

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 186 823
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 85115775.0

51

Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/12, C 23 C 22/13,**
C 23 C 22/18

22

Anmeldetag: 11.12.85

30

Priorität: 20.12.84 US 683841

71

Anmelder: **PARKER CHEMICAL COMPANY,**
32100 Stephenson Highway, Madison Heights
Michigan 48071 (US)

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.07.86
Patentblatt 86/28

72

Erfinder: **Tull, Thomas Ward, 3011 North Connecticut,**
Royal Oak Michigan 48073 (US)

84

Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR IT LI NL SE**

74

Vertreter: **Rieger, Harald, Dr., Reuterweg 14,**
D-6000 Frankfurt am Main (DE)

54

Verfahren zur Erleichterung der Kaltverformung.

57

Zur Erleichterung der Kaltverformung von Eisenwerkstoffen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges wird zwecks Erzeugung einer schweren, zinkreichen Schicht mit einer wäßrigen, sauren Phosphatierungslösung, die 7,5 bis 75 g/l, insbesondere 10 bis 30 g/l, Zinkionen und 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin enthält, gearbeitet.

Die Phosphatierungslösung, deren pH-Wert vorzugsweise 1,8 bis 2,5 beträgt, sollte zusätzlich bis 20 g/l Manganionen und 5 bis 75 g/l, vorzugsweise 30 bis 70 g/l, Nitrat enthalten. Sie toleriert einen Gehalt an Eisenionen bis 25 g/l und läßt sich mithin ohne Einbuße auf der Eisenseite fahren.

EP 0 186 823 A2

0186823

- 1 -

PARKER CHEMICAL COMPANY
32100 Stephenson Highway
Madison Heights, Mich. 48071

05. Dezember 1985
DROZ/LWÜ/2432P

Prov. Nr. 9378 M

Verfahren zur Erleichterung der Kaltverformung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erleichterung der Kaltverformung von Eisenwerkstoffen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges mittels einer wäßrigen, sauren Phosphatierungslösung, die Zinkionen und Hydroxylamin als Beschleuniger enthält.

Phosphatüberzüge werden üblicherweise auf Metalloberflächen aufgebracht, um deren Korrosionsbeständigkeit zu verbessern und die Haftung des anschließend aufgetragenen Lackes zu erhöhen. Phosphatüberzüge dienen auch der Erleichterung der Kaltverformung, wobei sie selbst wie ein "Schmiermittel" wirken, indem sie ein Fressen oder Verschweißen von Werkstoff und Werkzeug vermeiden helfen, oder aber ein anschließend aufgetragenes Schmiermittel so stark binden, daß es beim Verformungsvorgang praktisch nicht entfernt wird. Insbesondere die letztgenannte Fähigkeit ist von besonderer Bedeutung, weil erst die Verbindung von Phosphatüberzug und Schmiermittel eine mehrfache oder starke Kaltverformung, gegebenenfalls ohne erneute Zwischenbehandlung mit Schmiermittel, ermöglicht.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Erleichterung der Kaltverformung durch Aufbringen von Phosphatüberzügen bekannt. Sie können sowohl der Kategorie der "schichtbildenden" als auch - allerdings mit erheblich geringerer Bedeutung - der Kategorie der "nichtsichtbildenden" Verfahren angehören.

Unter "schichtbildend" versteht man hierbei die Ausbildung von Phosphatüberzügen mittels Phosphatierungs-lösungen, die neben den Phosphationen auch den überwiegenden Teil der Kationen zur Überzugsbildung liefern. Bei den sogenannten "nichtsicht-bildenden" Verfahren stammen demgegenüber die Kationen des Phosphatüberzuges üblicherweise aus dem behandelten Metall selbst, d.h. die Phosphatierungs-lösung liefert im wesentlichen nur die Phosphationen.

