(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117957343 A
(43)申请公布日 2024.04.30

(21)申请号 202280060928.1
(22)申请日 2022.09.08
(30)优先权数据
21196358.2 2021.09.13 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.03.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/075028 2022.09.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/036889 DE 2023.03.16
(71)申请人 汉高股份有限及两合公司
地址 德国杜塞尔多夫
(72)发明人 R·波斯纳 K·瓦普内尔
C·柯尔特 S·施密特
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 李振东
(51)Int.Cl.
C23G 1/20(2006.01)
C23G 3/00(2006.01)
C23C 2/06(2006.01)
C23C 2/26(2006.01)
C23G 3/02(2006.01)
C23C 22/34(2006.01)
C23C 22/40(2006.01)
C23C 22/44(2006.01)
C23C 22/53(2006.01)
C23C 22/73(2006.01)
C23C 2/40(2006.01)
C23C 22/07(2006.01)
C23C 22/24(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

对包括镀锌(ZM)钢的多个部件进行清洁和/或防腐蚀预处理的方法

(57)摘要

本发明涉及一种对顺序排列的多个部件进行清洁和/或防腐蚀预处理的方法,其中该顺序排列的部件至少部分地由镀锌(ZM)钢组成。在清洁阶段之后并且在进一步的清洁和/或防腐蚀预处理之前,所述部件通过用于改善镀锌(ZM)钢的表面的润湿性的处理阶段,在所述处理阶段中使所述部件的至少镀锌(ZM)钢的表面与含有至少一种助洗剂的含水介质接触,所述助洗剂是路易斯酸-碱对的盐,其中路易斯酸选自Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}或Al^{3+}并且路易斯碱选自多元布朗斯台德酸的阴离子。在用于润湿的处理阶段中,助洗剂的总浓度为至少0.4mol/kg。

CN 117957343 A

1.一种用于对多个顺序排列的部件进行清洁和/或防腐蚀预处理的方法,其中所述顺序排列的部件至少部分地由镀锌(ZM)钢组成,并且其中所述顺序排列的部件各自通过连续的方法步骤i)-iii):

i)使所述部件与pH大于7.0且含有至少一种表面活性剂的含水清洁溶液接触;

ii)使所述部件的至少镀锌(ZM)钢的表面与含有至少一种助洗剂和任选存在的至少一种表面活性剂的含水试剂接触,所述助洗剂表示路易斯酸-碱对的盐,其中所述路易斯酸选自Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}或Al^{3+}并且所述路易斯碱选自多元布朗斯台德酸的阴离子,其中所述助洗剂的总浓度为至少0.4mol/kg、优选至少0.5mol/kg、特别优选至少0.6mol/kg,但优选不超过2.0mol/kg;和

iii)通过与另一含水清洁溶液接触进行清洁和/或通过与转化处理的第一阶段的含水处理溶液接触进行防腐蚀预处理。

2.根据前述权利要求中的一项或多项所述的方法,其特征在于,方法步骤ii)中的所述部件的所述镀锌(ZM)钢的表面的接触通过以如下方式从供应源分配所述含水试剂来进行,该方式使得对于每平方米的待清洁和/或防止腐蚀的所述顺序排列的部件,特别是对于待清洁和/或防止腐蚀的顺序排列的部件的每平方米的待接触的镀锌(ZM)钢表面,分配不超过1.00升、优选不超过0.50升、特别优选不超过0.20升的所述含水试剂。

3.根据权利要求2所述的方法,其特征在于,分配在方法步骤ii)中用于接触的所述含水试剂,使得至少镀锌(ZM)钢的表面被所述含水试剂的液膜覆盖,在所述镀锌(ZM)钢的表面上产生每平方米优选不超过0.20升、特别优选不超过0.10升、非常特别优选不超过0.07升并且尤其优选不超过0.05升的基于体积的层。

4.根据前述两项权利要求2和3中的一项或多项所述的方法,其特征在于,所述含水试剂在方法步骤ii)中以喷雾、细喷雾或液膜的形式,优选以喷雾和/或细喷雾的形式,特别优选以细喷雾的形式分配。

5.根据权利要求4所述的方法,其特征在于,以小于100μm、优选小于60μm、更优选小于40μm,但优选不小于5μm、特别优选不小于10μm的所分配的含水试剂的平均液滴尺寸进行细喷雾。

6.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述细喷雾中液滴的平均速度小于5m/s、优选小于2m/s、特别优选小于1m/s。

7.根据前述权利要求2至6中的一项或多项所述的方法,其特征在于,在方法步骤ii)中,被分配用于接触而没有接触或在与方法步骤iii)中的含水溶液接触之前没有保持其上的一部分含水试剂被丢弃。

8.根据前述权利要求中的一项或多项所述的方法,其特征在于,方法步骤ii)的含水试剂中的所述助洗剂的所述多元布朗斯台德酸的阴离子选自硫酸阴离子、磷酸阴离子、二磷酸阴离子、多磷酸阴离子、碳酸阴离子,优选选自磷酸阴离子、二磷酸阴离子、多磷酸阴离子、碳酸阴离子,非常特别优选选自碳酸阴离子,或选自多元羧酸阴离子、特别是二羧酸阴离子和三羧酸阴离子,其优选在羧基的α-位具有羟基,并且特别优选选自柠檬酸和/或酒石酸。

