

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 84200398.0

⑤① Int. Cl.³: C 23 F 7/08

⑳ Anmeldetag: 20.03.84

③① Priorität: 26.04.83 DE 3315086

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.12.84 Patentblatt 84/49

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT NL SE

⑦① Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE IT NL SE

⑦① Anmelder: Société Continentale Parker
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE FR

⑦② Erfinder: Jörns, Peter
Friedrichstrasse 55
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

⑦② Erfinder: Meyer, Norbert
Friedlandstrasse 48
D-6454 Bruchköbel-Nord(DE)

⑦② Erfinder: Rausch, Werner, Dr.
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel 6(DE)

⑦② Erfinder: Rothkegel, Josef
Wingertstrasse 92
D-6457 Maintal 1(DE)

⑦② Erfinder: Luckhardt, Gunther
Friedensallee 72
D-6078 Neu-Isenburg(DE)

⑦② Erfinder: Volling, Gudrun
Oberlindau 72
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

⑦④ Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑤④ Verfahren zum Phosphatieren von Verbundmetallen.

⑤⑦ Bei einem Verfahren zum Phosphatieren von Stahl- und Zinkoberflächen aufweisenden Verbundmetallen mit Hohlräumen unter Verwendung von Phosphatierlösungen auf Basis Zinkphosphat im Tauchen werden zwecks einwandfreier Ausbildung der Phosphatschicht die Verbundmetalle zur Einleitung der Phosphatschichtausbildung maximal 30 s in eine Phosphatierlösung auf Basis Zinkphosphat vorgegärt und dann der Zone der eigentlichen Tauchphosphatierung zugeführt.

Zweckmäßigerweise werden die Verbundmetalle während der Zuführung zur Zone der Tauchphosphatierung mit Phosphatierlösung auf Basis Zinkphosphat bespritzt, wobei es sich empfiehlt, die Dauer der Zuführung und damit der Spritzbehandlung auf maximal 30 s einzustellen.

EP 0 127 204 A1

METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14

25. April 1983 **0127204**
DROZ/USCHW (1183 P)

6000 Frankfurt/Main

Prov. Nr. 9017 M

Verfahren zum Phosphatieren von Verbundmetallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Stahl- und Zinkoberflächen aufweisenden Verbundmetallen mit Hohlräumen unter Verwendung von Phosphatierungs-lösungen auf Basis Zinkphosphat im Tauchen.

In der industriellen Serienfertigung finden oberflächenveredelte, insbesondere verzinkte, Stahlbleche, sogenannte Verbundmetalle, zunehmend an Bedeutung. Derartige Verbundmetalle werden durch Zusammenfügen von Stahlblechen und verzinkten Stahlblechen sowie durch teilweises Verzinken von Stahlblechen erhalten. Ähnlich wie allein Stahl- oder Zinkoberflächen aufweisende Teile ist vor der Lackierung, insbesondere Elektrotauchlackierung, eine Phosphatierung mit Lösungen auf Basis Zinkphosphat zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Lackhaftung erforderlich.

Die Besonderheit bei der Phosphatierung von Zink- und Stahloberflächen aufweisenden Verbundmetallen besteht darin, daß sich beim Kontakt mit der Phosphatierungs-lösung,

insbesondere bei der Tauchbehandlung, ein elektrochemisches Element mit der Zinkoberfläche als Anode und der Stahloberfläche als Kathode ausgebildet. Infolgedessen ist in unmittelbarer Nachbarschaft zur Zinkoberfläche die kathodische Stromdichte auf der Stahloberfläche so groß, daß der Phosphatiervorgang beeinträchtigt wird (W. Rausch, "Chemische Oberflächenbehandlung von verzinktem und zinkstaublackiertem Stahl für die kathodische Elektrotauchlackierung" Industrie Lackierbetrieb 49 (1981), Seite 413ff).