So beschreibt die US-PS 2 298 280 eine Überzugs-lösung, die ein saures Phosphat, wie Zink- oder Manganphosphat, und Hydroxylamin als Beschleuniger enthält. Die Phosphatschichtausbildung bezweckt gemäß den einleitenden Bemerkungen die Verbesserung des Korrosionswiderstandes und der Lackhaftung. Irgendein Hinweis auf die Schichtdicke der erzeugten Phosphatschicht oder auf die Eignung dieser Schicht zur Erleichterung der Kaltverformung findet sich in der Patentschrift nicht. Außerdem sind die beispielsweise genannten Zink- und Mangankonzentrationen so gering, daß die Brauchbarkeit dieser Phosphatierungs-lösungen für die Erleichterung der Kaltverformung äußerst zweifelhaft ist.

Die US-PS 2 702 768 erwähnt den Einsatz von Hydroxylamin als Beschleuniger in "nichtsichtbildenden" Phosphatierungs-lösungen. Derartige Systeme sind jedoch - wie bereits vorstehend angedeutet - von untergeordneter Bedeutung und für schwere Verformungen unbrauchbar. Im wesentlichen das gleiche gilt für die Verfahren gemäß den US-PSs 3 615 912 und 4 149 909, die auf die Erzeugung von Eisenphosphatüberzügen abgestellt sind und daher mit Alkali- bzw. Ammoniumphosphat-lösungen arbeiten.

Nachteilig bei den bekannten, insbesondere den vorgenannten

Verfahren ist, daß die erzeugten Phosphatüberzüge nicht die zur Erleichterung der Kaltverformung erforderliche Dicke aufweisen und ein zu geringes Haftvermögen besitzen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erleichterung der Kaltverformung von Eisenwerkstoffen bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist und bei einfacher Verfahrensführung zu dicken, haftfesten Phosphatüberzügen führt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 7,5 bis 75 g/l Zinkionen und 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin enthält.

Zwar ist eine "schichtbildende" Phosphatierung zur Erzeugung von Phosphatüberzügen, die u.a. auch der Erleichterung der Kaltverformung dienen soll, aus der US-PS 2 743 204 bekannt. Sie beschreibt Phosphatierungslösungen zur Behandlung von Eisen, Stahl, Zink und Aluminium mit Zink- oder Mangan als schichtbildende Kationen, die die unterschiedlichsten Beschleuniger enthalten können. Genannt sind Nitrit, Chlorat, Bromat, Sulfit, nitroorganische Verbindungen, wie Nitrobenzolsulfonat, Pikrinsäure, sowie Jodat, Hydroxylamin und Nitrat. Hinsichtlich der erreichbaren Schichtgewichte ist Chlorat besonders herausgestellt. Daß gerade Hydroxylamin insoweit eine besondere Bedeutung zukommt, ist offensichtlich nicht erkannt worden.

Phosphatierungslösungen mit Hydroxylamin als Beschleuniger in Verbindung mit vergleichsweise hohen Konzentrationen an Zink eignen sich in besonderer Weise zur Erzeugung von

Phosphatüberzügen, die für die Erleichterung der Kaltverformung bestimmt sind. Die Phosphatüberzüge sind dabei dank ihrer hervorragenden Haftung auf dem Eisenwerkstoff als solche, insbesondere aber in Kombination mit herkömmlichen Schmiermitteln, selbst bei schwersten Verformungen wirksam. Außerdem erfährt das Verfahren auch in Gegenwart von Ferro- oder Ferriionen in der Lösung keine Beeinträchtigung. Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt daher darin, die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringen zu können, deren Gehalt an Eisenionen bis 25 g/l betragen kann.

Kaltverformung im Sinne des vorliegenden Verfahrens sind alle Verformungsvorgänge, in die das Werkstück mit einer etwa von Umgebungstemperatur bis ca. 100°C reichenden Temperatur eingeführt wird und bei dem eine Temperaturerhöhung des Werkstückes das Ergebnis der geleisteten Verformungsarbeit ist. Derartige Verfahren sind beispielsweise Extrudieren, Stauchen, Draht- oder Rohrzug.