9.根据前述权利要求中的一项或两项所述的方法,其特征在于,方法步骤ii)的所述含水试剂中的所述助洗剂的路易斯酸选自Na^+、K^+和/或Mg^{2+},优选选自Na^+和/或K^+。

10.根据前述权利要求中的一项或多项所述的方法,其特征在于,基于在方法步骤ii)的所述含水试剂中选自Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}或Al^{3+}的全部路易斯酸,除H^+和NH_4^+之外的其他路易斯酸的比例小于5.0重量%、优选小于2.0重量%、特别优选小于1.0重量%、非常特别优选小于0.5重量%。

11.根据前述权利要求中的一项或多项所述的方法,其特征在于,在方法步骤ii)的所述含水试剂中元素Zr、Ti、Hf、Ce、Cr的水溶性化合物的比例,基于相应元素,在每种情况下小于10mg/kg、优选小于5mg/kg、特别优选小于1mg/kg。

12.根据前述权利要求中的一项或多项所述的方法,其特征在于,在方法步骤ii)的所述含水试剂中具有相对于铁(优选相对于锌)为正的标准还原电位的金属元素的水溶性化合物的比例,基于相应元素,在每种情况下小于10mg/kg、优选小于5mg/kg、特别优选小于1mg/kg。

13.根据前述权利要求中的一项或多项所述的方法,其特征在于,在方法步骤ii)的所述含水试剂中聚合物有机化合物的比例小于1重量%、优选小于0.1重量%、特别优选小于0.05重量%。

14.根据前述权利要求中的一项或多项所述的方法,其特征在于,方法步骤i)和/或方法步骤ii)的所述含水试剂含有至少一种选自非离子表面活性剂的表面活性剂,优选具有至少8、特别优选至少10、非常特别优选至少12,但优选不超过18、特别优选不超过16的HLB值,方法步骤i)和/或ii)的相应含水试剂中的表面活性剂,优选非离子表面活性剂,的比例高于0.01重量%、优选高于0.10重量%、特别优选高于0.20重量%,但优选不高于2.00重量%。

15.根据前述权利要求中的一项或多项所述的方法,其特征在于,方法步骤ii)中的所述含水试剂的pH不大于10.5、优选不大于9.5、特别优选不大于8.5,但优选至少6.5,特别优选至少7.5。

对包括镀锌(ZM)钢的多个部件进行清洁和/或防腐蚀预处理的方法

[0001] 本发明涉及一种对顺序排列的多个部件进行清洁和/或防腐蚀预处理的方法,其中该顺序排列的部件至少部分地由镀锌(ZM)钢组成。为此,在清洁阶段之后并且在进一步的清洁和/或防腐蚀预处理之前,所述部件通过用于改善镀锌(ZM)钢的表面的润湿性的处理阶段,在所述处理阶段中使所述部件的至少镀锌(ZM)钢的表面与含有至少一种助洗剂的含水介质接触,所述助洗剂是路易斯酸-碱对的盐,其中路易斯酸选自Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}或Al^{3+}并且路易斯碱选自多元布朗斯台德酸的阴离子。在用于润湿的处理阶段中,助洗剂的总浓度为至少0.4mol/kg。

[0002] 在汽车制造中,由于对轻质结构的车身的不断增加的需求,在与镁合金化的钢上使用锌涂层变得越来越重要。与其他热浸锌涂层相比,锌和镁的涂层具有显著增强的防腐蚀效果和优异的耐腐蚀分层性,特别是还在使用有机浸涂材料涂漆后。由于这种改进的性能特征,可以提供较小层厚的涂层,然而该涂层仍满足对重复涂漆性和防腐蚀的高要求。与较小的层厚相关联的重量减轻使得热浸镀锌(ZM)钢能够提供用于制造轻质结构的车身的相对资源节约的带材料,以便在汽车制造中除了诸如铝的其它轻质金属的表面积占比之外还进一步增加了这种材料在车身中的表面积占比。

[0003] 用热浸镀锌(ZM)钢带实现的金属涂层包含大约1.5至8重量%的金属铝和镁,镁的比例为至少0.2重量%。这些涂层在用于成型、预处理和涂覆的现有技术中建立的传统方法中的基本适用性原则上得到了认可和证明(Characteristic Properties 095E,"Continuously Hot-Dip Coated Steel Strip and Sheet",Chapters 8and 10,2017edition,Wirtschaftsvereinigung Stahl),但是基于涂层和天然氧化物层的特定组成,必须考虑一些特殊特征,特别是在清洁和预处理的情况下,以获得尽可能均匀和可再现的涂层结果,并且因此获得最佳的防腐蚀特性或所需的表面功能。

