

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 578 670 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**15.05.1996 Patentblatt 1996/20**

(21) Anmeldenummer: **92907188.4**

(22) Anmeldetag: **30.03.1992**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C25D 11/36**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP92/00703**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 92/17628 (15.10.1992 Gazette 1992/26)**

(54) **VERFAHREN ZUM PHOSPHATIEREN VON METALLOBERFLÄCHEN**

PROCESS FOR PHOSPHATIZING METALLIC SURFACES

PROCEDE DE PHOSPHATATION DE SURFACES METALLIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE**

(30) Priorität: **06.04.1991 DE 4111186**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.01.1994 Patentblatt 1994/03**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**D-40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **SEIDEL, Reinhard**  
**D-4019 Monheim (DE)**

- **SPECKMANN, Horst-Dieter**  
**D-4018 Langenfeld (DE)**
- **BRANDS, Karl-Dieter**  
**D-4000 Düsseldorf (DE)**
- **VELDMAN, Gerard**  
**NL-6071 KT Swalmen (NL)**
- **MADY, Raschad**  
**D-5020 Frenchen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 288 853**                      **FR-A- 2 262 134**

**EP 0 578 670 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens eines weiteren zweiwertigen Metalls enthalten, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt.

Die Anwendung von elektrischem Strom bei Phosphatierverfahren ist an sich bekannt. So führt eine kathodische Behandlung beispielsweise zu einer Beschleunigung des Phosphatierverfahrens (vergleiche M. H. Abbas, Finishing, Oktober 1984, Seiten 30-31). Auf verzinkten Stahloberflächen lassen sich mit Hilfe saurer, wäßriger Lösungen auf Basis von Aluminiumphosphat und/oder Magnesiumphosphat bzw. polykondensierter Phosphorsäure und gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme Korrosionsschutzschichten abscheiden (vergleiche JP-A-77/047 537, JP-A-75/161 429 und JP-A-89/219 193). Ferner können mit Hilfe saurer Phosphatierungsbäder, welche Phosphorsäure, Mangan- und Kupfer-Ionen enthalten, unter gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme auf Metalloberflächen Phosphatschichten mit hoher Abriebfestigkeit erzeugt werden (JP-A-87/260 073). Die JP-A-85/211 080 betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe von Zink-Phosphatierlösungen, unter zeitweiliger Anwendung eines kathodischen Stromes. Hierbei wird insbesondere auch an den Kanten der zu behandelnden Metalloberflächen eine korrosionsbeständige Schutzschicht erzeugt. Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A-0 171 790 beschrieben. Hierbei werden die Metalloberflächen im Anschluß an eine übliche Zink-Phosphatierung mit einer sauren, wäßrigen Lösung behandelt, die Zink-, Phosphat- und Chlor-Ionen enthält, wobei man an die anodisch geschalteten Metalloberflächen gleichzeitig einen Gleichstrom anlegt.

Gegenstand der FR-A-2 262 134 ist ein Verfahren zur Vorbereitung von Werkstücken aus rostfreiem legiertem Stahl für die Kaltverformung. Hierbei werden die Stahloberflächen kathodisch in einer sauren Phosphatierungslösung, die eine Chelatverbindung enthält, behandelt. Als Phosphatierungslösung werden an sich bekannte Lösungen, die eine oder mehrere Metallionenarten, wie Zn, Ca, Mn, Fe usw. enthalten, verwendet. Die Konzentration an Metallionen liegt im Bereich von 1 bis 50 g/l, die Konzentration an Phosphorsäure (berechnet als  $\text{PO}_4$ ) im Bereich von 3 bis 140 g/l. Die Phosphatierungslösungen können ferner übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Natriumnitrat, enthalten. Der pH-Wert der Lösungen liegt im Bereich von 1,0 bis 5,0; die Arbeitstemperatur im Bereich von 30 bis 80 °C. Während der elektrolytischen Behandlungsstufe wird Gleichstrom angelegt, wobei das zu behandelnde Werkstück als Kathode geschaltet ist. Die Stromdichte liegt hierbei im Bereich von 0,2 bis 30 A/dm<sup>2</sup>; die Elektrolysedauer beträgt zwischen 10 sec bis 30 min. Für die Kaltumformung werden die Werkstücke anschließend mit einem üblichen Schmiermittel versehen. Ein Beispiel zeigt folgende Werte: Zusammensetzung der Phosphatierlösung: Zink 10,75 g/l, Phosphorsäure 29 g/l, Salpetersäure 7,5 g/l, Nickel 0,03 g/l, Citronensäure 3 g/l, pH-Wert = 3,2, Temperatur 50 °C; Stromdichte 1 A/dm<sup>2</sup>, Behandlungszeit 3 min.

