



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 101 10 833 B4 2005.03.24

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 101 10 833.8

(22) Anmelddatum: 06.03.2001

(43) Offenlegungstag: 19.09.2002

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 24.03.2005

(51) Int Cl.⁷: C23C 22/18
C23C 22/12, C23C 22/82

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:
Chemetall GmbH, 60487 Frankfurt, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 199 40 619 A1
DE 196 39 596 A1

(72) Erfinder:
Kolberg, Thomas, 64646 Heppenheim, DE; Bittner,
Klaus, 60385 Frankfurt, DE; Wietzoreck, Hardy,
65934 Frankfurt, DE

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges und Verwendung derart phosphatierten Metallteile**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges auf metallische Oberflächen durch Benetzen dieser Oberflächen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierungslösung
– 0,2 bis kleiner 10 g/L Zinkionen,
– 0,5 bis 25 g/L Manganionen und
– 2 bis 300 g/L Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, enthält,
– daß der Phosphatierungslösung kein Kupfer und kein Nickel zugegeben wird und
– daß das Zink : Mangan – Gewichtsverhältnis der Phosphatierungslösung im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten wird,
wobei die auf diese Weise vorphosphatierten Metallteile anschließend umgeformt, mit anderen Metallteilen verklebt, mit anderen Metallteilen verschweißt oder/und mit einer zweiten Phosphatierungslösung nachphosphatiert werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen durch Benetzen mit einer wässrigen Phosphatierungslösung, die zum Vorphosphatieren verwendet wird, sowie die Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten Metallteile.

[0002] Phosphatüberzüge werden in großem Umfang als Korrosionsschutzschichten, als Umformhilfe sowie als Haftgrund für Lacke und andere Beschichtungen eingesetzt. Vor allem wenn sie als Schutz für eine begrenzte Zeit insbesondere der Lagerung verwendet und dann z.B. lackiert werden, werden sie als Vorbehandlungsschicht vor dem Lackieren bezeichnet. Wenn auf den Phosphatüberzug jedoch keine Lackschicht und keine andersartige organische Beschichtung folgt, wird von Behandlung anstelle von Vorbehandlung gesprochen. Diese Überzüge werden auch als Konversionsschichten bezeichnet, wenn mindestens ein Kation der metallischen Oberfläche, also der Oberfläche des Metallteils, herausgelöst und zum Schichtaufbau mitverwendet wird.

[0003] Das Vorphosphatieren wird bisher für verzinktes Stahlband eingesetzt. Unter Vorphosphatieren wird heute üblicherweise ein Phosphatierverfahren verstanden, bei dem metallische Substrate entweder ohne vorhergehende Reinigung direkt nach der Verzinkung oder mit einer vorhergehenden Reinigung, wenn keine Verzinkung oder eine Lagerung von ggf. beölten Substraten gewählt wird und anschließend noch einmal phosphatiert wird. Derartige vor- und nachphosphatierte werden in hohem Umfang in der Automobilindustrie eingesetzt. Zwischen dem Vorphosphatieren mit einer Phosphatierungslösung und dem zweiten Phosphatieren (= Nachphosphatieren, mit einer zweiten Phosphatierungslösung) kann ein Schneiden bzw. Bearbeiten der Substrate, ein Umformen, ein Verkleben mit anderen Teilen, die ggf. auch vorphosphatiert wurden, oder/und ein Schweißen der Substrate erfolgen. Nach Kenntnis der Anmelderin sind jedoch bisher keine Vorphosphatierverfahren bekannt, bei denen ohne deutliche Qualitätsverluste weitgehend oder gänzlich frei von Nickel gearbeitet werden kann.

[0004] Unter den Beschichtungsverfahren haben die sogenannten Aufrockenverfahren ("norinse processes") insbesondere für die schnelle Beschichtung von kontinuierlich laufenden Bändern aus mindestens einem metallischen Werkstoff eine hohe Bedeutung. Diese Bänder können Bleche von geringer oder sehr großer Breite sein. Auf diese Bänder wird üblicherweise direkt nach der Verzinkung, ggf. aber auch nach geeigneter Reinigung bzw. Entfettung und nach Spülung mit Wasser oder einem wässrigen Medium sowie ggf. nach einer Aktivierung der metallischen Oberfläche, ein Phosphatüberzug durch Benetzung mit einer Phosphatierungslösung aufgebracht und aufgetrocknet. Ein Spülen nach dem Aufrocknen des Phosphatüberzugs könnte diesen beeinträchtigen, insbesondere wenn der Phosphatüberzug nicht oder nur teilweise kristallin ist. Die derart beschichteten Substrate können lackiert werden.

[0005] Alternativ zu den sogenannten Aufrockenverfahren werden Beschichtungsverfahren eingesetzt, bei denen auf einzelne Teile, Drähte oder Bänder aus metallischen Werkstoffen Phosphatschichten insbesondere durch Spritzen, Sprühen, Tauchen der Phosphatierungslösung aufgebracht wird, die mit Kationen aus den metallischen Substraten reagieren und einen Phosphatüberzug ausbilden. Diese Substrate werden üblicherweise gespült, ggf. nachgespült und ggf. nach einem Trocknen beölt. Unbeölte bzw. vom Ölfilm befreite phosphatierte Substrate können lackiert werden.

[0006] Bei der Zinkphosphatierung auf verzinkten Substraten und bei der anschließenden Lackierung, insbesondere mit kathodischem Tauchlack, treten immer wieder Lackhaftungsprobleme auf, bei denen der gesamte Lackaufbau in vielen kleinen oder sogar in größeren Partien enthaftet werden kann und der Lack mühe los abzogen werden kann. Bei einem Gitterschnitt-Test kann die totale Enthaltung bei einem Teil der Testkörper nachgewiesen werden.

[0007] In der Vergangenheit wurden diese Probleme großtechnisch dadurch umgangen, daß der Phosphatierungslösung Nickel zugesetzt wurde, so daß diese meistens Nickel-Gehalte im Bereich von 0,5 bis 1,5 g/L aufwies. Bei der Zink-Mangan-Nickel-Phosphatierung wurden dabei meist Zink-Gehalte im Bereich von 0,6 bis 2 g/L und Mangan-Gehalte im Bereich von 0,4 bis 1 g/L gewählt, wobei der Zink-Gehalt üblicherweise höher ist als der Mangan-Gehalt.

[0008] Aufgrund der Giftigkeit und der Unverträglichkeit mit der Umwelt sind erhöhte Nickel-Gehalte in der Phosphatierungslösung, die zu unvermeidbaren hohen Schwermetall-Gehalten im Abwasser, im Phosphatschlamm und im Schleifstaub führen, immer weniger vertretbar. Es gibt daher etliche Ansätze, mit Nickel-freien oder zumindest Nickel-ärmeren Phosphatierungslösungen zu arbeiten. Diese Phosphatierungslösungen ha-

ben sich bisher jedoch noch nicht in weitem Ausmaß durchgesetzt, sondern zeigen bisher immer noch deutliche Nachteile im Vergleich zu den Nickel-reichen Phosphatierverfahren. Wenn bisher mit geringen Gehalten an Nickel in der Automobilindustrie phosphatiert wurde, ergaben sich Probleme mit einer schwankenden Lackhaftung, so daß diese Versuche nicht weitergeführt wurden. Darüber hinaus ist es das Bestreben, auch giftige Schwermetalle wie Kobalt und Kupfer selbst in geringen Mengen zu vermeiden.

Stand der Technik

[0009] DE 40 13 483 A1 beschreibt ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wässrigen, sauren Phosphatierungslösungen, die Zink, Mangan, Kupfer, Phosphat und Oxidationsmittel sowie nur Spuren von Nickel enthalten, wobei die Konzentration an Fe^{2+} -Ionen unter 0,1 g/L gehalten werden soll. In den Beispielen werden Kupfer-Gehalte im Bereich von 3 bis 5 mg/L angeführt. Ernsthaftige Probleme können jedoch mit den dort genannten Phosphatierungslösungen auf verzinkten Oberflächen auftreten, während sonst die Qualität der Trikation-Verfahren auf Basis Nickel-reicher Zn-Mn-Ni-Phosphatierung erreicht wird.

[0010] DE 42 10 513 A1 handelt ein Verfahren zur Erzeugung von kupferhaltigen,nickelfreien Phosphatschichten durch Spritzen oder/und Tauchen mit einer Phosphatierungslösung, die 0,2 bis 2 g/L Zink, 5 bis 30 g/L P_2O_5 , 0,005 bis 0,025 g/L Kupfer und 0,5 bis 5 g/L einer Verbindung auf Basis Hydroxylamin, berechnet als HA, aufweist, durch die Phosphatkristalle mit einer Kantenlänge im Bereich von 0,5 bis 10 μm erzeugt werden. Dadurch sollen porenarne, dichte Phosphatschichten mit einem geringen Flächengewicht, hervorragender Korrosionsbeständigkeit und sehr guter Lackhaftung erzeugt werden. Alle kupferhaltigen Ausführungsbeispiele zeigen entweder ein Zn : Mn-Verhältnis > 1 oder einen hohen Nickel-Gehalt.

[0011] EP 0 675 972 B1 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung von kupferhaltigen, weitgehend nickelfreien Zinkphosphatschichten mit einer wässrigen Zusammensetzung sowie die wässrige Zusammensetzung, die 0,026 bis 0,074 g/L Kupfer, die 0,45 bis 2 g/L Zink, 0,1 bis 10 g/L von Verbindungen auf Basis Hydroxylamin, berechnet als HA, Werte der Gesamtsäure im Bereich von 5 bis 40 Punkten sowie der freien Säure im Bereich von -0,5 bis +0,8 Punkten aufweist und die vorzugsweise Gesamtgehalte von bis zu 2 g/L von Mangan und Kobalt enthalten kann. Hierdurch sollen umweltfreundlichere und kostengünstigere als die konventionellen nickelhaltigen Phosphatierungsverfahren genutzt und Beschichtungen der gleichen Qualität wie die durch konventionelles ZnMnNi-Phosphatieren erzeugten Beschichtungen gewonnen werden. Alle kupferhaltigen Ausführungsbeispiele zeigen entweder ein Zn : Mn-Verhältnis > 1 oder gar keinen Mangan-Gehalt.

[0012] DE 196 06 017 A1 regt ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen an mit wässrigen, sauren Phosphatierungslösungen, die gewisse Gehalte an Zink, aber nur Spuren von Mangan und Kupfer neben Phosphat und mindestens einem Beschleuniger sowie möglichst nur Spuren von Nickel aufweisen. Mit diesem Verfahren können keine wässrigen Zusammensetzungen mit einem Zn : Mn-Verhältnis < 1 genutzt werden.