[0004] 例如,从现有技术中已知,在清洁过程中,在热浸镀锌(ZM)带钢的防腐蚀预处理之前,合金成分镁的氧化物的比例变化可能是有利的。例如,US 2016/0168683A1报道了使用酸性含水组合物的处理步骤(其在清洁之后发生)能够以如下方式改变氧化物层的性质,该方式使得由于随后的转化处理,产生更好的防腐蚀涂层。盐酸、磷酸和硫酸的水溶液被认为是最终降低近表面氧化物层中镁的比例的合适酸性组合物。US2016/0010216 A1还描述了热浸镀锌(ZM)带钢的近表面氧化物层中氧化镁的降低对于防腐蚀预处理是有利的,并为此目的提出了用含有镁络合剂的中性或碱性含水组合物处理带钢,该处理与脱脂相关联或在其之后。所提出的络合剂选自有机酸或它们的盐,优选选自甘氨酸和二磷酸。在这里引用的实例中,其表明根据其中的教导,在通过添加甘氨酸进行脱脂的商业清洁剂的基础上,可以降低表面附近的氧化镁的比例。

[0005] 在具有热浸镀锌(ZM)钢表面的部件的顺序处理中,也经常出现以下方法相关的问题:当部件与清洁或防腐蚀预处理的湿式化学处理步骤接触时,表面没有完全润湿。因此,在包括(ZM)表面的部件的表面处理生产线的固定操作中,一致且令人满意的结果通常难以确保,或者需要复杂的浴护理。

[0006] 在该上下文中,本发明的目的一方面是最佳地调理由热浸镀锌(ZM)钢形成的表面,用于随后的清洁和防腐蚀预处理,另一方面以一致的质量确保这些表面在多个部件的顺序处理中的润湿性,使得随后的湿化学处理步骤(其可以是清洁步骤和/或防腐蚀预处理)可以同样成功地进行。

[0007] 该目的通过一种用于对顺序排列的多个部件进行清洁和/或防腐蚀预处理的方法来实现,其中该顺序排列的部件至少部分地由镀锌(ZM)钢组成,并且其中该顺序排列的部件各自通过连续的方法步骤i)-iii):

[0008] i)使所述部件与pH大于7.0且含有至少一种表面活性剂的含水清洁溶液接触;

[0009] ii)使所述部件的至少镀锌(ZM)钢的表面与含有至少一种助洗剂和任选存在的至少一种表面活性剂的含水试剂接触,所述助洗剂表示路易斯酸-碱对的盐,其中所述路易斯酸选自Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}或Al^{3+}并且所述路易斯碱选自多元布朗斯台德酸的阴离子,所述助洗剂的总浓度为至少0.4mol/kg;和

[0010] iii)通过使其与另一含水清洁溶液接触进行清洁和/或通过与转化处理的第一阶段的含水处理溶液接触进行防腐蚀预处理。

[0011] 处理阶段i)-iii)的顺序对于根据本发明的成功是决定性的,并且最初包括清洁阶段,该清洁阶段用于从该顺序排列的部件中去除粗污物并提供易于润湿的表面,因此在下文中也称为预清洁。

[0012] 在具有或不具有中间漂洗和/或干燥步骤、优选具有中间漂洗步骤但不具有干燥步骤的情况下,该预清洁随后是处理阶段,在该处理阶段中,使部件的作为镀锌(ZM)钢表面的至少那些表面与含有至少一种助洗剂的含水试剂接触。方法步骤ii)导致所述(ZM)表面的持久润湿性,使得提供最佳调理的表面以用于随后的清洁和/或防腐蚀表面处理。因此,方法步骤ii)在下文中也称为调理。

[0013] 如前所述,在根据本发明的方法中,调理接着是施加防腐蚀涂层所必须的方法步骤,为了施加涂层,要么再次首先进行清洁步骤要么已经立即进行防腐蚀预处理,出于方法经济性的考虑,这最终是优选的变体。然而,通常情况下,特定的防腐蚀预处理还需要与其匹配的特定的预先清洁,使得在这种情况下的调理最初在清洁之后发生,并且随后跟随下游防腐蚀预处理。

[0014] 原则上,在调理中产生的(ZM)表面的润湿性是令人惊讶地持久的,并且不受与随后的防腐蚀涂层的性能相关的任何方式的漂洗步骤(例如使用自来水)的损害。然而,从经济角度来看,再次优选的是,如果根据本发明的方法中的方法步骤iii)直接在方法步骤ii)之后发生,即没有中间干燥步骤,特别是没有中间干燥或漂洗步骤。

[0015] 本发明意义上的“漂洗步骤”表示仅旨在借助于漂洗溶液从部件表面尽可能多地去除来自紧接先前的湿化学处理步骤的活性组分(其溶解在附着于部件的湿膜中),而不用其它活性组分代替要去除的活性组分。在本上下文中,活性组分是溶解或分散在水相中的组分,它们通过与部件接触而被消耗掉,因此它们在相应的水溶液中的比例和浓度必须被积极地保持(即,通过借助于为此目的提供的设备进行计量)高于在系列处理过程中就方法技术而言确定的值。

[0016] 本发明意义上的“干燥步骤”表示旨在技术措施的帮助下对具有湿膜的部件的表面进行干燥的过程。

[0017] 顺序排列的部件的处理是当多个部件与在根据本发明的方法的相应处理步骤i)-iii)中提供的并且常规地存储在系统罐中的处理溶液接触时,各个部件相继地并且因此彼此在不同的时间接触。在这种情况下,系统罐是这样的一种容器,相应的处理溶液出于顺序排列的清洁和/或防腐蚀预处理的目位于其中,但不一定也是接触的位置。因此,储存在系统罐中的足以使部件的(ZM)表面接触的处理溶液的一部分也可以从系统罐中送出,并施加到与系统罐空间分离的部件,例如在喷雾室或细雾化室中。

[0018] 处理阶段i)-预清洁:

[0019] 处理阶段i)用于从部件表面去除污物,特别是拉制油、成型油、轧制油和防腐蚀油。通常,并且因此优选地,在通过方法步骤i)之后,顺序排列的部件的(ZM)表面在每平方米的部件的(ZM)表面具有小于0.50g、特别优选小于0.10g碳的碳层。残留在部件的(ZM)表面上的碳层可以通过热分解来确定。为此,使规定表面积的代表性部件部分在氧气环境中升至550℃的基材温度(PMT),并借助于红外传感器将释放的二氧化碳量的量定量地确定为碳的量,例如借助于分析设备LECO®RC-412多相碳测定器(Leco Corp.)。

[0020] 在方法步骤ii)中的表面调理之前的清洁根据本发明借助于碱性水溶液且含表面活性剂的溶液进行。在本发明的意义上的表面活性剂被认为是表面活性有机化合物,就它们的表面活性而言,其由亲水性分子组分和至少一种亲脂性分子组分组成或由亲脂性分子组分和至少一种亲水性分子组分组成,表面活性有机化合物的分子量不超过2000g/mol。

[0021] 根据本发明的方法的方法步骤i)中的表面活性剂可以选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂,两性离子表面活性剂和非离子表面活性器,通常优选使用非离子表面活性剂。作为用于预清洁包括(ZM)金属表面的部件的含水试剂的组分,特别合适的非离子表面活性剂是其HLB值(亲水-亲脂平衡)为至少8、特别优选至少10、非常特别优选至少12,但特别优选不超过18、非常特别优选不超过16的那些。HLB值用作非离子表面活性剂关于它们与水的混溶性或它们形成O/W乳液的性质的分类的定量参考变量。为了定量,将非离子表面活性剂分解为亲脂性基团和亲水性基团。HLB值然后按如下计算,并且可以假设在任意尺度上的0至20的值:

[0022] $HLB=20(1-M_I/M)$

[0023] 其中M_I:非离子表面活性剂的亲脂基团的摩尔质量

[0024] M:非离子表面活性剂的摩尔质量

[0025] 就物质而言,此类非离子表面活性剂在根据本发明的方法的预清洁中是优选的,其选自烷氧基化烷基醇、烷氧基化脂肪胺和/或烷基多糖苷,特别优选选自烷氧基化烷基醇和/或烷氧基化脂肪胺,非常特别优选选自烷氧基化烷基醇。在这种情况下,为了消泡效果,烷氧基化烷基醇和/或烷氧基化脂肪胺优选是封端的,特别优选具有烷基,该烷基优选具有不超过8个碳原子,特别优选不超过4个碳原子。特别优选地,在根据本发明的方法中,使用这种烷氧基化烷基醇和/或烷氧基化脂肪胺作为非离子表面活性剂用于预清洁,它们是以乙氧基化和/或丙氧基化存在的,环氧烷单元的数量优选不大于16、特别优选不大于12、非常特别优选不大于10,但特别优选大于4、非常特别优选大于6。

[0026] 关于上述非离子表面活性剂的亲脂性组分,此类烷氧基化烷基醇和/或烷氧基化脂肪胺优选作为根据本发明的方法的预清洁中的非离子表面活性剂,其中烷基是饱和的并且优选是无支链的,烷基中的碳原子的数目优选大于6个、特别优选至少10个、非常特别优

选至少12个,但优选不大于20个、特别优选不大于18个、非常特别优选不大于16个。

[0027] 总的来说,很明显,长链非离子表面活性剂是非常适合的并优选用于传统的拉制油、成型油、轧制油和防腐蚀油的有效预清洁,从而在根据本发明的方法的另一优选实施方案中,此类烷氧基化烷基醇和/或烷氧基化脂肪胺,特别是烷氧基化烷基醇是优选的,其中亲脂性烷基包含至少10个碳原子、特别优选至少12个碳原子,烷基中最长的碳链由至少8个碳原子组成并且存在在12至16范围内的HLB值。

[0028] 烷氧基化烷基醇的优选代表选自,例如

[0029] -四至八倍乙氧基化或丙氧基化C6-C12脂肪醇,

[0030] -八至十二倍乙氧基化C12-C18脂肪醇,

[0031] -六至十四倍丙氧基化C12-C18脂肪醇,

[0032] -六至十倍乙氧基化和丙氧基化C12-C14脂肪醇,

[0033] 它们又可以以甲基、丁基或苄基端基封闭形式存在。

[0034] 根据DIN 53 917(1981)测定的浊点是待用于预清洁的非离子表面活性剂(其选自烷氧基化烷基醇、烷氧基化脂肪胺和/或烷基多糖苷)的进一步合适的选择标准,并且优选高于20℃、但特别优选低于预清洁的应用温度,非常特别优选大于5℃、但不超过10℃,低于预清洁用含水试剂的分别选择的应用温度。

[0035] 方法步骤i)的含水清洁溶液中表面活性剂,特别是非离子表面活性剂的比例优选高于0.01重量%、特别优选高于0.10重量%、非常特别优选高于0.20重量%,但优选不高于2.00重量%,在每种情况下基于清洁溶液。如果化合物或物质的比例在下文中以基于质量的百分比表示,则在缺乏其他更具体信息的情况下,相应的溶液或相应的试剂始终是参考变量。

[0036] 优选在至少30℃,特别优选至少40℃,但优选低于60℃下进行施用并因此与含水清洁溶液接触。预清洁的清洁溶液可以借助于现有技术中建立的应用类型与顺序排列的部件接触。这些特别包括浸渍、漂洗、喷溅和/或喷涂,优选在浸渍和/或喷涂方法中的应用。

[0037] 在根据本发明的方法中,将含水清洁溶液的pH设定为碱性以进行充分的预清洁,其中部件有效地去除油基污物,但pH优选不高于12.0,以减轻部件的金属基材的剥离。根据本发明的方法尤其旨在用于汽车制造,其使用热浸镀锌(ZM)带钢作为制造材料,以及诸如钢和铝的其他材料,使得顺序生产的车身规则地由不同金属材料的混合物组成。由于方法步骤i)中的预清洁实际上仅用于从部件表面去除通常有机污物,即所谓的脱脂,因此清洁溶液的pH值可以选择为使得实现尽可能低的酸洗效果。在这方面,对于含水清洁溶液可能优选的是以下情况:其pH不高于11.5、特别优选不高于10.5,但是为了脱脂效果,设定至少8.0的pH。

[0038] 处理阶段ii)-调理

[0039] 处理阶段ii)用于使由热浸镀锌(ZM)钢形成的部件的表面可靠且持久地可润湿,以用于随后的清洁和/或预处理阶段,以便以这种方式确保根据本发明处理的部件的一致表面性质和防腐蚀性,这些性质在顺序排列的部件的处理的情况下是可再现的。

[0040] 待在处理阶段ii)中进行的(ZM)表面的调理需要使所述表面与含有一种或多种助洗剂的含水试剂接触,所述助洗剂表示路易斯酸-碱对的盐,其中路易斯酸选自Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}或Al^{3+},并且路易斯碱选自多元布朗斯台德酸的阴离子。

[0041] 为了实现(ZM)表面的充分润湿性,这些助洗剂的总浓度必须为至少0.4mol/kg、优选至少0.5mol/kg、特别优选至少0.6mol/kg。通常,对于随后的清洁和/或防腐蚀预处理的方法步骤,更高的浓度是不需要的或不提供润湿性的任何进一步改善。因此,明显更高的浓度是不经济的,并且增加后续处理阶段中的浴护理期间的方法复杂性,这是由于通过附着于部件的湿膜或通过浸渍部件的助洗剂组分的携带(这种携带总是在一定程度上发生),使得在含水试剂中,选自这种路易斯酸-碱对(其中路易斯酸选自Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}或Al^{3+},并且其中路易斯碱选自多元布朗斯台德酸的阴离子)的助洗剂的总浓度优选不超过2.0mol/kg、特别优选不超过1.2mol/kg。

[0042] 适用于调理的助洗剂是其中路易斯酸-碱对的多元布朗斯台德酸的阴离子选自硫酸阴离子、磷酸阴离子、二磷酸阴离子、多磷酸阴离子、碳酸阴离子,特别优选选自磷酸阴离子、二磷酸阴离子、多磷酸阴离子、碳酸阴离子,非常特别优选选自碳酸的阴离子的那些。合适的助洗剂也可以基于多元有机酸来提供,并且然后优选选自这样的路易斯酸-碱对,其中路易斯碱由多元羧酸阴离子形成,特别优选由二羧酸阴离子和三羧酸阴离子(其又优选在羧基的α位具有羟基)形成,并且非常特别优选由柠檬酸的阴离子和/或酒石酸的阴离子形成。基于助洗剂的总比例,这种其路易斯碱由有机酸的阴离子形成的助洗剂的比例优选小于50重量%、特别优选小于30重量%,但优选至少0.05mol/kg,以另外赋予调理剂络合作用,这有利于使部件的(ZM)表面的氧化物覆盖进一步均匀化。

[0043] 已经发现,包含在用于调理的含水试剂中的助洗剂的特别合适的路易斯酸(其可以通过方法步骤ii)去除而没有残留物)是阳离子Na^+、K^+和/或Mg^{2+},因此它们是优选的,助洗剂的路易斯酸特别优选选自Na^+和/或K^+。

[0044] 部件的(ZM)表面在至少一种如上所述的助洗剂的存在下调理足以用于后续清洁和/或防腐蚀预处理。所述的助洗剂的行为尽可能地与金属表面和它们的氧化物无关,并且不会通过化学吸附、金属化或通过由于耦合的酸洗和沉淀机制的转化而形成致密的薄层。在这方面,为了使调理成功,如果含水试剂的其他组分的比例尽可能减少,这是有利的,并且出于经济原因也是期望的。

[0045] 因此,基于在含水调理剂中选自Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}或Al^{3+}的全部路易斯酸,除H^+和NH_4^+之外的其他路易斯酸的比例优选小于5.0重量%、特别优选小于2.0重量%、非常特别优选小于1.0重量%、最特别优选小于0.5重量%。

[0046] 为了避免转化涂层的形成,特别优选如果元素Zr、Ti、Hf、Ce、Cr的水溶性化合物在含水调理剂中的比例基于相应元素小于10mg/kg、特别优选小于5mg/kg、非常特别优选小于1mg/kg。

[0047] 为了避免某些金属相的沉积,同样优选的是如果在所述含水调理试剂中具有相对于铁(优选相对于锌)为正的标准还原电位的金属元素(Me)的水溶性化合物的比例,基于相应元素,在每种情况下小于10mg/kg、特别优选小于5mg/kg、非常特别优选小于1mg/kg。标准还原电位是在金属离子活性1和20℃下,相对于标准氢电极H_2/H+(pH=0)测定的电化学半电池Me/Me^{n+}的还原电位。

[0048] 此外,为了避免化学吸附的薄层,优选的是,如果聚合物有机化合物在含水调理剂中的比例小于1重量%、特别优选小于0.1重量%、非常特别优选小于0.05重量%。在本发明的上下文中,当有机化合物具有高于1000u分子量时,它是聚合物。

[0049] 为了避免在随后的防腐蚀预处理过程中发生层堆积的情况下由于吸附在(ZM)表面上的颗粒而引起的点缺陷,特别优选的是如果含水调理剂中的分散颗粒组分的比例小于1重量%、特别优选小于0.1重量%、非常特别优选小于0.05重量%。含水试剂的分散颗粒组分是在限定部分体积的含水分散体的超滤截留物干燥后保留的固体含量,所述超滤的标称排阻限度为10kD(NMWC,标称截留分子量),只要超滤是在加入去离子水($\kappa<1\mu Scm^{-1}$)的情况下进行的,直到测量到滤液中的电导率低于$10\mu Scm^{-1}$。

[0050] 关于助洗剂,已经发现用于用含水试剂润湿部件的表面活性剂的额外存在是特别有利的,并且在与助洗剂的相互作用中,提供了均匀调理的(ZM)表面以用于随后的清洁和/或防腐蚀预处理。在该上下文中,进而通常优选在方法步骤i)中的预清洁中使用的表面活性剂。这适用于非离子表面活性剂的质量和数量。

[0051] 特别是对于含有助洗剂(其中作为路易斯酸-碱对的盐的路易斯碱的多元布朗斯台德酸的阴离子选自碳酸的阴离子)的含水试剂,含水试剂与表面活性剂,特别是非离子表面活性剂的添加已被证明是有利的。

[0052] 与基于碳酸的阴离子的助洗剂结合,选自以下的非离子表面活性剂已被证明是特别优选的:

[0053] -四至八倍乙氧基化或丙氧基化C6-C12脂肪醇,

[0054] -八至十二倍乙氧基化C12-C18脂肪醇,

[0055] -六至十四倍丙氧基化C12-C18脂肪醇,和/或

[0056] -六至十倍乙氧基化和丙氧基化C12-C14脂肪醇,

[0057] 它们又优选以甲基、丁基或苄基端基封闭形式存在。

[0058] 在根据本发明的方法的特定实施方案中,优选的是如果在方法步骤i)和ii)中相同地选择表面活性剂,因为以这种方式,部件可以直接地、湿对湿地、按原样地从预清洁转移到调理中,而不需要漂洗步骤。

[0059] 含水调理剂的pH优选高于6.5,特别优选将该试剂设定为碱性,但条件是理想地避免对部件的金属材料、特别是(ZM)表面的强烈酸洗。同时,该方法旨在适用于由不同金属制造材料组成的部件的处理,特别是除了热浸镀锌(ZM)钢之外还由钢和/或铝组成的那些,例如汽车车身。因此,根据本发明优选的是,如果含水调理剂的pH不大于10.5、特别优选不大于9.5、非常特别优选不大于8.5,但优选为至少7.5。

[0060] 含水调理剂的以点为单位的总碱度优选小于30点、特别优选小于25点,但优选至少10点,特别优选至少15点。此外,经由含水试剂中所含的一种或多种助洗剂产生足够大的缓冲效果,已经发现这对于热浸镀锌(ZM)表面的调理是有利的。同时,游离碱度不应超过这样的值,超过会通过酸洗的发生导致过大的侵蚀,这被证明是不利的,特别是在以薄液膜形式的应用的情况下,并且例如可能需要进一步的漂洗步骤。在这方面,具有低于10.0、特别优选低于8.0、非常特别优选低于7.0的游离碱度的含水调理剂是优选的。总碱度或游离碱度通过用0.1n盐酸将2克稀释至50ml的含水试剂滴定至pH 3.6来测定。酸溶液的消耗量(ml)表示总碱度的点数。

[0061] 令人惊讶地,施用含水试剂的方式可以另外被证明对于部件的顺序处理中的成功调理是选择性的,因为观察到只要顺序排列的部件用相同液体体积的调理剂进行处理,(ZM)表面的润湿性在通过方法步骤ii)之后就随着经处理的整个表面而逐渐下降,也就是

说,经常地当每体积的试剂的经处理表面随着经处理部件的数量而连续增加时,通常就是这种情况,例如,在浸渍应用或还有用从部件流掉的试剂封闭循环的喷雾应用中。到目前为止,下降的原因还没有完全阐明,但可以假设,由含水试剂吸收的杂质,特别是由金属基材通过酸洗吸收的盐负荷,与(ZM)表面所实现的润湿性的损失有因果关系。

[0062] 为了抵消在顺序处理期间通过调理(ZM)表面而实现的润湿性的下降,首先有利的是,如果尽可能有效且没有过量地将调理剂施加到待处理的表面。在根据本发明的方法的优选实施方案中,方法步骤ii)中的部件的镀锌(ZM)钢的表面的接触因此通过从供应源分配含水试剂来进行,使得对于每平方米的待清洁和/或防止腐蚀的顺序排列的部件,特别是对于待清洁和/或防止腐蚀的顺序排列的部件的每平方米的待接触的镀锌(ZM)钢表面,分配不超过1.00升、优选不超过0.50升、特别优选不超过0.20升的含水试剂。

[0063] 关于该优选实施方案和含水试剂的表面积相关的分配量,待清洁和/或防止腐蚀的顺序排列的部件的表面积表示具有12个表面、优选具有6个表面的多面体的表面,并且特别优选为长方体的表面,其在每种情况下都完全包围该部件并且在这样做时具有最小的表面积,多面体的每个表面在至少一个点上接触该部件。如果该部件是汽车车身,则其与含水调理剂的表面积相关的分配有关的表面积优选地是具有完全包围汽车车身的最小表面积的长方体的表面积,该长方体的每个表面在至少一个点上接触汽车车身。

[0064] 在这种情况下,从经济考虑,将含水试剂的分配量尽可能有效地分布在(ZM)表面上,而这不会有助于润湿并且例如确保液体体积不会在施用后立即从部件的表面流走。因此,优选的是,如果以使得至少镀锌(ZM)钢的表面被含水试剂的液膜覆盖的这种方式进行在方法步骤ii)中分配用于接触的含水试剂,在镀锌(ZM)钢的表面上产生优选不超过0.20升、特别优选不超过0.10升、非常特别优选不超过0.07升并且尤其优选不超过0.05升的基于表面积的体积涂层。这里的体积涂层不是像在分配体积的情况下那样指由多面体近似的部件的表面积,而是指实际的几何表面积,其中可以在液膜排出后通过差动称重来确定体积沉积。

[0065] 对于含水调理剂的相应优选的受控分配或含水试剂在镀锌(ZM)钢的表面上的相应优选的有限施加量,有利并且因此进一步优选的是,如果在方法步骤ii)中,含水试剂的分配以喷雾(spray)、细喷雾(spray mist)或液膜的形式进行,特别优选以喷雾和/或细喷雾、尤其优选以细喷雾的形式进行。使试剂以喷雾和/或细喷雾的形式与部件的表面接触是使用在现有技术中建立的喷雾和细喷雾方法进行的,并且可以借助于喷射枪以局部有限的方式进行,和/或借助于其中可以安装多个雾化器喷嘴的喷雾环以部分包围部件的方式进行。用于分配喷雾和/或细喷雾的喷雾装置例如是压力雾化器、旋转雾化器或双物质雾化器。根据顺序排列的部件的复杂性和几何形状,可以借助于辊、布、刷子、漆刷或用于施加液体的类似工具以直接施加方法将液膜施加到顺序排列的部件。

[0066] 根据本发明优选的含水调理剂的受控施用是通过设置以靶向方式引导到待润湿的表面上的喷雾和/或通过提供细喷雾来特别有效地实现的,借助于其所述部件与输送框架一起输送,并且在给定的体积流量下经由这样的传输路径而实现,使得待润湿的部件的表面精确地暴露于封闭的液膜。以这种方式,根据本发明方法的前述优选实施方案的极其有效的过程是可实现的,其中可靠地实现了确保(ZM)表面在整个处理过程中的良好润湿性,同时使用尽可能少的材料的方法步骤ii)的目的。

[0067] 例如,为了分配与完全形成液膜所需要的一样多的含水调理剂,根据本发明优选的是在方法步骤ii)中以喷雾和/或细喷雾形式分配的试剂具有小于100μm、特别优选小于60μm、非常特别优选小于40μm的平均液滴尺寸。在平均液滴尺寸低于40μm的情况下,试剂雾化如此强烈,以至于超过了气溶胶的边界区域,并出现细喷雾。如果试剂被进一步雾化并且平均液滴尺寸减小,则液滴越来越多地处于悬浮状态中并且不遵循重力。保持在悬浮状态的细喷雾随后通过部件运输通过喷雾室而移动,并被部件部分地移位,使得定向沉淀挡住待润湿的表面,并且部件表面被液膜润湿得不那么均匀。因此,优选的是方法步骤ii)中分配的调理剂的平均液滴尺寸不小于5μm、特别优选不小于10μm。

[0068] 如果调理剂的喷雾和/或细喷雾以小于5m/s、优选地小于2m/s、特别优选地小于1m/s的具有所述平均液滴尺寸的液滴的平均速度的方式分配,则在待接触的部件的表面上形成封闭液膜也是有利的。这特别适用于平均液滴尺寸小于100μm、特别优选小于60μm、特别优选小于40μm的喷雾和/或细喷雾。

[0069] 根据本发明,在围绕部件的多面体的几何重心的位置处确定喷雾或细喷雾的平均液滴尺寸和平均液滴速度,如上所述,该几何重心也用于确定部件的每表面积所分配的试剂的量。可以借助于光散射和相位多普勒风速计进行测定。

[0070] 如上所述,当相同部分体积的含水调理剂重复地与部件的表面接触并且不定期地更新时,在顺序处理中,在方法步骤ii)中实现的部件的(ZM)表面的润湿性显著降低。在根据本发明的方法的优选实施方案中,方法步骤ii)以如下方式进行,该方式使得被分配用于接触而没有接触部件和例如由于过量喷雾沉积到底部并汇集在此,或者直到与方法步骤iii)中的含水溶液接触都没有保持其上和例如从部件上流掉且保持在喷雾室中的一部分含水试剂被丢弃。如果一部分调理剂不再提供用于接触并且例如将其从喷雾室中移除,则该部分调理剂被认为是“被丢弃”。

[0071] 处理阶段iii)-清洁和/或防腐蚀预处理:

[0072] 在用于调理的处理阶段之后,方法步骤iii)完成了该方法,其中完成了清洁和/或防腐蚀预处理。在该方法步骤的意义上的清洁被理解为使用清洁溶液的湿化学处理,在该过程中,部件的金属表面,但至少热浸镀锌(ZM)钢基材的表面,粘附的有机杂质被除去,使得每平方米的部件的(ZM)表面,优选每平方米的部件的所有金属表面产生小于0.10g、优选小于0.05g碳的碳涂层。结合方法步骤i)的清洁溶液描述了合适的清洁溶液,从而优选地也可以使用相同的表面活性剂,特别是非离子表面活性剂。然而,在方法步骤iii)的意义上的清洁也包括使用清洁溶液的处理,该清洁溶液由于它们的酸洗反应而引起金属表面的氧化物层的转化。然而,如果结果是基于相应元素用金属或半金属外来元素涂覆的大于1mg/m^2的层,则不存在方法步骤iii)意义上的清洁。在这种情况下,本领域技术人员将提及转化层形成,该转化层形成归因于本发明意义上的防腐蚀预处理,其可以在调理之后立即进行,或者任选地在前述清洁之后进行。

[0073] 在本发明的上下文中,特别是借助于无机屏障层的钝化可以被认为是防腐蚀预处理,所述无机屏障层可以是结晶的(磷化)或无定形的(铬酸盐处理,基于Zr/Ti的转化处理)。无机钝化还包括在铁离子和任选进一步溶解的元素钴、镍、锰和钼的金属离子存在下的碱性钝化,例如在公开的专利申请DE和DE中所述的。

[0074] 本发明(其确保了部件的(ZM)表面的完全和持久的润湿性),特别是对于所谓的薄

膜钝化是有利的,因为(ZM的)表面的遗留或不完全的润湿性在这种钝化类型中常常导致较差的腐蚀保护。在这方面,这种防腐蚀预处理对于方法步骤iii)是优选的,其导致基于相应元素用金属或半金属外来元素涂覆的小于200mg/m^2的层。

[0075] 作为方法步骤iii)中用于防腐蚀预处理的含水处理溶液,可以使用含铬或优选无铬的转化溶液作为这种薄膜钝化。根据本发明,可以通过其清洁和调理顺序排列的部件的表面的优选的转化溶液是基于元素Zr、Ti、Hf和/或Si的六氟阴离子。

[0076] 转化溶液优选另外含有金属钼、铜、铋和/或锰的溶解离子。

[0077] 顺序排列的部件:

[0078] 根据本发明,所述部件包括材料热浸镀锌(ZM)钢。在这种情况下,热浸镀锌(ZM)是含有1.5至8重量%的金属铝和镁的金属涂层,镁在金属涂层中的比例优选为至少0.2重量%。

[0079] 然而,根据本发明的方法不限于应用于热浸镀锌(ZM)钢,使得由钢铁工业提供的通常的基材,诸如钢,特别是冷轧钢(CRS),以及电解镀锌(ZE)钢或热镀锌(Z)钢、合金镀锌钢,特别是(ZF)钢、(ZA)钢、或镀铝(AZ)钢、(AS)钢也适合用作部件的其他组分。在根据本发明的方法中,轻金属诸如铝和镁以及它们的合金也可以与部件的热浸镀锌(ZM)钢一起处理,并且在该过程中被清洁和/或进行防腐蚀预处理。

[0080] 不同的材料通常以扁平产品的形式存在于部件中,所述扁平产品被切割成一定尺寸、成形并通过焊接、粘合剂粘结和压接连接。根据本发明待被顺序预处理的部件优选地选自汽车车身或其部件、热交换器、型材、管道、罐或槽。

[0081] 在方法步骤iii)之后的方法步骤中,可以向根据本发明处理的部件提供有机顶涂层系统,特别是浸渍涂层,特别优选阴极电沉积涂层。