



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 633 950 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

15.05.1996 Patentblatt 1996/20

(21) Anmeldenummer: **92924684.1**

(22) Anmeldetag: **07.12.1992**

(51) Int Cl. 6: **C23C 22/08, C23C 28/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP92/02827

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/20259 (14.10.1993 Gazette 1993/25)

(54) NICKELFREIE PHOSPHATIERVERFAHREN

NICKEL-FREE PHOSPHATIZATION PROCESS

PROCEDE DE PHOSPHATATION EXEMPTE DE NICKEL

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL PT SE

(30) Priorität: **31.03.1992 DE 4210513**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.01.1995 Patentblatt 1995/03

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

(72) Erfinder:
• **ROLAND, Wolf-Achim
D-5650 Solingen 11 (DE)**

- **GOTTWALD, Karl-Heinz
D-5042 Erftstadt 15 (DE)**
- **HAMACHER, Matthias
D-5030 Hürth-Gleuel (DE)**
- **BROUWER, Jan-Willem
D-4044 Kaarst 2 (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 186 823 EP-A- 0 315 059
EP-A- 0 398 202 EP-A- 0 459 541
DE-A- 2 424 382 US-A- 4 865 653**

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kupferhaltigen,nickelfreien Phosphatschichten auf Metalloberflächen sowie die Anwendung des Verfahrens als Vorbehandlung der Metalloberflächen vor einer Lackierung, insbesondere einer kataphoretischen Tauchlackierung (KTL).

Die Qualität von Phosphatüberzügen vor einer kataphoretischen Tauchlackierung (KTL) hängt von einer Vielzahl von Parametern ab. Dazu zählen physikalische Größen wie Form und Größe der Kristalle, deren mechanische Stabilität und insbesondere die freie Metalloberfläche nach der Phosphatierung, die sogenannte Porenfläche. Bei den chemischen Parametern sind von besonderem Interesse die Alkalistabilität während der kataphoretischen Beschichtung, die Bindefestigkeit des Kristallwassers der Zinkphosphatkristalle beim Einbrennen der Lacke und das Rehydrationsvermögen.

Durch Verwendung von Aktivierungsmitteln vor der Phosphatierung kann man das Schichtgewicht steuern, insbesondere reduzieren. Durch die in den Aktivierungsmitteln vorhandenen polymeren Titanphosphate werden auf der Metalloberfläche aktive Zentren gebildet, von denen aus das Kristallwachstum fortschreitet. Als Ergebnis erhält man einerseits kleinere und mechanisch stabilere Kristalle, andererseits wird die Porenfläche verkleinert und damit der Angriff korrosiver Medien bei Verletzung der Lackierung erschwert.

Im Stand der Technik hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ein separates Behandlungsbad vorzusehen, um die Schichtqualität der nachfolgenden Phosphatierung optimal zu beeinflussen. Allerdings ist die Wirkungsduer (Standzeit) der Aktivierungsbäder begrenzt durch den Eintrag aus den vorhergehenden Reinigerbädern.

Insbesondere die Ionen der Wasserhärte desaktivieren die polymeren Titanphosphate.

Es wurde deshalb nach Wegen gesucht, eine dichte porenaarme Phosphatschicht mit geringer flächenbezogener Masse auf anderem Wege bzw. zusätzlich zur Aktivierung direkt im Phosphatierbad zu erzielen. Dazu wurden umfangreiche Grundlagenarbeiten durchgeführt. Ein Teil dieser Arbeiten wurde am Institut für Kristallographie der Universität Köln durchgeführt und führte zur Entdeckung einer neuen Kristallphase $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Z. für Kristallographie 196, 312 - 313 (1991)).

Bariumphosphatüberzüge enthalten kein Zink, weisen jedoch eine Reihe positiver Eigenschaften, wie insbesondere eine hohe Thermostabilität, auf. Die erzielbaren Schichtgewichte sind jedoch nicht ausreichend, um einen hohen Korrosionsschutz in Kombination mit kataphoretischem Tauchlack zu erzielen. Die Bariumphosphatüberzüge nehmen damit eine Zwischenstellung zwischen den "dünnen" Eisenphosphatüberzügen (0,3 - 0,5 g/m²) und den "dickeren" Zinkphosphatüberzügen (2,0 - 3,5 g/m²) ein.

Aluminiumionen reduzieren die Phosphatschichtgewichte noch stärker, so daß es bereits ab einer Konzentration von 5 ppm Al^{3+} -Ionen im Phosphatierbad zu sogenannten "Passivierungerscheinungen" kommt, d. h. zu Störungen der Ausbildung von Zinkphosphatüberzügen.