Die EP-A-0 288 853 betrifft ein ähnliches Verfahren zur Vorbereitung von Werkstücken aus Titan oder Titanlegierungen für die Kaltumformung. Hierbei werden die Werkstücke in eine saure, Zinkphosphat enthaltende Phosphatierungslösung getaucht, und auf deren Oberfläche durch kathodische Elektrolyse ein Zinkphosphatüberzug erzeugt. Die generellen Verfahrensparameter entsprechen im wesentlichen denjenigen der vorstehend referierten FR-A-2 262 134, wobei die Phosphatierungslösung jedoch keinen Chelatbildner enthält. Ein Beispiel zeigt folgende Werte: Zusammensetzung der Phosphatierungslösung: 9,6 g/l Zink, 36,3 g/l Phosphorsäure (ber. als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 2 g/l Salpetersäure, 0,5 g/l Schwefelsäure, 0,03 g/l Nickel, pH-Wert ca. 3,0, Temperatur 45 °C; Stromdichte 3 A/dm<sup>2</sup>, Behandlungsdauer 1 min.

Andererseits ist es dem Fachmann bereits seit geraumer Zeit bekannt, daß hohe Nickelanteile in Phosphatschichten zu einem besonders guten Korrosionsschutz führen. In diesem Zusammenhang ist jedoch auch bekannt, daß zur Erzielung hoher Nickelanteile in Phosphatschichten gleichfalls hohe Nickelanteile in den zu verwendenden Phosphatierlösungen erforderlich sind. Dies bedingt zum einen höhere Verfahrenskosten aufgrund des hohen Nickelpreises. Zum anderen müssen größere Mengen toxischer Nickel-Verbindungen aus den verbrauchten Phosphatierlösungen entsorgt werden, da in der Regel nur etwa 2 % des Nickels aus den Phosphatierlösungen in die Phosphatschichten eingebaut werden. So ist beispielsweise aus der WO-A-85/03 089 ein Hochnickel-Zinkphosphatierverfahren bekannt. Hierbei werden außerordentlich hohe Nickel-Konzentrationen zur Phosphatierung eingesetzt. Es wird allgemein darauf hingewiesen, daß ein Teil des Nickels prinzipiell durch eine Reihe einwertiger oder zweiwertiger Kationen ersetzt werden kann. Diese sind beispielsweise ausgewählt aus Cobalt, Mangan und Magnesium. Weiterhin wird ausgeführt, daß der Nickel-Gehalt der einzusetzenden Lösung wenigstens 1,0 g/l betragen muß. Das einzusetzende Verhältnis zwischen geringem Zink- und hohem Nickelgehalt ist ein wesentlicher Bestandteil der technischen Lehre.

Demgegenüber ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen bereitzustellen, bei welchem die Einbaurate von Nickel und/oder Kobalt in den ausgebildeten Phosphatüberzügen wesentlich gesteigert werden kann, obgleich in den verwendeten Phosphatierbädern nur vergleichsweise geringe Konzentrationen an Nickel- und/oder Kobalt-Kationen vorliegen.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vor-

## EP 0 578 670 B1

zugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, wobei man

5 a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die neben Zink-Ionen ferner Ionen mindestens eines weiteren zweiwertigen Metalls sowie die folgenden Komponenten enthalten:

$\text{PO}_4^{3-}$ -Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,

$\text{NO}_3^-$ -Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l,

10 b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält: pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5, Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C, Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec,

c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm<sup>2</sup> behandelt,

15 dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösungen

Zn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l

sowie

Ni<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l

20 und/oder

Co<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l

enthalten.

Überraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß durch das Anlegen eines kathodischen Gleichstroms an das Werkstück während der Phosphatierung die Einbaurate von Nickel und/oder Kobalt in die Phosphatierschichten 25 wesentlich gesteigert werden kann, so daß auch bei vergleichsweise geringeren Konzentrationen an Nickel- und/oder Kobalt-Kationen in der Phosphatierlösung ähnlich hohe Gehalte in den Phosphatierschichten erzielt werden können, wie es bislang nur mit den bekannten Verfahren des Standes der Technik möglich war, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise hohe Konzentrationen an Nickel- und/oder Kobalt-Kationen aufweisen. Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, daß die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzielten Phosphatierschichten einen deutlich verbesserten Korrosionsschutz aufweisen. 30

