

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

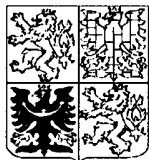
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3061-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 03. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.03.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19511573**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/01196**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/30559**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 23 C 22/83

(71) Přihlášovatel:

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;

(72) Původce:

Wichelhaus Winfried, Mettmann, DE;
Endres Helmut, Langenfeld, DE;
Gottwald Karl Heinz, Erfstadt, DE;
Speckmann Horst Dieter, Langenfeld, DE;
Brouwer Jan Willem, Willich, DE;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha
1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob fosfátování povrchů z oceli

(57) Anotace:

Při způsobu fosfátových povrchů z oceli, pozinkované oceli a/nebo hliníku a/nebo slitin, které obsahují alespoň 50 % hmotnostních železa, zinku nebo hliníku, kyselým fosfátovým roztokem obsahujícím zinek se použije roztok s hodnotou pH v rozmezí od 2,7 do 3,6, který neobsahuje dusitan a nikl a obsahuje 0,3 až 3 g/l Zn /II/, 5 až 40 g/l fosfátových iontů a alespoň jeden z následujících urychlovačů: 0,2 až 2 g/l iontů m-nitrobenzensulfonátu, 0,1 až 10 g/l hydroxylaminu ve volné nebo vázané formě, 0,05 až 2 g/l m-nitrobenzoátových iontů, 0,05 až 2 g/l p-nitrofenolu, 1 až 70 mg/l peroxidu vodíku ve volné nebo vázané formě. Po fosfátování se povrch oplachuje vodným roztokem s hodnotou pH v rozmezí od 3 do 7, který obsahuje 0,001 až 10 g/l jednoho nebo více z následujících kationtů: ionty lithia, ionty mědi a/nebo ionty stříbra.

CZ 3061-97 A3

Způsob fosfátování povrchů z oceli

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu fosfátování kovových povrchů vodnými kyselými fosfátovacími roztoky s obsahem zinku. Ke zlepšení ochrany
5 proti korozi a přilnavosti laku následuje po fosfátování dodatečný oplach roztokem, který obsahuje ionty lithia, mědi a/nebo stříbra. Způsob je vhodný pro předběžné ošetření kovových povrchů pro následující lakování, zvláště elektronamáčecí lakování. Způsob je použitelný pro ošetření povrchů z oceli, pozinkované nebo slitinově
10 pozinkované oceli, hliníku, hliníkové nebo slitinově hliníkové oceli.

Dosavadní stav techniky

Fosfátování kovů se provádí za účelem vytvoření do povrchu
15 kovů pevně vrostlých vrstev kovových fosfátů, které již samy o sobě zlepšují odolnost proti korozi a ve spojení s laky a jinými organickými povlaky přispívají k podstatnému zvýšení přilnavosti laků a odolnosti proti pronikání koroze pod povrch ve ztížených korozních podmínkách. Takové způsoby fosfátování jsou známy již dlouho. Pro předběžné
20 ošetření před lakováním se hodí zvláště fosfátovací způsob s nízkým obsahem zinku, ve kterém obsahují fosfátovací roztoky poměrně nízké množství iontů zinku, například 0,5 až 2 g/l. Podstatným parametrem u těchto fosfátovacích lázní s nízkým obsahem zinku je hmotnostní poměr fosfátových iontů ku zinkovým iontům, který je
25 obvykle v rozmezí větší než 8 a může nabývat hodnot až 30.

Ukázalo se, že použitím dalších vícemocných kationtů ve fosfátovacích lázních s obsahem zinku se mohou vytvořit fosfátové vrstvy s výrazně zlepšenými ochrannými účinky proti korozi a

zlepšeným ulpíváním laku. Široce se používá například způsob s nízkým obsahem zinku s přídavkem například 0,5 až 1,5 g/l iontu manganu a například 0,3 až 2,0 g/l iontů niklu, jako tzv. trikationtový způsob přípravy kovových povrchů pro lakování, například pro
5 katodické elektronamáčecí lakování karosérií automobilů.

Vysoký obsah iontů niklu ve fosfátovacích roztocích trikationtového způsobu a niklu a sloučenin niklu ve vytvořených fosfátových vrstvách však přináší i nevýhody, protože nikl a sloučeniny niklu se řadí z hlediska ochrany životního prostředí a
10 pracovní hygieny ke kritickým látkám. v poslední době se proto stále více popisují fosfátovací způsoby s nízkým obsahem zinku, které bez pomoci niklu vedou ke kvalitativně podobným vysoce hodnotným fosfátovým vrstvám jako u způsobu s použitím niklu. Námitky také vzrůstají proti urychlovačům dusitanu a dusičnanu, které mohou tvořit
15 nitrozní plyny. Nadto se ukázalo, že fosfátování pozinkované oceli fosfátovacími lázněmi bez niklových iontů vede k nedostatečné ochraně proti korozi a nedostatečné přilnavosti laku, když fosfátovací lázně obsahují větší množství ($> 0,5$ g/l) dusičnanu.

V DE-A-39 20 296 se například popisuje způsob fosfátování, který nepoužívá niklu a vedle zinkových a manganových iontů používá
20 také iontů hořčíku. Zde popisované fosfátovací lázně obsahují kromě 0,2 až 10 g/l dusičnanových iontů další, jako urychlovače působící oxidační prostředky, zvolené z dusitanu, chlorečnanu nebo organického oxidačního činidla. EP-A-60 716 popisuje fosfátovací
25 lázně s nízkým obsahem zinku, které obsahují jako nezbytné kationty zinek a mangan a mohou jako volitelnou složku obsahovat nikl. Nezbytný urychlovač se s výhodou volí z dusitanu, m-nitrobenzensulfonátu nebo peroxidu vodíku. Fosfátovací lázně, které obsahují jako nezbytné kationty zinek a mangan, se popisují také v
30 EP-A-228 151. Urychlovač fosfátování se volí z dusitanu, dusičnanu, peroxidu vodíku, m-nitrobenzoátu nebo p-nitrofenolu.