Weiterhin wurden Zusätze von Magnesiumionen untersucht. Schon frühzeitig wurden die anwendungstechnisch positiven Effekte dieser Ionen erkannt (DE-A-39 20 296), die auf mehreren Effekten beruhen. Wesentlich ist auch hier die hohe Kristallstabilität beim Erhitzen. Die Abgabe von Kristallwasser, die den Kristallverbund und damit das Gesamtsystem schwächt, wird mit steigendem Magnesiumeinbau zu höheren Temperaturen verschoben. Andererseits werden die Kristalle durch Zusätze von Mg^{2+} -Ionen kleiner, die Phosphatschicht dichter und die freie Metalloberfläche nach der Phosphatierung wird minimiert. Die Schichtgewichtsreduzierung durch Magnesiumionen ist so stark, daß andere Steuerungsgrößen, die üblicherweise auch noch zur Schichtgewichtsreduzierung herangezogen werden, wie sehr niedrige Zinkkonzentrationen (0,6 g/l Zn^{2+}), hohe Konzentrationen an Beschleunigern wie Natriumnitrit oder meta-Nitrobenzolsulfonat/Na-Salze nicht zusätzlich genutzt werden müssen, um eine flächenbezogene Masse im Bereich von 1,5 - 2,0 g/m² zu erzeugen.

Weiterhin wurde der Einfluß von Cu^{2+} -Ionen untersucht. Zusätze von kleinen Mengen Kupferionen zu Phosphatierbädern sind bereits seit 40 Jahren bekannt. So werden in der US-A-2 293 716 kleinste Mengen Cu^{2+} -Ionen als "Beschleuniger" bzw. zur Verbesserung des Weißtons anodischer Elektrotauchlacke als "Farbneutralisator" zugesetzt. Dabei wurde beobachtet, daß Kupferzusätze das Schichtgewicht, insbesondere auf Stahl, erhöhen.

Aus der DE-A-40 13 483 ist ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen bekannt, bei dem man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die im wesentlichen frei von Nickel sind. Als wesentliche Badbestandteile werden Zink, Mangan und geringe Gehalte an Kupfer genannt. Darüber hinaus wird durch Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel die Konzentration an Fe(II) unter einem Maximalwert gehalten. Das Verfahren dient insbesondere zur Vorbehandlung von Metalloberflächen für eine anschließende Lackierung, insbesondere eine Elektrotauchlackierung, und der Phosphatierung von Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen.

Aus der EP-A-0 186 823 sind stark saure Phosphatierlösungen mit einem pH-Wert von 1,8 - 2,5 bekannt, die 7,5 - 75 g/l Zinktionen, 0,1 - 10 g/l Hydroxylamin und gegebenenfalls bis 20 g/l Manganionen sowie 5 - 75 g/l Nitrationen enthalten. Die Lösungen tolerieren einen Eisengehalt von bis zu 25 g/l.

Aus der EP-A-0 315 059 ist ein Verfahren zur Zinkphosphatierung von eisenhaltigen Oberflächen bekannt. Die

gewünschte Morphologie der Zinkphosphatkristalle wird durch die Anwendung von Hydroxylammoniumsalzen, Hydroxylaminkomplexen und/oder Hydroxylamin eingestellt. Sämtliche Beispiele enthalten neben Zink Nickel als weiteres, schichtbildendes Kation. Die toxikologischen Nachteile von Nickel sind bekannt.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung vonnickelfreien Phosphatschichten zur Verfügung zu stellen, das bei Abwesenheit von Nickel auf Metalloberflächen wie Kaltwalzstahl, elektrolytisch verzinktem Stahl und Aluminium eine sehr gute Lackhaftung und einen hervorragenden Korrosionsschutz gewährleistet.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird gelöst mit Hilfe einer speziell ausgewählten Phosphatierlösung, die als Wirkstoff zur Modifizierung der Kristallmorphologie ("Beschleuniger") Hydroxylaminsalze, Hydroxylaminkomplexe und/oder Hydroxylamin in einer Menge von 500 bis 5 000 ppm Hydroxylamin, bezogen auf die Phosphatierlösung, enthält. Mit Hilfe derartiger Phosphatierlösungen ist es möglich, kupferhaltige Phosphatschichten mit einem definierten Kupfergehalt und einer definierten Kantenlänge der Phosphatkristalle zu erzeugen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist gemäß Anspruch 1 ein Verfahren zur Erzeugung von kupferhaltigen nickelfreien Phosphatschichten mit einem Gehalt an Kupfer im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% und einer Kantenlänge der Phosphatkristalle im Bereich von 0,5 bis 10 µm auf Metalloberflächen, ausgewählt aus Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen, durch Behandeln derselben im Spritz-, Tauch- oder Spritz/Tauch-Verfahren mit einer Phosphatierlösung, die die folgenden Komponenten enthält:

Zink-Ionen	0,2 bis 2 g/l
Kupfer-Ionen	0,5 bis 25 mg/l
Phosphat-Ionen	5 bis 30 g/l (berechnet als P ₂ O ₅)

sowie Hydroxylaminsalze, Hydroxylaminkomplexe und/oder Hydroxylamin in einer Menge von 500 bis 5 000 ppm Hydroxylamin bezogen auf die Phosphatierlösung. Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 9 beansprucht. Die Verwendung des Verfahrens ist in Anspruch 10 beansprucht. Es wurde gefunden, daß diese Phosphatierlösungen auch bei Abwesenheit von Nickel auf Metalloberflächen wie oben genannt, ohne Stippenbildung sehr gute Lackhaftung und einen hervorragenden Korrosionsschutz gewährleisten. Die so hergestellten Zinkphosphatschichten sind aus kleinen (0,5 bis 10 µm), kompakten, dichtgewachsenen Kristallen aufgebaut.

Insbesondere wurde bei der Untersuchung kupferionhaltiger Phosphatierbäder festgestellt, daß nur sehr kleine Mengen an Kupfer-Ionen in der Lösung erforderlich sind, um den gewünschten Kupfergehalt der Phosphatschicht im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% einzustellen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es daher bevorzugt, daß die Phosphatierlösung 5 bis 20 ppm Kupfer-Ionen enthält, wenn die Metalloberfläche mittels Tauchverfahren mit der Phosphatierlösung in Kontakt gebracht wird. Bei Anwendung des Spritzverfahrens ist es in gleicher Weise bevorzugt, daß die Phosphatierlösungen 1 bis 10 ppm Kupfer-Ionen enthalten, um entsprechend hohe Kupfergehalte in den Konversionsüberzug einzubauen.

Um eine einwandfreie Phosphatschichtausbildung zu gewährleisten, ist es bekannt, den pH-Wert der Phosphatierlösung auf einen Wert zwischen 2,5 und 3,5 einzustellen. Falls erforderlich, werden zur Einstellung des pH-Wertes der Phosphatierlösung weitere Kationen, beispielsweise Alkalimetallkationen und/oder Erdalkalimetallkationen mit entsprechenden, im Stand der Technik bekannten Anionen eingesetzt. Korrekturen des pH-Wertes während der Phosphatierung können beispielsweise durch basische Zusätze oder Säuren vorgenommen werden.

Durch den Zusatz von Mangan(II)-Ionen werden insbesondere im Spritzen auf oberflächenveredelten Materialien feine Kristalle ausgebildet, die kaum mehr die bekannte Nadelstruktur zeigen, sondern eine wesentlich kompaktere granulare Morphologie aufweisen. Der Einsatz von Manganionen neben Zinkionen in Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren verbessert den Korrosionsschutz, insbesondere bei Verwendung oberflächenveredelter Feinbleche. Der Einbau von Mangan in die Zinkphosphatüberzüge führt zu kleineren und kompakteren Kristallen mit erhöhter Alkalistabilität. Dementsprechend besteht eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß die Phosphatierlösung 0,1 bis 5 g/l, insbesondere 0,5 bis 1,5 g/l, Mangan(II)-Ionen enthält.

Die Qualität der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten kupferhaltigen nickelfreien Phosphatschichten wird nicht beeinträchtigt, wenn die Phosphatierlösung Erdalkalimetallkationen bis zu 2,5 g/l, insbesondere Magnesium- und/oder Calciumionen, enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere auf Stahl, einoder zweiseitig verzinktem Stahl, ein- oder zweiseitig legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen angewendet werden. Der Begriff Stahl im Sinne der vorliegenden Erfindung umfaßt neben niedriglegierten Stählen auch weiche, unlegierte Stähle und höher sowie hochfeste Stähle. Wesentlicher Inhalt der Erfindung ist, daß die wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen frei von Nickel sind. Dies bedeutet jedoch, daß unter technischen Bedingungen eine kleine Menge an Nickel-Ionen in den

Phosphatierbädern enthalten sein kann. Diese Menge soll jedoch in Übereinstimmung mit dem Stand der Technik DE-A-40 13 483 weniger als 0,0002 bis 0,01 g/l, insbesondere weniger als 0,0001 g/l, betragen.

Bei der Anwendung des Phosphatierverfahrens auf Stahloberflächen geht Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung. Durch Zugabe von geeigneten Oxidationsmitteln wird Eisen(II) in Eisen(III) überführt und kann so als Eisenphosphat-Schlamm ausgefällt werden. Dementsprechend ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung typisch, daß die Phosphatierlösung bis zu 50 ppm - kurzfristig im Produktionsablauf aber auch bis zu 500 ppm - Eisen(II)-Ionen enthält.

Zur Begrenzung der Eisen(II)-Ionenkonzentration sind eine Reihe von Oxidationsmitteln im Stand der Technik bekannt. So dient beispielsweise der Kontakt der Phosphatierlösung mit Sauerstoff, beispielsweise Luftsauerstoff und/oder der Zusatz geeigneter Oxidationsmittel zur Begrenzung der Eisen(II)-Ionenkonzentration.