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es von wesentlicher Bedeutung, daß man bei der Durchführung des Phosphatierverfahrens sämtliche der vorstehend aufgeführten Parameter einhält. Mit anderen Worten heißt dies, daß die kathodische Gleichstrombehandlung der Werkstücke während der Phosphatierung nur in entsprechenden, speziellen Phosphatierlösungen, die entweder Nickel oder Kobalt oder aber beide Kationen gemeinsam enthalten, - wie sie vorstehend im einzelnen definiert sind - zu dem erwünschten Ziel führt. 35

Wenn im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung von Metalloberflächen die Rede ist, so werden darunter Werkstoff-Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Aluminium sowie Legierungen des Zinks oder des Aluminiums verstanden. Als Beispiele für Aluminium-Oberflächen und deren Legierungen seien Reinaluminium-, AlMg- und AlMgSi-Werkstoffe genannt. Als Legierungsbestandteile des Zinks sei beispielhaft Eisen, Nickel oder Kobalt angeführt. Unter dem Begriff Stahl wird un- bis niedrig-legierter Stahl verstanden, wie er beispielsweise in Form von Blechen für den Karosseriebau Verwendung findet. Auch legierungsbeschichtete Stähle, die beispielsweise mit Zink/Nickel-Legierungen oberflächenvergütet sind, zählen hierzu. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Phosphatieren von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen. Die Verwendung von verzinktem Stahl, speziell elektrolytisch verzinktem Stahl in Bandform, hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Hierbei 40 umfaßt der Begriff "verzinkter Stahl" sowohl Verzinkungen durch elektrolytische Abscheidung als auch durch Schmelztauch-Applikation und bezieht sich generell auf sogenannte "Reinzinkschichten" als auch auf bekannte Zinklegierungen, insbesondere Zink/Nickel-Legierungen. 45

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise im sogenannten Tauchverfahren; generell ist es jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen durch Spritztauchen auf die Substratoberflächen aufzubringen. Die zu behandelnden Werkstücke werden für die Phosphatierbehandlung kathodisch geschaltet, wobei als Gegenelektrode vorzugsweise eine Elektrode aus Edelstahl Verwendung findet. Generell kann auch ein Metallbehälter des Phosphatierbades als Gegenelektrode dienen, ferner kommen auch Graphit-Elektroden oder prinzipiell alle aus dem einschlägigen Stand der Technik bekannten Elektroden-Materialien als Gegenelektrode in Frage. 50

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "Gleichstrom" nicht nur "reine" Gleichströme verstanden, sondern vielmehr auch praktisch gleichartige Ströme, beispielsweise solche, die durch Vollweggleichrichtung eines Einphasenwechselstroms oder durch Gleichrichtung eines Dreiphasenwechselstroms erzeugt werden können. Auch sogenannte pulsierende Gleichströme und zerhackte Gleichströme sind im Sinne der Erfindung anwendbar. Von 55

Bedeutung im Sinne der Erfindung ist lediglich die Stromdichte des Gleichstroms, welche in dem vorstehend definierten Bereich liegen soll. Auf die Angabe von geeigneten Spannungswerten für den Gleichstrom, der im Sinne der vorliegenden Erfindung Verwendung finden soll, wird bewußt verzichtet, da unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Phosphatierbäder einerseits und der geometrischen Anordnung der Elektroden andererseits ein unterschiedlicher Zusammenhang zwischen Strom und Spannung bestehen kann. Darüber hinaus sind für den Bildungsmechanismus der Phosphatierschichten Konzentrationsgradienten entscheidend, welche durch die Stromdichte und nicht durch die Badspannung bestimmt werden. Der Fachmann wird im Einzelfall für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand der angegebenen Werte für die Stromdichte geeignete Spannungswerte auswählen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man mit Phosphatierlösungen, die die folgenden Komponenten enthalten:

Zn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l,  
 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 10 bis 20 g/l,  
 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 1 bis 30 g/l  
 sowie  
 Ni<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l  
 und/oder  
 Co<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens hält man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen ein:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2 bis 3, Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 40 bis 70 °C, Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 10 Sekunden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, daß man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Phosphatierbäder ferner zusätzlich Mangan- und/oder Magnesium-Kationen enthalten. Der Einbau dieser Kationen in die Phosphatierschicht wird zwar durch die erfindungsgemäße Anwendung des Gleichstromes nicht wesentlich gefördert, jedoch auch in keiner Weise gestört.