[0013] DE 196 34 685 A1 eht eine wässrige Lösung zur Erzeugung von Phosphatschichten sowie das zugehörige Verfahren zur Phosphatierung, bei dem die Phosphatierungslösung mit Zink, mit Phosphat, mit Nitroguanidin als Beschleuniger und mit weiteren Zusätzen so eingestellt ist, daß Phosphatkristallite mit einer maximalen Kantenlänge < 15 μm bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erzeugt werden sollen und daß ein niedriges Schichtgewicht und eine gute Lackhaftung erzielt werden sollen. Alle kupferhaltigen Ausführungsbeispiele zeigen ein Zn : Mn-Verhältnis > 1 oder bei einem Zn : Mn-Verhältnis < 1 nur Kupfer-Gehalte bis 0,005 g/L. Nitroguanidin ist jedoch als Beschleuniger oft nachteilig, weil beim längeren Gebrauch des Phosphatierungsbad - u.U. schon nach einem Tag - in Gegenwart von Kupfer-Gehalten ein Badgift gebildet wird, das die Schichtausbildung auf Stahl-Oberflächen stark beeinträchtigt: Notfalls ist das Bad dann abzulassen und neu anzusetzen.

[0014] DE 199 40 619 A1 schreibt Phosphatierungslösungen, die ohne Nickelzusätze und teilweise auch ohne Kupferzusätze vorbereitet wurden und aufgrund eines zusätzlichen Gehalts an flüssigem Epoxidharz korrosionsbeständig sein sollen. Die Ausführungsformen zeigen immer einen höheren Zink- als Mangangehalt.

[0015] DE 196 39 596 A1 schützt Phosphatbeschichtungen auf schnell laufenden Bandanlagen, die jedoch in den Beispielen einen Nickelgehalt von 2,0 bis 2,3 g/L aufweisen.

Aufgabenstellung

[0016] Aufgabe der Erfindung ist es, diese Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbeson-

dere ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf metallischen Oberflächen vorzuschlagen, bei dem das nachträgliche Kontaktieren mit einer wässrigen Flüssigkeit oder mit Feuchtigkeit keinen Schaden verursacht und bei dem die gebildete Phosphatschicht mindestens die gleiche Qualität wie nach dem Stand der Technik aufweist. Andererseits wäre es vorteilhaft, möglichst helle Phosphatüberzüge bereitzustellen.

[0017] Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges auf metallische Oberflächen durch Benetzen dieser Oberflächen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung, bei dem die Phosphatierungslösung

- 0,2 bis kleiner 10 g/L Zinkionen,
- 0,5 bis 25 g/L Manganionen und
- 2 bis 300 g/L Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , enthält,
- Bei dem der Phosphatierungslösung kein Kupfer und kein Nickel zugegeben wird und
- Bei dem das Zink : Mangan – Gewichtsverhältnis der Phosphatierungslösung im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten wird,

wobei die auf diese Weise vorphosphatierten Metallteile anschließend umgeformt, mit anderen Metallteilen verklebt, mit anderen Metallteilen verschweißt oder/und mit einer zweiten Phosphatierungslösung nachphosphatiert werden. Ggf. werden sie nachträglich noch mit mindestens einer Polymere, Copolymere, Crosspolymere, Oligomere, Phosphonate, Silane oder/und Siloxane enthaltenden Beschichtung bzw. ggf. mit mindestens einer Lackschicht beschichtet.

[0018] Die Polymere, Copolymere, Crosspolymere, Oligomere, Silane oder/und Siloxane enthaltende Beschichtung kann neben Wasser

mindestens einen organischen Filmbildner, der mindestens ein wasserlösliches oder wasserdispergiertes Polymer mit einer Säurezahl im Bereich von 5 bis 200 ist, enthalten und

ggf. mindestens eine anorganische Verbindung in Partikelform mit einem mittleren Partikeldurchmesser, gemessen an einem Rasterelektronenmikroskop, im Bereich von 0,005 bis zu 0,3 μm Durchmesser,

ggf. mindestens ein organisches Lösemittel oder/und

ggf. mindestens ein Silan oder/und Siloxan berechnet als Silan.

[0019] Der organische Filmbildner kann hierbei mindestens ein Kunstharz sein, insbesondere ein Kunstharz auf Basis Acrylat, Ethylen, Polyester, Polyurethan, Siliconpolyester, Epoxid, Phenol, Styrol, Harnstoff-Formaldehyd, deren Derivate, Copolymere, Crosspolymere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate.

[0020] Vorzugsweise enthält der organische Filmbildner Kunstharze oder/und Polymere bzw. Derivate, Copolymere, Crosspolymere, Polymere, Mischungen oder/und Mischpolymerisate auf der Basis von Acrylat, Epoxid, Phenol, Polyethylenimin, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylphenol, Polyvinylpyrrolidon oder/und Polyasparaginsäure, insbesondere Copolymere mit einer Phosphor enthaltenden Vinylverbindung.

[0021] Die Silane/Siloxane enthaltende Beschichtung kann entweder aus einer Lösung oder Suspension abgeschieden sein, die im wesentlichen aus Silanen besteht oder aus solchen, die neben Silanen noch andere Bestandteile wie z.B. Komplexfluorid enthalten kann.

[0022] Unter den Phosphonaten sind insbesondere solche bevorzugt, die mindestens eine Verbindung des Typs XYZ , $X^*Y^*Z^*$ oder/und $X^*Y^*Z^*Y^*X^*$ enthält,

wobei Y eine organische Gruppe mit 2 bis 50 C-Atomen ist,

wobei X und Z gleich oder verschieden eine OH^- , SH^- , NH_2^- , NHR^- , CN^- , $\text{CH}=\text{CH}_2$, OCN^- , CONHOH^- , COOR^- , Acrylsäureamid-, Epoxy-, $\text{CH}_2=\text{CR}^-\text{COO}^-$, COOH^- , HSO_3^- , HSO_3^- , $(\text{OH})_2\text{PO}^-$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$, SiH_3^- oder/und eine $\text{Si}(\text{OH})_3$ -Gruppe sind,

wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist,

wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und wobei die Gruppen X und Z jeweils an die Gruppe Y in ihrer Endstellung gebunden sind,

wobei Y^* eine organische Gruppe mit 1 bis 30 C-Atomen ist,

wobei X^* und Z^* gleich oder verschieden eine OH^- , SH^- , NH_2^- , NHR^- , CN^- , $\text{CH}=\text{CH}_2$, OCN^- , CONHOH^- , COOR^- , Acrylsäureamid-, Epoxy-, $\text{CH}_2=\text{CR}^-\text{COO}^-$, COOH^- , HSO_3^- , HSO_3^- , $(\text{OH})_2\text{PO}^-$, $(\text{OH})_2\text{PO}_2^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}^-$, $(\text{OH})(\text{OR}')\text{PO}_2^-$, SiH_3^- , $\text{Si}(\text{OH})_3$, $>\text{N}-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ oder/und eine $\text{-N}[\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ -Gruppe sind,

wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und

wobei R'' ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist.

[0023] Der Begriff "Lack" schließt alle Arten Lack einschließlich Primern ein.

[0024] Die Polymere enthaltende Beschichtung bzw. die Lackschicht kann in einer oder mehreren Schichten und insbesondere die Lackschicht in zwei, drei oder vier Schichten aufgetragen sein.

[0025] Im folgenden wird der Begriff "Vorphosphatisieren" so wie eben definiert verwendet: Als Phosphatisieren mit einer ersten Phosphatierungslösung, bei dem die vorphosphatisierten Metallteile anschließend umgeformt, mit anderen Metallteilen verklebt, mit anderen Metallteilen verschweißt oder/und mit einer zweiten Phosphatierungslösung nachphosphatisiert werden und ggf. nachträglich noch lackiert werden. Die zweite Phosphatierungslösung kann hierbei eine gleichartige, geringfügig unterschiedliche oder sehr unterschiedliche Zusammensetzung haben und kann grundsätzlich in gleichartiger oder andersartiger Weise aufgebracht werden.

[0026] Hierbei umfaßt der Begriff Metallteile neben Teilen wie z.B. Metallbandabschnitten, Blechen, Formköpfen und unbeschichteten oder beschichteten, insbesondere vorphosphatisierten, umgeformten oder/und lackierten Teilen auch Metallbänder. Hierbei können z.B. zuerst ein Metallband und im nachfolgenden Prozeßabschnitt nach dem Zerschneiden des Bandes Metallteile im eigentlichen Sinn gemeint sein, zuerst Bandabschnitte und danach Teile. Grundsätzlich kann ein Metallband erst vorbehandelt und lackiert und danach geschnitten werden oder zuerst mit einer ersten Vorbehandlungsbeschichtung versehen werden, dann geschnitten werden, anschließend mit einer zweiten Vorbehandlungsschicht versehen und danach lackiert werden. Daneben gibt es eine Reihe weiterer Varianten, die jedoch seltener genutzt werden.

[0027] Zu den erfindungsgemäßen Verfahren werden einerseits Bandverfahren gezählt, bei denen Bänder in einer Bandanlage beschichtet werden, und andererseits Verfahren zur Phosphatisierung von metallischen Teilen, die erfindungsgemäß z.B. durch Spritzen, Sprühen oder Tauchen mit einer Vor- bzw. Nachphosphatierungslösung benetzt werden, wodurch ein Phosphatüberzug ausgebildet wird; die derart beschichteten Teile werden üblicherweise nach dem Vorphosphatisieren gespült (rinse-Verfahren). Mit einer ersten oder zweiten Phosphatierungslösung kann ein Band in einer Bandanlage beschichtet werden, wobei der Phosphatüberzug entweder beim Benetzen des Bandes ausgebildet wird und anschließend das vorphosphatierte oder auch das nachphosphatierte Band gespült wird (rinse-Verfahren); oder die erste oder zweite Phosphatierungslösung kann auf dem Band aufgetrocknet werden, wobei normalerweise nicht anschließend gespült wird (no-rinse-Verfahren; Auftrockenverfahren).

[0028] Das Zn : Mn-Gewichtsverhältnis der ersten oder ggf. auch der zweiten Phosphatierungslösung kann hierbei in weiten Grenzen variieren. Es wird bei der zweiten Phosphatierungslösung vorzugsweise im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten. Besonders bevorzugt wird das Zink : Mangan-Gewichtsverhältnis der ersten oder zweiten Phosphatierungslösung bei rinse-Verfahren im Bereich von 0,1 1 bis 0,7 : 1 gehalten, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 : 1 bis 0,4 : 1, bei no-rinse-Verfahren besonders bevorzugt im Bereich von 0,08 : 1 bis 0,7 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 : 1 bis 0,4 : 1.

[0029] Ein hoher Gehalt an Zinkionen in der ersten oder ggf. auch in der zweiten Phosphatierungslösung fördert insbesondere die Vermeidung eines Gehalts an freier Phosphorsäure in der insbesondere mit Auftrockenverfahren erzeugten Phosphatschicht und fördert auch die Kristallinität der Phosphatschicht. Der Gehalt an Zinkionen beträgt bei den no-rinse-Verfahren vorzugsweise 2 bis 8 g/L Zinkionen, besonders bevorzugt 2,5 bis 6 g/L, ganz besonders bevorzugt 3 bis 5 g/L. Bei den rinse-Verfahren beträgt der Gehalt an Zinkionen vorzugsweise 0,5 bis 8 g/L, besonders bevorzugt 1 bis 6 g/L. Bei der ersten Phosphatierungslösung wird das Zink : Mangan-Gewichtsverhältnis jedoch im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten.