Německá patentová přihláška P 43 41 041.3 popisuje způsob fosfátování kovových povrchů vodnými kyselými fosfátovacími roztoky, které obsahují ionty zinku, manganu a fosfátové ionty a jako urychlovač kyselinu m-nitrobenzensulfonovou nebo její ve vodě
5 rozpustné soli, přičemž se kovové povrchy přivádějí do styku s fosfátovací lázní, která neobsahuje nikl, kobalt, měď, dusitany a oxoanionty halogenů a obsahuje

- 0,3 až 2 g/l Zn (II)
- 0,3 až 4 g/l Mn (II)
- 10 5 až 40 g/l fosfátových iontů
- 0,2 až 2 g/l m-nitrobenzensulfonátu a
- 0,2 až 2 g/l dusičnanových iontů.

podobný způsob se popisuje v DE-A-43 30 104, přičemž jako urychlovače se namísto nitrobenzensulfonátu používá 0,1 až 5 g
15 hydroxylaminu.

V závislosti na složení k fosfátování použitého roztoku, pro fosfátování použitého urychlovače, způsobu nanášení fosfátovacího roztoku na kovové povrchy a dalších parametrech není fosfátová vrstva na povrchu kovu zcela uzavřena. Zůstávají většinou větší nebo
20 menší „póry“, jejichž plocha je řádově 0,5 až 2 % fosfátované plochy, které musí se uzavírat pomocí tzv. „dodatečné pasivace“, aby se na površích kovů neponechávala místa, kde může začínat koroze. Dodatečná pasivace dále zlepšuje ulpívání následně nanášených laků.

25 Již dlouho je známo použití roztoků s obsahem solí chrómu k tomuto účelu. Odolnost proti korozi se zvláště výrazně zlepšuje dodatečným ošetřením fosfátováním vytvořených povlaků roztoky, které obsahují šestimocné ionty chrómu. Zlepšení ochrany proti korozi je způsobeno v první řadě tím, že část z kovového povrchu
30 uvolněných fosfátů se přeměňuje na sloučeninu typu spinelu dvojmocného kovu a chrómu.

Podstatná nevýhoda použití roztoků s obsahem solí chromu spočívá v tom, že jsou tyto roztoky vysoce toxické. Mimoto se zesílí nežádoucí tvorba bublin při následném nanášení laků nebo jiných povlakových materiálů.

5 Proto byly navrhovány četné další možnosti dodatečné pasivace fosfátovaných povrchů, jako například použití solí zirkonu (NL-PS 71 16 498), solí ceru (EP-A-492 713), polymerních solí hliníku (WO 92/15724), esterů inozitolů s kyselinou oligo- nebo polyfosforečnou ve spojení s ve vodě rozpustnou solí alkalického kovu nebo kovů
10 alkalických zemin těchto esterů (DE-A-24 03 022) nebo také fluoridů různých kovů (DE-A-24 28 065).

Z EP-B-410 497 je znám roztok pro oplachování, obsahující ionty hliníku, zirkonu a fluoridové ionty, přičemž roztok lze chápat jako směs komplexních fluoridů nebo také jako roztok
15 hexafluorozirkoničitanu hlinitého. Celkové množství těchto tří iontů je v rozmezí od 0,1 do 2,0 g/l.

DE-A-21 00 497 se týká způsobu elektroforetického nanášení barev na povrchy s obsahem železa, přičemž se řeší problém nanášení bílých nebo jinak světlých barev na povrchy s obsahem
20 železa bez změny zbarvení. Tato úloha se řeší tak, že se povrchy, které mohou být předem fosfátovány, oplachují roztoky s obsahem mědi. Přitom se navrhuje pro tento oplachovací roztok koncentrace mědi mezi 0,1 a 10 g/l. DE-A-34 00 339 popisuje také oplachovací roztok s obsahem mědi pro fosfátované kovové povrchy, přičemž se
25 pracuje s obsahy mědi mezi 0,01 a 10 g/l. Přitom právě nebyla věnována pozornost tomu, že tyto oplachovací roztoky mohou vést ve spojení s různými fosfátovacími způsoby k rozdílným výsledkům.

Z výše uváděných způsobů dodatečného oplachování fosfátových vrstev se prosadily pouze takové způsoby
30 z oplachovacích roztoků s obsahem chromu, u kterých pracují roztoky s komplexními fluoridy titanu a/nebo zirkonu. Vedle toho se používají

organické reaktivní oplachovací roztoky na bázi aminosubstituovaných polyvinylfenolů. Ve spojení se způsobem fosfátování používajícím nikl, splňují tyto bezchromové oplachovací roztoky také vysoké požadavky, které na přilnavost laků a ochranu proti korozi klade například

5 automobilový průmysl. Z hlediska ochrany životního prostředí a ochrany prostředí při práci je však snaha zavádět způsoby fosfátování, při kterých se ve všech stupních zpracování nepoužívá jak niklových, tak i chromových sloučenin. Bezniklové způsoby fosfátování ve spojení s bezchromovým oplachováním v současnosti

10 ještě nedosahují na všech v automobilovém průmyslu používaných materiálech karosérií spolehlivě požadavku na přilnavost laků a ochranu proti korozi. Proto je stále potřeba oplachovacích roztoků, které ve spojení s bezniklovým a bezdusitanovým fosfátováním a následujícím katodickým elektronamáčecím lakováním spolehlivě

15 splňují požadavky na ochranu proti korozi a přilnavost laku pro různé materiály substrátu. Úkolem vynálezu je poskytnout takovou kombinaci způsobů z hlediska ochrany životního prostředí a pracovní hygieny optimalizovaného fosfátovacího způsobu a pro něj zvláště vhodného bezchromového dodatečného oplachovacího roztoku,

20 použitelnou před katodickým elektronamáčecím lakováním.