Dementsprechend ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß die Phosphatierlösung Oxidationsmittel, ausgewählt aus Peroxidverbindungen, Chloraten, Permanganaten und organischen Nitroverbindungen, enthält.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Oxidationsmittel der Phosphatierlösungen vorzugsweise ausgewählt aus Peroxid-Verbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid, Perborat, Percarbonat und Perphosphat, und organischen Nitroverbindungen, insbesondere Nitrobenzolsulfonat. Die Mengen an einzusetzenden Oxidationsmittel sind aus dem Stand der Technik bekannt. Beispielsweise sei genannt: Peroxid-Verbindung berechnet als Wasserstoffperoxid: 0,005 bis 0,1 g/l, Nitrobenzolsulfonat: 0,005 bis 1 g/l.

Im Falle der Anwendung des Phosphatierverfahrens auf verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen, ist die Anwesenheit von Eisen-II-Ionen nicht schädlich. Dementsprechend kann bei der Phosphatierung dieser Materialien - bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens - auf die Zugabe von Oxidationsmitteln völlig verzichtet werden.

Ferner hat es sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, bei der erfindungsgemäßen Phosphatierung verzinkter Metalloberflächen mit Nitrat-freien Phosphatierlösungen zu arbeiten.

Weiterhin besteht eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darin, daß man Phosphatierlösungen einsetzt, die im wesentlichen frei von Nitrit-Ionen sind. Wesentlicher Vorteil dieser Verfahrensvariante ist, daß keine toxischen Zersetzungprodukte von Nitritten, beispielsweise gesundheitsgefährdende Nitrose Gase, entstehen können.

Aus dem Stand der Technik prinzipiell bekannt ist die Verwendung von modifizierend wirkenden Verbindungen aus der Gruppe Tenside, Hydroxycarbonsäuren, Tartrat, Citrat, Flußsäure, Alkalimetallfluoride, Bortrifluorid, Silicofluorid. Während der Zusatz von Tensiden (beispielsweise 0,05 bis 0,5 g/l) zu einer Verbesserung der Phosphatierung von leicht befetteten Metalloberflächen führt, ist es bekannt, daß Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Weinsäure, Citronensäure sowie deren Salze in einem Konzentrationsbereich von 0,03 bis 0,3 g/l zu einer deutlichen Verminderung des Phosphatschichtgewichtes beitragen. Fluorid-Ionen begünstigen die Phosphatierung von schwerer angreifbaren Metallen, führen dabei zu einer Verkürzung der Phosphatierzeit und darüber hinaus zu einer Erhöhung der Flächendeckung der Phosphatschicht. Bekanntermaßen setzt man etwa 0,1 bis 1 g/l der Fluoride ein. Durch die kontrollierte Zugabe der Fluoride wird auch die Ausbildung kristalliner Phosphatschichten auf Aluminium und dessen Legierungen möglich. Salze des Bortetrafluorids und Siliciumhexafluorids erhöhen die Aggressivität der Phosphatierbäder, was sich insbesondere bei der Behandlung von feuerverzinkten Oberflächen bemerkbar macht, weshalb diese komplexen Fluoride beispielsweise in Mengen von 0,4 bis 3 g/l eingesetzt werden können.

Üblicherweise werden Phosphatierverfahren bei Temperaturen des Bades zwischen 40 und 60 °C angewendet. Diese Temperaturbereiche werden sowohl im Spritzen als auch bei Spritz-Tauch- und Tauch-Applikationen eingesetzt.

Die zu phosphatisierenden Metalloberflächen werden nach an sich im Stand der Technik bekannten Verfahren vor der Phosphatierung gereinigt, gespült und sofern erforderlich mit Aktivierungsmitteln, insbesondere auf der Basis von Titanphosphaten behandelt.

Die Herstellung der Phosphatierungsbäder zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen in der üblichen Weise, die dem Fachmann an sich bekannt ist. Als Ausgangsprodukte zur Herstellung des Phosphatierungsbades kommen beispielsweise die folgenden Verbindungen in Betracht: Zink: in Form von Zinkoxid, Zinkcarbonat oder gegebenenfalls Zinknitrat; Kupfer: in Form von Acetat, Sulfat oder gegebenenfalls Nitrat; Mangan: in Form des Carbonats, Magnesium und Calcium: in Form der Carbonate; Phosphat: vorzugsweise in Form von Phosphorsäure. Die gegebenenfalls im Bad zu verwendenden Fluoridionen werden bevorzugt in Form von Alkalimetall- oder Ammoniumfluorid, insbesondere von Natriumfluorid oder in Form der vorstehend genannten komplexen Verbindungen eingesetzt. Die vorstehend genannten Verbindungen werden - in den für die Erfindung wesentlichen Konzentrationsbereichen - in Wasser aufgelöst; anschließend wird, wie gleichfalls vorstehend bereits gesagt, der pH-Wert der Phosphatierungslösungen auf den gewünschten Wert eingestellt.