[0030] Ein hoher Gehalt an Manganionen in der ersten oder ggf. auch in der zweiten Phosphatierungslösung fördert insbesondere die Vermeidung eines Gehalts an freien Phosphorsäure in der – insbesondere mit einem Auftrockenverfahren – erzeugten Phosphatschicht und fördert auch die Kristallinität der Phosphatschicht. Der Gehalt an Manganionen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 g/L Manganionen, bei den no-rinse-Verfahren vorzugsweise 1,5 bis 12 g/L, ganz besonders bevorzugt 2 bis 10 g/L. Bei den rinse-Verfahren beträgt der Gehalt an Manganionen vorzugsweise 1,5 bis 5,5 g/L, besonders bevorzugt 2 bis 4 g/L. Ein höherer Gehalt an Manganionen wirkt sich auf die Qualität des Phosphatüberzuges positiv aus, vor allem auf die Lackhaftung und auf die Korrosionsbeständigkeit der anschließend lackierten Metallteile.

[0031] Der Gehalt an Phosphationen in der ersten oder ggf. auch in der zweiten Phosphatierungslösung gerechnet als P_2O_5 , beträgt bei den rinse-Verfahren vorzugsweise 3 bis 120 g/L, besonders bevorzugt 3,5 bis 80 g/L, ganz besonders bevorzugt 4 bis 60 g/L, bei den no-rinse-Verfahren vorzugsweise 20 bis 280 g/L, besonders bevorzugt 40 bis 240 g/L, ganz besonders bevorzugt 80 bis 180 g/L.

[0032] Die erste oder/und die zweite Phosphatierungslösung kann insbesondere so eingestellt werden, daß

das Verhältnis der Summe der Kationen zu Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 , im Bereich von 1 : 0,7 bis 1 : 23 liegt. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 27,5 und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 4 bis 1 : 25. Es ist in vielen Fällen vorteilhaft, mit einem Anteil an freier Phosphorsäure in der Phosphatierungslösung zu arbeiten, damit eine Reaktion mit der metallischen Oberfläche erfolgen kann; dadurch werden Metallionen aus der metallischen Oberfläche herausgelöst, die wiederum mit den ungebundenen Phosphationen reagieren, um unlösliches Phosphat zu bilden.

[0033] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann das Zink : Phosphat-Gewichtsverhältnis der Phosphatierungslösung im Bereich von 0,002 : 1 bis 5 : 1 gehalten werden, wobei Phosphat als P_2O_5 berechnet wird. Vorzugsweise wird dieses Verhältnis im Bereich von 0,005 : 1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,5 : 1 gehalten.

[0034] Wenn das Gewichtsverhältnis (Zink + Mangan) : Phosphat in der ersten oder ggf. auch in der zweiten Phosphatierungslösung zu hoch ist, dann kann das Bad zur Instabilität neigen, wenn nicht die freie Säure angehoben ist, und es kann sonst eine stärkere Ausfällung von Phosphaten auftreten. Wenn dieses Gewichtsverhältnis zu niedrig ist, dann können sich die Korrosionsbeständigkeit und die Lackhaftung verschlechtern.

[0035] Die erste und ggf. auch die zweite Phosphatierungslösung ist frei oder im wesentlichen frei von Nickel. Auch wenn kein Nickel der Phosphatierungslösung absichtlich zugegeben wird, kann aufgrund des Nickel-Gehalts der metallischen Oberfläche des zu beschichtenden Substrats, aufgrund der evtl. Nickel enthaltenden Behälter- und Rohrleitungsmaterialien und untergeordnet aufgrund von Spurenverunreinigungen in den Zusätzen ein Nickel-Gehalt in der Phosphatierungslösung von 0,001 bis 0,1 g/L, in extremen Fällen aufgrund sehr Nickel-reicher metallischer Oberflächen sogar von bis zu 0,25 g/L auftreten.

[0036] Gleichtes gilt für den Kupfer-Gehalt: Die erste und ggf. auch die zweite Phosphatierungslösung ist frei oder im wesentlichen frei von Kupfer. Aus den gleichen Gründen kann der Kupfer-Gehalt im Bereich von 0,001 bis 4 mg/L liegen.

[0037] Die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorzugsweise frei oder im wesentlichen frei von Ionen von Blei, Cadmium, Chrom, Chlorid oder/und Cyanid, da diese Stoffe nicht ausreichend umweltverträglich sind oder/und den Phosphierungsprozeß beeinträchtigen sowie die Qualität der Phosphatschicht herabsetzen können.

[0038] Die Menge der ersten oder ggf. auch der zweiten Phosphatierungslösung, die auf die Metallteile zum Aufrocknen aufgebracht wird, kann im Bereich von 1 bis 12 ml/m², vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 10 ml/m², ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 8 ml/m² liegen.

[0039] Mit der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung kann eine Schicht mit einem Schichtgewicht – ermittelt an der abgeschiedenen und getrockneten Phosphatschicht – im Bereich von 0,2 bis 5 g/m² gebildet werden, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 4 g/m², ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4 g/m² oder bis 3 g/m², noch stärker bevorzugt mindestens 0,5 g/m² oder bis 2,5 g/m², insbesondere mindestens 0,6 oder bis 2 g/m².

[0040] Darüber hinaus kann die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung auch Gehalte an Fe^{2+} -Ionen im Bereich von bis zu 5 g/L enthalten, insbesondere bei Eisen-Oberflächen. Weder geringe, noch erhöhte Fe^{2+} -Gehalte im Phosphatierungsbad stören normalerweise bei den verschiedensten Metallocberflächen.

[0041] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an Natrium, Kalium, Kalzium oder/und Ammonium im Bereich von jeweils 0,01 bis 20 g/L aufweisen, vorzugsweise einen Gehalt im Bereich von jeweils 1 bis 8 g/L, ganz besonders bevorzugt im Bereich von jeweils 2,5 bis 4 g/L. Üblicherweise ist die Zugabe einer Natrium- oder Ammonium-Verbindung vorteilhaft, um die Gehalte an freier Säure abzusenken. Außerdem kann die Natrium-Zugabe helfen, einen Teil – des z.B. eingeschleppten – Aluminium-Gehalts in der Phosphatierungslösung, die u.U. die Schichtausbildung auf Stahl bzw. u.U. auch die Lackhaftung beeinträchtigen kann, z.B. als Kryolith auszufallen. Im Vergleich zu Natrium ist Kalium nicht nur wegen der etwas höheren Kosten, sondern auch wegen u.U. schlechterer Beschichtungseigenschaften weniger empfehlenswert.

[0042] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Chlorid im Bereich von 0,01 bis 10 g/L oder/und einen Gehalt an Chlorat im Bereich von 0,01 bis 5 g/L aufweisen, vorzugsweise von Chlorid im Bereich von 0,1 bis 6 g/L, vorzugsweise von Chlorat im Bereich von 0,1

bis 3 g/L. Eine Zugabe von Chlorid und ggfs. auch von Chlorat oder nur von Chlorat in gewissen Mengen sollte bei der Phosphatierung von Zink-Oberflächen wegen der Gefahr der Bildung von weißen Flecken (Stippen) vermieden werden, wenn Nitrat oder/und Nitrit anwesend sind.

[0043] Da Aluminium-Gehalte aus Aluminium- bzw. Aluminium-Zink-Oberflächen ohne Gegenwart von Fluorid-Gehalten problematisch sein können, ist es vorteilhaft, dann freies Fluorid – z.B. als HF oder als Natriumbifluorid – oder/und Siliciumhexafluorid zuzusetzen. Siliciumhexafluorid kann die Phosphatierungslösung stabilisieren, d.h. die Ausfällung von Phosphaten verringern, und kann außerdem bei Zink-Oberflächen die Stippenbildung vermindern.

[0044] Die erste oder/und zweite Phosphatierungslösung kann vorteilhafterweise Ionen von Aluminium, Bor, Eisen, Hafnium, Molybdän, Silicium, Titan, Zirkonium, Fluorid oder/und komplexem Fluorid, mindestens eine wasserlösliche Erdalkaliverbindung, oder/und organische Komplexbildner wie z.B. Zitronensäure enthalten. Fluorid kann insbesondere mit einem Gehalt im Bereich von 0,01 bis 5 g/L in freier oder/und gebundener Form vorliegen, insbesondere im Bereich von 0,02 bis 3 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 2 g/L.

[0045] Vorzugsweise kann die Phosphatierungslösung auch Polymere, Copolymere oder/und Crosspolymere enthalten. Derartige Polymere, Copolymere oder/und Crosspolymere können bei Phosphatschichten, die als Vorphosphatierungen zum Umformen dienen, besonders hilfreich sein, um das sog. "powdering", nämlich das Abreiben der Phosphatschicht beim Umformen, stark zu verringern. Bevorzugt sind insbesondere N-haltige Heterocyclen, vorzugsweise der Vinylpyrrolidone. Der Gehalt an derartigen polymeren Verbindungen kann 0,05 bis 10 g/L in der ersten oder ggf. auch in der zweiten Phosphatierungslösung betragen, vorzugsweise 0,1 bis 4 g/L.

[0046] Andererseits kann auch ein Zusatz eines polymeren Alkohols zur ersten oder ggf. auch zur zweiten Phosphatierungslösung vorteilhaft sein, um mit diesem Alkohol Phosphorsäureester insbesondere bei der Trocknung auszubilden, die sich als Schmierstoffe beim Umformen förderlich auswirken. Gleichzeitig kann sich der Zusatz eines polymeren Alkohols auf die Reaktion mit der ggfs. vorhandenen überschüssigen freien Phosphorsäure in der Phosphatierlösung auswirken, um die Kristallinität und die Wasserfestigkeit der Phosphatbeschichtung zu verbessern.

[0047] Die erste oder/und die zweite Phosphatierungslösung kann mindestens einen Beschleuniger enthalten. Grundsätzlich sind alle Beschleuniger einsetzbar. Sie kann einen Gehalt an mindestens einem Beschleuniger im Bereich von 0 bis 40 g/L – ohne einen möglichen (zusätzlichen) Gehalt von mindestens einer Verbindung auf Basis Peroxid – aufweisen, vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 30 g/L, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 20 g/L. Der Beschleuniger kann helfen, die Bildung von Wasserstoffbläschen an den Oberflächen zu unterbinden. Durch den besseren Kontakt zur zu beschichtenden Oberfläche – weil diese nicht durch Wasserstoffbläschen partiell abgedeckt ist – können dort mehr Kristallkeime ausgebildet werden. Insbesonders bei Zink-Oberflächen ist die Gegenwart eines Beschleunigers nicht zwingend erforderlich. Ein Beschleuniger ist aber meistens bei Aluminium-, Eisen- und Stahl-Oberflächen von deutlichem Vorteil, weil dadurch die Phosphatschicht feinkristalliner ausgebildet werden kann, weil die Phosphatschicht dadurch schneller und leichter geschlossen werden kann und weil der Korrosionsschutz und die Lackhaftung dadurch verbessert werden können.