Podstata vynálezu

Úloha se řeší způsobem fosfátování povrchů z oceli, pozinkované oceli a/nebo hliníku a/nebo jeho slitin, které se skládají

25 alespoň z 50 % hmotnostních ze železa, zinku nebo hliníku, přičemž se fosfátuje kyselým fosfátovacím roztokem s obsahem zinku a potom se oplachuje dodatečným oplachovacím roztokem, přičemž se způsob se vyznačuje tím, že se

- a) použije k fosfátování roztok s hodnotou pH v rozmezí od 2,7 do
- 30 3,6, který neobsahuje dusitan a nikl a obsahuje

- 0,3 až 3 g/l Zn (II),
 5 až 40 g/l fosfátových iontů
 a alespoň jeden z následujících urychlovačů:
 0,2 až 2 g/l iontů m-nitrobenzensulfonátu,
 5 0,1 až 10 g/l hydroxylaminu ve volné nebo vázané formě,
 0,05 až 2 g/l m-nitrobenzoátových iontů ,
 0,05 až 2 g/l p-nitrofenolu,
 1 až 70 mg/l peroxidu vodíku ve volné nebo vázané formě,
 a po fosfátování s nebo bez mezioplachu vodou se dále oplachuje
 10 b) vodným roztokem s hodnotou pH v rozmezí od 3 do 7, který
 obsahuje 0,001 až 10 g/l jednoho nebo více z následujících
 kationtů: iontů lithia, iontů mědi a/nebo iontů stříbra.

V kroku a) způsobu podle vynálezu použitý fosfátovací roztok
 15 obsahuje s výhodou jeden nebo více dalších kovových iontů, jejichž
 pozitivní účinek na ochranu proti korozi vrstev složených z fosfátů
 zinku je ve stavu techniky znám. Přitom může fosfátovací roztok
 obsahovat jeden nebo více z následujících kationtů:

- 0,2 až 4 g/l manganu (II),
 20 0,2 až 2,5 g/l hořčíku (II),
 0,2 až 2,5 g/l vápníku (II),
 0,01 až 0,5 g/l železa (II),
 0,2 až 1,5 g/l lithia (I),
 0,02 až 0,8 g/l wolframu (VI),
 25 0,001 až 0,03 g/l mědi (II).

Zvláště výhodná je přitom přítomnost manganu a/nebo lithia.
 Možnost přítomnosti dvojmocného železa závisí na dále popisovaném
 systému urychlovače. V přítomnosti dvojmocného železa v uvedeném
 rozmezí koncentrací se předpokládá urychlovač, který proti těmto
 30 iontům nepůsobí oxidačně. Jako příklad lze jmenovat zvláště
 hydroxylamin.

Fosfátovací lázně neobsahují nikl a s výhodou ani kobalt. To znamená, že tyto prvky, popřípadě ionty, se vědomě k fosfátovacím lázním nepřidávají. V praxi však není vyloučeno, že se tyto složky ve stopách do fosfátovacích lázní zanesou prostřednictvím
5 zpracovávaného materiálu. Zvláště není vyloučeno, že se při fosfátování oceli, potažené slitinami zinku a niklu zanesou do fosfátovací lázně ionty niklu. U fosfátovacích lázní se však očekává, že za technických podmínek je koncentrace niklu v lázních nižší než 0,01 g/l, zvláště nižší než 0,0001 g/l. S výhodou neobsahují
10 fosfátovací lázně také oxoanionty halogenů.

Podobně jak se popisuje v EP-A-321 059, přináší přítomnost rozpustných sloučenin šestimocného wolframu ve fosfátovací lázni výhody co se týče odolnosti proti korozi a přilnavosti laku. Ve způsobech fosfátování podle vynálezu je možno použít fosfátovacích
15 roztoků, které obsahují 20 až 800 mg/l, s výhodou 50 až 600 mg/l wolframu ve formě ve vodě rozpustných wolframátů, wolframátokřemičitanů a/nebo wolframátoboritanů. Přitom se používají uvedené anionty ve formě svých kyselin a/nebo jejich ve vodě rozpustných solí, s výhodou solí amonných. Použití Cu (II) je
20 známo z EP-A-459 541.

Ve fosfátovacích lázních, které mají být vhodné pro různé substráty, se stalo obvyklé používat volný a/nebo komplexně vázaný fluorid v množstvích až do 2,5 g/l celkového fluoridu, z toho až do 800 mg/l volného fluoridu. Přítomnost těchto množství fluoridů je výhodná
25 také pro fosfátovací lázně podle vynálezu. V nepřítomnosti fluoridu nemá překročit obsah hliníku v lázni 3 mg/l. V přítomnosti fluoridů jsou možné v důsledku tvorby komplexů vyšší obsahy hliníku, pokud koncentrace komplexního hliníku nepřekročí 3 mg/l. Použití lázní s obsahem fluoridů je výhodné tehdy, když fosfátované povrchy jsou
30 složeny alespoň částečně z hliníku nebo hliník obsahují. V těchto

případech je výhodné nepoužít komplexně vázaný, ale jen volný fluorid, s výhodou v koncentraci v rozmezí 0,5 až 1,0 g/l.

Pro fosfátování zinkových povrchů není nezbytně nutné, aby fosfátovací lázně obsahovaly tzv. urychlovače. Pro fosfátování povrchů z oceli je však žádoucí, aby fosfátovací lázeň obsahovala jeden nebo více urychlovačů. Takové urychlovače jsou ve stavu techniky běžné jako složky fosfátovacích lázní na zinek. Rozumí se jimi látky, které chemicky vážou na povrchu kovu působením kyseliny vznikající vodík tím, že se samy redukují. Oxidačním způsobem působící urychlovače mají dále schopnost napadením ocelových povrchů uvolněné ionty dvojmocného železa oxidovat na trojmocné ionty, takže se vyloučí ve formě sraženiny fosforečnanu železitého. Urychlovače, použitelné ve fosfátovací lázni při použití způsobu podle vynálezu, byly již uvedeny výše.