So wird bei der Tauchphosphatierung die Phosphatschichtausbildung insofern gestört, als je nach Phosphatierverfahren ein etwa 5 bis 10 mm breiter Streifen auf der Stahlseite entsteht, der eine stark durchscheinende, nur unvollkommen ausgebildete Phosphatschicht trägt.

Spritz- und Spritz/Tauchverfahren bereiten wegen der nur unvollkommenen Ausbildung eines elektrochemischen Elementes geringere Schwierigkeiten. Der vorgenannte Streifen entsteht im allgemeinen nicht, jedoch ist die gesamte Phosphatschicht häufig streifig und beeinträchtigt den nachfolgend aufgebrauchten Lackaufbau nachteilig.

Speziell zur Behandlung von Verbundmetallen der vorgenannten Art ist es bekannt, mit Phosphatierungslösungen, die 0,5 bis 1,5 g/l Zink, 5 bis 30 g/l Phosphationen, 0,6 bis 3 g/l Manganionen und übliche Beschleuniger enthalten, zunächst im Tauchen und dann im Spritzen zu behandeln (EP-OS 60 716). Die Tauchbehandlung soll dabei mindestens 15 s, zweckmäßigerweise 0,5 bis 2 min, die Spritzbehandlung mindestens 2 s, zweckmäßigerweise 5 bis 45 s, betragen. Auch mit diesem Verfahren lassen sich Hohlräume aufweisende Verbundmetalle nicht in zufriedenstellenderweise phosphatieren.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Phosphatieren von Stahl- und Zinkoberflächen aufweisenden Verbundmetallen mit Hohlräumen bereitzustellen, das die Nachteile der vorgenannten Verfahren nicht besitzt, sondern - ohne zusätzlichen verfahrensmäßigen Aufwand - zu einer einwandfreien geschlossenen Phosphatschicht führt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß die Verbundmetalle zur Einleitung der Phosphatschichtausbildung maximal 30 s in eine Phosphatierungslösung auf Basis Zinkphosphat vorgetaucht und dann der Zone der eigentlichen Tauchphosphatierung zugeführt werden.

Zur Durchführung der Phosphatierung sind beliebige Phosphatierungslösungen auf Basis Zinkphosphat einsetzbar. Sie können sowohl der sogenannten Niedrigzink- als auch der Normalzink-Technologie angehören. D.h. die Verbundmetalle können mit einer Phosphatierungslösung, in der das Gewichtsverhältnis von Zn zu P_2O_5 auf 1 : (8 bis 85) eingestellt ist, oder aber mit einer Phosphatierungslösung in der das Gewichtsverhältnis von Zn zu P_2O_5 auf 1 : (0,3 bis 7) eingestellt ist, in Berührung gebracht werden.

Im ersten Fall entstehen auf Stahl Phosphatschichten mit einem hohen Anteil an Phosphophyllit zu Hopeit. Diese Überzüge eignen sich wegen ihres ausgezeichneten Korrosionsschutzes insbesondere als Vorbereitung für die Lackierung, wobei die besten Schutzeigenschaften in Verbindung mit der kathodischen Elektrotauchlackierung erzielt werden.

Im zweiten Fall resultieren Phosphatierverfahren, die sich im Vergleich zu den Niedrigzink-Verfahren durch eine höhere Phosphatiergeschwindigkeit auszeichnen. Die mit ihnen erzeugten Phosphatschichten besitzen gute Eigenschaften für ein breites Anwendungsspektrum aus den Bereichen des Korrosionsschutzes und der spanlosen Kaltumformung.

Die im Rahmen der Erfindung zu verwendenden wässrigen sauren Lösungen auf Basis Zinkphosphat enthalten primäres Zinkphosphat und eine gewisse, auf die jeweilige Badkonzentration, Anwendungsart und Badtemperatur abgestimmte Menge an freier Säure. Der pH-Wert der Bäder liegt, abhängig von den Verfahrensbedingungen, etwa zwischen 2,0 und 3,9.