Hydroxylamin kann im Sinne der vorliegenden Erfindung aus jeder beliebigen Quelle stammen. Dementsprechend kann erfindungsgemäß jede Verbindung eingesetzt werden, die Hydroxylamin oder ein Derivat davon liefert, beispielsweise ein Hydroxylaminsalz oder ein Hydroxylaminkomplex, der häufig in Hydratform vorliegt. Einsetzbare Beispiele umfassen Hydroxylaminphosphat, gegebenenfalls Hydroxylaminnitrat, Hydroxylaminsulfat (auch Hydroxylammoniumsulfat $[(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ genannt) oder deren Mischung. Insbesondere bevorzugt sind als Hydroxylamin-Quelle Hy-

droxylaminsulfat und Hydroxylaminphosphat.

Beispiele

5 Verfahrensgang:

1. Entfetten mit einem handelsüblichen alkalischen Reiniger (Ridoline^R 1558)

10 Ansatz: 2 %

Temperatur: 55 °C

Zeit: 4 Min.

2. Spülen mit Betriebswasser

15 Temperatur: Raumtemperatur

Zeit: 1 Min.

3. Aktivieren mit einem oligo/polymeren Titanphosphate enthaltendem Aktivierungsmittel (FIXODINE^R 950)

20 Ansatz: 0,1 % in vollentsalztem Wasser

Temperatur: Raumtemperatur

Zeit: 1 Min.

4. Phosphatisieren mit der jeweils in den Beispielen und Vergleichsbeispielen genannten Lösung

25 Ansatz: siehe Beispiele und Vergleichsbeispiele

5. Spülen mit Betriebswasser

30 Temperatur: Raumtemperatur

Zeit: 1 Min.

6. Nachpassivieren mit einer handelsüblichen Nachpassivierung (DEOXYLYTE^R 41)

35 Ansatz: 0,1 Vol.-%;

Temperatur: 40 °C

Zeit: 1 Min.

7. Spülen mit vollentsalztem Wasser

Beispiel 1

Ausgehend von einer wäßrigen Lösung einer Badzusammensetzung im Schritt 4 des obengenannten Verfahrensganges mit folgenden Ionenkonzentrationen

Zn	1,1 g/l,
Mn	0,8 g/l,
Cu	0,015 g/l,
PO ₄ ³⁻	17,5 g/l,
NO ₃ ⁻	2,0 g/l,
SiF ₆ ²⁻	0,95 g/l,
F ⁻	0,2 g/l,

55 Beschleuniger (Hydroxylammoniumsulfat) 1,7 g/l,

Gesamtsäure 22,7 Punkte,

Freie Säure 0,9 Punkte

EP 0 633 950 B1

wurden bei einer Temperatur im Bereich von 52 bis 54° C im Verlauf von 3 min Oberflächen aus Stahlblech (Sidca) (Beispiel 1a) und elektrolytisch verzinktem Feinblech (ZE) (Beispiel 1b) phosphatiert, wobei die in der Tabelle 1 wie-
dergegebenen Korrosionsschutzdaten gefunden werden.

5 Vergleichsbeispiel 1

Ausgehend von einer wäßrigen Lösung einer Badzusammensetzung im Schritt 4 des obengenannten Verfahrens-
ganges mit folgenden Ionenkonzentrationen

10	Zn	1,0 g/l,
	Mn	1,4 g/l,
15	PO ₄ ³⁻	16,9 g/l,
	NO ₃ ⁻	2,0 g/l,
	SiF ₆ ²⁻	1,0 g/l,
	F ⁻	0,2 g/l,

Beschleuniger (Hydroxylammoniumsulfat) 1,8 g/l,
Gesamtsäure 21,8 Punkte,
20 Freie Säure 0,9 Punkte

wurden bei einer Temperatur im Bereich von 52 bis 54° C im Verlauf von 3 min Oberflächen aus Stahlblech (Sidca) (Beispiel 1a) und elektrolytisch verzinktem Feinblech (ZE) (Beispiel 1b) phosphatiert, wobei die in der Tabelle 1 wie-
dergegebenen Korrosionsschutzdaten gefunden wurden.

