2,5	2,3	3,2
SG (g/m ²) na pozink. oceli	1,9	2,8	2,7	3,4
SG (g/m ²) na hliníku	-	0,8	0,7	-
Zn (g/l)	1,5	1,3	1,3	1,4
Mn (g/l)	0,7	1	1	1,2
Mg (g/l)	1,2	-	-	0,8
Cu (mg/l)	4	3	4	5
Na (g/l)	1,80	4,39	4,78	5,4
Ca (g/l)	-	-	-	-
P ₂ O ₅ (g/l)	10	11	16	18
NO ₂ (g/l)	0,15	0,11	-	-
ClO ₃ (g/l)	-	-	2	3

Tabulka (pokračování)

př.	1	2	3	4
NBS	-	-	0,6	0,5
H ₂ O ₂ (g/l)	-	-	-	-
NO ₃ (g/l)	7	6	3	-
Cl (g/l)	-	-	-	4
F (g/l)	-	0,1	-	-
SiF ₆ (g/l)	-	1,2	-	-
pH	3,3	3,3	3,3	3,3
GS	18,3	22,8	29,9	30,6
použití				
SG (g/m ²) na oceli	3,0	3,3	2,1	2,0
SG (g/m ²) na pozink. oceli	3,2	3,5	2,0	2,0
SG (g/m ²) na hliníku	-	0,6	-	-

Vysvětlivky k tabulce

NBS	nitrobenzensulfonát (sodná sůl)
GS	spotřeba v ml 0,1 n NaOH pro 10 ml vzorku na fenolftalein
SG	hmotnost vrstvy
S	postřik
T	máčení

Ve všech lázních je koncentrace FE (II) pod 0,1 g/l.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob fosfatování kovových povrchů pomocí vodných, kyselých fosfatačních roztoků, obsahujících zinkové, manganové a fosforečnanové ionty, jakož i oxidační činidlo, a jsou v podstatě prosté niklu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se povrchy kovů uvedou do styku s fosfatačními roztoky, obsahujícími

0,3	až	1,7	g/l zinku
0,2	až	4,0	g/l manganu
0,001	až	0,030	g/l mědi
5	až	30	g/l fosforečnanu, počítáno jako oxid fosforečný,

ve kterých se působením alespoň jednoho oxidačního činidla vybraného ze skupiny kyslík, dusitan, chlorečnan, bromičnan, peroxisloučeniny, organické nitrosloučeniny udržuje koncentrace železnatých iontů Fe^{2+} pod 0,1 g/l a hodnota pH se udržuje na 3,0 až 3,8.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se povrchy kovů uvedou do styku s fosfatačními roztoky, které dodatečně obsahují hořčík a/nebo vápník v množstvích až do 3,0 g/l.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se povrchy kovů uvedou do styku s fosfatačními roztoky, které dodatečně obsahují hořčík a/nebo vápník v množství 0,4 až 1,3 g/l.
4. Způsob podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se při použití postřikovacích způsobů uvede povrch kovu do styku s fosfatačními roztoky, obsahujícími 0,3 až 1,0 g/l zinku.
5. Způsob podle nároků 1 nebo 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se povrch kovu uvede do styku s fosfatačními roztoky, obsahujícími 0,9 až 1,7 g/l zinku, postřikováním a/nebo máčením.
6. Způsob podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se povrch kovu uvede do styku s fosfatačními roztoky, obsahujícími mangan v množství 0,4 až 1,3 g/l.
7. Způsob podle nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se povrch kovu uvede do styku s fosfatačními roztoky, obsahujícími měď v množství 0,003 až 0,020 g/l.
8. Způsob podle nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se povrch kovu uvede do styku s fosfatačními roztoky, v nichž je hmotnostní poměr mědi k oxidu fosforečnému nastaven na 1 : 170 až 1 : 30 000 a měď a oxid fosforečný se doplňují ve hmotnostním poměru 1 : 5 až 1 : 2 000.

9. Způsob podle nároku 1 až 8, vyznačující se tím, že se povrch kovu uvede do styku s fosfatačními roztoky, kde organickou sloučeninou, působící jako oxidační činidlo je nitrobenzensulfonát.
10. Způsob podle nároků 1 až 9, vyznačující se tím, že se povrch kovu uvede do styku s fosfatačními roztoky, dále obsahujícími modifikačně působící sloučeniny vybrané ze skupiny zahrnující tenzidy, hydroxykarboxylové kyseliny, vínany, citráty, jednoduché fluoridy, borofluoridy a fluorkřemičitany.

Konec dokumentu
