

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01801196.9

C23C 22/18 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

C23C 22/78 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100334255C

[22] 申请日 2001.3.6 [21] 申请号 01801196.9

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 7 [33] DE [31] 10010355.3

[86] 国际申请 PCT/EP2001/002498 2001.3.6

[87] 国际公布 WO2001/066826 德 2001.9.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.7

[73] 专利权人 坎梅陶尔股份有限公司

地址 德国法兰克福

共同专利权人 舒勒曼公司

[72] 发明人 H·维特佐雷克 K·比特纳

T·科尔贝格 M·维纳

T·温德尔

[56] 参考文献

DE19749508A1 1999.5.12

CN1157840A 1997.8.27

US5976272A 1999.11.2

CN1049531A 1991.2.27

EP0228151A 1987.7.8

CN1169165A 1997.12.31

审查员 韩 伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 4 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

涂敷磷酸盐覆层的方法和磷酸盐化金属部件的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种在金属表面上涂敷磷酸盐覆层的方法,其中包括采用酸性磷酸盐化的水溶液润湿金属的表面,然后将所述磷酸盐化溶液干燥大部分无后冲洗,磷酸盐溶液包含 26-60g/l 的锌离子, 0.5-40g/l 的锰离子,和以 P_2O_5 计算, 50-300g/l 的磷酸根离子。本发明还涉及一种在金属表面上涂敷磷酸盐覆层的方法,其中包括采用酸性磷酸盐化的水溶液润湿金属的表面,然后将所述磷酸盐化溶液干燥,大部分无后冲洗,该方法的特征在于,磷酸盐化溶液包含 10-60g/l 的锌离子, 0.5-40g/l 的锰离子,以 P_2O_5 计算, 50-300g/l 的磷酸根离子,和以 H_2O_2 计算, 0.5-120g/l 的过氧化物离子,和/或 0.5-50g/l 的聚合物、共聚物、或/和交联聚合物。

1. 一种在金属表面上涂敷磷酸盐覆层的方法，该方法包括采用酸性磷酸盐化的水溶液润湿表面，随后干燥磷酸盐化溶液，随后不冲洗，该方法的特征在于，磷酸盐化溶液包含：

——18-60 g/l 的锌离子，或在润湿之前，在富锌表面的情况下，包含 0-60 g/l 的锌离子，

——0.5-40 g/l 的锰离子，

——以 P_2O_5 计算，50-300 g/l 的磷酸根离子，以及

——以 H_2O_2 计算，0.5-120 g/l 的过氧化物离子，和/或

——0.5-50 g/l 的聚合物、和/或交联聚合物；

并且组合物的 pH 为 1.5-3.

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述的聚合物为共聚物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液不含镍，或镍离子的含量高达 20 g/l。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，磷酸盐化溶液包含含 N 的杂环化合物的聚合物、和/或交联聚合物。

5. 权利要求 4 的方法，其特征在于，所述的聚合物为共聚物。

6. 权利要求 4 的方法，其特征在于，所述含 N 的杂环化合物是乙烯基吡咯烷酮。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，采用磷酸盐化溶液，其中阳离子总合对磷酸根离子的比例，以 P_2O_5 计算，为 1:1 至 1:8。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在金属部件上施加 1-12 ml/m² 磷酸盐化溶液，并干燥。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，采用磷酸盐化溶液，形成层重为 0.2-5 g/m² 沉积的和干燥的磷酸盐层。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，采用喷雾、采用辊涂、采用浇注和随后挤出，采用喷射和随后挤出，或采用浸渍和随后挤出的方法，将磷酸盐化溶液涂敷到金属部件上。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，根据金属峰值温度，在温度 20-120℃ 下，将采用磷酸盐化溶液在金属部件上形成的

液膜，在金属部件的表面上干燥。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，形成具有下列组成的磷酸盐层：

- 不含镍，或镍含量高达 10 重量%，
 - 5-40 重量%的 Zn，
 - 1.5-14 重量%的 Mn，和
 - 以 P_2O_5 计算，20-70 重量%的磷酸盐；
- 其中各组分的百分含量之和是 100 重量%。

13. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，在相应于前述权利要求之一的第一种磷酸盐化溶液干燥之后，采用第二种酸性磷酸盐化的水溶液润湿金属部件，以在第一种磷酸盐层上产生第二种磷酸盐层，所述第二种溶液是：

- 不含镍，或在磷酸盐化溶液中，包含最高达 20 g/l 的镍离子，和
- 0-20 g/l 的锌离子，
- 0-5 g/l 的锰离子，和
- 以 P_2O_5 计算，5-50 g/l 的磷酸根离子。

14. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于，在用第一和/或第二种磷酸盐化溶液润湿之前，采用活化的溶液或活化的悬浮液润湿金属部件。

15. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于，第一种磷酸盐化溶液包含至少 0.3 mg/l 的铜离子，所采用的第二种磷酸盐化溶液包含 0.1-50 mg/l 的铜离子。

16. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于，采用第一和/或第二种磷酸盐化溶液，其中作为游离酸对总磷酸根离子含量的比例的 S-值为 0.03-0.6。

17. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于，第一和/或第二种磷酸盐化溶液包含至少一种催化剂，所述催化剂选自过氧化物，基于硝基胍、基于硝基苯磺酸、或基于羟胺的物质、氯酸盐，硝酸盐，过硼酸盐或有机硝基化合物。

18. 根据权利要求 17 的方法，其特征在于，所述有机硝基化合物是对硝基甲苯磺酸。

19. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 第一和/或第二种磷酸盐化溶液包含过氧化物混合物, 以 H_2O_2 计算, 其浓度为 1-100 g/l.

20. 根据权利要求 19 的方法, 其特征在于, 所述的过氧化物混合物是 H_2O_2 .

21. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 第一和/或第二种磷酸盐化溶液包含至少一种基于过硼酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸和/或这些化合物之一的衍生物的化合物.

22. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 第一和/或第二种磷酸盐化溶液包含铝、硼、铁、钪、钼、硅、钛、锆和氟的离子和/或配位氟离子.

23. 根据权利要求 22 的方法, 其特征在于, 所述的氟的离子和/或配位氟离子是包含 0.01-5 g/l 游离的和/或结合形式的氟离子.

24. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 在温度 10-80°C 下涂敷第一和/或第二种磷酸盐化溶液.

25. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 将一种钝化溶液直接涂敷到磷酸盐层上.

26. 根据权利要求 25 的方法, 其特征在于, 采用喷雾、浸渍或辊涂的方法涂敷.

27. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 采用油、分散体或悬浮液来润湿在金属部件上干燥的第一和/或第二种磷酸盐层.

28. 根据权利要求 27 的方法, 其特征在于, 油、分散体或悬浮液是加工油或抗腐蚀油和/或润滑剂.

29. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 在具有第一和/或第二种磷酸盐层的金属部件上, 覆盖漆料、其它类型的有机覆层和/或粘附剂层, 还可对这些部件加工.

30. 根据权利要求 29 的方法, 其特征在于, 可将如此涂敷的金属部件再与其它金属部件粘接、焊接和/或采用其它方式连接.

31. 根据权利要求 13 的方法, 其特征在于, 在加工和/或组装之前, 或就在加工和/或组装之后, 在具有第一和/或第二涂敷的磷酸盐层的金属部件上, 覆盖一层漆料、其它类型的有机覆层和/或粘附剂层.

32. 根据按照权利要求 1 或 2 的方法涂敷的金属部件的应用, 用作重新转化处理或重新转化预处理的预磷酸盐化的金属部件, 或汽车工业或在上漆之前用作预处理的金属部件, 或用作最终磷酸盐化的金属部件, 它们还可接着上漆或涂敷其它有机物, 涂敷粘附剂层, 进行加工、组装和/或焊接在一起。

33. 根据权利要求 32 的应用, 其特征在于, 所述重新转化处理或重新转化预处理是在喷漆之前。

34. 根据按照权利要求 1 或 2 的方法涂敷的金属部件的应用, 用于生产汽车工业或航空工业、建筑业、和家具工业中的部件或车身部件或预组装的部件, 用于生产仪器和设备。

35. 根据权利要求 34 的应用, 其特征在于, 所述仪器和设备是家用电器、测量仪器、控制装置、实验装置。

36. 根据权利要求 35 的应用, 其特征在于, 所述仪器和设备还包括结构部件、机壳以及小部件。

涂敷磷酸盐覆层的方法和 磷酸盐化金属部件的应用

本发明涉及一种在金属的表面上涂敷磷酸盐覆层的方法，以及按照本发明涂敷的金属部件的应用，这种方法包括采用磷酸盐化的水溶液润湿金属的表面，然后干燥磷酸盐化溶液。

目前大规模地应用磷酸盐覆层作为防腐蚀层、加工助剂以及漆料和其它覆层的底层。尤其是当它们用作有限时间的保护，特别是用于储存以随后再上漆时，可将它们称作上漆之前的预处理层。然而，如果在磷酸盐覆层上既没有漆层，也没有任何其它类型的有机覆层时，就称为处理而不是预处理。如果从金属的表面，即金属部件的表面溶解出至少一种阳离子，而且共同用于层结构，则这些覆层也称作转化层。

在涂敷方法中，所谓的干法（“无冲洗的方法”）特别是对至少一种金属材料连续移动带的非常快的涂敷是非常重要的。这些带可以是较小宽度或很大宽度的板材。通过先用磷酸盐化溶液润湿带，在这些带上涂敷一层磷酸盐覆层，然后干燥，通常可在镀锌之后直接涂敷，有时也可在适当的清洁和脱脂之后和用水或含水的介质冲洗之后涂敷，有时也可在金属的表面活化之后涂敷。特别是如果磷酸盐覆层不是结晶的或只一部分是结晶时，在磷酸盐覆层干燥之后冲洗可能损坏覆层。

欧洲专利-A-0 796 356 叙述了一种在锌、铁、铝或其合金的表面上涂敷磷酸盐覆层的方法，该方法采用包含镍、锰和磷酸根的溶液润湿表面，并干燥这种溶液，该溶液还可优选包含高达 4 g/l 的锌离子。

欧洲专利-A-0 774 016 证实了一种使钢、锌、铝或它们各自合金的表面磷酸盐化的方法，该方法采用包含锌和磷酸根的酸性溶液处理表面，并干燥这种溶液，而不经中间冲洗，在这种方法中，所采用的磷酸盐化溶液的锌离子含量为 2-25 g/l。推荐用 H_2O_2 作为催化剂， H_2O_2 含量仅为 20-100 ppm。

在这二份专利公报中所述的这些方法的缺点是，以这种方法形成的磷酸盐层，以无定形为主，通常还包含游离的磷酸，所以在随后以

含水的液体，例如可能由于喷雾或冷凝产生的含水液体润湿时，可能与游离磷酸发生无意的反应，造成局部的损害，例如以无定形为主的磷酸盐层的退色、重结晶和其它变化等，这不仅是外观问题，而且对随后的工艺步骤也有干扰。例如形成暗色条纹这一类的损害，甚至在上漆之后，也仍然能够看见。

本发明的目的是要克服现有技术的这种缺点，特别是提出一种在金属表面上涂敷磷酸盐覆层的方法，在这种方法中，其后的与含水的液体或与水分接触不会引起任何损害，以这种方法形成的磷酸盐层至少与根据现有技术的磷酸盐层的质量相同。

这一目的是通过以酸性磷酸盐化水溶液润湿表面，然后干燥磷酸盐化溶液，从而在金属表面上施加磷酸盐覆层的方法达到的，通常随后不冲洗，这种方法的特征在于，磷酸盐化溶液包含：

- 26-60 g/l 的锌离子，
- 0.5-40 g/l 的锰离子，和
- 以 P_2O_5 计算，50-300 g/l 的磷酸根离子。

锌离子含量高，特别有利于避免在形成的磷酸盐层中包含游离的磷酸，而且还能提高磷酸盐层的结晶性。锌离子的含量，优选 28-50 g/l 的锌离子，更优选 30-48 g/l，最优选 32-46 g/l。

在下文中，术语金属部件除了金属带切断件和加工成形和/或上漆的部件外，还包括金属带。在这种情况下，例如该词首先系指金属带，和在随后工艺段带剪切后的金属部件，首先是带切断件，其次是部件。原则上，可首先预处理金属带并上漆，然后切割，或首先施加第一个预处理层，然后切割，而后施加第二个预处理层，随后上漆。此外，还有一系列的其它方案，然而，并不经常采用。

较高的锰离子含量，对磷酸盐覆层的质量，尤其对漆料的附着和对随后上漆的金属部件的耐腐蚀性能具有有利的影响。锰离子的含量优选 2.5-30 g/l，更优选 5-25 g/l，最优选 10-25 g/l。

以 P_2O_5 计算，磷酸根离子的含量优选 58-280 g/l，最优选 60-260 g/l，特别优选 72-240 g/l。

此外，本发明的目的，还可通过以酸性磷酸盐化水溶液润湿表面，然后干燥磷酸盐化溶液，从而在金属表面上施加磷酸盐覆层的方法实现，通常不冲洗，其中磷酸盐化溶液包含：

——10-60 g/l 的锌离子，或在润湿之前表面富锌的情况下，包含0-60 g/l 的锌离子，

——0.5-40 g/l 的锰离子，

——以 P_2O_5 计算，50-300 g/l 的磷酸根离子，

——以 H_2O_2 计算，0.5-120 g/l 过氧化物离子，和/或

——0.5-50 g/l 的聚合物、共聚物和/或交联聚合物。

锌离子含量优选 18-56 g/l，更优选 24-52 g/l，最优选 28-46 g/l。

锰离子的含量优选 12-30 g/l，更优选 14-28 g/l，最优选 15-26 g/l。

Zn:Mn 的重量比可在很宽的范围内变化。

以 P_2O_5 计算，磷酸根离子的含量优选 57-278 g/l，最优选 58-258 g/l，特别优选 70-238 g/l。

过氧化物离子的含量优选 1-110 g/l，更优选 2-100 g/l，最优选 5-85 g/l，特别优选 10-75 g/l。在这种情况下，0.5 g/l H_2O_2 相应于约 380 ppm。

聚合物、共聚物和/或交联聚合物，优选那些含 N 的杂环化合物，特别优选乙烯基吡咯烷酮。在磷酸盐化溶液中，这些聚合物、共聚物和/或交联聚合物的含量优选 1-45 g/l，更优选 1.5-42 g/l，最优选 2-40 g/l，甚至更优选 2.5-36 g/l。在这种情况下，在磷酸盐化溶液中的 8.5 g/l 在磷酸盐层中产生约 51 mg/m²。

为了大大降低所谓的“粉末化作用”，即加工过程中磷酸盐层的磨碎，在用作加工的预磷酸盐化的磷酸盐层中，有这种类型的聚合物、共聚物和/或交联聚合物是特别有帮助的。

另一方面，特别是在干燥时，为了与聚合醇生成磷酸酯，加入聚合醇也是有利的，在加工过程中，磷酸酯作为润滑剂具有有利的影响。同时，加入聚合醇还可能对与磷酸盐化溶液中可能存在的过量游离磷酸的反应有影响，以提高磷酸盐覆层的结晶性和耐水性。

磷酸盐化溶液可不含或基本上不含镍，或在磷酸盐化溶液中可包含高达 20 g/l 的镍离子。在这种情况下，镍含量是针对按照本发明使用的方法。在一项特别优选的方案中，在磷酸盐化溶液中不加任何镍；如果以后在磷酸盐化溶液中仍包含镍离子，则这些镍离子通常是从待磷酸盐化的金属部件的金属表面上溶解镍产生的，以及例如从由含镍

材料组成的管道和浴槽上溶解，或由制备磷酸盐化溶液的原料中痕量的镍杂质产生的。基本上不含镍的磷酸盐化溶液的优点在于，基本上或完全不存在在生理上或在环境上有害的元素。

然而，采用另一种方案，在磷酸盐化溶液中也包含镍离子，这些镍离子能对形成的磷酸盐覆层的形成和质量产生有利的影响。在这种情况下，在磷酸盐化溶液中镍离子的含量优选 0.01-18 g/l，更优选 0.03-15 g/l，最优选 0.05-12 g/l，甚至更优选 0.1-10 g/l，在低锌的方法中，其特别优选 0.2-4 g/l，或优选 0.25-3 g/l。

涂到金属部件上进行干燥的磷酸盐化溶液的量 为 1-12 ml/m²，优选 1.5-10 ml/m²，最优选 2-8 ml/m²。

可采用磷酸盐化溶液形成的层重量——以沉积的、干燥的磷酸盐层计——为 0.2-5 g/m² 的层，优选 0.3-4 g/m²，最优选 0.4-3 g/m²，甚至更优选 0.5-2.5 g/m²，特别优选 0.6-2 g/m²。

可通过喷雾、辊涂、先淹没和随后挤压、先喷溅和随后挤压、或先浸渍和随后挤压的方法，将磷酸盐化溶液涂敷在金属部件上。涂敷技术是已知的。原则上可以采用任一种涂敷磷酸盐化溶液的方法；然而，上述的涂敷方法是优选的。挤压用于对金属部件的表面涂敷规定体积的液体，也可以用其它方法代替挤压；例如特别优选采用“化学涂布器”或“辊式涂布器”的辊涂敷。

采用磷酸盐化溶液在金属部件上形成的液膜，可在 20-120℃，特别是在 40℃ 到 PMT 温度下在金属部件的表面上干燥，特别是在 50-100℃。例如可通过吹热风或采用红外辐射加热进行干燥，在这种情况下，可特别优选采用 PMT 方法进行调节（PMT=金属峰值温度，是通过测定金属部件表面上的温度确定的）。

以这种方法形成的磷酸盐层可具有以下组成：

——该层可不含或基本上不含镍，或包含高达 10 重量%的 Ni，还可包含：

——5-50 重量%的 Zn，

——1.5-14 重量%的 Mn，和

——以 P₂O₅ 计算，20-70 重量%的磷酸盐。

特别是其中可包含 0.1-3 或 0.2-2.5 重量%的 Ni。

特别是其中可包含 10-45 重量%的 Zn，优选 12-42 重量%的 Zn，更

优选 16-38 重量%的 Zn。

特别是其中可包含 3.5-13 重量%的 Mn, 优选 4-12 重量%, 更优选 5-10 重量%。通常具有较高的锰含量, 该层的质量会更好。

可优选包含 25-60 重量%的磷酸盐, 更优选 28-50 重量%, 最优选 30-40 重量%。

在一种特别有利的方案中, 待涂敷的金属部件, 优选金属带的形式, 首先按照本发明, 采用第一种磷酸盐化溶液涂敷, 接着通过接合, 例如通过粘结或焊接等将各个或互相连接成结合的部件, 在第一种磷酸盐化溶液干燥之后, 采用第二种酸性磷酸盐化水溶液湿润它们, 这第二种溶液是

- 不含或基本不含镍, 或包含高达 20 g/l 的镍离子, 和
- 0-20 g/l 的锌离子,
- 0-5 g/l 的锰离子,
- 以 P_2O_5 计算, 5-50 g/l 的磷酸根离子。

在大多数情况下, 第二种磷酸盐化溶液的组成, 与基本上已知的磷酸盐化溶液相似, 涂敷该溶液的方法也是通常已知的, 通常这第二种溶液并不进行干燥。当优选在带输送机系统中涂敷第一种磷酸盐层时, 第二种磷酸盐层例如可在汽车厂或在仪器制造商的厂房中涂敷。

金属部件在采用第一和/或第二种磷酸盐化溶液润湿之前, 可用活性溶液或活性悬浮液润湿。由于这种活化作用, 使表面上具有晶种, 这有利于随后的磷酸盐化和形成细结晶的致密的磷酸盐层。在这种情况下, 选用包含呈胶体分布的磷酸钛的活性水溶液/悬浮液是有利的。

可采用磷酸盐化溶液, 例如采用辊涂器或采用类似辊涂装置在金属部件上涂敷第一种磷酸盐化溶液。涂敷技术基本上是已知的。

按照本发明的方法的第一和/或第二种磷酸盐化溶液, 包含铝、硼、铁、钪、钼、硅、钛、锆、氟离子和/或配位氟离子, 至少一种水溶性的碱土金属化合物和/或有机配位剂如柠檬酸等是有利的。氟化物可以以游离的和/或结合的形式存在, 特别是其含量为 0.01-5 g/l, 特别是 0.02-3 g/l, 更优选 0.05-2 g/l。特别是第一种磷酸盐化溶液, 可包含 0.0003-10 g/l 的铜离子, 优选 0.0004-5g/l, 更优选 0.0005-0.05 g/l, 第二种磷酸盐化溶液的铜离子的含量为 0.1-50 mg/l, 特别是 2-20 mg/l。铜离子能加速磷酸盐层形成并提高磷酸盐层的质量。

按照本发明的方法, 第一和/或第二种磷酸盐化溶液优选不含或基本上不含铅、镉、铬、氯离子和/或氟离子, 因为不允许这些物质在环境中大量存在, 和/或它们能损害磷酸盐化的过程, 而且这些物质还能降低磷酸盐层的质量。

特别是可以采用使阳离子总合对以 P_2O_5 计算的磷酸根离子的比例为 1:1 至 1:8 的方法, 调节第一和/或第二种磷酸盐化溶液。该比例优选 1:1.2 至 1:7, 更优选 1:1.5 至 1:5。在许多情况下, 为了能与金属表面发生反应, 在磷酸盐化溶液中使用一部分游离的磷酸是有利的; 由于有游离磷酸的结果, 从金属表面上溶解出金属离子, 这些金属离子又与未结合的磷酸根离子反应, 生成不溶解的磷酸盐。

在第一和/或第二种磷酸盐化溶液中, 游离酸与总磷酸根离子含量的比例的 S 值可为 0.03-0.7。该 S-值的范围又大约相当于 pH 值范围 4-1。pH 值优选 3-1.5, 最优选 2.8-1.7。对于第二种磷酸盐化溶液, S 值优选 0.2-0.03。

为了确定游离酸, 用蒸馏水将 1 ml 磷酸盐化溶液稀释到约 50 ml 后, 需要时可加入 $K_3(Fe(CN)_6)$ 或 $K_4(Fe(CN)_6)$, 用于除去有干扰的金属离子, 然后用甲基黄作为指示剂, 采用 0.1M NaOH 滴定, 直至从粉红色变成黄色为止。去的所用 0.1M 的 NaOH 的毫升数, 给出终点的游离酸 (FS) 值。

如此测定磷酸根离子的总含量, 在确定游离酸以后, 加入 20 ml 的 30% 的中性草酸钾溶液, 以酚酞作指示剂采用 0.1M NaOH 滴定溶液, 直至从无色变成红色为止。在甲基黄变色和酚酞变色之间消耗的 0.1M 的 NaOH 的毫升数, 相应于根据 Fischer (GSF) 的总酸量。如果该值乘以 0.71, 就获得磷酸根离子的总含量 (参见 W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen" (金属的磷酸盐化), Eugen G. Leuze 出版社第 300 页以下)。

所谓的 S-值, 是将游离酸值除以根据 Fischer 的总酸值获得的。

总酸 (GS) 是二价阳离子及游离的和结合的磷酸 (后者是磷酸盐) 的总合。总酸是采用酚酞指示剂时, 由消耗的 0.1M 氢氧化钠的溶液确定的。消耗 0.1M NaOH 的毫升数相应于终点的总酸值。

第一和/或第二种磷酸盐化溶液, 可包含至少一种催化剂。原则上可以采用所有的催化剂。在磷酸盐化溶液中, 优选包含的催化剂如过

氧化物、基于硝基胍或基于羟胺的物质，氯酸盐、硝酸盐、过硼酸盐、和/或有机硝基化合物如对硝基甲苯磺酸。在这种情况下，特别优选包含 H_2O_2 ，因为采用 H_2O_2 ，可达无残渣地催化作用，因为只剩下水和氧。第一和/或第二种磷酸盐化溶液可包含过氧化物添加物是有利的，优选 H_2O_2 ，以 H_2O_2 计算，其浓度为 1-100 g/l，优选 5-90 g/l，特别优选 10-80 g/l。尤其是由于 H_2O_2 的含量高，在带运输机系统的通常的高速下，可加速在湿膜中和在几秒钟内的干燥过程中发生的所有化学反应，并使反应进行得相当完全。这在这种高锌方法的情况下对层的质量具有非常有利。

为了使溶液、或浓集物、或补充溶液稳定，特别是为了避免或减少这些溶液之一生成沉淀，以及提高磷酸盐层的结晶率，可加入至少一种基于甲酸、琥珀酸、马来酸、丙二酸、乳酸、过硼酸、酒石酸、柠檬酸和/或化学上相关的羟基羧酸的化合物，这是有利的，其结果是，明显地提高了磷酸盐层的耐水性。为了形成这一类溶液，加入这类化合物的总量可为 0.01-5 g/l。至少这些化合物之一的含量为 0.1-3 g/l。在这种情况下，过硼酸钠含量为 0.2-3.5 g/l、酒石酸为 0.2-0.8 g/l、或柠檬酸为 0.12-0.5 g/l 是特别适宜的。将 0.2-0.8 g/l 的过硼酸钠与 0.2-0.8 g/l 的酒石酸组合，甚至能达到更好的结果。

可在温度 10-80℃ 下涂敷第一和/或第二种磷酸盐化溶液，在第一种磷酸盐化溶液的情况下，优选在室温或略高于室温的温度下涂敷；只在特殊情况下，例如为了提高涂敷溶液的干燥速度，才将金属部件和/或也可能是磷酸盐化溶液加热到略高的温度。

在采用第二种磷酸盐化溶液润湿的过程中，第一种磷酸盐化层能仍然保持不变，或在其上面的区域略有溶解，但仍保持其结构不变，和/或被第二种磷酸盐化溶液略微去除，尽管从第二种磷酸盐化溶液能沉积另一种磷酸盐层，但不必需沉积。不过表明，层沉积的结晶性越高，则第一种磷酸盐层耐溅射水或清洗液体，特别是耐碱性越好。

其中可以通过喷雾、淹没或浸渍在金属部件上涂敷第二种磷酸盐化溶液。涂敷技术基本上是已知的。可以采用涂敷磷酸盐化溶液的任何方法；然而，上述涂敷方法是优选的。

将一种钝化溶液直接涂敷到第一或第二种磷酸盐层上可能是有利的，特别是通过喷雾、浸渍或辊涂。在这种情况下，优选采用冲洗溶

液进一步提高耐腐蚀性和漆料的附着力, 这种冲洗溶液可以包含至少一种基于 Cr、Ti、Zr、Ce 和/或其它稀土元素的物质, 其中包括镧或钇、钽、硅烷/硅氧烷、含磷的自组合分子、磷酸酯或聚合物。

可采用油、分散体或悬浮液, 润湿干燥在金属部件上的第一或第二种磷酸盐层, 特别是采用加工油或防腐蚀油, 和/或如干润滑剂之类的润滑剂, 例如采用含蜡的混合物润湿。采用油或润滑剂作为一种附加的临时性防腐蚀保护, 它们也有利于加工过程, 在这种情况下, 加工的金属部件也具有高的耐腐蚀性能。如果待上漆的金属部件被传送到远离上漆设备时, 在第二种磷酸盐层上涂一层油也可能是有益的。优选在预磷酸盐化之后, 金属基质加工之前施加油。

为了给上漆、加工、组装, 以及粘接或焊接准备覆层, 可分别从第一或第二种磷酸盐层上除去可能存在的油覆层或润滑剂覆层。虽然在本方法其它工艺过程也可除去油, 但为了随后上漆, 必须除去油。

具有第一和/或第二种磷酸盐层的金属部件, 可以涂以漆料、其它类型的有机覆层、和/或粘合剂层, 并可在这类涂敷之前或之后进行加工, 在这种情况下, 采用这种方法涂敷的金属部件, 也可在上漆或有机覆层之前, 再与其它金属部件粘接或焊接。加工、粘接或焊接也可在有油存在下进行。在第二种磷酸盐化开始之前, 时常采用清洁剂除油。在具有第一和/或第二种磷酸盐层的金属部件上, 在加工和/或组装之前, 或就在加工和/或组装之后, 形成有机覆层或漆层。目前已经知道各种不同的有机涂敷, 并可将其用在磷酸盐层上。在这种情况下, 并不是所有的有机涂敷都符合上漆的定义。

在所述的带运输机系统中, 如果需要, 在按照本发明涂有磷酸盐的金属带上可以上油, 在它们随后在上漆设备内涂敷之前, 如果需要, 可以脱脂和/或清洗。由于经济上的原因, 优选在粘接或焊接之前省去除油。

为了生产例如仪器外壳, 在按照本发明涂敷有磷酸盐的金属部件上, 如希望在上漆设备中涂敷, 则在其之前, 如果需要, 可以上油, 如果需要, 可以切割或加工, 或如果需要, 可以脱脂和/或清洗。然而, 它们也可在上漆状态下被切割和加工。

就例如汽车制造而言, 按照本发明涂敷有磷酸盐的金属部件, 可被上油和加工, 在这种情况下, 可将许多金属部件焊接在一起、粘接

在一起、或以其它方式连接，然后在上漆设备内涂敷之前，可对组装的金属部件进行脱脂和/或清洗。

按照本发明涂敷的金属部件，特别是在上漆之前，作为重新转化处理或重新转化预处理的预磷酸盐化的金属部件，或特别是对汽车工业，尤其是在上漆之前，作为预处理的金属部件，或作为最终的磷酸盐化的金属部件，其随后还可上漆、涂敷另一类有机覆层、涂敷粘结剂层、加工、组装和焊接。可以在汽车工业或航空工业、建筑业、家具工业中，采用它们生产零件，或车身部件、或预组装的部件，采用它们生产仪器和设备，特别是生产家用电器、测量仪器、控制装置、实验装置、结构部件、机壳以及一些小部件。

按照本发明的方法，特别适合许多金属的表面，特别适合钢、铁、铝、镁、锌和其合金的表面，更适合镀锌或镀合金的表面，能确保特别高的漆料附着力和高质量的防腐蚀保护。

采用按照本发明的方法，例如作为上漆之前的预处理，可以采用完全不含镍的磷酸盐化方法，获得高质量的磷酸盐层。

在这种情况下表明，生成的磷酸盐层形成结晶越多，对含水的液体、水分或其它损害，尤其是腐蚀性介质越不灵敏。已经证明，按照本发明的磷酸盐层，由于具有结晶性，是特别不灵敏的。尤其是在较高的锌含量和高锌含量时，与高过氧化物含量相结合的条件下，形成的结晶性出人意外的好。例如，在磷酸盐化之前进行另一次活化时，磷酸盐层甚至具有更好的结晶性，因此该层耐水和耐碱性清洁剂的性能甚至会更好。

在大多数情况下，在汽车工业中的磷酸盐化设备，都具有弱碱性清洁剂，然而在某些情况下，甚至采用强碱性清洁剂。出人意外的是，按照本发明的第一种结晶的预磷酸盐化层，显然更耐强碱性清洁剂的作用。在采用强碱性清洁剂的通常采用短的处理时间情况下，按照本发明的第一种磷酸盐层不会受到影响，或只受到轻微的影响。

不同材料的混合物，例如由未涂敷的钢和预磷酸盐化的金属部件组成的金属部件等，可以采用按照本发明的方法进行涂敷，而没有任何问题。

在预组装或组装的金属部件情况下，采用在空腔中预磷酸盐化甚至在不施加漆料的情况下，也可达到比根据所援引的现有技术，更好

的防腐蚀作用。

实施例

下面采用典型的实施例更详细地阐明本发明的要点。

A 组实验:

将由电解镀锌的钢带组成的金属板, 和将由热浸镀锌的钢带组成的金属板同时处理如下:

金属板的尺寸为: $105 \times 190 \times 0.7 \text{ mm}$ 。

首先在碱性清洗浴中喷雾清洗, 接着用水短时间冲洗三次。在冲洗处理之后, 为按照本发明涂敷磷酸盐化溶液作准备, 将金属板浸在包含磷酸钛的活性溶液中, 然后挤压液膜。采用辊式涂布器涂敷磷酸盐化溶液。在涂敷磷酸盐化溶液之后, 使金属板在炉中在 180°C 下干燥 30 秒 (PMT= 80°C)。获得的干液膜层重为 1.5 g/m^2 。

处理程序概括如下:

清洗: 采用 Gardoclean® 338, 8 g/l , 60°C , 喷射 10 秒

冲洗: 采用冷水, 浸渍 10 秒

冲洗: 采用冷水, 浸渍 4 秒

冲洗: 采用无离子水 (=VEW), 浸渍 5 秒

活化: 采用 Gardolene® V6513, 4 g/l 无离子水溶液, 浸渍 5 秒

挤压: 采用挤压辊

辊涂: 采用辊式涂布器涂敷按照本发明的磷酸盐化溶液 (见表 1)

干燥: 在 180°C 的炉中, 30 秒, PMT= 80°C 。

表 1: 按照本发明的磷酸盐化溶液的组成和密度,
分别以 g/l 和 g/cm³ 表示。

实施例	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
P ₂ O ₅ (g/l)	226	223	151	134	228	134	139	205	207	138
Zn (g/l)	42.0	41.4	59.0	24.8	60.0	24.9	25.7	31.1	31.4	25.6
Mn (g/l)	25.1	24.7	16.3	14.7	25.2	14.7	15.2	36.4	36.6	15.1
Ni (g/l)	9.2	0	6.3	0	0	0	0	0	5.3	0
聚合物(g/l)	0	0	0	9.0	0	18.1	58.5	0	0	0
NO ₃ (g/l)	0	0	63.3	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O ₂ (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50
密度 (g/cm ³)	1.272	1.255	1.258	1.129	1.279	1.131	1.169	1.245	1.255	1.165
S-值	0.21	0.31	0.25	0.32	0.14	0.32	0.32	0.21	0.15	0.32
阳离子: P ₂ O ₅ 的比例	1:2.9	1:3.4	1:1.8	1:3.4	1:2.7	1:3.4	1:3.4	1:3.0	1:2.8	1:3.4

实施例	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20
P ₂ O ₅ (g/l)	196	196	198	198	198	198	198	198	198	198
Zn (g/l)	17.0	17.0	17.0	17.0	18.0	18.0	18.0	18.0	17.0	17.0
Mn (g/l)	11.9	12.0	12.0	12.0	22.0	22.0	22.0	22.0	12.0	12.0
Ni (g/l)	0	0	6.0	6.0	0	0	6.0	6.0	6.0	0
聚合物(g/l)	1.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0	1.0
NO ₃ (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O ₂ (g/l)	0	35	0	35	0	35	0	35	35	35
密度 (g/cm ³)	1.187	1.190	1.198	1.195	1.202	1.200	1.213	1.210	1.198	1.190
S-值	0.65	0.65	0.57	0.57	0.52	0.52	0.45	0.45	0.57	0.65
阳离子: P ₂ O ₅ 的比例	1:6.78	1:6.78	1:5.66	1:5.66	1:4.95	1:4.95	1:4.30	1:4.30	1:5.70	1:6.80
实施例	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27	B28	B29	B30
P ₂ O ₅ (g/l)	198	198	230	230	230	283	230	300	300	120
Zn (g/l)	18.0	18.0	37.0	37.0	37.0	56.7	37.0	40.0	40.0	12
Mn (g/l)	22.0	22.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	8
Ni (g/l)	6.0	0	0	7.7	0	8.1	0	0	0	0
聚合物(g/l)	1.0	1.0	0	0	0	0	8.0	0	13.3	0
NO ₃ (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O ₂ (g/l)	35	35	60	80	80	80	60	60	60	25
密度 (g/cm ³)	1.211	1.202	1.260	1.280	1.260	1.310	1.265	1.288	1.287	1.120
S-值	0.45	0.52	0.18	0.12	0.18	0.13	0.18	0.28	0.28	0.61
阳离子: P ₂ O ₅ 的比例	1:4.30	1:4.95	1:2.99	1:2.72	1:2.99	1:2.70	1:2.99	1:3.75	1:3.75	1:6.00

实施例	B31	B32	B33	B34
P ₂ O ₅ (g/l)	120	214	214	196.3
Zn (g/l)	12	40.0	40.0	37.1
Mn (g/l)	8	23.6	23.6	21.8
Ni (g/l)	0	0	0	7.9
聚合物(g/l)	3.0	0	13.3	0
NO ₃ (g/l)	0	0	0	0
H ₂ O ₂ (g/l)	25	50	50	43.5
密度 (g/cm ³)	1.121	1.240	1.242	1.250
S-值	0.61	0.31	0.31	0.20
阳离子: P ₂ O ₅ 的比例	1:6.00	1:3.36	1:3.36	1:2.94

实施例	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6	CE7	CE8	CE9	CE10
P ₂ O ₅ (g/l)	198	198	402	402	420	465	492	420	477	477
Zn (g/l)	18.0	18.0	78.5	78.5	68.0	97.0	95.0	68.0	61.0	61.0
Mn (g/l)	12.0	22.0	55.3	55.3	78.0	80.0	80.0	78.0	80.0	80.0
Ni (g/l)	6.0	6.0	7.3	7.3	9.7	0	10.3	0	0	0
聚合物(g/l)	0	0	2.0	0	0	0	0	0	0	13.3
NO ₃ (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O ₂ (g/l)	0	0	60	0	80	80	80	60	60	60
密度 (g/cm ³)	1.198	1.213	1.454	1.454	1.501	1.540	1.587	1.501	1.540	1.540
S-值	0.57	0.45	0.12	0.12	0.11	0.12	0.10	0.11	0.20	0.20
阳离子: P ₂ O ₅ 的比例	1:5.50	1:4.30	1:2.85	1:2.85	1:2.70	1:2.63	1:2.66	1:2.88	1:3.38	1:3.09

表 2: 在电解镀锌钢带 (EG) 上的层组成, 以 mg/m^2 表示

实施例	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Mn	75.2	74.2	48.9	44.0	75.6	44.1	45.6
Ni	27.6	0.0	18.8	0.0	0.0	0.0	0.0
聚合物	0.0	0.0	0.0	27.1	0.0	54.3	175.4
P_2O_5	679.2	670.2	451.8	402.4	683.0	403.1	416.6
NO_3	0.0	0.0	189.8	0.0	0.0	0.0	0.0

预磷酸盐化层的层重达到 $1.2\text{--}1.8 \text{ g}/\text{m}^2$; 锌含量随酸值而改变, 为 $62\text{--}820 \text{ mg}/\text{m}^2$ 。

意外的是, 随着在阳离子: P_2O_5 的比例中阳离子含量的增加, 明显地倾向生成结晶性改善的磷酸盐层。由于结晶性的改善, 这些层也更耐水、液体清洗组合物、和其它液体, 所以, 例如达到临时储存的预磷酸盐化的带或带切断件上的水溅射物, 不会造成在极端情况下, 透过随后施加的后磷酸盐化层和/或随后的漆料层仍能看见的斑点和其它痕迹。

在一组实验中, 预磷酸盐化的试板在此后立即采用汽车阴极浸涂漆料, 或采用汽车漆料的总结构上漆, 并给出在常用的汽车漆料实验如在湿储存后的十字痕切实验、VDA 气候改变实验、以及在不含镍的覆层的情况下的结果, 该结果与按照本发明磷酸盐化两次, 随后上漆的试板的结果同样好。

此外, 出人意外的是, 这些按照本发明涂敷的试板——甚至在以不含镍的方式应用时——与采用 NiMn 改性的低锌磷酸盐化的常规汽车三次阳离子磷酸盐化相比, 能产生同样良好的结果, 因为采用后一种磷酸盐化, 至今仅采用一定的镍含量才能获得良好的结果。

由电解镀锌 (EG) 或热浸渍镀锌 (HDG) 钢, 和具有基于 ZnFe (Galvaneal®) 覆层的热浸镀合金的钢预磷酸盐化的试板, 进行不同的加工实验。为此目的, 在所有预磷酸盐化和未预磷酸盐化 (VB28) 的试板上, 涂敷一般在汽车工业中采用的约 $0.5 \text{ g}/\text{m}^2$ 的加工油。

表 3: 对由以不同方式涂敷的钢制成的预磷酸盐化的试板进行加工实验的结果

		平模多次摩擦实验 (摩擦系数)	最大坯件夹持器力 实验 (kN)	重量损失杯实验 (g/m ²)
B28	EG	0.135/0.096	83	-
	HDG	0.117/0.098	135	-
	ZnFe	0.142/0.116	>115	1.1
B29	EG	0.132/0.126	95	-
	HDG	0.113/0.113	>140	-
	ZnFe	0.130/0.115	>135	0.3
B32	EG	0.128/0.087	136	-
	HDG	0.118/0.083	117	-
	ZnFe	0.127/0.115	48	0.2
B34	EG	0.122/0.094	90	-
	HDG	0.098/0.095	135	-
	ZnFe	0.139/0.113	55	5.9

在平模多次摩擦实验中, 在第 1 和第 10 次操作后测得摩擦系数。在每一种情况下, 摩擦系数越低, 结果就越好。于是, 能再现预磷酸盐化层容易滑动的性质。

在最大坯件夹持器力实验中, 测定板材在二侧夹紧情况下为使板材在侧向围绕从上面作用的冲头流动以产生一个杯形的凹陷, 而不扯裂板所需的 kN 力。在这种情况下, 在不发生扯裂的条件下, 施加的力越大, 结果就越好。

在重量损失杯实验中, 在可除掉预磷酸盐化层和 Galvaneal 覆层的情况下, 测定成形过程中的重量损失。采用的压紧力为 10 kN, 压入直径为 50 mm, 模具的直径为 90 mm, 冲头不压透预磷酸盐化的试板, 并不会发生扯裂。测定变形前后实验部件的重量, 以 g/m² 表示重量损失, 该重量损失应尽可能低。

这些实验的目的, 是确定按照本发明的预磷酸盐化部件的成形能

力至少与作对比的含镍的预磷酸盐化部件有相同的数量级。具有 Galvaneal 层不含镍试样的数值，明显比具有 Galvaneal 层含镍试样的数值好，而且明显地比未预磷酸盐化的试样的数值好。

B、C 和 D 组实验：

B 和 C 组实验是采用电解镀锌的钢带或钢板进行的，D 组实验是采用汽车工业用的铝合金进行的。对预磷酸盐化和后磷酸盐化，采用具有下列组成的磷酸盐化溶液。

表 4：磷酸盐化溶液 1-5 的组成，以 G/l 表示含量数据：

磷酸盐化溶液 / g/l	1 预磷酸盐化	2 预磷酸盐化	3 预磷酸盐化	4 后磷酸盐化	5 后磷酸盐化
Zn	37.1	39.0	1.57	1.40	0.80
Mn	21.8	39.0	1.93	0.90	0.80
Ni	7.93	-	1.26	0.90	0.80
P ₂ O ₅	196.3	300	13.5	14.0*	12.0
H ₂ O ₂	43.5*	30.0	-	-	-
NO ₃	-	-	7.00	5.00	3.00
NO ₂	-	-	0.1	0.1	0.1
SiF ₆	-	-	-	1.30	1.00
无F	-	-	-	0.18*	0.03
游离酸	2.6	6.1	2.9	2.1*	1.9
总酸	20.0	28.3	29.3	28.5*	27.1
根据Fischer 的总酸	13.2	19.0	19.0	19.7*	16.9
S-值	0.20	0.32	0.15	0.11*	0.11

*在单个实验中未给出另外的值

在 B 组实验 中 (B 35 或 CE 35)，在每一种情况下，电解镀锌的钢带部件在单独的浴中用含钛的活性溶液处理之后，采用预磷酸盐化溶液 1，使用辊涂布器和不冲洗的方法，进行预磷酸盐化。在这种情况下，

预磷酸盐化层的层重量相当准确达到 1.5 g/m^2 。预磷酸盐化层具有优良的结晶性，以及耐水和耐其它液体的性能，所以不会出现例如由于喷射水所引起的任何斑点，该喷射的水能润湿磷酸盐化层，吸收被溶解的成分，然后干燥。

此后，切割预磷酸盐化的带（B 35）或未预磷酸盐化的带（VB 35），用含钛的活性溶液处理获得的试板，然后采用磷酸盐化溶液 4 进行后磷酸盐化。未预磷酸盐化的试板的后磷酸盐化层的层重为约 3.0 g/m^2 ，而预磷酸盐化的试板的层重量仅约 2.3 g/m^2 。因为优良的结晶性和稳定性，预磷酸盐化层意外地仅导致生成较薄但质量却基本上同样好的后磷酸盐化层，在这种情况下，第二种磷酸盐化层的层厚度是足够的，甚至能节省化学试剂。

因此，在汽车生产线上，首先涂以 BASF 漆料的 KTL 漆料覆层，然后涂以填料层，和涂以相当于 VW Mosel 的漆料系统的面漆层。采用这些上漆的试板进行实验，产生下列结果。

表 5: B 组实验（*根据 DIN 50017 KK 进行 240 小时的冷凝水-恒气候实验）中抗腐蚀实验和漆附着力实验的结果:

	腐蚀: 根据 VDA 621 - 414 的 12 个月自然风化	漆附着力: 根据 VW 规格碎屑: 根据 VDA 621 - 415 的 12 个循环的盐喷雾 - 冷凝水交替实验		漆附着力: 根据 DIN EN ISO 2409 的十字痕切		
	渗透	渗透	漆料碎屑		碎屑等级	
	mm	mm	等级	面积 %	开始	KK 实验 *
B 35	U < 1	U 1.8	1.0	0.5	Gt 1	Gt 2
VB 35	U < 1	U 1.5	1.0	0.5	Gt 1	Gt 2

在这种情况下，可将渗透值高达 U 2.5 mm/漆料碎屑值高达 10 %，和十字痕切级高达 Gt 2 认为是足够好的。

按照本发明预磷酸盐化和第二次磷酸盐化的试板，基本上达到与未预磷酸盐化和只后磷酸盐化的试板同样高的质量。此外，还制成二

个组件，其中之一只具有预磷酸盐化层和漆料层，而另一个组件则只具有后磷酸盐化层和漆料层；只预磷酸盐化和上漆的组件的腐蚀结果和漆附着力的结果，至少与只后磷酸盐化和上漆的组件的数值相当。这样就能证明，按照本发明进行预磷酸盐化并还可进行附加后磷酸盐化和上漆的试板充分考虑到汽车工业的条件。因此，部件复合物可后磷酸盐化和上漆，在该复合物中，只是这些部件，而不是所有的部件被预磷酸盐化了。

在C组实验中，除了一个试带(VB 37)以外的所有试带(B 36-B 43, VB 36)，都是按照本发明采用辊式涂布器，以不冲洗的方法进行预磷酸盐化。另一方面，VB 37是采用常规喷雾方法预磷酸盐化的。在阳离子含量与VB 37所选的同样低时，在采用辊涂时，以不冲洗过程的短时间润湿不可能生成足够厚度的覆层。在B 40和VB 37的情况下，在预磷酸盐化之前，采用含钛的活性溶液处理试带。在B 36和B 41的情况下，采用磷酸盐化溶液1预磷酸盐化，在B 42和B 43的情况下，使不含过氧化物或包含不同含量过氧化物的磷酸盐化溶液2预磷酸盐化。为了形成第二种磷酸盐化层，采用以前已部分使用过的钛基活性溶液重新活化所有的试板，并采用后磷酸盐化溶液5处理。

表 6: 在 C 组实验中预磷酸盐化和后磷酸盐化的条件和结果

	另外活化	预磷酸盐化溶液	浴中 H_2O_2 浓度	预磷酸盐化层	平均晶粒 尺寸 μm	在每种情况下仅 一层磷酸盐层的 层重 g/m^2	
		见表4	g/l	质量	预磷酸盐化	预磷酸盐化	后磷酸盐化
VB 36	-	-	-	-	-	-	3.7
B 36	-	1	0	A	-	1.7	3.2
B 37	-	1	0	A	-	1.4	3.3
B 38	-	1	30	B	-	1.1	3.7
B 39	-	1	50	C	5 - 10	0.9	3.5
B 40	Ti	1	50	C	约 5	1.4	3.3
B 41	-	1	80	C	5 - 10	0.9	4.2
B 42	-	2	0	A	5 - 10	1.1	3.3
B 43	-	2	50	C	5 - 10	0.9	4.3
VB 37	Ti	3	0	C	约 5	1.9	3.6

预磷酸盐化层的质量:

A 无定形, 不耐水

B 部分结晶, 充分耐水

C 结晶非常好, 耐水, 耐液体

在这种情况下表明, 在锌含量高时, 预磷酸盐化层的结晶性基本上取决于磷酸盐化溶液中足够的过氧化物含量。在这组实验中, 如果预先采用活性溶液处理, 预磷酸盐化层的层重呈现较大的增加, 而后磷酸盐化层的层重比往常的则略低。

以这种方法涂敷的试板, 在汽车生产线上涂敷含铅的 KTL 漆层 PPG 742-962/G5, 而不涂敷其它的漆层。测定这些试板的耐腐蚀性和漆的

附着力。

表 7: C 组实验中腐蚀实验和漆附着力实验的结果:

	漆附着力: 在40℃ 5%的NaCl溶液中, 在开始和在40小时以后的根据BMW的 十字痕切		腐蚀: 10周; 根据BI 123-01的Ford的 瑕疵实验
	根据DIN EN ISO 2409的十字痕切等级		渗透 mm
	在开始	在40小时后	在一侧测定的
VB 36	Gt 0	Gt 1	U 1.5
B 36	Gt 0	Gt 1	U 1.0 - 1.5
B 37	Gt 0	Gt 1	U 1.5
B 38	Gt 1	Gt 1	U 1.5
B 39	Gt 1	Gt 1	U 1.0 - 1.5
B 40	Gt 1	Gt 1	U 1.0 - 1.5
B 41	Gt 0	Gt 0 - 1	U 1.0 - 1.5
B 42	Gt 0	Gt 1	U 1.5
B 43	Gt 0	Gt 1	U 1.5 - 1.8
VB 37	Gt 0	Gt 1	U 1.5

在这种情况下, 可以认为渗透高达 U 2.5 mm, 十字痕切分级高达 Gt 2 是足够好的。

虽然对预磷酸盐化层的结晶性和耐水性而言, 最佳 H_2O_2 含量约 40-70 g/l, 然而, 在采用 80 g/l H_2O_2 时, 漆的附着力呈现略好的结果。总之, 按照本发明不冲洗的实施例都表明, 至少与 VB 37 常规喷雾预磷酸化方法的值相等。

在 D 组实验中, 采用预磷酸盐化溶液 1, 但不加 H_2O_2 , 以不冲洗的方法, 将铝 AA 5754 和 AA 6016 的试板预磷酸盐化。在这种情况下, 层的重量系统地改变, 此外, 在每一种情况下都将一部分试板上油。此后进行变形实验。在这种情况下表明, 预磷酸盐化而没有上油的试板的冷变形, 仍有某些摩擦, 这些摩擦与采用含 Zr 的酸洗系统作标准

质量，随后用油涂敷的板的加工时得到的摩擦相当。然而，在预磷酸盐化和上油的试板的情况下，出现明显较好的变形结果。与此同时测试粘合剂连接的强度：预磷酸盐化试板的粘接强度，大体上可与酸洗试板的强度相比。

预磷酸盐化的或酸洗的试板，随后采用具有 18.2 g/l 的 P_2O_5 、0.23 g/l 游离氟离子、以及几乎与表 4 酸值相同的磷酸盐化溶液 4 后磷酸盐化，然后采用基于氟化锆的冲洗液冲洗，并涂敷阴极浸涂漆料。预磷酸盐化的试板展示的腐蚀和漆附着力的结果，并不比首先酸洗的代表标准质量的试板差。与此同时，还使另一些这种类型的试板，涂以整个汽车漆料组分中的填料和表面漆料，并同时进行测试。在所有情况下，在每一种情况下都不采用油或采用油进行涂敷，或采用在市场上可以买到的在汽车上使用的，特别适合此目的的丙烯酸酯基干润滑剂涂敷，再用油涂敷，在所有情况下，都进行后磷酸盐化和上漆——可在 205℃ 下热处理 30 分钟后进行，就象通常在汽车领域中进行的那样。所有预磷酸盐化的试板都呈现同样好的结果，或例外的是，甚至比首先酸洗的试板的结果还略好（表 8）。

表 8: 预磷酸盐化和后磷酸盐化以及上漆的, 由铝合金
AA 6016 制成的 D 组试板的实验结果, 与首先
进行浸渍、然后磷酸盐化以及上漆的试板
的实验结果的对比。

实施例/对比例	CE44	B44	B45	B46	CE47	B47	B48	B49
后磷酸盐化溶液或含 Zr 的酸洗液	酸洗 液	1	1	1	酸洗 液	1	1	1
第一种覆层的层重 mg/m^2	在有 Zr 时 2-8	1300	1300	1300	在有 Zr 时 2-8	1300	1300	1300
施加油	加	加	加	不加	加	加	加	不加
施加干润滑剂	不加	加	不加	不加	不加	加	不加	不加
在 205℃ 下热处理 30 min	-	-	-	是	-	-	-	是
采用溶液 4 磷酸盐化的 层重 g/m^2	3.6	3.3	3.3	3.3	3.6	3.3	3.3	3.3
KTL 漆料	施加	施加	施加	施加	施加	施加	施加	施加
填料的表面漆料	-	-	-	-	施加	施加	施加	施加
根据 DIN EN 3665 的洛 克法实验: 渗透值 mm	1.8	-	1.8	-	-	-	-	-
根据 VDA 621-414 的 1 年自然风化实验: 渗透 值 mm	-	-	-	-	U 0	U 0	U 0	U 0
根据 DIN EN ISO 2409 的十字痕切等级: 在开 始	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 1	Gt 1	Gt 1	Gt 0
同上: 在 240 小时后的 冷凝水—根据 DIN 50017 KK 的恒气候实验	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 1	Gt 1	Gt 1	Gt 1