[0048] Besonders bevorzugt ist hierbei ein Gehalt an H_2O_2 , da hiermit eine rückstandsfreie Beschleunigung möglich ist, da nur Wasser und Sauerstoff übrigbleiben. Die erste oder/und die zweite Phosphatierungslösung kann vorteilhafterweise einen Peroxid-Zusatz, vorzugsweise H_2O_2 , in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 100 g/L enthalten, vorzugsweise von 5 bis 90 g/L, insbesondere von 10 bis 80 g/L, gerechnet als H_2O_2 . Vor allem durch den hohen Gehalt an H_2O_2 ist es bei den üblicherweise hohen Geschwindigkeiten in der Bandanlage möglich, eine Beschleunigung aller dabei auftretenden chemischen Reaktionen innerhalb weniger Sekunden zu erzielen und bei einer no-rinse-Verfahren eine entsprechende Durchreaktion zu bewirken. Dies wirkt sich insbesondere bei Hochzink-no-rinse-Verfahren sehr vorteilhaft auf die Schichtqualität aus.

[0049] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Nitrit im Bereich von 0,01 bis 0,3 g/L, einen Gehalt an Nitrat im Bereich von 1 bis 30 g/L, einen Gehalt an Verbindungen auf Basis Peroxid im Bereich von 0,001 bis 120 g/L, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 80 g/L und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 60 g/L, berechnet als H_2O_2 , einen Gehalt an Nitrobenzolsulfonat (NBS), Nitropropan, Paranitrotoluolsulfonsäure, Nitroethan oder/und anderen nitroorganischen Verbindungen mit oxidierenden Eigenschaften – mit Ausnahme von Verbindungen auf Basis Nitroguanidin – mit einem Gesamtgehalt im Bereich von 0,1 bis 3 g/L, berechnet als NO_2 , einen Gehalt an Verbindungen auf Basis

Nitroguanidin im Bereich von 0,1 bis 6 g/L, einen Gehalt an Chlorat vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 4 g/L, einen Gehalt an reduzierenden Zuckerverbindungen im Bereich von 0,1 bis 10 g/L oder/und einen Gehalt an Verbindungen auf Basis Hydroxylamin (HA) im Bereich von 0,1 bis 8 g/L aufweist, berechnet als HA. Chlorat-Zusätze werden üblicherweise in Nitrit- und Nitrat-freien Bädern verwendet, wenn Zink-Oberflächen beschichtet werden sollen. Für das Vorphosphatieren liegt der Nitrat-Gehalt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 20 g/L. Wenn beim Vorphosphatieren mit geringen Nitrat-Gehalten oder sogar Nitrat-frei gearbeitet wird, ist ein Zusatz von 0,5 bis 120 g/L an Peroxid, berechnet als H_2O_2 , bevorzugt.

[0050] Während Nitrit den Nachteil hat, ebenso wie die evtl. daraus entstehenden nitrosoen Gase recht giftig zu sein, hat Nitrat den Vorteil, preiswert und in seiner Wirkung sehr bekannt und kontrollierbar wirkend zu sein. Vorzugsweise hat die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Nitrat im Bereich von 5 bis 25 g/L. Aufgrund der schwachen Wirkung dieses Beschleunigers werden oft höhere Gehalte an Nitrat eingesetzt. Vorzugsweise hat die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Verbindungen auf Basis Perborat im Bereich von 0,01 bis 5 g/L. Vorzugsweise hat die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Nitrobenzolsulfonat oder/und anderen nitroorganischen Verbindungen mit oxidierenden Eigenschaften insgesamt im Bereich von 0,5 bis 2 g/L. Vorzugsweise hat die Phosphatierungslösung einen Gehalt an Verbindungen auf Basis Hydroxylamin im Bereich von 0,5 bis 4 g/L. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Verbindungen auf Basis Hydroxylamin, berechnet als HA, zur Summe an Zink und Mangan in der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 4.

[0051] Vorteilhafterweise kann mindestens eine Verbindung auf Basis von Ameisensäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Milchsäure, Perborsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder/und einer chemisch verwandten Hydroxycarbonsäure zugegeben werden, um das Bad bzw. das Konzentrat bzw. die Ergänzungslösung zu stabilisieren, insbesondere um Ausscheidungen aus einer dieser Lösungen zu vermeiden bzw. zu verringern sowie – bei no-rinse-Verfahren – um die Kristallinität der Phosphatschicht zu steigern, wodurch die Wasserfestigkeit der Phosphatschicht deutlich verbessert wird. Der gesamte Zusatz an derartigen Verbindungen zu einer derartigen Lösung kann im Bereich von 0,01 bis 5 g/L liegen. Der Gehalt an mindestens einer dieser Verbindungen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 g/L. Hierbei hat sich ein Gehalt an Natriumperborat von 0,2 bis 3,5 g/L, an Weinsäure im Bereich von 0,2 bis 0,8 g/L oder an Zitronensäure im Bereich von 0,12 bis 0,5 g/L besonders bewährt. Noch bessere Ergebnisse wurden erzielt mit einer Kombination aus 0,2 bis 0,8 g/L an Natriumperborat und 0,2 bis 0,8 g/L Weinsäure.

[0052] Andererseits kann auch ein Zusatz eines polymeren Alkohols vorteilhaft sein, um mit diesem Alkohol insbesondere bei der Trocknung Phosphorsäureester auszubilden, die sich als Schmierstoffe beim Umformen förderlich auswirken. Gleichzeitig kann sich der Zusatz eines polymeren Alkohols auf die Reaktion mit der ggf. vorhandenen überschüssigen freien Phosphorsäure in der Phosphatierlösung aus, um die Kristallinität und die Wasserfestigkeit der Phosphatbeschichtung zu verbessern.

[0053] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann a) für rinse-Verfahren die freie Säure 0,1 bis 10 Punkte betragen, kann die Gesamtsäure 5 bis 50 Punkte betragen, kann die Gesamtsäure nach Fischer 3 bis 35 Punkte betragen und kann das Verhältnis der freien Säure zur Gesamtsäure nach Fischer (S-Wert) im Bereich von 0,01 bis 0,9 liegen. Bei b) no-rinse-Verfahren – und jeweils nach Verdünnung von 60 g des Behandlungsbades auf 1 l – kann die freie Säure 0,1 bis 10 Punkte betragen, kann die Gesamtsäure 5 bis 50 Punkte betragen, kann die Gesamtsäure nach Fischer 3 bis 25 Punkte betragen und kann das Verhältnis der freien Säure zur Gesamtsäure nach Fischer (S-Wert) im Bereich von 0,01 bis 0,9 liegen. Die Werte der freien Säure betragen vorzugsweise 0,15 bis 7 Punkte, die Gesamtsäure nach Fischer vorzugsweise bei rinse-Verfahren 5 bis 30 und bei no-rinse-Verfahren 5 bis 20 Punkte und das Verhältnis der freien Säure zur Gesamtsäure nach Fischer (S-Wert) vorzugsweise 0,03 bis 0,7. Besonders bevorzugt sind Werte der freien Säure im Bereich von 3 bis 5,5 Punkten sowie Werte der Gesamtsäure nach Fischer bei rinse-Verfahren im Bereich von 10 bis 20 Punkten und bei no-rinse-Verfahren im Bereich von 8 bis 18 Punkten und somit einen S-Wert im Bereich von 0,1 bis 0,5.

[0054] Zur Bestimmung der freien Säure wird 1 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung auf ca. 50 ml mit destilliertem Wasser, ggf. unter Zusatz von $K_3(Co(CN)_6)$ oder von $K_4(Fe(CN)_6)$ zwecks Beseitigung störender Metallkationen, unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit 0,1 M NaOH bis zum Umschlag von rosa nach gelb titriert. Die verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml ergibt den Wert der freien Säure (FS) in Punkten.

[0055] Der Gesamtgehalt an Phosphationen wird dadurch bestimmt, daß im Anschluß an die Ermittlung der freien Säure die Titrationslösung nach Zugabe von 20 ml 30%iger neutraler Kaliumoxalatlösung gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von farblos nach rot mit 0,1 M NaOH titriert wird. Der Verbrauch

an 0,1 M NaOH in ml zwischen dem Umschlag mit Dimethylgelb und dem Umschlag mit Phenolphthalein entspricht der Gesamtsäure nach Fischer (GSF). Wenn dieser Wert mit 0,71 multipliziert wird, ergibt sich der Gesamtgehalt an Phosphationen (Siehe W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 1988, pp. 300 ff).

[0056] Der sogenannte S-Wert ergibt sich durch Division des Wertes der freien Säure durch den Wert der Gesamtsäure nach Fischer.

[0057] Die Gesamtsäure (GS) ist die Summe aus den enthaltenen zweiseitigen Kationen sowie freien und gebundenen Phosphorsäuren (letztere sind Phosphate). Sie wird durch den Verbrauch an 0,1 molarer Natronlauge unter Verwendung des Indikators Phenolphthalein bestimmt. Dieser Verbrauch in ml entspricht der Punktzahl der Gesamtsäure.

[0058] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann der pH-Wert der Phosphatierungslösung im Bereich von 1 bis 4 liegen, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,6.

[0059] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die erste oder zweite Phosphatierungslösung auf die Oberfläche der Substrate durch Aufrakeln, Fluten, Spritzen, Sprühen, Streichen, Tauchen, Vernebeln, Walzen, wobei einzelne Prozeßschritte miteinander kombiniert sein können – insbesondere das Spritzen und Tauchen, das Spritzen und Abquetschen sowie das Tauchen und Abquetschen, und ggf. nachträgliches Abquetschen aufgebracht werden.

[0060] Die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung kann durch Aufsprühen, durch Aufwalzen, durch Fluten und anschließendes Abquetschen, durch Spritzen und anschließendes Abquetschen oder durch Tauchen und anschließendes Abquetschen auf dem Metallteil aufgebracht werden. Die Technik des Aufbringens ist grundsätzlich bekannt. Grundsätzlich ist jede Art des Aufbringens der Phosphatierungslösung möglich; bevorzugt sind jedoch die genannten Varianten des Applizierens. Das Abquetschen dient dem Aufbringen eines definierten Flüssigkeitsvolumens je Oberfläche des Metallteils und kann auch durch alternative Verfahren ersetzt sein; besonders bevorzugt ist das Aufwalzen z.B. mit einem "Chemcoater" oder einem "Roll-Coater".

[0061] Die zweite Phosphatierungslösung kann grundsätzlich auf jede Art und Weise aufgebracht werden; bevorzugt ist ihr Aufbringen durch Spritzen, Fluten oder Tauchen auf dem Metallteil. Die Technik des Aufbringens ist grundsätzlich bekannt.