Das Verfahren eignet sich insbesondere für Werkstücke aus Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt unterhalb 1 Gew.-%, vor allem mit einem solchen von etwa 0,05 bis 0,6 Gew.-% Kohlenstoff. Gegenüber bekannten Verfahren eignet es sich zudem für höherlegierte Stähle, die in der Regel auch eine größere Härte besitzen.

Das der Phosphatierungslösung zuzugebende Hydroxylamin kann von jeder handelsüblichen Art sein. Bevorzugt sind lagerstabile Salze oder Komplexverbindungen, die häufig in Hydratform vorliegen. Hydroxylaminsulfat, auch Hydroxylammoniumsulfat genannt $[(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$, ist eine besonders geeignete Verbindung.

Die Vermutung über die besonders vorteilhafte Wirkung des Hydroxylamins als Beschleuniger geht dahin, daß der in den Phosphatüberzügen eingebaute Zinkanteil besonders hoch ist. Dieser hohe Zinkanteil erhöht die Schmiereigenschaften der Phosphatkristalle selbst. Besonders wichtig ist jedoch, daß der erhöhte Zinkanteil die Reaktivität gegenüber einem nachträglich aufgebrachten Schmiermittel, insbesondere wenn es sich um Fettsäuren oder Seifen handelt, stark erhöht. Es findet dabei nämlich eine Umsetzung zwischen dem Zink der Phosphatschicht und dem Fettsäureanion unter Bildung von beispielsweise Zinkstearat statt, das wesentlich bessere Schmiereigenschaften als Natriumstearat besitzt. Das heißt, je höher der Zinkanteil im Phosphatüberzug ist, desto stärker ist die Umsetzung zu Zinkseifen und desto besser ist die Schmiereigenschaft der aus dem Phosphatüberzug und der Seife gebildeten Schmierschicht.

Der bevorzugte Zinkgehalt der Phosphatierungslösung beträgt 7,5 bis 55 g/l und liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 30 g/l.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, eine Phosphatierungslösung einzusetzen, die zusätzlich Manganionen in einer Menge bis 20 g/l enthält.

Der Phosphatgehalt der Phosphatierungslösung hat sich am Gehalt der schichtbildenden Kationen zu orientieren. Er beträgt im allgemeinen 5 bis 80 g/l, vorzugsweise 10 bis 70 g/l (berechnet als PO_4).

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, eine Phosphatierungslösung einzusetzen, die als zusätzlichen Beschleuniger Nitrat enthält. Der Nitratgehalt sollte 5 bis

75 g/l, vorzugsweise 30 bis 70 g/l (berechnet als NO_3), betragen. Sofern Nitrat als zusätzlicher Beschleuniger eingesetzt wird, empfiehlt es sich, das Gewichtsverhältnis Nitrat zu Phosphat auf einen Wert im Bereich von 0,3 bis 6, vorzugsweise 0,5 bis 5, insbesondere aber 0,9 bis 4,5 (berechnet als Gewichtsverhältnis $\text{NO}_3 : \text{PO}_4$), einzustellen.

Wie bereits angedeutet, besitzt die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Phosphatierungslösung die Fähigkeit, Phosphatüberzüge mit hohem Zinkanteil zu bilden und dennoch vergleichsweise hohe Eisenanteile zu tolerieren. Beispielsweise kann die Konzentration an Eisenionen sowohl in Form von Ferro- oder Ferriionen bis 25 g/l betragen, so daß sich das Verfahren auch ohne jede Einbuße auf der Eisenseite fahren läßt.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich Nickelionen, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 1 g/l, insbesondere von 0,1 bis 0,5 g/l, enthält.

Die Phosphatierungslösungen können zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 54,4 bis 96,1, insbesondere von 71,1 bis 87,8°C, zum Einsatz kommen. Ihr pH-Wert beträgt etwa 1,8 bis 2,5 bei den vorgenannten Temperaturen.

Die Applikation der Phosphatierungslösung wird in üblicher Weise vorgenommen, bevorzugt sind Tauchen oder Fluten, insbesondere Tauchen. Die Kontaktdauer bei der Tauchbehandlung beträgt etwa 0,5 bis 30 min, vorzugsweise 5 bis 15 min.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es,

Phosphatüberzüge mit einem Schichtgewicht von 2,7 bis 64,6 g/m² zu erzeugen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, das Schichtgewicht an die Schwere der vorgesehenen Kaltverformung, die Größe des Werkstückes und dergl. anzupassen. Schließlich wird die Wahl des Schichtgewichtes auch zu berücksichtigen haben, ob anschließend ein Schmiermittel aufgebracht wird oder nicht. In der Regel werden Schichtgewichte von 3,8 bis 48,4 bzw. von 5,4 bis 37,7 g/m² den üblichen Anforderungen genügen.

Die Vorbehandlung der Werkstücke vor der Phosphatierung erfolgt auf übliche Weise, wie durch Reinigen, Beizen, Spülen bzw. Aktivieren. Als Nachbehandlung kann eine Wasserspülung bzw. eine Spülung mit einer schwachalkalischen Lösung, die z.B. Borax, Nitrit, Triäthanolamin oder Mischungen hiervon enthält, erfolgen. Danach kann der Eisenwerkstoff der Kaltverformung unterworfen werden. Vorzugsweise wird jedoch noch ein bei Kaltverformungsprozessen übliches Schmiermittel aufgebracht. Dies kann unmittelbar nach der Überzugsbildung oder nach der Spülung geschehen. Der Schmiermittelauftrag kann aber auch unmittelbar vor der Verformung, gegebenenfalls auch zwischen den Verformungsschritten geschehen. Sofern mit der Schmiermittelaufbringung die Bildung von Zinkseifen bezweckt ist, ist auf eine für die Reaktion erforderliche ausreichende Feuchtigkeit des Phosphatüberzuges zu achten.

Als Schmiermittel können Seifen, Öle und andere Hilfsmittel für die Kaltverformung bzw. Emulsionen von Fettsäuren oder Seifen, insbesondere mit 8 bis 18 C-Atomen im Säureanion, aufgebracht werden. Bei Verwendung von Fettsäuren und Seifen sollte eine Emulsion mit einem Gehalt an 3 bis 15 Gew.-% verwendet werden. Wegen der bereits oben erwähnten Umsetzung mit dem Kation des Phosphatüberzuges sind Natrium- und/oder

Kaliumseifen, insbesondere Stearate, besonders vorteilhaft.

Im Bedarfsfall kann nach der Endbehandlung oder auch zwischen einzelnen Behandlungsstufen - mit der vorgenannten Einschränkung bei der Zinkseifenbildung - in herkömmlicher Weise getrocknet werden.

Eine besonders bevorzugte Verfahrensfolge besteht in

1. Reinigen
2. Heißwasserspülung
3. Behandeln mit der Phosphatierungslösung
4. Kaltwasserspülung
5. Spülung mit schwachalkalischer Lösung
6. Kontaktieren mit einem Überschuß eines Schmiermittels auf Basis Natriumstearat
7. Trocknen (Entspannungstrocknen)

Gegebenenfalls kann eine Beizstufe in die Vorbehandlung eingeschoben werden.

Der Eisenwerkstoff kann dann sofort oder nach Zwischenlagerung der Kaltverformung zugeführt werden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde eine Phosphatierungslösung hergestellt die,

40,5	g/l	Zn
50,0	g/l	PO ₄
55,5	g/l	NO ₃
0,1	g/l	Ni

enthielt und 60 Gesamtsäurepunkte bei einer 5,0 ml-Probe aufwies (Gesamtsäurepunkte gleich Verbrauch von 0,1 n NaOH in ml bei Titration gegen Phenolphthalein als Indikator).

Die Lösung wurde auf 82,2°C erwärmt und mit

5 g/l Hydroxylaminsulfat

versetzt.

Nach 5 min Dauer zur Einstellung des Gleichgewichtes wurden

0,07 g/l Natriumnitrit
(berechnet als NaNO_2)

zugesezt.

Nach weiteren 5 min wurden jeweils 2 Bleche aus kaltgewalztem und gebeiztem Stahl - Abmessungen 10,2 . 15,2 . 0,23 cm) 5 min im Tauchen phosphatiert. Der Einsatz derartiger Bleche erfolgte jeweils im Abstand von 10 min, so daß die Badbelastung $1,34 \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ betrug.

Es wurde analytisch ermittelt, daß - gegenüber der Verwendung einer Phosphatierungslösung ohne Hydroxylamingehalt - nicht nur eine Verdoppelung des Schichtgewichtes erzielt wurde, sondern auch der Abfall des Schichtgewichtes bei Verwendung der gleichen Lösung weit weniger schnell erfolgte als sonst. Dabei bleibt die durch Röntgenstrahluntersuchung ermittelte Morphologie bzw. Zusammensetzung der Kristalle die gleiche. Das Gewichtsverhältnis von Phosphophyllit zur Summe von Phosphophyllit und Hopeit betrug 1,05 gegenüber 1,65, wenn die oben genannte Phosphatierungslösung, jedoch ohne Hydroxylamin, eingesetzt wurde.

Die wie vorstehend behandelten Werkstoffe wurden dann mit einer schwachalkalischen Lösung gespült und mit einem Natriumstearat enthaltenden Schmiermittel versehen. Danach wurde getrocknet und die überschüssige Seife auf dem Werkstück belassen.

Anschließend wurde das Werkstück einer konventionellen Kaltverformung, beispielsweise einer Extrudierbehandlung, unterworfen. Die Ergebnisse waren ausgezeichnet und denen, die unter Einsatz der üblichen Phosphatierverfahren erzielt wurden, weit überlegen.

Beispiel 2

Es wurde ein Konzentrat A zur Herstellung einer Phosphatierungslösung formuliert aus

159,0	Gew.-%	ZnO
255,5	"	Salpetersäure (67 Gew.-%)
216,7	"	Phosphorsäure (75 ")
6,0	"	Hydroxylaminsulfat
2,3	"	Nickelnitrat (13,9 Gew.-% Ni)
360,5	"	Wasser

210 g dieses Konzentrats wurden dann auf 1 l gebrauchsfertige Phosphatierungslösung verdünnt.

Während der Verwendung der Lösung kann mit einem Konzentrat B ergänzt bzw. aufgefrischt werden, das aus folgenden Bestandteilen gewonnen wurde:

132,3	Gew.-%	ZnO
143,1	"	Salpetersäure (67 Gew.-%)
400,8	"	Phosphorsäure (75 ")
1,6	"	Nickelnitrat (13,9 " Ni)
20,0	"	Hydroxylaminsulfat
302,2	"	Wasser

Dieses Ergänzungskonzentrat kann verwendet werden, wenn in der arbeitenden Phosphatierungslösung das Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure über den erwünschten Wert ansteigt. Sofern in der arbeitenden Phosphatierungslösung das genannte Verhältnis unter den erwünschten Wert fällt, kann mit Konzentrat A ergänzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erleichterung der Kaltverformung von Eisenwerkstoffen durch Aufbringen eines Phosphatüberzuges mittels einer wäßrigen, sauren Phosphatierungslösung, die Zinkionen und Hydroxylamin als Beschleuniger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 7,5 bis 75 g/l Zinkionen und 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, deren Gehalt an Eisenionen bis 25 g/l beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 7,5 bis 55, insbesondere 10 bis 30 g/l Zink enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich bis 20 g/l Manganionen enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 5 bis 80 g/l, vorzugsweise 10 bis 70 g/l, Phosphat (als PO_4 berechnet) enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich 5 bis 75 g/l, vorzugsweise 30 bis 70 g/l, Nitrat (jeweils als NO_3 berechnet) enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Nitrat zu Phosphat 0,3 bis 6,0, vorzugsweise 0,5 bis 5, insbesondere 0,9 bis 4,5, beträgt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Nickelionen, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 1,0 g/l, insbesondere von 0,1 bis 0,5 g/l, enthält.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenwerkstoffe mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die einen pH-Wert von 1,8 bis 2,5 aufweist.