(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 045 110** A1

12

### **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81200830.8

6 Int. Cl.3: C 23 F 7/10

2 Anmeldetag: 21.07.81

30 Priorität: 25.07.80 GB 8024465

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

84 Benannte Vertragsstaaten: CH DE LI NL SE AT

Weröffentlichungstag der Anmeldung: 03.02.82 Patentblatt 82/5

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

Benannte Vertragsstaaten: BE CH FR LI

© Erfinder: Brown, Kevin, 119 Rochester Avenue, Feltham Middlesex (GB)
Erfinder: Darby, Jon, 61 West End Court, Stoke Poges Slough, Berks (GB)

Benannte Vertragsstaaten; AT BE CH DE FR LI NL SE

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

(54) Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- und Stahloberflächen sowie dessen Anwendung.

⑤ Bei einem Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- oder Stahloberflächen im Tauchu. Flutverfahren wird zwecks Erniedrigung der Schlammmenge bei gleichbleibender hoher Schichtqualität mit einer Lösung gearbeitet, die mindestens 0,3 Gew.-% Zn, mindestens 0,3 Gew.-% PO₄ und mindestens 0,75 Gew.-% NO₃ oder eines gleichwirkenden Eisen(II) nicht oxidierenden Beschleunigers enthält, in der das Gewichtsverhältnis Zn: PO₄ grösser als 0,8 ist, das Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure mindestens 5 beträgt und in der man durch geeignete Bemessung von ClO₃ oder einem gleichwirkenden Eisen(II) zu Eisen(III) oxidierenden Beschleuniger einen Eisen(II)-Gehalt von 0,05 bis 1 Gew.-% einstellt.

Die Phosphatierungslösung, die zweckmässigerweise zusätzlich Kalzium sowie Kupfer, Kobalt, Nickel, einfaches oder komplexes Fluorid enthält, sollte bei einer Temperatur von 35 bis 98°C während einer Zeitdauer von 5 bis 15 Minuten in Einsatz kommen.

Das Verfahren ist insbesondere zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Kaltverformung geeignet.

METALLGESELLSCHAFT AG 6000 Frankfurt/M.

15. Juli 1981 DROZ/LWÜ

Prov. Nr. 8625 M

# Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- und Stahloberflächen sowie dessen Anwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- oder Stahloberflächen im Tauch- oder Flutverfahren mit einer wäßrigen sauren Zink- phosphatlösung sowie dessen Anwendung auf die Vorbereitung von Metalloberflächen für die Kaltverformung.

Die Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen, insbesondere aus Eisen und Stahl, durch Behandlung mit einer Zinkphosphatlösung ist generell üblich. Zur Beschleunigung der Phosphatschichtausbildung werden dabei der Phosphatie-rungslösung ein oder mehrere Oxidationsmittel zugesetzt.

Ein besonderes Problem, das sich bei der Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- und Stahloberflächen stellt, ist die mit der Phosphatierung verbundene Auflösung von Eisen, das in Form von Eisen(II)ionen in Lösung geht.

Bei einer Kategorie von Phosphatierverfahren arbeitet man mit Phosphatierungslösungen, die Eisen(II) in Eisen(III) überführende Oxidationsmittel enthalten, so daß unlösliches Eisenphosphat gebildet wird. Mit zunehmendem Durchsatz an Oberfläche entstehen dann erhebliche Schlammengen, die physikalisch entfernt werden. Bei einigen Verfahren bereitet jedoch die physikalische Schlammentfernung Schwierigkeiten bzw. ist schwer durchführbar, so daß es vorteilhafter ist, das Phosphatierverfahren so zu leiten, daß praktisch kein oder nur wenig Schlamm gebildet wird.



Bei dieser Kategorie von Phosphatierverfahren, die "auf der Eisenseite" arbeiten, wird die Phosphatierlösung aus Chemikalien formuliert, die das in Lösung gehende Eisen nicht in den dreiwertigen Tustand übesühren. Dies gellingt beispielet weise durch Verwendung von Naurat oder ähnlich schwachen Opfdationsmitteln als Beschleuniger.