[0062] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann die erste oder ggf. zweite Phosphatierungslösung bei der Beschichtung eine Temperatur im Bereich von 10 bis 80°C aufweisen, bei Bandauftröckenverfahren eine Temperatur vorzugsweise im Bereich von 40 bis 70°C, bei Bandverfahren mit nachfolgender Spülung vorzugsweise bei 40 bis 70°C und bei Teilen eine Temperatur vorzugsweise im Bereich von 20 bis 60°C und besonders bevorzugt im Bereich von 32 bis 58°C. Nur in Sonderfällen werden die Metallteile oder/und ggf. auch die Phosphatierungslösung auf eine etwas erhöhte Temperatur erhitzt, beispielsweise, um das Aufrocknen der aufgebrachten Lösung zu beschleunigen.

[0063] Der mit der ersten oder ggf. zweiten Phosphatierungslösung auf dem Metallteil gebildete Flüssigkeitsfilm kann auf der Oberfläche des Metallteils im Bereich von 20 und 120°C, insbesondere ab 40°C, bezogen auf PMT-Temperaturen aufgetrocknet werden, insbesondere bei 50 bis 100°C. Das Aufrocknen kann z.B. durch Blasen von heißer Luft oder durch Erwärmung mit Infrarotstrahlung erfolgen, wobei insbesondere mit der PMT-Methode (PMT = peak-metal-temperature; durch Messung der Temperatur der Oberfläche des Metallteils ermittelt) geregelt werden kann.

[0064] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können mit der Phosphatierungslösung Substrate mit einer vorwiegend Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Zinn oder Zink enthaltenden metallischen Oberfläche beschichtet werden, insbesondere Oberflächen von mindestens einem der Werkstoffe auf Basis Aluminium, Eisen, Stahl, Zink oder/und Legierungen mit einem Gehalt an Aluminium, Eisen, Kupfer, Magnesium, Zinn bzw. Zink.

[0065] Die so ausgebildete erste oder zweite Phosphatschicht kann folgende Zusammensetzung aufweisen:

- sie kann frei oder im wesentlichen frei von Nickel sein oder einen Gehalt von bis zu 0,5 Gew.-% Ni aufweisen und kann zusätzlich enthalten:
 - 1,5 bis 50 Gew.-% Zn,
 - 1,5 bis 50 Gew.-% Mn und

– 20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als P_2O_5 .

[0066] Der Nickelgehalt in der Phosphatschicht ist auch abhängig vom Mangangehalt der Phosphatierungslösung. Er beträgt vorzugsweise bis zu 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 0,15 Gew.-%.

[0067] Sie kann insbesondere 6 bis 45 Gew.-% Zn bzw. Mn, vorzugsweise 12 bis 42 Gew.-% Zn bzw. Mn, besonders bevorzugt 16 bis 38 Gew.-% Zn bzw. Mn enthalten, wobei die Schichtqualität bei einem höheren Mangangehalt in der Regel besser wird. Sie kann vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% Phosphat, besonders bevorzugt 28 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% enthalten.

[0068] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren kann mit der Phosphatierungslösung eine Phosphatbeschichtung abgeschieden werden, die ein Schichtgewicht im Bereich von 0,2 bis 6 g/m² aufweist, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 4 g/m². Insbesondere bei Aluminium-Oberflächen kann es in manchen Fällen gewünscht sein, nur sehr geringe Schichtgewichte aufzubringen. Bei der Vorbehandlung bzw. Behandlung von Oberflächen von Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen ist es nicht unbedingt erforderlich, einen hohen Bedeckungsgrad beim Phosphatisieren zu erzielen: Es genügt ein Schichtgewicht der Phosphatschicht im Bereich von 0,2 g/m² bis 1 g/m². Ein Schichtgewicht von bis zu 6 g/m² und somit eine vollständige Bedeckung ist jedoch nicht nachteilig, wenn von einem erhöhten Chemikalienverbrauch abgesehen wird. Bei Oberflächen von Eisen, Stahl und Zink ist jedoch eine nahezu vollständige oder vollständige Bedeckung mit der Phosphatschicht erforderlich. Dies wird mit einem Schichtgewicht im Bereich von 1 g/m² bis 6 g/m² erreicht. Bei Oberflächen von ZnFe-Legierungen kann die Bedeckung auch relativ unvollständig sein. Beim Vorphosphatisieren wird ein Schichtgewicht im Bereich von 0,8 bis 2,4 g/m² besonders bevorzugt, insbesondere von 1 bis 2 g/m², vor allem, wenn die Substrate mit der Vorphosphatbeschichtung zum Schweißen verwendet werden sollen.

[0069] Die erste Phosphatierungsschicht kann bei der Benetzung mit der zweiten Phosphatierungslösung unverändert bleiben oder im oberen Bereich leicht angelöst und in ihrer Struktur verändert werden oder/und durch die zweite Phosphatierungslösung leicht abgetragen werden, während aus der zweiten Phosphatierungslösung eine zusätzliche Phosphatschicht abgeschieden werden kann, aber nicht abgeschieden werden muß. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Beständigkeit der ersten Phosphatschicht gegen Flüssigkeiten wie z.B. Spritzwasser oder Reinigungsflüssigkeit, insbesondere die Alkalibeständigkeit, umso höher ist, je kristalliner die Schicht ausgebildet ist.

[0070] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die metallischen Oberflächen vor dem ersten bzw. zweiten Phosphatisieren gereinigt, gebeizt, gespült oder/und aktiviert werden. Die Reinigung erfolgt vorzugsweise alkalisch und findet insbesondere über einen Zeitraum von 2 Sekunden bis 15 Minuten statt, wobei kurze Zeiten – 2 bis 30 Sekunden – für Bandanlagen gelten. Ein schwacher alkalischer Reiniger kann für metallische Oberflächen meist über 2 bis 4 Minuten außerhalb der Bandanlage eingesetzt werden. Für starke alkalische Reiniger sind die Behandlungszeiten entsprechend kürzer. Es kann vorteilhaft sein, dem Reiniger einen Titan-haltigen Aktivator zuzusetzen. Insbesonders für Aluminium und Aluminiumlegierungen kann auch eine saure Reinigung gewählt werden.

[0071] Die Metallteile können vor der Benetzung mit der ersten oder/und mit der zweiten Phosphatierungslösung mit einer Aktivierungslösung oder einer Aktivierungssuspension benetzt werden. Durch eine derartige Aktivierung wird die Oberfläche mit Kristallkeimen versehen, die die nachfolgende Phosphatierung und die Ausbildung feinkristalliner dichter Phosphatschichten begünstigt. Hierbei kann vorteilhaft eine wässrige Aktivierungslösung/-suspension mit einem Gehalt an kolloidal verteiltem Titanphosphat gewählt werden.

[0072] Für das anschließende Spülen (rinse) ist grundsätzlich jede reinere Wasserqualität geeignet. Es empfiehlt sich Leitungswasser. Falls die Aktivierung in einem getrennten Bad oder Spülschritt erfolgen kann, was meist vorteilhaft ist, sollte vollentsalztes Wasser als Lösemittel nach vorhergehendem Spülen eingesetzt werden. Bei rinse-Prozessen muß üblicherweise eine Aktivierung vorgeschaltet werden. Bei no-rinse-Prozessen ist eine Aktivierung förderlich, aber nicht erforderlich. Eine Aktivierung ist oft sehr vorteilhaft, um Kristallkeime auszubilden. Die Aktivierung kann insbesondere auf Basis Titan erfolgen. Eine Aktivierung über 10 bis 30 Sekunden ist für Teile und über 0,5 bis 5 Sekunden am Band oft ausreichend, auch wenn sie grundsätzlich über 0,1 Sekunden bis zu mindestens 5 Minuten dauern kann. Die Aktivierung kann auch länger als 5 Minuten genutzt werden, ist deswegen aber nicht wirkungsvoller. Es kann vorteilhaft sein, Kupfer oder/und einen der grundsätzlich bekannten Zusätze der Aktivierung zuzugeben.

[0073] Es kann vorteilhaft sein, direkt auf die erste oder/und zweite Phosphatschicht eine Passivierungslösung aufzubringen, insbesondere durch Spritzen, Tauchen oder Walzen. Hierbei wird vorzugsweise eine Nach-

spülösung zur weiteren Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und der Lackhaftung eingesetzt, die mindestens eine Substanz auf Basis Cr, Ti, Zr, Ce oder/und anderer Seltenerdelemente einschließlich Lanthan bzw. Yttrium, Tannin, Silan/Siloxan, Phosphor enthaltende self-assembling molecules, Phosphonate bzw. Polymere enthalten kann.

[0074] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die phosphatierten Substrate mindestens einmal gespült und ggf. nach einer oder zwischen zwei Spülvorgängen mit einer Nachspülösung zur zusätzlichen Passivierung behandelt werden. Für das Spülen nach dem Phosphatieren ist grundsätzlich jede reine Wasserqualität geeignet. Es empfiehlt sich Leitungswasser oder vollentsalztes Wasser – z.B. ein Tauchen in kaltes Stadtwasser über 10 Sekunden – und anschließend im nächsten Spülschritt vollentsalztes Wasser – z.B. ein Sprühen von kaltem VE-Wasser über 10 Sekunden. Beim Nachspülen kann insbesondere ein Zusatz z.B. von Zirkonhexafluorid oder von einer der grundsätzlich bekannten organischen Substanzen verwendet werden, wodurch eine nochmalige Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und der Lackhaftung der Beschichtung erzielt werden kann.

[0075] Die Vorphosphatierung von Substraten ist vorteilhaft, wenn z.B. das vorphosphatierte Band anschließend umgeformt wird oder wenn Teile im korrosionsgeschützten Zustand zwischengelagert, verklebt oder/und verschweißt werden. Die derart vorbehandelten Substrate lassen sich dadurch wesentlich leichter umformen und sind korrosionsgeschützt. Es ist eine besonders vorteilhafte Verfahrensvariante, daß die metallischen Oberflächen nach dem Vorphosphatieren geschweißt, verklebt oder/und umgeformt werden und ggf. danach erneut phosphatiert werden.

[0076] In den meisten Fällen sind die Phosphatieranlagen in der Automobilindustrie mit schwach alkalischen Reinigern ausgerüstet, in manchen Fällen jedoch auch mit stark alkalischen Reinigern. Es war überraschend, daß die erfindungsgemäße erste kristalline Vorphosphatierungsschicht bei no-rinse-Verfahren mit erhöhtem Kationen-Gehalt gegen den Einfluß starker alkalischer Reiniger resistenter ist. Bei den üblicherweise angewandten kurzen Behandlungszeiten mit einem starken alkalischen Reiniger wurde die erfindungsgemäße erste Phosphatschicht nicht oder nur geringfügig beeinträchtigt.

[0077] In einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante werden die zu beschichtenden Metallteile, vorzugsweise Metallbänder, erst mit einer ersten Phosphatierungslösung erfindungsgemäß beschichtet und anschließend werden sie, vorzugsweise als einzelne oder miteinander durch Fügen wie z.B. Kleben bzw. Schweißen verbundene Teile, mit einer zweiten wässrigen, sauren Phosphatierungslösung benetzt, wobei diese zweite Lösung

- frei oder im wesentlichen frei von Nickel oder bis zu 8 g/L Nickelionen und
- 0 bis 20 g/L Zinkionen,
- 0 bis 12 g/L Manganionen,
- 5 bis 50 g/L Phosphationen, gerechnet als P_2O_5 .