In diesem Sinne ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Mn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 2 g/l, enthalten. In gleicher Weise ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Mg<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/l, enthalten. Die zusätzliche Verwendung von Mangan- und/oder Magnesium-Kationen in den erfindungsgemäßen Phosphatierbädern bedingt eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der hiermit erzielten Phosphatierschichten.

Im Falle der Phosphatierung von Aluminiumoberflächen oder dessen Legierungen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens führt der Einsatz von Fluoridionen zu einem gleichmäßigeren Deckungsgrad der Phosphatierschichten auf dem Aluminium. In diesem Sinne ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise von 0,2 bis 2 g/l, enthalten. Bei der Phosphatierung von Oberflächen von Stahl oder Zink bzw. verzinktem Stahlband ist die Anwesenheit von Fluorid-Anionen nicht erforderlich, jedoch stört die Anwesenheit von Fluorid-Anionen das erfindungsgemäße Phosphatier-Verfahren auch in diesen Fällen nicht. Die Fluorid-Anionen können erfindungsgemäß auch in Form komplexer Fluorverbindungen, beispielsweise Tetrafluorborat oder Hexafluorosilicat, eingesetzt werden.

Wie bereits ausgeführt, ist für die optimale Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Einhaltung aller vorstehend genannten Parameter von wesentlicher Bedeutung. Hierzu zählt unter anderem der angegebene Bereich des einzuhaltenden pH-Wertes. Sollte der pH-Wert des Phosphatierbades nicht im angegebenen Bereich liegen, so ist es erforderlich, das Phosphatierbad auf pH-Werte im angegebenen Bereich durch Zugabe von Säure, beispielsweise Phosphorsäure, oder aber durch Zugabe einer Lauge, beispielsweise Natronlauge, einzustellen. Sofern in den nachstehenden Beispielen Werte zum Gehalt der Phosphatierlösungen an freier Säure bzw. an Gesamtsäure angeführt sind, so wurden diese in der in der Literatur beschriebenen Art und Weise ermittelt. Die sogenannte Punktzahl an freier Säure wird dementsprechend definiert als die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die zur Titration von 10 ml Badlösung gegen Dimethylgelb, Methylorange oder Bromphenolblau erforderlich ist. Die Punktzahl der Gesamtsäure ergibt sich hiernach als die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die bei der Titration von 10 ml Badlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur ersten Rosafärbung erforderlich ist. Die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen weisen in der Regel Punktzahlen an freier Säure im Bereich von 0,5 bis 3 und an Gesamtsäure im Bereich von 15 bis 20 auf.

Die Herstellung der Phosphatierbäder zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen in der üblichen Weise, die dem Fachmann an sich bekannt ist. Als Ausgangsprodukte zur Herstellung des

Phosphatierbades kommen beispielsweise die folgenden Verbindungen in Betracht: Zink: in Form von Zinkoxid oder Zinknitrat; Nickel: in Form von Nickelnitrat oder Nickelcarbonat; Kobalt: in Form von Kobaltnitrat; Mangan: in Form von Mangancarbonat; Magnesium: in Form von Magnesiumnitrat, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumhydroxycarbonat; Phosphat: vorzugsweise in Form von Phosphorsäure; Nitrat: in Form der vorstehend genannten Salze, gegebenenfalls auch in Form des Natriumsalzes. Die gegebenenfalls im Bad zu verwendenden Fluoridionen werden bevorzugt in Form von Natriumfluorid oder in Form der vorstehend genannten komplexen Verbindungen eingesetzt. Die vorstehend genannten Verbindungen werden - in den für die Erfindung wesentlichen Konzentrationsbereichen - in Wasser aufgelöst; anschließend wird, wie gleichfalls vorstehend bereits gesagt, der pH-Wert der Phosphatierlösungen auf den gewünschten Wert eingestellt.

Vor der eigentlichen Phosphatierungsbehandlung muß die zu behandelnde Metalloberfläche vollständig wasserbenetzbar sein. Hierzu ist es im allgemeinen erforderlich, die zu behandelnden Metalloberflächen nach an sich bekannten und im Stand der Technik hinreichend beschriebenen Verfahren zu reinigen und zu entfetten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, nach einer Spülung der gereinigten und entfetteten Werkstücke mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser, die zu phosphatierenden Werkstücke einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung zu unterwerfen. Insbesondere werden hierzu titanhaltige Aktivierungslösungen eingesetzt, wie sie beispielsweise in DE-A-20 38 105 oder DE-A-20 43 085 beschrieben werden. Demgemäß werden die anschließend zu phosphatierenden Metalloberflächen mit Lösungen behandelt, die als Aktivierungsmittel im wesentlichen Titansalze und Natriumphosphat, gegebenenfalls zusammen mit organischen Komponenten, beispielsweise Alkylphosphonaten oder Polycarbonsäuren, enthalten. Als Titankomponente kommen bevorzugt lösliche Verbindungen des Titans, wie Kaliumtitanfluorid und insbesondere Titanylsulfat, in Frage. Als Natriumphosphat kommt im allgemeinen Dinatriumorthophosphat zum Einsatz. Titanhaltige Verbindungen und Natriumphosphat werden in solchen Mengenverhältnissen verwendet, daß der Titangehalt mindestens 0,005 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der titanhaltigen Verbindung und des Natriumphosphats.