Verfahren die Schlammbildung weitgehend unterdrückt ist, hauten ihnen andere Nachteile an. So ist infolge Abwesenheit sturker Oxidationsmittel die Pnosphatschichtausbildung langsam. Durch die Anreicherung von Eisen(II)phosphat in der Losung kann zudem der Anteil des Eisenphosphats in der gebildeten Phosphatschicht unerwünscht hoch werden. Auch neigen die gebildeten Phosphatschichten zur Grobkörnigkeit. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die verschiedenartigsten Probleme auszuräumen.

Aus der GB-PS 932 987 ist es bekannt, die Metalloberflächen vor der Phosphatierung durch Inkontaktbringen mit einer Titan enthaltenden Lösung zu aktivieren. Hierdurch wird die Phosphatschichtausbildung zwar beschleunigt, die anderen Nachteile bleiben jedoch bestehen. Insbesondere sind zusätzliche Behandlungsvorrichtungen nötig.

Bei dem Verfahren gemäß GB-PS 996 418 soll Harnstoff dem Phosphatierbad zugesetzt werden, wodurch die Temperatur bei der Phosphatierung erhöht werden kann, ohne eine wesentlich erhöhte Schlammbildung zu riskieren. Auch hiermit ist eine bescheunigte Phosphatschichtausbildung verbunden. Die anderen zuvorgenannten Nachteile bleiben jedoch auch hier bestehen. Darüber hinaus entsteht der zusätzliche Nachteil, daß eine an sich nicht erforderliche, energieverschwendende Aufheizung der Phosphatierungslösung erforderlich ist. Bei einem anderen, nicht "auf der Eisenseite" arbeitenden Bad hat man versucht, das Schlammproblem zu lösen, indem dessen Feststoffgehalt erhöht und infolgedessen die Schlammenge reduziert wird (GB-PS 1 555 529).



Hierzu werden die Metalloberflächen mit einer Lösung behandelt, die wenigstens 6 g/l Zn, 5 g/l  $P_2O_5$ , 1 g/l  $ClO_3$  und 8 g/l  $NO_3$  enthalten. Das Verhältnis  $P_2O_5$ : Zn soll dabei im Bereich von 1:(0,8 - 4) liegen. Obgleich bei diesem Verfahren ein kompakter Schlamm erhalten wird und demzufolge die Intervalle zwischen der erforderlichen Entschlammung der jeweiligen Behandlungsvorrichtung größer sind, hat sich gezeigt, daß es schwieriger sein kann, kompakten Schlamm anstelle von leichtem, voluminösem Schlamm zu entfernen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- oder Stahloberflächen bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist und ohne Mehraufwand an Chemikalien und ohne Einbuße in der Schichtqualität einfach in der Durchführung ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart durchgeführt wird, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die mindestens 0,3 Gew.-% Zn, mindestens 0,3 Gew.-% PO4 und mindestens 0,75 Gew.-% NO3 oder eines gleichwirkenden Eisen(II) nicht oxidierenden Beschleunigers enthält, in der das Gewichtsverhältnis Zn:PO4 größer als 0,8 ist, das Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure mindestens 5 beträgt und in der man durch geeignete Bemessung von ClO3 oder einem gleichwirkenden Eisen(II) zu Eisen(III) oxidierenden Beschleuniger einen Eisen(II)-Gehalt von 0,05 bis 1 Gew.-% einstellt.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Oberfläche mit einer Lösung in Berührung zu bringen, die maximal 2,2 Gew.-% Zn, max. 2,2 Gew.-% PO<sub>4</sub> und max. 5,5 Gew.-% NO<sub>3</sub> oder eines gleichwirkenden Beschleunigers enthält, in der das Gewichtsverhältnis Zn:PO<sub>4</sub> kleiner als 4 ist und das Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure max. 30 beträgt.