[0078] Die Zusammensetzung der zweiten Phosphatierungslösung entspricht in den meisten Fällen einer grundsätzlich bekannten Phosphatierungslösung und auch das Verfahren zu ihrer Aufbringung ist üblicherweise bekannt, wobei diese zweite Lösung in der Regel nicht aufgetrocknet wird. Während die erste Phosphatschicht vorzugsweise in einer Bandanlage aufgebracht wird, kann die zweite Phosphatschicht z.B. im Automobilwerk oder bei einem Gerätehersteller aufgebracht werden.

[0079] Mit der zweiten Phosphatierungslösung wird vorzugsweise eine Phosphatschicht mit folgender Zusammensetzung ausgebildet:

- frei oder im wesentlichen frei von Nickel oder mit einem Gehalt von bis zu 5 Gew.-% Ni,
- 5 bis 40 Gew.-% Zn,
- 1,5 bis 14 Gew.-% Mn und
- 20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als P_2O_5 .

[0080] Die auf dem Metallteil aufgebrachte erste oder/und zweite Phosphatschicht kann mit einem Öl, einer Dispersion oder einer Suspension, insbesondere mit einem Umformöl oder Korrosionsschutzöl oder/und einem Schmierstoff wie einem Trockenschmierstoff z.B. mit einem Wachs-haltigen Gemisch, benetzt werden. Das Öl oder der Schmierstoff dient als zusätzlicher temporärer Korrosionsschutz und kann zusätzlich auch einen Umformvorgang erleichtern, wobei auch das umgeformte Metallteil eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweist. Eine Beschichtung mit einem Öl kann auch auf der zweiten Phosphatschicht von Interesse sein, wenn die zu lackierenden Teile zu einer weiter entfernten Lackieranlage transportiert werden sollen. Vorzugsweise wird nach dem Vorphosphatieren erst Öl aufgebracht, bevor das metallische Substrat verformt wird.

[0081] Eine ggf. vorhandene Öl-Auflage oder Schmierstoff-Auflage kann von bzw. aus der ersten oder zweiten Phosphatschicht entfernt werden, um die Beschichtung für die Lackierung, Umformung, Montage, zum Kleben oder zum Schweißen vorzubereiten. Das Öl muß für eine nachfolgende Lackierung entfernt werden, während es bei anderen Verfahrensgängen entfernt werden kann.

[0082] Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können in einer sogenannten Band-Anlage bei Bedarf beölt bzw. bei Bedarf entfettet oder/und gereinigt werden, bevor sie anschließend nachphosphatiert, umgeformt, geschweißt oder/und verklebt werden, bevor sie ggf. in einer Lackieranlage beschichtet werden.

[0083] Die mit einer ersten und ggf. auch zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile können mit einem Lack, mit einer andersartigen organischen Beschichtung oder/und mit einer Klebstoffsenschicht beschichtet und ggf. danach umgeformt werden, wobei die derart beschichteten Metallteile zusätzlich mit anderen Teilen zusammengeklebt, mechanisch verbunden oder/und geschweißt werden können.

[0084] Es sind heute die unterschiedlichsten organischen Beschichtungen bekannt bzw. auf einer Phosphatschicht einsetzbar. Hierbei fallen nicht alle organischen Beschichtungen unter die Definition von Lacken. Das Umformen, Verkleben bzw. Verschweißen kann auch in Gegenwart eines Öles erfolgen. Das Öl wird oft mit dem Reiniger vor Beginn des zweiten Phosphatierens entfernt. Die mit einer ersten oder/und zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile können entweder vor oder erst nach dem Umformen oder/und Montieren mit einer Beschichtung versehen werden.

[0085] Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können für die Herstellung z.B. von Geräteverkleidungen bei Bedarf beölt, bei Bedarf umgeformt bzw. bei Bedarf entfettet oder/und gereinigt werden, bevor sie anschließend – falls gewünscht – in einer Lackieranlage beschichtet werden. Aus ökonomischen Gründen wird vorzugsweise auf das Entölen vor dem Verkleben bzw. Verschweißen verzichtet.

[0086] Die erfindungsgemäß phosphatbeschichteten Metallteile können für die Herstellung z.B. von Automobilen beölt und umgeformt werden, wobei dann mehrere Metallteile zusammengeschweißt, zusammengeklebt bzw. anderweitig verbunden werden und anschließend die montierten Teile entfettet oder/und gereinigt werden können, bevor sie anschließend in einer Lackieranlage beschichtet werden können.

[0087] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Metallteile können als vorphosphatierte Metallteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehandlung insbesondere vor der Lackierung bzw. als vorbehandelte Metallteile – insbesondere für die Automobilindustrie – vor allem vor der Lackierung oder als endphosphatierte Metallteile, die ggf. noch nachträglich lackiert, andersartig organisch oder/und mit einer Folie beschichtet, mit einer Klebstoffsenschicht beschichtet, umgeformt, montiert oder/und zusammengeschweißt werden. Für das Schweißen ist jedoch üblicherweise Voraussetzung, daß die Phosphatschicht nicht zu dick und eine ggf. auflagernde organische Beschichtung elektrisch leitfähig ist.

[0088] Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren können die mit einer ersten oder/und zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile mit einem Lack, mit einer andersartigen organischen Beschichtung, mit einer Folie oder/und mit einer Klebstoffsenschicht beschichtet und ggf. umgeformt werden, wobei die derart beschichteten Metallteile zusätzlich mit anderen Teilen zusammengeklebt, zusammengeschweißt oder/und anderweitig miteinander verbunden werden können.

[0089] Es hat sich hierbei gezeigt, daß die erzeugte Phosphatschicht um so unempfindlicher gegen wässrige Flüssigkeiten, Feuchtigkeit und andere beeinträchtigende, vor allem korrosive Medien ist, je kristalliner sie ausgebildet ist, insbesondere bei aufgetrockneten Schichten. Die erfindungsgemäß Phosphatschicht hat sich auch aufgrund ihrer Kristallinität als hervorragend unempfindlich erwiesen. Die Kristallinität hat sich überraschenderweise vor allem bei höheren und hohen Zink-Gehalten in Verbindung mit einem hohen Peroxid-Gehalt insbesondere bei Aufrockenverfahren hervorragend ausgebildet. Noch bessere Kristallinität der Phosphatschicht und somit eine noch bessere Wasserfestigkeit und Beständigkeit dieser Schicht gegen z.B. alkalische Reiniger hat sich ergeben, wenn vor der Phosphatierung noch eine zusätzliche Aktivierung durchgeführt wird.

[0090] Auch ein Mix aus verschiedenen Materialien wie z.B. Metallteilen aus einem unbeschichteten Stahl und vorphosphatierten Metallteilen kann mit einem erfindungsgemäßen Verfahren problemlos gleichzeitig nebeneinander beschichtet werden.

[0091] Bei vormontierten oder montierten Metallteilen kann mit der Vorphosphatierung in Hohlräumen auch

ohne Auftrag eines Lackes ein besserer Korrosionsschutz als nach dem zitierten Stand der Technik erzielt werden.

[0092] Beim Vergleich von verschiedenartigen metallischen Oberflächen wie z.B. solchen von Stahl wie kaltgewalztem Stahl (CRS) und verzinkten Stählen wirkt sich die gleiche Phosphatierungslösung teilweise deutlich unterschiedlich aus. Die unterschiedliche Reaktivität der Oberflächen von schmelztauchverzinkten Stählen (HDG) und von elektrolytisch verzinkten Stählen (EG, mit höherer Reaktivität als HDG) wirkt sich auf den Zink-Gehalt im Bad deutlich aus. Bei HDG wirkt sich u.U. der Gehalt an Aluminium in der HDG-Oberfläche negativ aus: Zur Optimierung der Phosphatierung bei HDG und bei Aluminium-Oberflächen ist dann ein Zusatz von Fluoriden in freier oder/und gebundener Form z.B. als Flußsäure bzw. Siliciumhexafluorid günstig.

[0093] Überraschend wurde festgestellt, daß das Vorphosphatieren unter Verwendung von kupferfreien Phosphatierungslösungen mit einem Zn : Mn – Gewichtsverhältnis von kleiner 1 : 1 dazu führt, daß die Lackhaftungsergebnisse insbesondere auf verzinkter Oberfläche außergewöhnlich gut sind, wenn nach dem Vorphosphatieren und vor dem Lackieren gänzlich oder weitgehend Nickel-frei nachphosphatiert wurde. Außerdem wurde überraschend festgestellt, daß durch die weitgehende Vermeidung des Nickel-Gehaltes die guten Eigenschaften einer Nickel-haltigen Vorphosphatierungsschicht bezüglich Korrosionsschutz, Umformbarkeit, Verklebbarkeit und Schweißbarkeit erhalten bleiben, im Falle der Verformbarkeit jedoch sogar zu noch besseren Ergebnissen führen. Für eine Vorphosphatierung eignet sich insbesonders zum Aufbringen einer rinse-Phosphatierung durch Spritzen oder/und Tauchen bei Spritz-/Tauchzeiten etwa im Bereich von 3 bis 15 Sekunden und bei einer Temperatur vorzugsweise im Bereich von 45 bis 65°C, vor allem bei verzinkten Oberflächen.

[0094] Außerdem ist es besonders vorteilhaft, daß die Bandgeschwindigkeit beim Aufrocknen einer Vorphosphatierungslösung auf das Band Werte bis zu mindestens 200 m/min gesteigert werden kann, wenn ausreichende Trocknungskapazität zur Verfügung gestellt wird. Bei den Aufrockenverfahren kann die Schwankung des Schichtgewicht deutlich verringert werden durch exaktes Einstellen des Flüssigkeitsfilms auf dem Band und ggf. auch durch das Vermeiden des Spülens.

[0095] Das Vorphosphatieren eignet sich insbesonders bei der Bandherstellung durch rinse-Verfahren, bei denen nach dem Aufbringen der Phosphatschicht gespült wird. Dieses Verfahren eignet sich vor allem für die Automobilproduktion.

[0096] Überraschenderweise ist die erfindungsgemäße Beschichtung bezüglich der Korrosionsbeständigkeit und der Lackhaftung einer vergleichbaren Nickel-reichen Beschichtung gleichwertig, jedoch deutlich kostengünstiger und deutlich umweltverträglicher als die Nickel-reiche Beschichtung. Dabei ist es besonders überraschend, daß die hochwertige Beschichtungsqualität weitgehend unabhängig von dem gewählten Beschleuniger bzw. Beschleunigergemisch ist. Das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren ist außerdem unerwartet robust. Außerdem war es erstaunlich, daß die gleichen hochwertigen Eigenschaften über das Zn : Mn – Verhältnis in dem weiten Bereich von 0,5 : 1 bis 0,3 : 1 erzielt werden konnten. Darüber hinaus konnten die gleichen hochwertigen Eigenschaften auch außerhalb dieses Bereiches eingestellt werden, wenn die Zusammensetzung des Bades entsprechend angepaßt wurde.