Jako pomocné urychlovače mohou být přidávány také dusičnanové ionty v množství až do 10 g/l, což se ukázalo výhodné zvláště při fosfátování povrchů z oceli. Při fosfátování pozinkované oceli je však třeba dát přednost tomu, aby fosfátovací roztok obsahoval pokud možno malé množství dusičnanů. S výhodou by neměla být překročena koncentrace dusičnanů 0,5 g/l, protože při vyšších koncentracích dusičnanů vzniká nebezpečí tvorby tzv. vláknitých nečistot „Stippenbildung“. Těmi se rozumí bílé, kráterovité poruchy ve fosfátové vrstvě.

Z důvodů ochrany životního prostředí je zvláště výhodný peroxid vodíku, z technických důvodů zjednodušeného sestavování roztoků pro doplňování lázní je jako urychlovač zvláště výhodný hydroxylamin. Společné použití těchto urychlovačů však nelze doporučit, protože hydroxylamin je peroxidem vodíku rozkládán. Jestliže se použije peroxidu vodíku ve volné nebo vázané formě jako urychlovače, jsou zvláště výhodné jeho koncentrace od 0,005 do 0,2 g/l. Přitom je možno přidávat peroxid vodíku do fosfátovací lázně jako takový. Je

však možné přidávat peroxid vodíku také ve vázané formě, tedy ve formě sloučenin, které ve fosfátovací lázni poskytují peroxid vodíku hydrolyzou. Příklady takových sloučenin jsou peroxosoli, jako perboritany, peruhličitany, peroxosulfáty nebo peroxodisulfáty. Jako
5 další zdroje peroxidu vodíku přicházejí v úvahu iontové peroxidy, jako jsou například peroxidy alkalických kovů.

Hydroxylamin může být použit jako volná báze, jako hydroxylaminový komplex nebo ve formě solí hydroxylamonia. Jestliže se přidává do fosfátovací lázně nebo do koncentráту fosfátovací lázně
10 volný hydroxylamin, vyskytuje se hydroxylamin v důsledku kyselého charakteru těchto roztoků jako hydroxylamoniový kationt. Při použití hydroxylamoniových solí jsou zvláště výhodné sulfáty a fosfáty. V případě fosfátů jsou pro lepší rozpustnost výhodné kyselé soli. Hydroxylamin nebo jeho sloučeniny se přidávají k fosfátovací lázni v
15 takových množstvích, že se vypočtená koncentrace volného hydroxylaminu pohybuje mezi 0,1 a 10 g/l, s výhodou mezi 0,2 a 6 g/l a zvláště mezi 0,3 a 2 g/l. Z EP-B-315 059 je známo použití hydroxylaminu jako urychlovače pro železné povrchy, které vede ke zvláště výhodným kulovitým a/nebo sloupcovitým krystalům fosfátu.
20 Pro pasivaci takových fosfátových vrstev je zvláště vhodný dodatečný oplachovací roztok, uvedený v kroku b).

Pokud se zvolí fosfátovací lázně s obsahem lithia, jsou výhodné koncentrace lithných iontů v rozmezí od 0,4 do 1 g/l. Přitom jsou zvláště výhodné fosfátovací lázně, které obsahují lithium jako jediný
25 jednomocný kationt. Podle požadovaného poměru fosfátových iontů ke dvojmocným kationtům a lithiovým iontům může však být výhodné přidat pro nastavení požadovaného obsahu volné kyseliny ve fosfátovacích lázních další bazické látky. V tomto případě se s výhodou používá amoniaku, takže fosfátovací lázně s obsahem lithia
30 mohou navíc obsahovat amonné ionty v rozmezí od přibližně 0,5 do přibližně 2 g/l. Použití zásaditých sloučenin sodíku, jako je například

hydroxid sodný, je v tomto případě méně výhodné, protože přítomnost iontů sodíku ve fosfátovacích lázních s obsahem lithia zhoršuje protikorozi ochranné vlastnosti získaných vrstev. U bezlithiových fosfátovacích lázní se nastavuje množství volné kyseliny s výhodou
5 přidavkem zásaditých sloučenin sodíku, jako je uhličitan sodný nebo hydroxid sodný.

Zvláště dobré protikorozi vlastnosti se získají s fosfátovacími lázněmi, které obsahují kromě zinku a popřípadě lithia dvojmocný mangan. Obsah manganu ve fosfátovacích lázních má být mezi 0,2 a
10 4 g/l, protože při nižším obsahu manganu se již neprojevuje pozitivní účinek na protikorozi chování fosfátových vrstev a při vyšším obsahu manganu se již nedosahuje žádného dalšího pozitivního účinku. Zvláště výhodné jsou obsahy mezi 0,3 a 2 g/l, a zvláště mezi 0,5 a 1,5 g/l. Obsah zinku ve fosfátovacích lázních se nastavuje s výhodou na
15 hodnoty mezi 0,45 a 2 g/l. V důsledku odleptávání zinek obsahujících povrchů při fosfátování je však také možné, že skutečný obsah zinku v používané lázni stoupne až na 3 g/l. Ve které formě se ionty zinku a manganu do fosfátovacích lázní přidávají, není v podstatě důležité. Zvláště se nabízí použití zdroje zinku a/nebo manganu ve formě oxidů
20 a/nebo uhličitanů.