Vorzugsweise solite eine Behandlungslösung zum Einsatz kommen, die 0,3 bis 1 Gew.-% Zn, 0,3 bis 1 Gew.-% PO<sub>4</sub> und 1 bis 3 Gew.-% NO<sub>3</sub> oder eines gleichwirkenden Beschleunigers enthält, in der das Gewichtsverhältnis Zn:PO<sub>4</sub> 0,6 bis 1 instesondere 0,8 bis 1,4, beträgt und die ein Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure von max. 15, insbesondere 7 Julia 2 aufweist und in der mar durch geeignete Bemassung von Chlorat oder einem gleichwirkenden Beschleuniger einem Fisen (II)-Gehalt von 0,08 bis 0,5, insbesondere bis 0,2, Gew.-% einstellt.

Aumer Nitrat als Eisen(II) nicht oxidierender Beschleuniger ist beispielsweise auch Nitroguanidin geeignet.

Zur Einstellung des Gehaltes an Eisen(II) ist der Aufwand an Chlorat oder einem gleichwirkenden Eisen(II) zu Eisen(III) oxidierenden Beschleuniger derart, daß dessen Konzentration in der Behandlungslösung im allgemeinen kleiner als 0,1 Gew.-% (ber. als ClO<sub>3</sub>) ist. Höhere Dosierungen bewirken, daß der Eisen(II)-Gehalt zu gering wird und eine erhebliche Schlammbildung auftritt.

Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn der Gehalt an Chlorat oder einem gleichwirkenden Beschleuniger auf Konzentrationen unter 0,05 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,035 Gew.-% (ber. als  ${\rm ClO}_3$ ) eingestellt wird. Optimale Ergebnisse werden bei Konzentrationen im Bereich von 0,001 bis 0,035 Gew.-% (ber. als  ${\rm ClO}_3$ ) erhalten.

Bei der Bemessung des das Eisen(II) zu Eisen(III) oxidierenden Beschleunigers ist zu berücksichtigen, daß das Phosphatierbad z.B. in der Startphase noch keine Eisen(II)ionen
enthält. Zu diesem Zeitpunkt ist daher eine Zugabe des
Eisen(II) oxidierenden Beschleunigers nicht erforderlich.
Auch ist es nicht erforderlich, diesen Beschleuniger ständig zu dosieren. Er kann durchaus auch mit den zur Bad-



ergänzung üblicherweise zugegebenen Chemikalien eingebracht werden.

Eine Weiterbildung des Verfahrens sieht vor, die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung zu bringen, die zusätzlich Kalzium in Mengen von 0,01 bis 0,88 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 0,5 Gew.-%, enthält.

Dabei sollte das Gewichtsverhältnis Zn:Ca 1,5 bis 4 betragen. Beste Ergebnisse werden mit einem Verhältnis von 2,5 erzielt.

Schließlich kann die Phosphatierlösung noch weitere für Zinkphosphatierlösungen an sich übliche Zusätze, wie Kupfer,
Kobalt, Nickel, einfaches oder komplexes Fluorid, enthalten.
Bei der Fluoriddosierung ist zu beachten, daß kein Kalziumfluorid ausfällt. Magnesium kann das Kalzium teilweise oder
ganz ersetzen. Schließlich kann - wie in der GB-PS 996 418
vorgeschlagen - der Phosphatierlösung Harnstoff zugesetzt
werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in Berührung zu bringenden Oberflächen müssen frei von Rost und Zunder sein und sollten daher zunächst mit Mineralsäure, wie Salz- oder Schwefelsäure, gebeizt und anschließend mit Wasser gespült werden. Je nach Verunreinigung kann zur Reinigung der Oberflächen auch eine Entfettung oder andersartige Behandlung vorgenommen werden, beispielsweise mit einem organischen Lösungsmittel oder einem alkalischen Reiniger, gefolgt von einer Wasserspülung.

Die gereinigten Oberflächen können schließlich einer Aktivierungsbehandlung, z.B. durch Heißwasserspülung oder mit einer Titanorthophosphatdispersion, unterworfen werden.

Das Tauchen oder Fluten der Oberflächen, das im Unterschied zum Spritzen eine Schlammbildung infolge Oxidation durch Luftsauerstoff weitgehend vermeidet, erfolgt gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei einer Temperatur von 35 bis 98 °C, vorzugsweise bei 55 bis 85 °C. Die Zeitdauer der Berührung zwischen Oberfläche und Phosphatierungslösung liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 15 Minuten.