[0097] Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den bisher beschriebenen und praktizierten Verfahren den Vorteil, daß es bei geringeren Rohstoffkosten hervorragende Beschichtungen liefert und hierbei besonders umweltfreundlich ist. Aufgrund dessen, daß kein Nickel bei diesem Verfahren zugesetzt wird, gelangen weniger Schwermetalle in das Abwasser, in den Phosphatschlamm und in den Schleifstaub. Im Vergleich zu ähnlichen Bädern besteht die Möglichkeit, die Badtemperatur beim Phosphatieren noch weiter abzusenken.

[0098] Mit den erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einen komplettnickelfreien Phosphatierungsprozeß für hohe Phosphatschichtqualitäten einzusetzen, beispielsweise als Vorbehandlung vor dem Lackieren.

[0099] Ein Konzentrat zum Ansetzen der Phosphatierungslösung oder eine Ergänzungslösung zum Ergänzen der Phosphatierungslösung kann insbesondere Zink, Mangan und Phosphorsäure enthalten, aber nur manchmal Alkalien oder/und Beschleuniger.

[0100] Die erfindungsgemäß beschichteten Metallteile können als vorphosphatierte Metallteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehandlung – insbesondere vor der Lackierung – bzw. als vorbehandelte Metallteile – insbesondere für die Automobilindustrie – vor allem vor der Lackie-

rung oder als endphosphatierte Metallteile, die ggf. noch nachträglich lackiert, andersartig organisch beschichtet, mit einer Klebstoffsicht beschichtet, umgeformt, montiert oder/und geschweißt werden. Sie können für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen bzw. vormontierten Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen verwendet werden.

Ausführungsbeispiel

[0101] Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Versuchsserie A:

[0102] Blechtafeln aus elektrolytisch und parallel hierzu aus schmelztauchverzinktem bzw. mit Galvanneal® beschichtetem Stahlband wurden wie folgt behandelt:

Blechabmessungen: $300 \times 200 \times 0,7$ mm.

[0103] Zunächst erfolgte eine Spritzreinigung in einem alkalischen Reinigerbad, danach ein kurzes dreimaliges Spülen mit Wasser. Nach dem Spülvorgang wurden die Blechtafeln durch Tauchen in eine Titanphosphat-haltige Aktivierungslösung mit anschließendem Abquetschen des Flüssigkeitsfilms für die erfindungsgemäße Applikation der Phosphatierungslösung vorbereitet. Die Phosphatierungslösung wurde mittels eines Rollcoaters aufgetragen. Nach der Applikation der Phosphatierungslösung wurden die Bleche 30 s bei 180°C in einem Ofen getrocknet (PMT = 80°C). Das resultierende Schichtgewicht des eingetrockneten Flüssigkeitsfilms betrug etwa 1,5 g/m².

[0104] Im folgenden wird die Behandlungsfolge für das Aufrockenverfahren kurz dargestellt:

Reinigen: Mit Gardoclean® 338, 8 g/L, 60°C, 10 s Spritzen

Spülen: Mit Kaltwasser, 10 s Tauchen

Spülen: Mit Kaltwasser, 4 s Spritzen

Spülen: Mit voll-entsalztem Wasser (= VEW), 5 s Tauchen

Aktivieren: Mit Gardolene® V6513, 4 g/L in VEW, 5 s Tauchen

Abquetschen: Mittels Abquetschwalze

Aufwalzen: Erste Phosphatierungslösung (siehe Tabelle 1) mit einem Rollcoater

Trocknen: Im Ofen bei 180°C, 30 s, PMT = 80°C.

[0105] Im folgenden wird die Behandlungsfolge für die rinse-Verfahren kurz dargestellt:

Reinigen: Mit Gardoclean® 338, 8 g/L, 60°C, 10 s Spritzen

Spülen: Mit Kaltwasser, 10 s Tauchen

Spülen: Mit Kaltwasser, 4 s Spritzen

Spülen: Mit voll-entsalztem Wasser (= VEW), 5 s Tauchen

Aktivieren: Mit Gardolene® V6513, 4 g/L in VEW, 5 s Tauchen

Aufsprühen: Erste Phosphatierungslösung (siehe Tabelle 1) 55°C, bei Teilen: 2 min, bei Band: 2 bis 8 s

Spülen: Mit Kaltwasser in Stadtwasserqualität, 15 s

Spülen: In voll-entsalztem Wasser, 15 s

Trocknen: Im Ofen bei 180°C, 30 s, PMT = 80°C.

[0106] RB = rinse-Bandverfahren, RT = Teile-rinse-Verfahren, NR = no-rinse-Bandverfahren.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Vorphosphatierungslösungen in g/L bzw. Punkten der freien Säure (FS) bzw. Gesamten Säure nach Fischer (GSF).

	Zn	Mn	Ni	Cu	F _{gesamt}	P ₂ O ₅	NO ₃ *	H ₂ O ₂	FS	GSF
B 1 RB/RT	1,5	3,0	-	-	-	15	15,5	-	2,6	19,2
B 2 RB/RT+	1,74	2,15	-	-	-	15	15,5	-	2,6	19,2
B 3 RB/RT	1,74	2,15	-	-	0,9	15	-	0,1	3,4	19,2
B 4 RB/RT	3,0	1,0	-	-	-	15	15,5	-	2,6	19,2
B 5 RB	6,0	2,0	-	-	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
B 6 RB/RT	2,0	5,0	-	-	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
B 7 RB/RT+	1,5	3,0	-	-	-	15	-	0,1	2,6	19,2
B 8 RB/RT	1,2	1,0	-	-	0,9	15	15,5	-	2,0	19,2
B 9 RB/RT	2,0	0,6	-	-	0,9	15	15,5	-	2,2	19,2
B 10 RB/RT	0,25	6,0	-	-	-	15	15,5	-	2,8	19,2
B 11 NR	3,0	1,5	-	-	-	112	-	-	8,6	9,4
B 12 NR	3,0	6,0	-	-	-	112	-	-	7,6	9,4
B 13 NR	3,0	1,5	-	-	-	112	-	15	8,6	9,4
B 14 NR	3,0	6,0	-	-	-	112	-	15	8,6	9,4
B 15 NR	6,0	3,0	-	-	-	112	-	-	7,7	9,4
B 16 NR	6,0	12,0	-	-	-	112	-	-	5,8	9,4
B 17 NR+	6,0	3,0	-	-	-	112	-	15	7,7	9,4
B 18 NR	6,0	12,0	-	-	-	112	-	15	5,8	9,4
B 19 NR	9,0	4,5	-	-	-	112	-	-	6,8	9,4
B 20 NR	9,0	18,0	-	-	-	112	-	-	3,9	9,4
B 21 NR	9,0	4,5	-	-	-	112	-	15	6,8	9,4
B 22 NR+	9,0	18,0	-	-	-	112	-	15	3,9	9,4
B 23 NR	3,0	18,0	-	-	-	112	-	-	5,0	9,4
B 24 NR	3,0	18,0	-	-	-	112	-	15	5,0	9,4
B 25 NR	9,0	1,5	-	-	-	112	-	-	7,5	9,4
B 26 NR	9,0	1,5	-	-	-	112	-	15	7,5	9,4
B 27 NR+ mit Polymer "	9,0	18,0	-	-	-	112	-	15	7,5	9,4

	Zn	Mn	Ni	Cu	F _{gesamt}	P ₂ O ₅	NO ₃ *	H ₂ O ₂	FS	GSF
VB 1 RB/RT	1,74	2,15	-	0,020	-	15	15,5	-	2,6	19,2
VB 2 RB/RT	1,70	2,0	1,3	-	-	13,5	12,0	-	2,9	19,0
VB 3 RB/RT	2,0	0,3	-	-	-	15	15,5	-	2,2	19,2
VB 4 RB/RT	9,0	0,3	-	-	-	15	15,5	-	3,5	19,2
VB 5 RB/RT	2,0	5,0	-	0,050	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
VB 6 RB/RT	1,95	0,8	2,0	-	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
VB 7 RB/RT	1,95	0,8	-	0,050	0,9	15	15,5	-	2,8	19,2
VB 8 RB/RT	3,0	2,5	2,0	-	0,9	15	15,5	-	3,0	19,2
VB 9 RB/RT	1,95	0,8	2,0	-	0,9	15	-	0,1	2,8	19,2
VB 10 NR	20,0	15,0	-	-	-	112	-	35	2,5	9,4
VB 11 NR	20,0	15,0	8,0	-	-	112	-	35	0,9	9,4
VB 12 NR	20,0	15,0	-	0,050	-	112	-	-	2,5	9,4
VB 13 NR	37,1	21,8	-	-	-	197	-	60	5,1	16,7
VB 14 NR	37,1	21,8	7,9	-	-	197	-	60	3,5	16,7
VB 15 NR	-	18,0	-	-	-	112	-	30	5,5	9,4
VB 16 NR	-	18,0	7,9	-	-	112	-	30	3,9	9,4
VB 17 NR	9,0	-	-	-	-	112	-	30	7,6	9,4
VB 18 NR	18,0	-	7,9	-	-	135	-	45	6,5	11,4

*als Zugabemenge

**als SiF₆

als HA

"auf Basis Vinylpyrrolidon

[0107] Für die Bestimmung der freien Säure bei no-rinse-Verfahren (NR) wurden 60 g des Konzentrats genommen, aufgefüllt mit voll-entsalztem Wasser auf 1 l und dann für die Titration der freien Säure verwendet. Die freie Säure wurde im Falle der rinse-Verfahren eingestellt durch Zusatz von NaOH oder Na₂CO₃.

[0108] Es ergab sich erstaunlicherweise bei den no-rinse-Verfahren eine klare Tendenz zu einer besseren Kristallinität der Phosphatschichten mit einem steigenden Kationen-Gehalt des Verhältnisses Kationen : P₂O₅. Mit einer verbesserten Kristallinität sind diese Schichten auch beständiger gegen Wasser, flüssige Reinigungs-zusammensetzungen und andere Flüssigkeiten, so daß z.B. Wasserspritzer, die auf die zwischengelagerten vorphosphatierten Bänder oder Bandabschnitte gelangen, nicht zu Flecken und anderen Markierungen führen, die in krassen Fällen durch die anschließend aufgebrachte Nachphosphatierungsschicht oder/und durch nachfolgende Lackschichten hindurch sichtbar bleiben können.

[0109] Die vorphosphatierten Probebleche wurden in einer Versuchsreihe bei den rinse-Verfahren unmittelbar danach entweder nur mit einem kathodischen Automobiltauchlack oder mit einem Automobilackgesamtaufbau lackiert und ergaben bei den üblichen Automobilackprüfungen wie z.B. Gitterschnittprüfung nach Naßlagerung, VDA-Klima-Wechseltest usw. auch beinickelfreien Beschichtungen die gleich guten Ergebnisse wie bei den Probeblechen, die zweimal erfindungsgemäß phosphatiert und anschließend lackiert wurden.