Při použití způsobu fosfátování na povrchy z oceli přechází železo ve formě železnatých iontů do roztoku. Pokud fosfátovací lázně neobsahují látky, které vůči železnatým iontům působí silně oxidačně, přechází dvojmocné železo do trojmocného stavu převážně v důsledku
25 vzdušné oxidace, takže může vypadávat jako fosforečnan železitý. Proto se mohou vytvořit v těchto fosfátovacích lázních takové obsahy dvojmocného železa, které jsou zřetelně vyšší než u lázní, které obsahují oxidační prostředky. To je například případ fosfátovacích lázní obsahujících hydroxylamin. V tom smyslu jsou koncentrace
30 dvojmocného železa až do 50 ppm normální, přičemž krátkodobě v průběhu fosfátování mohou vystoupit tyto hodnoty až na 500 ppm. Pro

fosfátovací způsob podle vynálezu nejsou takové koncentrace dvojmocného železa škodlivé.

Hmotnostní poměr fosfátových iontů k zinečnatým iontům ve fosfátovacích lázních může kolísat v širokých mezích, pokud je v
 5 rozmezí mezi 3,7 a 30. Hmotnostní poměr mezi 10 a 20 je zvláště výhodný. Pro výpočet se převážně bere v úvahu celkový obsah fosforu ve fosfátovací lázni spíše než fosforu ve formě fosfátových iontů PO_4^{3-} . Přitom je třeba při výpočtu hmotnostního poměru dát pozor na známou skutečnost, že totiž při hodnotách pH fosfátovacích
 10 lázní, které se pohybují obvykle v rozmezí od přibližně 3 do přibližně 3,4, je ve skutečnosti pouze velmi malý podíl fosfátu přítomný ve formě trojmocně negativně nabitých aniontů. Při těchto hodnotách pH se dá mnohem spíše očekávat, že se fosfát vyskytuje převážně jako dihydrogenfosforečnanový aniont s jedním negativním nábojem spolu
 15 s malým množstvím nedisociované kyseliny fosforečné a hydrogenfosforečnanových aniontů se dvěma negativními náboji.

Jako další parametr pro řízení fosfátovacích lázní jsou odborníkovi známy obsahy volné kyseliny a celkové kyseliny. Způsob stanovení těchto parametrů v předkládané přihlášce je uveden v
 20 příkladové části. V technicky obvyklém rozsahu leží hodnoty volné kyseliny mezi 0 a 1,5 body a koncentrace celkové kyseliny mezi přibližně 15 a přibližně 30 body a tyto hodnoty jsou vhodné také v rámci tohoto vynálezu.

Fosfátování je možno provádět stříkáním, namáčením nebo
 25 stříkacím namáčením. Doby působení přitom leží v obvyklém rozmezí mezi přibližně 1 a přibližně 4 minutami. Teplota fosfátovací lázně je v rozmezí mezi přibližně 40 a přibližně 60 °C. Před fosfátováním je třeba provést ve stavu techniky obvyklé kroky čištění a aktivace, s výhodou aktivace pomocí lázní s obsahem fosforečnanů titanu.

30 Mezi fosfátováním podle odstavce a) a dodatečným oplachováním podle odstavce b) může probíhat mezioplach vodou.

Ten však není nutný a vynechání mezioplachu může dokonce přinést výhody, protože potom může probíhat reakce dodatečného oplachovacího roztoku s fosfatizačním roztokem, ulpělým na fosfátovaném povrchu, která příznivě působí na ochranu proti korozi.

- 5 S výhodou má dodatečný oplachovací roztok použitý v kroku b) hodnotu pH v rozmezí od 3,4 do 6 a teplotu v rozmezí od 20 do 50 °C. Koncentrace kationtů v kroku b) používaného vodného roztoku jsou s výhodou v následujících rozmezích: lithium (I) 0,02 až 2, zvláště 0,2 až 1,5 g/l, měď (II) 0,002 až 1 g/l, zvláště 0,01 až 0,1 g/l a stříbro (I) 10 0,002 až 1 g/l, zvláště 0,001 až 0,1 g/l. Přitom mohou být přítomny uvedené ionty kovů jednotlivě nebo ve směsi. Zvláště výhodné jsou dodatečné oplachovací roztoky, které obsahují dvojmocnou měď. Ve které formě se uvedené kovové ionty přidají do dodatečného oplachovacího roztoku není v principu důležité, pokud je zaručeno, že 15 sloučeniny kovu jsou v uvedených koncentračních rozmezích kovových iontů rozpustné. Neměly by se však používat takové sloučeniny kovů, jejichž anionty jsou známy jako způsobující sklon ke korozi, jako například chloridy. Zvláště výhodné je používat kovové ionty ve formě dusičnanů nebo karboxylátů, zvláště jako octanů. 20 Fosfáty jsou vhodné také, pokud jsou ve zvoleném rozmezí koncentrací a pH rozpustné. Totéž platí pro sírany.

- Ve zvláštní formě provedení se používají kovové ionty lithia, mědi a/nebo stříbra v dodatečných oplachovacích roztocích spolu s hexafluortitaničitanovými a/nebo, zvláště výhodně, s 25 hexafluorzirkoničitanovými ionty. Přitom je výhodné, když koncentrace uvedených aniontů leží v rozmezí od 100 do 500 ppm. Jako zdroj uvedených hexafluorových aniontů přicházejí v úvahu kyseliny nebo jejich v uvedených koncentračních rozmezích a podmínkách pH ve vodě rozpustné soli, zvláště soli s alkalickými kovy a/nebo soli 30 amonné. Zvláště výhodné je alespoň částečně použít hexafluorové anionty ve formě jejich solí a v kyselých roztocích rozpouštěn bazické

sloučeniny lithia, mědi a/nebo stříbra. K tomu jsou vhodné například hydroxidy, oxidy nebo uhličitany uvedených kovů. Tímto postupem se zabrání použití kovů spolu s popřípadě rušivými anionty. Pokud je to žádoucí, je možno nastavit hodnotu pH amoniakem.

- 5 Dodatečné oplachovací roztoky mohou dále obsahovat ionty lithia, mědi a/nebo stříbra spolu s ionty trojmocného ceru a/nebo čtyřmocného ceru, přičemž celková koncentrace iontů ceru je v rozmezí od 0,01 do 1 g/l.