Die Bäder können ferner in der Phosphatieretechnik bekannte weitere Kationen, z.B. Ni, Co, Cu, Mn, Ca, Mg, Fe, Na, K, Li, NH_4 u.a., enthalten. Zur Einstellung des Säureverhältnisses und zur Erzielung spezieller technischer Effekte kann die Mitverwendung weiterer, von Phosphat verschiedener Anionen, z.B. NO_3 , ClO_3 , Cl, SO_4 , F, BF_4 , SiF_6 , Citrat, Tartrat u.a., erforderlich bzw. wünschenswert sein.

Die Kontaktzeit für die in der abschließenden Tauchbehandlung zum Einsatz kommenden Phosphatierungslösung liegt üblicherweise zwischen 1 und 10 min. Die Temperatur der Phosphatierungslösung beträgt etwa 30 bis 60 °C. Je niedriger die Temperatur ist, um so länger ist üblicherweise die Kontaktzeit.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Verbundmetalle während der Zuführung zur Zone der Tauchphosphatierung mit Phosphatierungslösung auf Basis Zinkphosphat zu bespritzen und weiterhin die Zuführung zur Zone der Tauchphosphatierung und damit die Spritzbehandlung auf maximal 30 s einzustellen.

Diese Arbeitsweise hat den Vorzug, daß während der Übergabe der Metalloberfläche in die abschließende Tauchbehandlung frische Phosphatierungslösung zur Ausbildung eines gleichbleibenden Flüssigkeitsfilms auf der Metalloberfläche zur Verfügung steht. Es wird also vermieden, daß durch Abfließen der Flüssigkeit unterschiedlich dicke Flüssigkeitsfilme auf der Metalloberfläche vorhanden sind. Der Vorteil der vorgenannten Maßnahme zeigt sich insbesondere in der Ausbildung gleichmäßiger Phosphatschichten.

Im übrigen sind auch beim vorliegenden Verfahren die im Zusammenhang mit Phosphatierverfahren üblichen Maßnahmen anwendbar. Hierbei handelt es sich insbesondere um Entfettung und Entrostung, Vorspülung zwecks Aktivierung der Phosphatschichtausbildung und Nachbehandlung mit Nachspüllösungen auf Basis Cr (VI) und/oder Cr (III) etc. bzw. mit Imprägniermitteln, wie Rostschutzölen, -Wachsen und Kunstharzen.

Wenn in den vorstehenden Ausführungen im Zusammenhang mit der eigentlichen Tauchbehandlung, dem kurzzeitigen Tauchen vor der Übergabe und der Spritzbehandlung während der Zuführung der Verbundmetallen zur Tauchbehandlung von Phosphatierungslösungen auf Basis Zinkphosphat gesprochen wird, so handelt es sich hierbei üblicherweise um Lösungen von im wesentlichen gleicher Zusammensetzung. Gewisse Abweichungen sind in der Regel vorwiegend die Folge unterschiedlicher Abarbeitung der Phosphatierungslösung und der verstärkten Eisenfällung durch Einwirkung von Luftsauerstoff bei der Spritzbehandlung.

Die Erfindung wird anhand der Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiele

Verbundmetalle aus Stahlblech und verzinktem Stahlblech wurden nach folgenden Arbeitsgängen behandelt.

- 1) Vorreinigung mit einem alkalischen Reiniger bei 60°C während 4 min. Spritzen.
- 2) Hauptreinigung mit dem gleichen Reiniger bei 80°C; während 9,5 min. Tauchen.
- 3) Spülung mit Kaltwasser im Tauchen.
- 4) Aktivierung mit einer Titanphosphatlösung während 1 min. im Tauchen.
- 5) Phosphatierung bei 60°C mit einer Lösung, die
 - 1,5 g/l Zn
 - 0,4 g/l Ni
 - 22,5 g/l P₂O₅
 - 0,14 g/l NaNO₂

enthält und

freie Säure 1,6 bis 1,7 Punkte
Gesamtsäure 36 Punkte sowie
einen S-Wert von 0,05 bis 0,06

aufweist.