Im Anschluß an diese Aktivierungsbehandlung erfolgt dann das eigentliche Phosphatierverfahren; die phosphatierten Metalloberflächen werden dann nachfolgend erneut mit Wasser, wiederum bevorzugt mit vollentsalztem Wasser, gespült. Im bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, in einer nachfolgenden Verfahrensstufe die so erzeugten Phosphatschichten zu passivieren. Eine solche Passivierung ist immer dann sinnvoll und von Vorteil, wenn die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren phosphatierten Metalloberflächen anschließend lackiert oder auf andere Weise mit organischen Materialien beschichtet werden. Wie dem Fachmann hinreichend bekannt ist, kann eine derartige Passivierungsbehandlung beispielsweise mit verdünnter Chromsäure oder Mischungen von Chrom und Phosphorsäure erfolgen. Die Konzentration der Chromsäure liegt dabei im allgemeinen zwischen 0,01 und 1 g/l. Eine Alternative hierzu stellt eine Passivierungsbehandlung mit chromfreien Produkten dar, wie sie beispielsweise in DE-A-31 46 265 oder DE-A-40 31 817 beschrieben ist. Sofern jedoch die phosphatierten Substrate anschließend zunächst einem mechanischen Verformungsprozeß unterworfen und nachfolgend erneut phosphatiert werden, wie dies zum Beispiel beim Karrosseriebau in Frage kommt, so sollte eine Passivierungsbehandlung unterbleiben.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Phosphatierschichten sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge angewendet werden, gut einsetzbar. Ein besonders vorteilhafter Anwendungsfall liegt in der Vorbereitung der Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise durch Spritzlackierung oder Elektrotauchlackierung, oder für die Beschichtung mit organischen Folien.

Die nachfolgenden Beispiele schildern die erfindungsgemäße Arbeitsweise.

## Beispiele

In der nachstehenden Tabelle 1 sind für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 9 sowie für die Vergleichsbeispiele 1 bis 3 die Zusammensetzungen der verwendeten Phosphatierbäder einschließlich der jeweiligen pH-Werte sowie der Werte des Gehaltes an freier Säure und Gesamtsäure angegeben.

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 8 wurde jeweils an die Prüfbleche - während der gesamten Tauchbehandlung derselben in den jeweiligen Phosphatierbädern - ein kathodischer Gleichstrom mit einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> angelegt; beim erfindungsgemäßen Beispiel 9 betrug die Stromdichte 2 mA/cm<sup>2</sup>. Als Gegenelektrode diente in allen Fällen eine Elektrode aus Edelstahl.

Demgegenüber wurde bei den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 die Phosphatierung ohne eine derartige Gleichstrombehandlung durchgeführt. Die zu den Vergleichsbeispielen 1 und 3 eingesetzten Phosphatierbäder enthielten die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung relevanten Kationen des Nickels und Kobalts in wesentlich höheren Mengen als die erfindungsgemäßen Beispiele. Die Zusammensetzung des Phosphatierbades im Vergleichsbeispiel 2 entsprach dem in der Praxis heute üblicherweise eingesetzten "Triktion-Verfahren", das heißt das Phosphatierbad enthielt Zn, Ni und Mn.