 Kromě iontů lithia, mědi a/nebo stříbra může dodatečný
10 oplachovací roztok obsahovat také sloučeniny trojmocného hliníku, přičemž koncentrace hliníku je v rozmezí od 0,01 do 1 g/l. Jako sloučeniny hliníku přitom přicházejí v úvahu na jedné straně zvláště polymerní sloučeniny hliníku, jako je například polymerní hydroxychlorid hliníku, nebo polymerní hydroxysulfát hliníku (WO
15 92/15724), nebo také komplexní fluoridy hliníku a zirkonu, které jsou znám například z EP-B-410 497.

 V kroku a) fosfátované kovové povrchy mohou být v kroku b) přiváděny do styku s dodatečným oplachovacím roztokem stříkáním, namáčením, nebo stříkacím namáčením, přičemž doba působení má
20 být v rozmezí od 0,5 do 10 min a s výhodou přibližně 40 až přibližně 120 s. Na základě jednoduššího zařízení je výhodné dodatečný oplachovací roztok v kroku b) na v kroku a) fosfátované kovové povrchy stříkat.

 Oplachování pracovního roztoku po skončení působení a před
25 následujícím lakováním není v principu potřebné. Je možno například kovové povrchy, fosfátované v kroku a) a dodatečně oplachované v kroku b) podle vynálezu sušit a lakovat bez dalšího oplachování, například nanášením prášku. Způsob je však koncipován zvláště jako předúprava před katodickým elektronamáčecím lakováním. Aby se
30 zabránilo znečištění lakovací lázně, je přitom výhodné po kroku b) opláchnout oplachovací roztok z kovových povrchů, s výhodou vodou

s malým obsahem solí nebo odsolenou vodou. Před vložením do kádě s elektronamáčecím lakem mohou být kovové povrchy ošetřené podle vynálezu sušeny. V zájmu urychlení cyklu výroby se však s výhodou takové sušení neprovádí.

5

Příklady provedení vynálezu

Průběh postupu podle vynálezu byl zkoušen na ocelových plechách, které se používají v automobilovém průmyslu. Přitom byly namáčecím způsobem provedeny následující kroky, používané
10 v karosářství:

1. Čištění alkalickým čisticím prostředkem (Ridoline® 1558, Henkel KGaA), koncentrace 2 % v užitkové vodě, 55 °C, 5 minut.
- 15 2. Oplachování užitkovou vodou, pokojová teplota, 1 minuta.
3. Aktivace kapalným aktivačním prostředkem obsahujícím fosfát titanu (Fixodine® L, Henkel KGaA) namáčením, koncentrace 0,5 % v úplně odsolené vodě, pokojová teplota, 1 minuta.
- 20 4. Krok a): fosfátování fosfátovacími lázněmi podle tabulky 1 (použita zcela odsolená voda). Kromě v tabulce 1 uvedených kationtů obsahovaly fosfátovací lázně sodné popřípadě amonné ionty, pro nastavení obsahu volné kyseliny. Lázně neobsahovaly žádný dusitan a žádné oxoanionty halogenů. Teplota: 56 °C, doba: 3 minuty.
- 25 Pod počtem bodů volné kyseliny se rozumí spotřeba 0,1 - normálního hydroxidu sodného v ml pro titraci 10 ml roztoku lázně na hodnotu pH 3,6. Analogicky se udává počet bodů celkové kyseliny jako spotřeba v ml pro změnu pH na 8,5.
- 30 5. Popřípadě (srovnej tabulku 3) oplachování užitkovou vodou, pokojová teplota, 1 minuta.

6. Krok b), dodatečné oplachování stříkáním roztokem podle tabulky 2.
7. Oplach úplně odsolenou vodou.
8. Ofoukání do sucha tlakovým vzduchem pro zkoušky na
5 nelakovaných plechách, jinak ve vlhkém stavu povlékání katodickým elektronamáčecím lakem.

Jako krátkodobý test ochranného účinku proti korozi byly prováděny u vrstev měření proudové hustoty/potenciálu. Tento způsob
10 se například popisuje v: A. Losch, J. W. Schultze, D. Speckmann: "A New Electrochemical Method for the Determination of the Free Surface of Phosphate Layers", Appl. Surf. Sci. 52, 29 - 38 (1991). K tomu byly nelakované fosfátované zkušební plechy upevněny v držáku vzorků z polyamidu, který ponechával volnou testovanou plochu
15 43 cm². Měření probíhala bez přístupu kyslíku (proplachování dusíkem) v elektrolytu s pH = 7,1, 0,32 M H₃BO₃, 0,026 M Na₂B₄O₇ · 10 H₂O a 0,5 M NaNO₃. jako referenční elektroda byla použita standardní rtuťová elektroda s normálním potenciálem E₀ = 0,68 V. Vzorky byly nejprve na 5 min ponořeny do roztoku elektrolytu bez
20 přiloženého vnějšího potenciálu. Potom byly snímány cyklické voltampérogramy mezi - 0,7 a 1,3 V proti standardní rtuťové elektrodě při změně potenciálu 20 mV/s. K vyhodnocení byla odečtena proudová hustota při potenciálu - 0,3 V, vztaženo na standardní rtuťovou elektrodu. Negativní proudové hustoty při potenciálu - 0,3 V
25 ukazovaly na redukci složek vrstvy. Vysoké proudové hustoty ukazovaly na špatný účinek bariéry, nízké proudové hustoty dobrý účinek bariéry fosfátových vrstev proti korozívním proudům.

Hmotnosti vrstvy byly určovány vážením fosfátovaných plechů, rozpuštěním fosfátové vrstvy v roztoku kyseliny chromové s
30 koncentrací 0,5 % hmotnostních a opětovným zvážením.