Verteilhaft ist es, das Phosphatierbad mit einem Konzentral anzusetzen, das

```
5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 12 Gew.-%, Zn
```

13 bis 39 Gew.-%, " 22 bis 30 Gew.-%, 
$$NO_3$$

bis 0,05 Gew.-% ClO3

2 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%, Ca,

enthält und ein

Gewichtsverhältnis von Zn:PO<sub>4</sub> von 0,8 bis 4, vorzugsweise von 0,8 bis 1,4,

ein Gewichtsverhältnis von Zn:Ca von 1 bis 4, vorzugsweise von 2 bis 3.

und ein Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure von 5 bis 9, vorzugsweise 6 bis 8, aufweist.

Eine vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung zu bringen, die mit einem Konzentrat ergänzt wird, das

```
5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 12 Gew.-%, Zn
```

1 bis 3 Gew.-%, " 1,5 bis 2,5 Gew.-%, Ca enthält, in dem das

Gewichtsverhältnis Zn:PO<sub>4</sub> 0,3 bis 0,6, vorzugsweise 0,3 bis 0,4,

das Gewichtsverhältnis Zn:Ca 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6.



und das Verhältnis Gesamtsäure zu Freier Säure 3 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5, beträgt.

espült und mit einer passivierenden Nachspüllösung nach-Chardelt werden. Es kann auch ein Schmiermittelüberzug auf Phosphatschicht aufgebracht werden.

las erfindungsgemäße Verfahren hat sich insbesondere als cebereitung für die spanlose Kaltumformung bewährt. Es ist och auch mit Vorteil auf den übrigen Anwendungsgebieten er Phosphatierung, z.B. für den Korrosionsschutz, zur Erleichterung der gleitenden Reibung und zur elektrischen Esolation einzusetzen.

Die Erfindung wird anhand des Beispiels beispielsweise und näher erläutert.

## Beispiel

Es wurde eine Phosphatierungslösung aus einem Ansatzkonzentrat hergestellt, das

10 Gew.-% Zn

10 Gew.-% PO4

26 Gew.-% NO<sub>3</sub>

4 Gew.-% Ca

enthielt und ein Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure von 7 aufwies. Die Verdünnung erfolgte im Verhältnis ein Teil Konzentrat, 20 Teile Wasser.

In dem auf einer Temperatur von 70 °C gehaltenen Phosphatierbad wurde Draht im Tauchverfahren behandelt. Nach einer Kontaktzeit von 10 Minuten wurde der Draht entfernt, mit Wasser gespült, mit einem Schmiermittelüberzug versehen und auf übliche Art gezogen. Nach einem bestimmten Durchsatz wurde mit einem Ergänzungs-konzentrat, das

enthielt und ein Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure von 4,6 aufwies, ergänzt.

Bei geeignetem Zusatz der Ergänzungslösung konnte das Phosphatierbad praktisch konstant bei Konzentrationen von

Zn von 0,6 Gew.-%
PO4 von 0,6 Gew.-%
NO3 von 1,6 Gew.-%
ClO3 von 0,03 Gew.-%
Ca von 0,25 Gew.-%
FeII kleiner als 0,2 Gew.-%

gehalten werden. Das Verhältnis Gesamtsäure zu Freier Säure lag bei 8,7.

Das Verfahren konnte auf längere Zeit mit nur geringer Schlammbildung betrieben werden.

Wurde hingegen zum Vergleich das Verfahren gemäß Beispiel 5 der GB-PS 1 555 529 betrieben, wurde zwar ebenfalls eine ein-wandfreie Phosphatschicht erhalten, jedoch war nach längerer Betriebsdauer der Chemikalienverbrauch etwa 40 % höher und das Gewicht des zu entfernenden Schlammes etwa 60 % größer.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen er Stahloberflächen im Tauch- oder Flutverfahren mit einer wäßrigen sauren Zinkphosphatlösung, dadurch gekanreichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die mindestens U,3 Gew.-% Zn, minde: ten 0.3 Gew.-% PO, und mindestens 0.75 Gew.-% NO, oder eines ¿lsichwirkenden Eisen(II) nicht cxidierenden Beschleunimers enthält, in der das Gewichtsverhältnis Zn:PO, größer als 0,8 ist, das Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säur-: indestens 5 beträgt und in der man durch geeignete Bemessung von  ${\rm ClO}_3$  oder einem gleichwirkenden Eisen(II) zu Eisen(III) oxidierenden Beschleuniger einen Eisen(II)-Gehalt von 0,05 bis 1 Gew.-% einstellt.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die . maximal 2,2 Gew.-% Zn, max. 2,2 Gew.-% PO4 und max. 5,5  $\text{Gew.-}\% \text{ NO}_3$  oder eines gleichwirkenden Beschleunigers enthält, in der das Gewichtsverhältnis Zn:PO, kleiner als 4 ist und das Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure max. 30 beträgt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die 0,3 bis 1 Gew.-% Zn, 0,3 bis 1 Gew.-% PO, und 1 bis 3 Gew.-% NO3 oder eines gleichwirkenden Beschleunigers enthält, in der das Gewichtsverhältnis Zn:PO, 0,8 bis 2, insbesondere 0,8 bis 1,4, beträgt und die ein Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure von max. 15, insbesondere 7 bis 12, aufweist und in der man durch geeignete Bemessung von Chlorat oder einem gleichwirkenden Beschleuniger einen Eisen(II)-Gehalt von 0,08 bis 0,5, insbesondere bis 0,2 Gew.-%, einstellt.

- 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die zusätzlich Kalzium in Mengen von 0,1 bis 0,88 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 0,5 Gew.-%, enthält.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, <u>dadurch gekenn-</u>
  <u>zeichnet</u>, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die zusätzlich Kupfer, Kobald, Nickel, einfaches
  oder komplexes Fluorid enthält.
- 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit der Lösung bei einer Temperatur von 35 bis 98 °C, vorzugs-weise 55 bis 85 °C, in Berührung bringt.
- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit der Lösung während einer Zeitdauer von 5 bis 15 Minuten in Berührung bringt.
- 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die mit einem Konzentrat ergänzt wird, das

```
5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 12 Gew.-%, Zn
14 bis 35 Gew.-%, " 25 bis 30 Gew.-%, PO<sub>4</sub>
6,3 bis 18 Gew.-%, " 9 bis 15 Gew.-%, NO<sub>3</sub>
1,3 bis 4 Gew.-%, " 2 bis 3 Gew.-%, ClO<sub>3</sub>
1 bis 3 Gew.-%, " 1,5 bis 2,5 Gew.-%, Ca
enthält, in dem das
```

Gewichtsverhältnis  $Zn:PO_4$  0,3 bis 0,6, vorzugsw. 0,3 bis 0.4,

das Gewichtsverhältnis Zn: Ca 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6, und das Verhältnis Gesamtsäure zu Freier Säure 3 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5, beträgt.

9. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Kaltverformung.



# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

# 0 0 4 5 1

EP 81200830.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				KLASSIFIKATION DER
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments	ANMELDUNG (Int. Cl.)		
Kalegorie	maßgeblichen Teile	The Angabe, sower enorgenion, der	betrifft Anspruch	
х	SCHAFT AKTIENGES	sbesondere Beispiel	1-4, 6-9	C 23 F 7/10
	AT - B - 342 383 SCHAFT AKTIENGES + Gesamt +	3 (METALLGESELL- SELLSCHAFT)	1-4,	
	SCHAFT AKTIENGE:	3 (METALLGESELL- SELLSCHAFT)	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>2</sup> )
:	+ Gesamt +	-		C 23 F
The state of the s	,			
t.	٠.			
				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
	•			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde
				liegende Theorien oder . Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes
				Dokument L: aus andern Grunden angeführtes Dokument 8: Mitglied der gleicher Patent-
х				familie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Abschlußdatum der Recherche Prüfer				
	WIEN	22-09-1981		SLAMA