25 Vergleichsbeispiel 2

Ausgehend von einer wäßrigen Lösung einer Badzusammensetzung im Schritt 4 des obengenannten Verfahrens-
ganges mit folgenden Ionenkonzentrationen

30	Zn	1,0 g/l,
	Mn	0,7 g/l,
35	Ni	0,9 g/l,
	PO ₄ ³⁻	17,3 g/l,
	NO ₃ ⁻	3,5 g/l,
40	SiF ₆ ²⁻	0,25 g/l,
	Beschleuniger (NaNO ₂)	0,15 g/l,
	Badtemperatur	50 bis 52 °C,

45 **Gesamtsäure 21,7 Punkte,**

Freie Säure 1,1 Punkte

wurden bei einer Temperatur im Bereich von 52 bis 54° C im Verlauf von 3 min Oberflächen aus Stahlblech (Sidca) (Beispiel 2a) und elektrolytisch verzinktem Feinblech (ZE) (Beispiel 2b) phosphatiert, wobei die in der Tabelle 1 wie-
dergegebenen Korrosionsschutzdaten gefunden wurden.

50 Beispiele 2a und 2b sowie

Vergleichsbeispiele 3a und 3b

55 Ausgehend von einer wäßrigen Lösung einer Badzusammensetzung im Schritt 4 des obengenannten Verfahrens-
ganges mit folgenden Ionenkonzentrationen

5	Zn Mn Cu NO_3^- PO_4^{3-} SiF_6^{2-} F^-	1,0 g/l 0,8 g/l siehe Tabelle 2 siehe Tabelle 2 13,7 g/l 0,95 g/l 0,22 g/l
10	Beschleuniger (Hydroxylammoniumsulfat) Gesamtsäure Freie Säure	2,0 g/l 20,0 Punkte 1,2 Punkte

15 wurden bei einer Temperatur von 53 °C im Verlaufe von 1 min Oberflächen aus elektrolytisch verzinktem Feinblech phosphatiert. Anschließend wurden die Testbleche mit einem Probeanstrich aus KTL und Decklack weiß versehen und dem Wechselklimatest nach VDA 621-415 unterzogen. Die Ergebnisse nach einer Prüfdauer von 5 Zyklen sind gleichfalls in Tabelle 2 wiedergegeben.

Testmethoden

20 Die Korrosionsschutzwirkung der erfindungsgemäßen Phosphatierung wurde entsprechend der Normen des Verbandes der Automobilindustrie e.V. (VDA 621-414 (Freibewitterung) und VDA 621-415 (Wechselklimatest)) bestimmt.

25 Die Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen durch Freibewitterung dient der Ermittlung der Korrosionsschutzwirkung von Kraftfahrzeuglackierungen unter dem Einfluß der natürlichen Bewitterung bei Gesamtaufbau wie im Beispiel ohne Lichtschutz und zusätzlicher Beanspruchung durch Besprühen mit Salzlösung.

30 Probeanstriche bestehend aus einem automobilitypischen Aufbau aus KTL, Füller, Decklack weiß, jeweils nach Ford-Spezifikation werden parallel zur Längsseite mit einer geraden, kontrolliert bis zum Metalluntergrund durchgehenden Ritzspur versehen. Die Probeanstriche werden auf geeigneten Gestellen gelagert. Sie werden wöchentlich einmal mit einer verdünnten Natriumchloridlösung reichlich besprüht.

35 Die Prüfzeit im vorliegenden Fall betrug 6 Monate.

35 Zur Endbeurteilung werden die Probeanstriche mit klarem, fließenden Wasser abgespült, gegebenenfalls mit Preßluft oberflächlich trocken geblasen und auf sichtbare Veränderungen betrachtet. Die vom Ritz nach beiden Seiten ausgehende sichtbare Unterrostung wird festgestellt. Die Breite der neben dem Ritz durch Rost beschädigten Metallfläche ist im allgemeinen auf der Anstrichoberfläche leicht zu erkennen. Zur Auswertung wird die durchschnittliche Gesamtbreite der Unterrostungszone in mm gemessen. Dazu wird die Breite an mehreren Stellen gemessen und der arithmetische Mittelwert gebildet.

40 Die Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen bei zyklisch wechselnder Beanspruchung dient dazu, den Korrosionsschutz von Kraftfahrzeuglackierungen mit einem zeitraffenden Laborverfahren zu beurteilen, welches Korrosionsvorgänge und Korrosionsbilder bewirkt, die mit den im Fahrbetrieb entstehenden gut vergleichbar sind. Die Kurzprüfung simuliert insbesondere die von einer Anstrichverletzung ausgehende Unterrostung, sowie die Rand und Kantenrostung bei speziellen Korrosionsprüfblechen oder Bauteilen mit bekannten Schwachstellen des Anstriches und den Flächenrost.

45 Analog zu den Untersuchungen der Freibewitterung wurden auch hier Probeplatten parallel zur Längsseite mit einer geraden, bis zum Metalluntergrund durchgehenden Ritzspur versehen.

45 Die Probeplatten wurden im Prüfgerät in einem Winkel von 60° bis 75° zur Waagerechten aufgestellt.

Ein Prüfzyklus dauert 7 Tage und besteht aus

50 1 Tag = 24 h Salzsprühnebelprüfung SS DIN 50 021
4 Tage = 4 Zyklen Kondenswasser - Wechselklima KFW DIN 50 017 und
2 Tage = 48 h Raumtemperatur 18° bis 28° C nach DIN 50 014.

Die Prüfzeit beträgt 10 Zyklen entsprechend 70 Tage.

55 Nach Beendigung der Prüfung werden die Probeplatten mit klarem, fließenden Wasser abgespült, gegebenenfalls mit Preßluft oberflächlich trockengeblasen und auf sichtbare Veränderungen betrachtet.

Die vom Ritz nach beiden Seiten ausgehende sichtbare Unterrostung wird festgestellt.

55 Im allgemeinen ist die Breite der neben dem Ritz durch Rost beschädigten Metalloberfläche als Blasen- oder Rostspur auf der Lackoberfläche leicht erkennbar. Ergänzend kann mit einer schräggehaltenen Messerklinge, z. B.

mit einem Radiermesser, der unterrostete Anstrichfilm bis zur noch festhafenden Zone vorsichtig entfernt werden.

Zur Auswertung wird auch hier die durchschnittliche Gesamtbreite der Unterrostungszone in mm gemessen. Dazu wird die Breite an mehreren Stellen gemessen und der arithmetische Mittelwert gebildet.

5

Tabelle 1

	Korrosionstestergebnisse 3-Schicht-Lacksystem							
	Freibewitterung VDA 621-414			Wechselklimatest VDA 621-415				
	6 Monate Unterwanderung mm			Unterwanderung mm		Steinschlag-Kennwert		
Beisp. 1								
(a) Stahl	0,4	0,6	0,4	0,6	0,6	0,5	1-2	1
(b) ZE	0	0	0	0,9	0,8	1,0	1	1
Vergl. Beisp. 1								
(a) Stahl	0,5	0,6	0,8	0,5	0,8	0,9	1	1-2
(b) ZE	1,0	0,8	0,7	2,8	3,3	2,5	6	6
Vergl. Beisp. 2								
(a) Stahl	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	0,8	1	1
(b) ZE	0	0,3	0	1,6	1,0	1,3	1	1

10

15

20

25

30

35

45

50

Tabelle 2

Beispiel	Ionenkonzentrationen im Bad		Lackunterwanderung
	Cu [ppm]	NO ₃ ⁻ [g/l]	[mm]
2a	3	-	1,1 - 1,7
2b	8	-	1,6 - 1,9
Vgl 3a	3	2	2,6 - 4,6
Vgl 3b	8	2	2,8 - 2,5

Diese Beispiele zeigen eindeutig den positiven Einfluß Nitratfreier Phosphatierlösungen bei der Phosphatierung verzinkter Metalloberflächen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von kupferhaltigen,nickelfreien Phosphatschichten mit einem Gehalt an Kupfer im Bereich von 0,1 bis 5,0 Gew.-% und einer Kantenlänge der Phosphatkristalle im Bereich von 0,5 bis 10 µm auf Metalloberflächen, ausgewählt aus Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen, durch Behandeln derselben im Spritz-, Tauch- oder Spritz/Tauch-Verfahren mit einer Phosphatierlösung, die die folgenden Komponenten enthält:

Zink-Ionen	0,2 bis 2 g/l
Kupfer-Ionen	0,5 bis 25 mg/l
Phosphat-Ionen	5 bis 30 g/l (berechnet als P ₂ O ₅)

45

sowie Hydroxylaminsalze, Hydroxylaminkomplexe und/oder Hydroxylamin in einer Menge von 500 bis 5000 ppm Hydroxylamin bezogen auf die Phosphatierlösung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung bis zu 500 ppm Eisen(II)-Ionen, insbesondere bis zu 50 ppm Eisen (II)-Ionen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung bei Anwendung von Tauchverfahren 5 bis 20 ppm Kupfer-Ionen und bei Anwendung von Spritzverfahren 1 bis 10 ppm Kupfer-Ionen

enthält.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich 0,1 bis 5 g/l, insbesondere 0,5 bis 1,5 g/l, Mangan(II)-Ionen enthält.
- 5
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich Erdalkalimetallkationen, insbesondere Magnesium und/oder Calciumionen, in einer Menge von bis zu 2,5 g/l enthält.
- 10
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylaminsalz ausgewählt ist aus Hydroxylammoniumphosphat, Hydroxylammoniumnitrat, Hydroxylammoniumsulfat oder deren Gemische.
- 15
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphatierlösung zusätzlich ein Oxidationsmittel, ausgewählt aus Peroxidverbindungen, Chloraten, Permanganaten und organischen Nitroverbindungen, enthält.
- 20
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Phosphatierlösung einsetzt, die im wesentlichen frei von Nitritionen ist.
- 25
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Phosphatierlösung einsetzt, die im wesentlichen frei von Nitrationen ist.
 10. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als Vorbehandlung der Metalloberflächen vor einer Lackierung, insbesondere einer kataphoretischen Tauchlackierung.