6 Spülung mit Kaltwasser im Tauchen.

7) Nachspülung mit einer CrIII/CrVI-Lösung im Tauchen.

8) Trocknung im Ofen während 15 min.

Bei gleichen Bedingungen hinsichtlich der Stufen 1 bis 4 und 6 bis 8 wurden innerhalb der Phosphatierstufe Tauch- und Spritzzeiten entsprechend der Eintragung in der nachfolgenden Tabelle variiert.

	<u>Phosphatierung</u>			<u>Schichtausbildung auf Stahl</u>	
	Vortauchen	Vorspritzen	Tauchen	am Rand zum Zink	auf der Fläche
1.	-	-	4 min.	durchscheinend	geschlossen
2.	-	10 sec.	4 min.	geschlossen	streifig
3.	-	20 sec.	4 min.	"	"
4.	-	30 sec.	4 min.	"	"
5.	25 sec.	10 sec.	4 min.	"	geschlossen
6.	25 sec.	20 sec.	4 min.	"	"
7.	25 sec.	30 sec.	4 min.	"	"
8.	50 sec.	10 sec.	4 min.	durchscheinend	"
9.	50 sec.	20 sec.	4 min.	"	"
10.	50 sec.	30 sec.	4 min.	"	"
11.	70 sec.	10 sec.	4 min.	"	"
12.	70 sec.	20 sec.	4 min.	"	"
13.	70 sec.	30 sec.	4 min.	"	"

Die Versuche zeigen, daß bei alleiniger Tauchphosphatierung (1) am Rand zur Zinkoberfläche ein Streifen mit nur unvollständig ausgebildeter und daher durchscheinender Phosphatschicht erhalten wird. Bei einer davor geschalteten Spritzbehandlung (2 bis 4) ist dieser Streifen zwar einwandfrei phosphatiert und trägt eine geschlossene Phosphatschicht, jedoch ist die gesamte Stahloberfläche mit streifigen Phosphatschichten bedeckt.

Bei einem zusätzlichen Vortauchen entsprechend dem Verfahren gemäß Erfindung (5 bis 7) ist die Phosphatschichtausbildung sowohl in der Nähe der Zinkoberfläche als auch auf der gesamten Stahloberfläche einwandfrei.

Bei längerem Vortauchen bleibt zwar die Phosphatschicht auf der Stahloberfläche geschlossen, im Wirkungsbereich der Zinkoberfläche ist sie jedoch unvollständig ausgebildet und durchscheinend.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Phosphatieren von Stahl- und Zinkoberflächen aufweisenden Verbundmetallen mit Hohlräumen unter Verwendung von Phosphatierungslösungen auf Basis Zinkphosphat im Tauchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundmetalle zur Einleitung der Phosphatschichtausbildung maximal 30 s in eine Phosphatierungslösung auf Basis Zinkphosphat vorgetaucht und dann der Zone der eigentlichen Tauchphosphatierung zugeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundmetalle während der Zuführung zur Zone der Tauchphosphatierung mit Phosphatierungslösung auf Basis Zinkphosphat bespritzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung zur Zone der Tauchphosphatierung und damit die Spritzbehandlung auf maximal 30 s eingestellt werden.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	FR-E- 52 942 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Zusammenfassung; Seite 2, Zeilen 9-26 *	1	C 23 F 7/08
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 96, Nr. 16, 19. April 1982, Seite 319, linke Spalte, Nr. 127688r, Columbus, Ohio, USA; & JP - A - 81 119 780 (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 19.09.1981 * Zusammenfassung *	1	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 89, Nr. 4, 24. Juli 1978, Seite 279, rechte Spalte, Nr. 28870v, Columbus, Ohio, USA; & JP - A - 77 119 435 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) * Zusammenfassung und Figur 2 *	2,3	
A	--- FR-A-2 026 749 (HOOKER CHEMICAL CORP.) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 23 F 7/00
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-08-1984	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	