Als Prüfbleche wurden - für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele - elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (Abmessungen: 10 cm x 20 cm x 0,7 mm; beidseitige Zinkauflage in einer Stärke von 7,5 µm) der Fa. Thyssen AG, Düsseldorf,

## EP 0 578 670 B1

eingesetzt. Die zu den jeweiligen Beispielen und Vergleichsbeispielen eingesetzten Prüfbleche wurden - bis auf die vorstehend erörterte Behandlung mit Gleichstrom - ansonsten in gleicher Weise gemäß den nachfolgend beschriebenen Verfahrensschritten behandelt:

- 5 1) Chemisches Reinigen und Entfetten unter Verwendung eines tensid- und phosphathaltigen alkalischen Reinigungsmittels (Ridoline<sup>R</sup> C 1250 E, Fa. Henkel KGaA) in einer Konzentration von 2 Gew.-% in wäßriger Lösung, im Spritzverfahren bei ca. 60 °C im Verlauf von 3 Minuten.
- 2) Spülen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Sekunden.
- 10 3) Aktivieren unter Verwendung eines titansalzhaltigen, wäßrigen Aktivierungsmittels (Fixodine<sup>R</sup> 950, Fa. Henkel KGaA) in einer Konzentration von 0,3 Gew.-%, im Spritzverfahren bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 Sekunden.
- 4) Phosphatieren im Tauchverfahren in den jeweiligen Phosphatierbädern gemäß Tabelle 1 bei 60 °C im Verlauf von 5 Sekunden.
- 5) Spülen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Sekunden.
- 6) Trocknen bei 80 °C Objekttemperatur im Verlauf von 10 Minuten.

15

Nach dem Trocknen wurden die jeweiligen Prüfbleche mit einem kathodischen Elektrotauchlack auf Epoxidbasis (Aqualux<sup>R</sup> K, Fa. ICI, Hilden) beschichtet. Die Trockenfilmdichte betrug  $18 \pm 2 \mu\text{m}$ .

Anschließend erfolgte die Ermittlung des Korrosionsschutzes der jeweiligen Phosphatierschichten durch Bestimmung der Lackunterwanderung gemäß einem kathodischen Polarisationstest. Dazu wurden die jeweiligen Prüfbleche mit einem Einzelschnitt gemäß DIN 53 167 versehen und anschließend in eine 10 gew.-%ige wäßrige Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei einem Stromfluß von 0,75 A und einer Polarisationszeit von 40 Stunden eingetaucht. Die Auswertung der Lackunterwanderung erfolgte gemäß DIN 53 167 (siehe Tabelle 2, a).

Außerdem wurde der mit den jeweiligen Phosphatierschichten erzielte Korrosionsschutz im Wechselklimatetest nach VDA 621 415 überprüft. Hierzu wurden wiederum jeweils phosphatierte und lackierte Prüfbleche mit einem Einzelschnitt gemäß DIN 53 167 versehen und anschließend dem Wechselklimatetest über eine Zeitdauer von 10 Wochen (= 10 Zyklen) unterworfen. Der einwöchige Zyklus verlief hierbei in der folgenden Weise:

1. Tag: Salzsprühtest gemäß DIN 50 021 über 24 Stunden;
2. bis 5. Tag: Kondenswasser-Wechselklima gemäß DIN 50 017 KFW;
- 30 6. bis 7. Tag: Lagerung bei Raumtemperatur gemäß DIN 50 014.

Die Auswertung der Lackunterwanderung erfolgte wiederum gemäß DIN 53 167 (siehe Tabelle 2, b).

Ferner wurden die Phosphatierschichten auf den jeweiligen Testblechen zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung mit Chromsäure abgelöst und durch ICP-Spektroskopie analysiert.

Die bei den vorstehenden Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

40

45

50

55

Tabelle 1: Zusammensetzung der Phosphatierbäder

Beispiel Nr.	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	jeweils in [g/l]				PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	pH	f. S. Punkte	G. S. Punkte
			Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				
1	1,6	1	-	-	-	12,3	2,5	2,2	19	
2	1,6	1	1	-	-	12,3	2,8	1,3	18	
3	1,6	1	-	1	-	12,3	2,5	2,2	20	
4	1,6	-	1	1	-	12,3	2,8	1,3	19	
5	1,6	1	1	1	-	12,3	2,5	2,2	20	
6	1,6	1	-	-	-	10,7	3,0	0,9	18	
7	1,6	-	1	-	-	10,7	2,5	2,2	19	
8	1,6	-	1	-	-	10,7	3,0	0,6	17	
9	1,6	1	-	-	0,1	12,3	2,3	2,9	20	
Vgl. 1	0,6	5,1	-	-	-	16,0	3,5	1,6	35	
Vgl. 2	0,6	0,9	-	1	-	11,5	3,5	1,2	22	
Vgl. 3	0,6	-	5,1	-	-	16,0	3,5	1,8	34	