[0110] Die vorphosphatierten Bleche aus elektrolytisch verzinktem (EG) bzw. schmelztauchverzinktem Stahl (HDG) und schmelztauchlegierungsverzinktem Stahl mit einer Beschichtung auf Basis ZnFe (Galvanneal[®]) wurden verschiedenen Umformversuchen unterworfen. Hierzu wurde auf allen vorphosphatierten und den nicht vorphosphatierten Probeblechen ein in der Automobilindustrie typischerweise verwendetes Umformöl Quaker[®] N6130 in einer Menge von ca. 0,5 g/m² aufgebracht.

Versuchsserie B:

[0111] Die Versuchsserie B wurde an elektrolytisch verzinkten Stahlbändern bzw. an schmelztauchverzinkten oder mit Galvanneal® beschichteten Stahlblechen durchgeführt.

[0112] Beim Vorphosphatieren wurde ein Schichtgewicht des Phosphatüberzugs von ziemlich genau 1,5 g/m² erzielt. Die Vorphosphatierungsschicht hatte eine hervorragende Kristallinität und Beständigkeit gegen Wasser und andere Flüssigkeiten bei den no-rinse-Verfahren, so daß keine Fleckenbildung auftrat z.B. aufgrund von Spritzwasser, das die Phosphatschicht benetzte, lösliche Bestandteile aufnahm und anschließend eintrocknete.

[0113] Danach wurden die vorphosphatierten bzw. nicht vorphosphatierten Bänder ggf. zerschnitten; alle Bandabschnitte wurden dann mild alkalisch gereinigt, gespült und mit einer Titan-haltigen Aktivierungslösung behandelt.

[0114] Anschließend wurde mit der Nachphosphatierungslösung 1 oder 2 nachphosphatiert. Die nicht vorphosphatierten Bleche zeigten ein Schichtgewicht der Nachphosphatierungsschicht von etwa 3,0 g/m², während die vorphosphatierten Bleche ein Schichtgewicht der Nachphosphatierungsschicht von nur etwa 2,3 g/m² aufwiesen.

Tabelle 2: Zusammensetzungen der Nachphosphatierungslösungen 1 und 2 mit Gehaltsangaben in g/L und Säure-Angaben in Punkten:

Nachphosphatierungslösung	1	2
Zn	1,40	1,40
Mn	1,00	1,00
Ni	0,00	1,00
P ₂ O ₅	14,0	14,0
NO ₃	5,00	5,00
NO ₂	0,0	0,1
Nitroguanidin	0,8	0,0
SiF ₆	1,30	1,30
Freie Säure	2,1	2,1
Gesamtsäure	28,5	29,3
Gesamtsäure nach Fischer	18,4	18,4
S-Wert	0,11	0,11

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen eines Phosphatüberzuges auf metallische Oberflächen durch Benetzen dieser Oberflächen mit einer wässrigen sauren Phosphatierungslösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Phosphatierungslösung
 - 0,2 bis kleiner 10 g/L Zinkionen,
 - 0,5 bis 25 g/L Manganionen und
 - 2 bis 300 g/L Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, enthält,
 - daß der Phosphatierungslösung kein Kupfer und kein Nickel zugegeben wird und
 - daß das Zink : Mangan – Gewichtsverhältnis der Phosphatierungslösung im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten wird,
wobei die auf diese Weise vorphosphatierten Metallteile anschließend umgeformt, mit anderen Metallteilen

verklebt, mit anderen Metallteilen verschweißt oder/und mit einer zweiten Phosphatierungslösung nachphosphatiert werden.

2. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer ersten oder zweiten Phosphatierungslösung ein Band in einer Bandanlage beschichtet wird, wobei der Phosphatüberzug entweder beim Benetzen des Bandes ausgebildet wird und anschließend das vorphosphatierte oder auch nachphosphatierte Band gespült wird oder die erste oder zweite Phosphatierungslösung auf dem Band auftröcknet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer ersten oder zweiten Phosphatierungslösung metallische Teile durch Aufrakeln, Spritzen, Sprühen oder/und Tauchen mit einer ersten oder zweiten Phosphatierungslösung benetzt werden, wodurch ein Phosphatüberzug ausgebildet wird, und ggf. anschließend gespült wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel und frei oder im wesentlichen frei ist von Kupfer.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Summe der Kationen zu Phosphat-Ionen der ersten oder zweiten Phosphatierungslösung, gerechnet als P_2O_5 , im Bereich von 1 : 0,7 bis 1 : 23 liegt.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink : Phosphat – Gewichtsverhältnis der ersten oder zweiten Phosphatierungslösung im Bereich von 0,002 : 1 bis 5 : 1 gehalten wird, wobei Phosphat als P_2O_5 berechnet wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zink : Mangan – Gewichtsverhältnis der zweiten Phosphatierungslösung im Bereich von 0,05 : 1 bis 1 : 1 gehalten wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung Gehalte an Fe^{2+} -Ionen im Bereich von bis zu 5 g/L enthält, insbesondere bei Eisen-Oberflächen.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an Natrium, Kalium, Kalzium oder/und Ammonium im Bereich von jeweils 0,01 bis 20 g/L aufweist.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an Chlorid im Bereich von 0,01 bis 10 g/L oder/und einen Gehalt an Chlorat im Bereich von 0,01 bis 5 g/L aufweist.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung einen Gehalt an Ionen von Aluminium, Bor, Eisen, Hafnium, Molybdän, Silicium, Titan, Zirkonium, Fluorid oder/und komplexem Fluorid, insbesondere 0,01 bis 5 g/L Fluorid in freier oder/und gebundener Form, enthält.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung Polymere, Copolymeren oder/und Crosspolymere enthält, insbesondere solche von N-haltigen Heterocyclen, vorzugsweise der Vinylpyrrolidone.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung mindestens einen Beschleuniger wie ein Peroxid, eine Substanz auf Basis Nitroguanidin, auf Basis Nitrobenzolsulfonsäure oder auf Basis Hydroxylamin, ein Chlorat, ein Nitrat, ein Perborat oder eine organische Nitroverbindung wie z.B. Paranitrotoluolsulfonsäure enthält.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung einen Peroxid-Zusatz, vorzugsweise H_2O_2 , in einer Konzentration im Bereich von 0,001 bis 120 g/L enthält, gerechnet als H_2O_2 .

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zwei-

te Phosphatierungslösung einen Gehalt an mindestens einer Verbindung auf Basis von Ameisensäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Milchsäure, Perborsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder/und einer chemisch verwandten Hydroxycarbonsäure enthält.

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste oder zweite Phosphatierungslösung eingesetzt wird, bei der der S-Wert als Verhältnis der freien Säure zur Gesamtäure nach Fischer im Bereich von 0,01 und 0,9 liegt.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Menge der ersten oder zweiten Phosphatierungslösung im Bereich von 1 bis 12 ml/m² auf die Metallteile zum Aufrocknen aufgebracht wird.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung durch Aufwalzen, durch Fluten und anschließendes Abquetschen, durch Spritzen und anschließendes Abquetschen oder durch Tauchen und anschließendes Abquetschen auf dem Metallteil aufgebracht wird.

19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder zweite Phosphatierungslösung beim Aufbringen eine Temperatur im Bereich von 10 bis 80°C aufweist.

20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mit der ersten oder zweiten Phosphatierungslösung auf dem Metallteil gebildete Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche des Metallteils bei Temperaturen im Bereich von 20 und 120°C bezogen auf PMT-Temperaturen aufgetrocknet wird.

21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste oder zweite Phosphatierungslösung auf die Metallteile aufgebracht wird und hinterher gespült wird, wobei die aufgebrachte Vorphosphatschicht nach dem Trocknen ein Schichtgewicht im Bereich von 0,5 bis 12 g/m² aufweist.

22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit der ersten oder zweiten Phosphatierungslösung ein Phosphatüberzug mit einem Schichtgewicht der abgeschiedenen und getrockneten Phosphatschicht im Bereich von 0,2 bis 5 g/m² gebildet wird.

23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteile vor der Benetzung mit der ersten oder zweiten Phosphatierungslösung mit einer Aktivierungslösung oder Aktivierungssuspension benetzt werden.

24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß direkt auf eine erste oder zweite Phosphatschicht eine Passivierungslösung aufgebracht wird, insbesondere durch Spritzen, Tauchen oder Walzen.

25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die auf dem Metallteil aufgetrocknete erste oder zweite Phosphatschicht mit einem Öl, einer Dispersion oder einer Suspension, insbesondere einem Umformöl oder Korrosionsschutzöl oder/und einem Schmierstoff, benetzt wird.

26. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine vorhandene Öl-Auflage oder Schmierstoff-Auflage von oder aus der ersten oder zweiten Phosphatschicht entfernt wird.

27. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteile nach dem Aufrocknen einer ersten Phosphatierungslösung von einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 mit einer zweiten wässrigen, sauren Phosphatierungslösung benetzt werden, wobei diese zweite Lösung
– frei oder im wesentlichen frei ist von Nickel oder bis zu 8 g/L Nickelionen in der Phosphatierungslösung und
– 0 bis 20 g/L Zinkionen,
– 0 bis 12 g/L Manganionen und
– 5 bis 50 g/L Phosphationen, gerechnet als P₂O₅, enthält.

28. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer ersten oder zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile entweder vor oder erst nach dem Umformen oder/und Montieren mit einer Beschichtung entsprechend Anspruch 27 beschichtet werden.

29. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit der zweiten

Phosphatierungslösung eine Phosphatschicht mit folgender Zusammensetzung ausgebildet wird:

- frei oder im wesentlichen frei von Nickel oder mit einem Gehalt von bis zu 5 Gew.-% Ni,
- 5 bis 40 Gew.-% Zn,
- 1,5 bis 14 Gew.-% Mn und
- 20 bis 70 Gew.-% Phosphat, gerechnet als P_2O_5 .

30. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer ersten oder zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile nachträglich noch mit mindestens einer Polymere, Copolymeren, Crosspolymere, Oligomere, Phosphonate, Silane oder/und Siloxane enthaltenden Beschichtung beschichtet werden.

31. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer ersten oder zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile nachträglich noch mit mindestens einer Lackschicht beschichtet werden.

32. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer ersten oder zweiten Phosphatschicht versehenen Metallteile mit einem Lack, mit einer andersartigen, Polymere enthaltenden Beschichtung oder/und mit einer Klebstoffschicht beschichtet und umgeformt werden, wobei die derart beschichteten Metallteile zusätzlich mit anderen Metallteilen zusammengeklebt, zusammengeschweißt oder/und anderweitig miteinander verbunden werden können.

33. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 32 beschichteten Metallteile als vorphosphatierte Metallteile für eine erneute Konversionsbehandlung oder für eine erneute Konversionsvorbehandlung, als vorbehandelte Metallteile oder als endphosphatierte Metallteile.

34. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 32 beschichteten Metallteile für die Herstellung von Komponenten oder Karosserieteilen oder vormontierten Elementen in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie, in der Bauindustrie, in der Möbelindustrie, für die Herstellung von Geräten und Anlagen, insbesondere Haushaltsgeräten, Meßgeräten, Kontrolleinrichtungen, Prüfeinrichtungen, Konstruktionselementen, Verkleidungen sowie von Kleinteilen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen