

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C23C 22/18

C23C 22/36

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198236.8

[43]公开日 1999年10月13日

[11]公开号 CN 1231706A

[22]申请日 97.9.17 [21]申请号 97198236.8

[30]优先权

[32]96.9.26 [33]DE [31]19639596.8

[86]国际申请 PCT/EP97/05091 97.9.17

[87]国际公布 WO98/13534 德 98.4.2

[85]进入国家阶段日期 99.3.25

[71]申请人 汉克尔股份两合公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72]发明人 乔格·里索普

莱因哈德·塞德尔

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书1页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 钢带的磷酸盐化方法

[57]摘要

本发明涉及钢带或者单面或双面镀锌或镀锌合金的钢带的磷酸盐化方法,通过在40—70℃温度下,用一种合锌与锰的酸性磷酸盐化溶液喷涂或浸渍处理2—15秒而进行。该磷酸盐化溶液含有1—4克/升的锌离子,0.8—3.5克/升的锰离子,10—30克/升的磷酸盐离子,0.1—3克/升的游离的,离子的或结合的羟胺,以及大于1克/升的硝酸盐离子,其中的游离酸含量是0.4—4点值,总酸的含量是12—50点值。磷酸盐溶液还可以含有0.8—3.5克/升的镍或0.002—0.2克/升的铜。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 用于钢带或者单面或双面镀锌或镀合金锌的钢带的磷酸盐化方法，其中，在 40-70 °C 温度下，用一种含锌与锰的酸性磷酸盐化溶液喷涂或浸渍
- 5 处理 2-15 秒钟，其特征是，磷酸盐化溶液中含有：
- | | |
|-------------|-----------------|
| 1-4 克/升 | 锌离子 |
| 0.8-3.5 克/升 | 锰离子 |
| 10-30 克/升 | 磷酸盐离子 |
| 0.1-3 克/升 | 游离的，离子的或结合状态的羟胺 |
- 10 以及不大于 1 克/升的硝酸盐离子，并具有 0.4-4 点值的游离酸含量，和 12-50 点值的总酸含量。
2. 根据权利要求 1 的方法，其特征是，磷酸盐化溶液还含有 0.8-3.5 克/升的镍离子。
3. 根据权利要求 1 的方法，其特征是，磷酸盐化溶液还含有 0.002-0.2
- 15 克/升的铜离子。
4. 根据权利要求 1-3 中之一或多个的方法，其特征是，磷酸盐化溶液含有低于 0.8 克/升的游离的或复合的氟化物。
5. 根据权利要求 1-4 的方法，其特征是，在用于未镀锌的钢材的磷酸盐化处理的磷酸盐化溶液中的硝酸盐含量低于 1 克/升，而用于镀锌的钢材
- 20 的磷酸盐化处理的磷酸盐化溶液中的硝酸盐含量低于 0.1 克/升。
6. 根据权利要求 1-5 中之一或多个的方法，其特征是，磷酸盐化溶液含有 0.15-0.8 克/升的游离的，离子的或结合状态的羟胺。
7. 根据权利要求 1-6 中之一或多个方法的用途，其中可在钢带两面或者单面或双面镀锌或镀合金锌的钢带的两面上，产生具有单位面积质量为
- 25 0.4-2.0 克/米²的磷酸盐涂层。



说明书

钢带的磷酸盐化方法

5 本发明涉及对钢带或者对单面或双面经镀锌或镀锌合金的钢带进行磷酸盐化的方法。其中，根据钢带的运行速度，进行 2-15 秒钟的喷涂或浸渍处理。

对铁、钢、锌及其合金，以及铝及其合金的表面进行磷酸盐化处理的方法的现有技术早已周知。对这种表面进行磷酸盐化处理的目的在于提高漆层的粘附强度和改进防腐蚀性能。可以将金属表面浸渍在磷酸盐化溶液中或用磷酸盐化溶液喷涂在金属表面上，以实施磷酸盐化方法。两者相结合的方法也是已知的。不仅可以将在成形的金属部件，如汽车车身进行磷酸盐化处理，而且也可以将在快速运行的带式运输线上的金属带进行磷酸盐化处理。本发明就是涉及这种金属带的磷酸盐化处理。带的磷酸盐化处理是不同于部件的磷酸盐化处理，因为磷酸盐化处理是在高带速运行下进行。也就是说，必须在非常短的处理时间内，例如 2-15 秒内，形成整体的金属的磷酸盐化涂层。

对金属带，特别是电镀锌的或熔化浸渍的镀锌的钢带进行的磷酸盐化处理方法在现有技术中也是已知的。专利文献 WO 91/02829 描述了一种对电镀锌的和/或熔化浸渍镀锌的钢带进行磷酸盐化处理的方法。其中，除了含有锌离子，磷酸盐离子外，还会有锰阳离子，镍阳离子，和具有加速作用的含氧酸的阴离子的酸性磷酸盐化的溶液进行快速处理。上述含氧酸离子尤其可以理解为硝酸盐离子。德国专利文献 DE-A-3537108 也描述了一种对电镀锌的钢带的磷酸盐化处理的方法。通过使用含有除锌、锰、磷酸盐的离子外，还有其它金属阳离子，如镍离子和/或具有加速作用的含氧酸的阴离子，尤其是硝酸盐离子的，酸性磷酸盐化溶液进行磷酸盐化处理。在这方法中锌阳离子的含量是在 0.1-0.8 克/升的较低范围内。德国专利文献 DE-A-4228470 描述了一种对其一面电镀锌的钢带的镀锌层进行磷酸盐化处理的方法，其中用含有 1.0-6.0 克/升的锌阳离子，0.5-5.0 克/升镍阳离子与 14-25 克/升磷酸盐阴离子的，酸性磷酸盐化溶液进行磷酸盐化处理。由上述文献可证实，即可以使用这种阳离子的水溶性盐，例如硝酸盐，作为制备



磷酸盐化溶液的原料。通常，可以使用上述阳离子的硝酸盐形式，其中的硝酸盐含量不会影响磷酸盐化结果。

5 用已知的磷酸盐化方法，可以使单面或双面镀锌的钢带的镀锌表面上形成的磷酸盐涂层，其单位面积质量约低于 2.0 克/米²。在未镀锌的钢表面上，在约 2-15 秒钟的短的磷酸盐化处理期间，并没有磷酸盐化作用。因此在使用单面镀锌的钢带时，在其未镀锌的一面上没有形成磷酸盐涂层。这并非所要求的，如果这些单面镀锌并磷酸盐化处理过的钢带，随后是用作汽车车体的部件，并以后再次磷酸盐化处理，则由于上述予处理造成的钝化，可常常引起钢面的磷酸盐化成为难题。

10 本发明的任务是提供一个在快速的带运输线上进行磷酸盐化的方法，其中，不仅能使镀锌或镀合金锌的钢带上的镀锌面进行磷酸盐化，而且也能使未镀锌的钢带或单面镀锌的钢带上的未镀锌的一面进行磷酸盐化。因此，本方法可提供一种材料，它可适用于制备汽车车体或家用电器，例如冰箱与洗衣机的结构件。

15 本发明提供一个用于钢带或者单面或双面镀锌或镀合金锌的钢带的磷酸盐化方法。其中，在 40-70 °C 温度下，用一种含锌与锰的酸性磷酸盐化溶液进行喷涂或浸渍处理 2-15 秒。其特征在于，上述磷酸盐化溶液含有：

- | | | |
|----|-------------|----------------|
| | 1-4 克/升 | 锌离子 |
| | 0.8-3.5 克/升 | 锰离子 |
| 20 | 10-30 克/升 | 磷酸盐离子 |
| | 0.1-3 克/升 | 游离的，离子的或结合状的羟胺 |

以及低于 1 克/升的硝酸盐离子，其游离酸含量为 0.4-4 点值，而总酸含量为 12-50 点值。

25 因此，钢带可以进行电镀锌或熔化浸渍镀锌，以及镀合金锌。所谓“镀合金锌”是指在钢表面上镀上合金，该合金除了锌以外，还含有其他的金属，如铁、镍或铝。例如，可以用铁-锌合金进行镀合金锌，例如，将镀锌钢带进行热处理，使铁原子扩散到锌层中，反之亦然。一般，镀锌涂层的层厚约为 5-20 μm。

30 上述所谓的“游离酸”和“总酸”在磷酸盐化技术领域是周知的。它们是由下法确定的：用 0.1N 的氢氧化钠溶液滴定酸性的溶液试样，并测量其消耗量。所消耗的毫升数作为点值。本文中所述的游离酸的点值相当



于将用完全去离子水稀释到 50ml 的 10ml 槽溶液滴定到 pH=3.6 时所消耗的 0.1N 氢氧化钠液的毫升数。同样地，所述的总酸的点值是相当于，滴定到 pH=8.2 时的氢氧化钠溶液所消耗的毫升数。

5 根据本发明的方法，使磷酸盐化槽中完全没有或只含有非常少量的硝酸盐，同时含有羟胺或能产生羟胺的化合物。可以实施本发明的任务，即可以在未镀层的钢表面上形成作为整体的金属磷酸盐化涂层。特别是用于涂锌钢带磷酸化的磷酸盐化溶液中只含有不高于 0.1 克/升的硝酸盐或特别是完全没有硝酸盐。而对未镀锌的钢带的磷酸盐化处理时，磷酸盐化溶液中的硝酸盐含量可含有最多 1 克/升，它甚至可能会更有利些。

10 通过使用含有羟胺或其化合物的，而且含有少量硝酸盐或没有硝酸盐的磷酸盐化溶液进行快速的带式输送线的磷酸盐化处理，这是第一次也可以通过喷涂或浸渍方法使未镀锌的钢表面进行磷酸盐化处理。使用羟胺作为加速剂以进行部件的磷酸盐化过程要使用较长的处理时间，这早已众所周知。例如，专利文献 EP-A-315059 和 WO 93/03198。羟胺可以以游离碱或可产生羟胺的化合物，例如羟胺复合物，如酮肟或乙醛肟，或者以羟铵盐的形式，进行使用。根据磷酸盐化槽液的酸性，向磷酸盐化槽液或磷酸盐化槽的浓缩液中加入游离羟胺则它大部分以羟胺阳离子形式存在。在以羟铵盐形式使用的情况下，则硫酸盐和磷酸盐是特别合适的。在磷酸盐的情况下，由于具有更好的溶解性，优选是酸性盐。一方面为了降低成本，
15 另一方面为了在磷酸盐化槽液中不加入过多的硫酸盐离子。优选使用游离羟胺与硫酸羟铵盐的组合物。向磷酸盐化溶液中加入的羟胺或其化合物的量，要使磷酸盐化溶液中的游离羟胺的计算浓度约为 0.1-3 克/升，优选为 0.15-0.8 克/升为宜。

25 为了说明磷酸盐浓度，应将磷酸盐化槽液中的全部磷含量都视为磷酸盐离子 PO_4^{3-} 的形式。因此，在浓度计算或测定时，不可忽视这样已知的事实，即当磷酸盐化槽液中的 pH 值为约 2.0-3.6 的酸性范围时，事实上只有非常少量的磷酸盐是以带三个负电荷的阴离子形式存在。更确切地说，在这个 pH 值范围内，磷酸盐主要是以带一个负电荷的二氢磷酸盐阴离子形式存在，以及未分解的磷酸与少量的带二个负电荷的磷酸氢盐阴离子存在。

30 如磷酸盐化溶液中还含有其他的阳离子时，由于它也可以掺进磷酸盐涂层中，因此会改进该磷酸涂层的漆粘附性与防腐蚀性。例如，本发明的



磷酸盐化槽液中含有约 0.8-3.5 克/升的镍离子时，对漆粘附性具有有利效果。也可以用具有类似效果的铜代替毒理学上有问题的镍。因而，优选使用的磷酸盐化槽液中会有约 0.002 ~ 0.2 克/升的铜离子，优选为 0.003-0.06 克/升的铜离子。

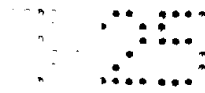
5 除了所述的形成涂层的阳离子外，磷酸盐化溶液还会有碱金属阳离子和/或铵阳离子。以使其游离酸点值达到所要求的范围。

10 为了磷酸盐化未镀锌的钢材，通常在磷酸盐化溶液中不需要含有氟离子。然而，氟离子使熔化浸渍镀锌的钢带的磷酸盐化过程更加容易些，而且氟离子的存在，在镀锌钢带的磷酸盐化过程中也有利于形成均匀的磷酸盐涂层。因此，本发明的另一个较佳实施方案中，所使用的磷酸盐化溶液会有低于约 0.8 克/升的，游离的或复合形式的氟化物。例如，对电镀锌钢带的磷酸盐化中，氟化物含量优选为 0.0-0.5 克/升，最好为 0.1-0.2 克/升。

15 通常，可以通过一般技术人员已知的方法制备磷酸盐化溶液。磷酸盐是以磷酸形式加入磷酸盐化溶液。阳离子是以酸溶性的化合物形式，例如碳酸盐，或者磷酸的氧化物或氢氧化物形式加入，使其部分中和。为了进一步中和以达到所要求的 pH 值范围，优选加入氢氧化钠或碳酸钠。必要时所使用的铜离子可以以硫酸铜或醋酸铜形式加入磷酸盐化溶液中。氟化钠或氟化钾是适宜的游离氟化物阴离子源，所使用的复合氟化物可以是例如四氟硼酸盐或六氟硅酸盐。

20 本发明还涉及上述磷酸盐化方法的应用，它可以在钢带两面或在单面或双面镀锌或镀合金锌的钢带的单面或双面上形成每单位面积质量约为 0.4-2.0 克/米²的磷酸盐化涂层。该磷酸盐化涂层的单位面积质量优选为约 0.9-1.8 克/米²。上述单位面积质量(“涂层重量”)，可按一般技术人员已知的方法通过称量磷酸盐化处理过的试样板片，然后将磷酸盐层溶于 5 % 铬酸溶液中，接着再称量该试样板片而测量。该测量方法描述于 DIN 50942 中。为了获得具有所要求的单位面积质量的磷酸盐化涂层，优选使用具有 1.5-2.5 点值的游离酸和 20-35 点值的总酸的磷酸盐化溶液。处理溶液的温度优选在 50-70 °C，特别是 55-65 °C，优选的磷酸盐化处理时间为约 5-10 秒钟。

30 在施用磷酸盐化溶液前，应使金属表面用水完全润湿。这通常是在连续运行的带式运输线上进行的。但如果钢表面上有油污时，必须在磷酸盐



化处理前，用适当的去污剂除去油污。适宜的方法是现有技术中是熟知的。通常，在进行磷酸盐化处理前，用已知的活化剂进行活化处理。通常使用含有磷酸钛和磷酸钠的溶液或悬浮液。经活化处理后，再使用本发明的磷酸盐化处理方法，最好接着进行一次钝化的后冲洗过程。通常，在上述磷酸盐化处理和钝化的后冲洗之间用水进行一次中间的冲洗。其中，使用含有铬酸的处理溶液以进行上述的钝化的后冲洗。但从劳动保护和环境保护以及废物排放处理等方面考虑，最好使用无铬的处理槽液代替上述的含铬的钝化槽液。为此使用纯的无机的槽液，特别是基于六氟锆酸盐的槽液，或者也可使用有机反应的槽液，例如基于取代的聚乙烯苯酚的槽液。此外，也可以使用含有 0.001-10 克/升的一个或多个下列阳离子：锂离子、铜离子、银离子和/或铋离子的后冲洗溶液。

本发明的磷酸盐化的金属带可以直接涂敷有机涂层。然而，它们也可以是，经过切割，成形与接合进部件如汽车车体或家用电器的结构件后的未涂漆的最初状态。通过磷酸盐涂层可以使有关的成形过程更加容易。如果完工的结构件的腐蚀要求较低时，例如家用电器，则可以将由预磷酸盐化处理的金属所产生的装置直接进行涂漆。对防腐要求较高的结构件，例如汽车车体构件，最好是将车体装备完工后，再次进行磷酸盐化处理。用下列实施例进一步详述本发明：

表：磷酸盐化处理方法与涂层重量

参数	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	对照例
游离酸(ml)	1.7	2.1	2.1	2.4	2.5
总酸(ml)	25	33.0	33.0	35.0	35.0
锌(g/l)	1.8	1.9	2.2	2.1	2.0
镍(g/l)	2.0	2.2	2.2	2.3	2.2
锰(g/l)	2.0	2.2	2.2	2.3	2.2
磷酸盐(g/l)	11.0	16.0	16.0	17.0	17.0
硝酸盐(g/l)	--	--	0.3	--	15.0
硫酸羟胺(mg/l)	300	400	400	600	--
氟化物(mg/l)	--	200	200	300	--
温度(°C)	55	64	65	65	60
处理时间(秒)	6	7	6	4	8
涂层重量(g/m ²)	在 ZE 上 1.7 在 ZNE 上 1.4	在 CRS 上 1.4	在 CRS 上 1.6	在 CRS 上 1.0	在 ZE 上 1.5 在 CRS 上 0.2

*ZE: 电镀锌钢材; ZNE: 电镀锌/镍钢材; CRS: 冷轧钢 St 1405。

本发明实施例给出的抗腐蚀性能试验(VDA 交替气候试验 621-415, 用 VW P 1210 的石碰击试验)表明, 在镀锌的和未镀锌的表面, 并没有明显的区别。在每种情况下都达到汽车标准。