Vgl. = Vergleichsbeispiel; f. S. = freie Säure; G. S. = Gesamtsäure

Tabelle 2

Gehalt an Ni, Co, Mn oder Mg in den Phosphatierschichten und Korrosionstestergebnisse						
Beispiel	Ni	Co	Mn	Mg	Lackunterwanderung	
Nr.	jeweils in Atom-%				[mm]	
					a	b
1	5	-	-	-	8	1,4
2	4	7	-	-	7	1,4

Fortsetzung der Tabelle auf der nächsten Seite

# EP 0 578 670 B1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Gehalt an Ni, Co, Mn oder Mg in den Phosphatierschichten und Korrosionstestergebnisse						
Beispiel	Ni	Co	Mn	Mg	Lackunterwanderung	
Nr.	jeweils in Atom-%				[mm]	
					a	b
3	6	-	-*)	-	4	1,2
4	-	6	9	-	3	1,2
5	4	3	8	-	5	1,0
6	12	-	-	-	4	0,7
7	-	6	-	-	9	1,6
8	-	11	-	-	4	1,1
9	3	-	-	5	5	0,9
Vgl. 1	12	-	-	-	6	1,2
Vgl. 2	2	-	11	-	8	2,1
Vgl. 3	-	13	-	-	6	1,4
a) = kathodischer Polarisationsstest						
b) = Wechselclimatest						
*) = Mn in der Schicht nicht nachweisbar						

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 1 - bezüglich der Zusammensetzung der jeweiligen Phosphatierbäder - mit denen der Werte in Tabelle 2 - bezüglich des Gehaltes der im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung relevanten Kationen in den Phosphatierschichten, insbesondere Ni und Co - zeigt, daß aufgrund der erfindungsgemäßen Verfahrensweise mit geringeren Kationen-Konzentrationen in den Phosphatierbädern vergleichsweise hohe Gehalte dieser Kationen in den gebildeten Phosphatierschichten erzielt werden können. Dies führt - in vergleichbaren Fällen der erfindungsgemäßen Beispiele mit den Vergleichsbeispielen - zu einem deutlich verbesserten Korrosionsschutz; vergleiche hierzu Beispiel 6 mit Vergleichsbeispiel 1, Beispiel 3 mit Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 8 mit Vergleichsbeispiel 3.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, wobei man

a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die neben Zink-Ionen ferner Ionen mindestens eines weiteren zweiwertigen Metalls sowie die folgenden Komponenten enthalten:

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l,

b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5,  
Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80 °C,  
Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec,

c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm<sup>2</sup> behandelt,

dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösungen

Zn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l sowie  
Ni<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l und/oder

## EP 0 578 670 B1

Co<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

Zn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l,  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 10 bis 20 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 1 bis 30 g/l,  
sowie  
Ni<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l  
und/oder  
Co<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen einhält:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2 bis 3,  
Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 40 bis 70 °C,  
Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 10 sec.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Mn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 2 g/l, enthalten.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Mg<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/l, enthalten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise von 0,2 bis 2 g/l, enthalten.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu phosphatierenden Werkstücke zuvor einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung, insbesondere mit titanhaltigen Aktivierungslösungen, unterwirft.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Vorbehandlung für eine nachfolgende Lackierung oder Beschichtung.

### Claims

1. A process for phosphating metal surfaces, preferably electrolytically galvanized or hot-dip-galvanized steel strip surfaces, by the dip or spray-dip treatment thereof with acidic aqueous solutions,

a) the phosphating solutions used, in addition to zinc ions, also containing ions of at least one other divalent metal and the following components: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anions in a quantity of 5 to 50 g/l, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions in a quantity of 0.1 to 50 g/l,

b) the following conditions being maintained: pH value of the phosphating solutions in the range from 1.5 to 4.5, temperature of the phosphating solutions in the range from 10 to 80°C, treatment time in the range from 1 to 300 seconds,

c) and the workpieces being cathodically treated during phosphating with a direct current having a density in

the range from 0.01 to 100 mA/cm<sup>2</sup>,

characterized in that the phosphating solutions contain

5 Zn<sup>2+</sup> cations in a quantity of 0.1 to 5 g/l,  
Ni<sup>2+</sup> cations in a quantity of 0.1 to 5 g/l and/or  
Co<sup>2+</sup> cations in a quantity of 0.1 to 5 g/l.

10 2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the phosphating solutions used contain the following components:

15 Zn<sup>2+</sup> cations in a quantity of 0.5 to 2 g/l,  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anions in a quantity of 10 to 20 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions in a quantity of 1 to 30 g/l and  
Ni<sup>2+</sup> cations in a quantity of 0.5 to 2 g/l and/or  
Co<sup>2+</sup> cations in a quantity of 0.5 to 2 g/l.

20 3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the following conditions are maintained for the phosphating treatment of the workpieces:

pH value of the phosphating solutions in the range from 2 to 3,  
temperature of the phosphating solutions in the range from 40 to 70°C,  
treatment time in the range from 2 to 10 seconds.

25 4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that the workpieces are cathodically treated with a direct current having a density of 1 to 50 mA/cm<sup>2</sup> during the phosphating process.

30 5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the phosphating solutions used additionally contain Mn<sup>2+</sup> cations in a quantity of 0.1 to 5 g/l and preferably in a quantity of 0.5 to 2 g/l.

6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the phosphating solutions used additionally contain Mg<sup>2+</sup> cations in a quantity of 0.01 to 2 g/l and preferably in a quantity of 0.1 to 1 g/l.

35 7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that the phosphating solutions used additionally contain simple or complex fluoride anions in a quantity of 0.1 to 50 g/l and preferably in a quantity of 0.2 to 2 g/l.

40 8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterized in that the workpieces to be phosphated are subjected beforehand to an activating pretreatment known per se, more particularly with titanium-containing activating solutions.

9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8 as a pretreatment for subsequent painting or coating.

45 **Revendications**

1. Procédé destiné à phosphater des surfaces métalliques, de préférence des surfaces de rubans d'acier galvanisé par électrolyse ou à chaud, en les traitant par trempage ou trempage par aspersion avec des solutions acides aqueuses,

50 a) le procédé faisant usage de solutions de phosphatation contenant, outre des ions zinc, des ions d'au moins un autre métal bivalent ainsi que les composants suivants:

55 anions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dans une quantité de 5 à 50 g/l,  
anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans une quantité de 0,1 à 50 g/l,

b) les conditions suivantes étant respectées:

## EP 0 578 670 B1

pH des solutions de phosphatation de l'ordre de 1,5 à 4,5,  
température des solutions de phosphatation de l'ordre de 10 à 80 °C,  
durée du traitement de l'ordre de 1 à 300 s,

5 c) et les pièces étant par ailleurs traitées en cours de phosphatation au moyen d'un courant continu cathodique d'une densité de l'ordre de 0,01 à 100 mA/cm<sup>2</sup>,

caractérisé en ce que les solutions de phosphatation contiennent  
des cations Zn<sup>2+</sup> dans une quantité de 0,1 à 5 g/l  
10 ainsi que  
des cations Ni<sup>2+</sup> dans une quantité de 0,1 à 5 g/l  
et/ou  
des cations Co<sup>2+</sup> dans une quantité de 0,1 à 5 g/l.

15 **2.** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les solutions de phosphatation mises en oeuvre contiennent les composants suivants:

des cations Zn<sup>2+</sup> dans une quantité de 0,5 à 2 g/l,  
des anions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dans une quantité de 10 à 20 g/l,  
20 des anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans une quantité de 1 à 30 g/l,  
ainsi que  
des anions Ni<sup>2+</sup> dans une quantité de 0,5 à 2 g/l,  
et/ou  
des cations Co<sup>2+</sup> dans une quantité de 0,5 à 2 g/l.

25 **3.** Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement de phosphatation des pièces respecte les conditions suivantes:

pH des solutions de phosphatation de l'ordre de 2 à 3,  
30 température des solutions de phosphatation de l'ordre de 40 à 70 °C,  
durée du traitement de l'ordre de 2 à 10 s.

**4.** Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que durant la phosphatation, les pièces sont traitées à l'aide d'un courant continu cathodique d'une densité de l'ordre de 1 à 50 mA/cm<sup>2</sup>.

35 **5.** Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les solutions de phosphatation mises en oeuvre contiennent en plus des cations Mn<sup>2+</sup> dans une quantité de 0,1 à 5 g/l, de préférence de 0,5 à 2 g/l.

**6.** Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les solutions de phosphatation mises en oeuvre contiennent en plus des cations Mg<sup>2+</sup> dans une quantité de 0,01 à 2 g/l, de préférence de 0,1 à 1 g/l.

**7.** Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les solutions de phosphatation mises en oeuvre contiennent en plus des anions fluorure simples ou complexes dans une quantité de 0,1 à 50 g/l, de préférence de 0,2 à 2 g/l.

45 **8.** Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les pièces à phosphater subissent au préalable un prétraitement d'activation connu en soi, en particulier avec des solutions d'activation titanifères.

**9.** Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8 tenant lieu de traitement préalable à une étape ultérieure de peinture ou de revêtement.

55