Claims

- 30
1. A process for the production of copper-containing nickel-free phosphate coatings with a copper content of 0.1 to 5.0% by weight and an edge length of the phosphate crystals of 0.5 to 10 µm on metal surfaces selected from steel, galvanized steel, alloy-galvanized steel, aluminium and alloys thereof by treatment of the surfaces by spraying, dipping or spraying/dipping with a phosphating solution containing the following components:
- | | |
|----------------|---|
| zinc ions | 0.2 to 2 g/l |
| copper ions | 0.5 to 25 mg/l |
| phosphate ions | 5 to 30 g/l (expressed as P ₂ O ₅) |
- 35
- and hydroxylamine salts, hydroxylamine complexes and/or hydroxylamine in a quantity of 500 to 5,000 ppm of hydroxylamine, based on the phosphating solution.
- 40
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the phosphating solution contains up to 500 ppm of iron(II) ions and, more particularly, up to 50 ppm of iron(II) ions.
- 45
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the phosphating solution contains 5 to 20 ppm of copper ions when applied by dipping and 1 to 10 ppm of copper ions when applied by spraying.
- 50
4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that the phosphating solution additionally contains 0.1 to 5 g/l and, more particularly, 0.5 to 1.5 g/l of manganese(II) ions.
 5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the phosphating solution additionally contains alkaline earth metal cations, more particularly magnesium and/or calcium ions, in a quantity of up to 2.5 g/l.
- 55
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized in that the hydroxylamine salt is selected from hydroxylammonium phosphate, hydroxylammonium nitrate, hydroxylammonium sulfate or mixtures thereof.
 7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, characterized in that the phosphating solution additionally

contains an oxidizing agent selected from peroxide compounds, chlorates, permanganates and organic nitro compounds.

- 5 8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, characterized in that a phosphating solution substantially free from nitrite ions is used.
- 9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, characterized in that a phosphating solution substantially free from nitrate ions is used.
- 10 10. The use of the process claimed in one or more of claims 1 to 9 as a pretreatment of the metal surfaces before lacquering, more particularly before cataphoretic dip lacquering.

Revendications

- 15 1. Procédé pour la formation de couches phosphatées exemptes de nickel, contenant du cuivre, possédant une teneur en cuivre dans le domaine de 0,1 à 5,0% en poids et une longueur d'arête des cristaux de phosphate dans le domaine de 0,5 à 10 µm, sur des surfaces métalliques choisies parmi l'acier, l'acier galvanisé, l'acier allié galvanisé, l'aluminium et ses alliages, par traitement de ces dernières dans un procédé de pulvérisation, d'immersion ou encore de pulvérisation/immersion avec une solution de phosphatage qui contient les composants ci-après :

ions zinc	de 0,2 à 2 g/l
ions cuivre	de 0,5 à 25 mg/l
ions phosphate	de 5 à 30 g/l (calculé comme P ₂ O ₅)

25 ainsi que des sels d'hydroxylamine, des complexes d'hydroxylamine et/ou de l'hydroxylamine en une quantité de 500 à 5000 ppm d'hydroxylamine, rapportée à la solution de phosphatage.

- 30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient jusqu'à 500 ppm d'ions fer(II), en particulier jusqu'à 50 ppm d'ions fer(II).
- 35 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient, lors de l'application du procédé d'immersion, de 5 à 20 ppm d'ions cuivre et, lors de l'application du procédé par pulvérisation, de 1 à 10 ppm d'ions cuivre.
- 40 4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient, en outre, de 0,1 à 5 g/l, en particulier de 0,5 à 1,5 g/l d'ions manganèse(II).
- 45 5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient, en outre, des cations de métaux alcalino-terreux, en particulier des ions magnésium et/ou calcium en une quantité allant jusqu'à 2,5 g/l.
- 50 6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le sel d'hydroxylamine est choisi parmi le phosphate d'hydroxylammonium, le nitrate d'hydroxylammonium, le sulfate d'hydroxylammonium ou leurs mélanges.
- 55 7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution de phosphatage contient, en outre, un agent d'oxydation choisi parmi des composés de peroxydes, des chlorates, des permanganates et des composés nitro organiques.
8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre une solution de phosphatage qui est essentiellement exempte d'ions nitrite.
9. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une solution de phosphatage qui est essentiellement exempte d'ions nitrate.
10. Utilisation du procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, comme prétraitement des surfaces métal-

EP 0 633 950 B1

liques avant une peinture, en particulier une peinture cataphorique par immersion.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55