U dodatečných oplachovacích roztoků podle tabulky 2 bylo použito lithium jako uhličitan, měď jako octan a stříbro jako síran, TiF_6^{2-} a ZrF_6^{2-} jako volné kyseliny. Trojmocný cer byl použit jako dusičnan, čtyřmocný cer jako síran a trojmocný hliník ve formě
5 polyhydroxychloridu hlinitého s přibližným složením $\text{Al}(\text{OH})_{2,5}\text{Cl}$. Hodnoty pH byly směrem dolů korigovány kyselinou fosforečnou, směrem nahoru roztokem amoniaku.

Tabulka 1: Fosfátovací lázně a hmotnosti vrstvy

Složka	Srov. příkl. 1	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3	Příklad 4
Zn(II) (g/l)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fosfát (g/l)	14	14	14	14	14
Li (I) (g/l)	-	-	-	-	0,5
Mn (II) (g/l)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ni (II) (g/l)	0,8	-	-	-	-
SiF ₆ ²⁻ (g/l)	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
Volný F- (g/l)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
NH ₂ OH (g/l)	0,66	0,66	-	-	0,66
Kyselina m-nitrobenzensulfonová (g/l)	-	-	0,7	-	-
H ₂ O ₂ (mg/l)	-	-	-	13	-
Hodnota pH	3,4	3,4	3,2	3,4	3,4
Volná kyselina (body)	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0
Celková kyselina (body)	23	23	24	23	23
Hmotnost vrstvy (g/m ²)	2,3	2,1	2,2	1,9	2,0

13 13 13 13

Tabulka 2: Oplachovací roztoky a parametry postupu, koncentrace v ppm

Složka	Srov. v	Srov. w	Srov. x	Příkl. a	Příkl. b	Příkl. c	Příkl. d	Příkl. e	Příkl. f	Příkl. g
Li (I)	-	-	-	800	400	-	-	-	400	-
Cu (II)	-	-	-	-	-	10	10	50	10	10
Ag (I)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce (III)	-	110	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce (IV)	-	320	-	-	-	-	-	-	-	-
Al (III)	-	-	200	-	-	-	-	-	-	200
TiF ₆ ²⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrF ₆ ²⁻	250	-	-	-	250	-	-	-	-	-
pH	4,0	4,2	3,8	4,0	4,0	3,6	3,6	3,6	3,8	3,8
Tepl.lázně (°C)	40	40	40	40	35	50	30	45	40	40
Doba působení (s)	60	60	60	60	60	60	120	60	60	60

10.10.2023

Tabulka 2: pokračování

Složka	Příkl. h	Příkl. i	Příkl. k	Příkl. l	Příkl. m	Příkl. n
Li (I)	-	-	-	400	-	500
Cu (II)	30	30	-	-	-	-
Ag (I)	-	-	30	30	20	-
Ce (III)	-	-	-	-	-	110
Ce (IV)	-	-	-	-	-	320
Al (III)	-	-	-	-	-	-
TiF ₆ ²⁻	200	-	-	-	-	-
ZrF ₆ ²⁻	-	250	-	-	200	-
pH	3,6	3,6	3,4	3,4	3,4	4,2
Tepl.lázně (°C)	40	40	40	40	40	40
Doba působení (s)	60	60	30	60	60	60

Tabulka 3: Výsledky měření proudové hustoty ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) při potenciálu -0,3 V

Fosfát. lázeň Oplach	S mezioplachem vodovodní vodou						Bez mezioplachu vodovodní vodou					
	Srov.1	Příkl.1	Příkl.2	Příkl.3	Příkl.4		Srov.1	Příkl.1	Příkl.2	Příkl.3	Příkl.4	
Srov. v	0	25	28	30	15		5	30	35	38	21	
Srov. w	0	24	30	35	21		-	-	-	-	-	
Srov. x	0	18	25	22	16		-	-	-	-	-	
Bez	5	28	35	42	20		-	-	-	-	-	
Příkl. a	-	2	8	5	10		-	0	0	2	5	
Příkl. b	-	0	4	2	0		-	-	-	-	-	
Příkl. c	-	10	12	13	4		-	0	5	3	0	
Příkl. d	-	0	0	3	0		-	0	0	0	0	
Příkl. e	-	0	0	0	0		-	0	0	0	0	
Příkl. f	-	0	0	0	0		-	-	-	-	-	
Příkl. g	-	0	3	2	0		-	0	0	0	0	
Příkl. h	-	0	0	0	0		-	-	-	-	-	
Příkl. i	-	0	0	0	0		-	-	-	-	-	
Příkl. k	-	3	0	5	4		-	0	0	0	0	
Příkl. l	-	0	0	0	5		-	-	-	-	-	
Příkl. m	-	0	0	0	0		-	-	-	-	-	
Příkl. n	-	0	0	0	3		-	-	-	-	-	

Pro zkoušky ochranného účinku proti korozi byly namáčecím způsobem fosfátovány zkušební ocelové plechy (St 1405) a elektrolyticky pozinkované oceli výše popsaným obecným postupem fosfátovacím roztokem s následujícími parametry lázně.

5		
	Zn	1,2 g/l
	Mn	1,0 g/l
	PO_4^{3-}	14,6 g/l
	Síran hydroxylaminu	1,8 g/l
10	SiF_6^-	0,8 g/l
	Volná kyselina	0,7 bodu
	Celková kyselina	23,0 bodů
	Teplota lázně	50 °C
	Doba působení	3 minuty

15

Zkušební plechy byly po mezioplachu vodovodní vodou ponořeny při teplotě 40 °C v následujících dodatečných oplachovacích roztocích, připravených z úplně odsolené vody (tabulka 4). Potom byly plechy opláchnuty úplně odsolenou vodou, usušeny a lakovány.

20

Tabulka 4: Dodatečné oplachovací roztoky

	Srov. y	Příkl. p	Příkl. q	Příkl. r	Příkl. s
ZrF_6^{2-} (ppm)	225	-	-	225	225
Cu^{2+} (ppm)	-	10	50	10	50
pH	4,0	3,6	3,6	3,6	3,6

Pro lakování byl použit katodický elektronamáčecí lak FT 85-7042 šedé barvy firmy BASF. Zkouška odolnosti proti korozi probíhala podle VDA testu s proměnlivým klimatem 621-415. Jako výsledek se

uvádí pronikání pod lak u vrypu v tabulce 5. Dále probíhala zkouška přilnavosti laku testem úderu kamenů VW, hodnocená podle hodnoty K. Vyšší hodnoty K znamenají horší, nižší hodnoty K lepší přilnavost laku. Výsledky jsou rovněž uvedeny v tabulce 5.

5

Tabulka 5: Hodnoty ochrany proti korozi a přilnavosti laku

Oplach.roztok	Pronikání pod lak (mm)		Hodnota K	
	Ocel	Pozink.ocel	Ocel	Pozink.ocel
Úplně odsolená voda	1,8	4 - 5	7 - 8	9
Srov. 4	1,4	3 - 4	6	8
Příkl. p	1,2		6	
Příkl. q	1,0	2,5 - 3,5	6	8
Příkl. r	1,2	2,1 - 3	6	8
Příkl. s	1,1		6	

Dále byl prováděn test klimatické odolnosti podle VDE 621-414. K tomu byly zkušební plechy pokryté KTL opatřeny kompletním lakem (VW bílá). Po šesti měsících na povětrnosti byly zjištěny následující hodnoty pronikání pod lak (poloviční šířka vrypu) (tabulka 6):

10

Tabulka 6: Pronikání pod lak (U/2, mm) po testu na povětrnosti

Oplachovací roztok	Ocel	Pozinkovaná ocel
Úplně odsolená voda	1,8	0,1
Srov. 4	1,2	0,1
Příklad p	1,2	0,1

Příklad q	0,9	0,1
Příklad r	1,3	
Příklad s	1,0	0,1

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob fosfátování povrchů z oceli, pozinkované oceli a/nebo
5 hliníku a/nebo slitin, které obsahují alespoň 50 % hmotnostních
železa, zinku nebo hliníku, přičemž se fosfátuje kyselým
fosfátovacím roztokem obsahujícím zinek a potom se oplachuje
dodatečným oplachovacím roztokem, v y z n a č u j í c í
s e t í m , ž e se
- 10 a) k fosfátování použije roztok s hodnotou pH v rozmezí od
2,7 do 3,6, který neobsahuje dusitan a nikl a obsahuje
0,3 až 3 g/l Zn (II),
5 až 40 g/l fosfátových iontů
a alespoň jeden z následujících urychlovačů:
- 15 0,2 až 2 g/l iontů m-nitrobenzensulfonátu,
0,1 až 10 g/l hydroxylaminu ve volné nebo vázané
formě,
0,05 až 2 g/l m-nitrobenzoátových iontů ,
0,05 až 2 g/l p-nitrofenolu,
- 20 1 až 70 mg/l peroxidu vodíku ve volné nebo vázané
formě,
a po fosfátování s nebo bez mezioplachu vodou se dodatečně
oplachuje
- 25 b) vodným roztokem s hodnotou pH v rozmezí od 3 do 7,
který obsahuje 0,001 až 10 g/l jednoho nebo více z
následujících kationtů: ionty lithia, ionty mědi a/nebo ionty
stříbra.
- 30 2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e fosfátovací roztok v kroku a) obsahuje navíc jeden nebo
více z následujících kationtů:

- | | | |
|---|-------------------|----------------|
| | 0,2 až 4 g/l | manganu (II), |
| | 0,2 až 2,5 g/l | hořčíku (II), |
| | 0,2 až 2,5 g/l | vápníku (II), |
| | 0,01 až 0,5 g/l | železa (II), |
| 5 | 0,2 až 1,5 g/l | lithia (I), |
| | 0,02 až 0,8 g/l | wolframu (VI), |
| | 0,001 až 0,03 g/l | mědi (II). |
3. Způsob podle některého z nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í
 10 s e t í m , ž e fosfátovací roztok v kroku a) navíc obsahuje
 až 2,5 g/l celkového fluoridu, z toho až 0,8 g/l volného fluoridu.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í
 15 s e t í m , ž e dodatečný oplachovací roztok v kroku b) má
 hodnotu pH v rozmezí od 3,4 do 6.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í
 20 s e t í m , ž e dodatečný oplachovací roztok v kroku b) má
 teplotu v rozmezí od 20 do 50 °C.
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í
 25 s e t í m , ž e dodatečný oplachovací roztok v kroku b)
 obsahuje kovové ionty v následujícím množství:
- | | | |
|--|-------------|-----------------------|
| | lithium (I) | 0,02 až 2 g/l a/nebo |
| | měď (II) | 0,002 až 1 g/l a/nebo |
| | stříbro (I) | 0,002 až 1 g/l. |

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dodatečný oplachovací roztok v kroku b) obsahuje navíc 100 až 500 mg/l hexafluortitaničitanových a/nebo hexafluorzirkoničitanových iontů.
- 5
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dodatečný oplachovací roztok v kroku b) obsahuje navíc 0,01 až 1 g/l iontů ceru (III) a/nebo ceru (IV).
- 10
9. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dodatečný oplachovací roztok v kroku b) obsahuje navíc hliník (III) v množství od 0,01 do 1 g/l.
- 15
10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e dodatečný oplachovací roztok v kroku b) se na povrchy kovů, fosfátované v kroku a), stříká.
- 20
11. Způsob podle některého z nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se nechá dodatečný oplachovací roztok v kroku b) působit na fosfátované povrchy kovů po dobu v rozmezí 0,5 až 10 minut.
- 25
12. Způsob podle některého z nároků 1 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e mezi kroky a) a b) se neprovádí mezioplach.

Zastupuje: