

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
24.01.90

(51) Int. Cl.⁵ : **C 23 C 22/12, C 23 C 22/18**

(21) Anmeldenummer : **86111618.4**

(22) Anmeldetag : **22.08.86**

(54) Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen.

(30) Priorität : **26.08.85 US 769433**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
11.03.87 Patentblatt 87/11

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **24.01.90 Patentblatt 90/04**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE FR IT NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 019 430
EP-A- 0 060 716
DE-A- 2 818 426
GB-A- 1 415 999
US-A- 3 240 633

(73) Patentinhaber : **HENKEL CORPORATION (a Delaware corp.)**
300 Brookside Avenue
Ambler, PA 19002 (US)

(72) Erfinder : **Hacias, Kenneth J.**
8914 Independence Dr.
Sterling Heights Michigan 48078 (US)

(74) Vertreter : **von Kreisler, Alek, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte Von Kreisler-Selting-Werner Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1 (DE)

EP 0 213 567 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf ganz oder teilweise aus Zink oder Zinklegierungen bestehende Metalloberflächen mittels saurer wäßriger Phosphatierungslösungen, die Zink- und/oder Manganionen sowie Phosphationen und Fluoridionen enthalten.

Es ist bekannt, auf Metalloberflächen Phosphatüberzüge aufzubringen, indem man sie mit Phosphatierungslösungen in Kontakt bringt, die Phosphationen, Zink- und/oder Manganionen sowie gegebenenfalls zusätzlich Nickel-, Kobalt- und/oder Kupferionen, Nitrat und/oder Nitrit, Fluorborat und/oder Fluorosilikat, enthält.

In jüngerer Zeit erlangt die Erzeugung von Phosphatüberzügen auf ganz oder teilweise verzinkten Stahloberflächen zunehmend an Bedeutung. Der dabei angewendete Verfahrensgang besteht üblicherweise aus den Stufen

1. Vorbehandlung, z. B. durch Reinigung, Spülung und Aktivierung,
2. die eigentliche Phosphatierung,
3. die Nachbehandlung, z. B. durch Wasserspülung und Applikation von Nachspüllösungen.

Die nach dem vorstehend genannten Verfahrensgang behandelten Metalloberflächen sind jedoch häufig nicht von der erwünschten Qualität. Beispielsweise zeigen die Bleche nach ihrer Lackierung eine beträchtliche Rauigkeit. Auch genügt mitunter der Glanz der Lackschicht und deren Haftung auf der Metalloberfläche nicht höchsten Ansprüchen. Ein anderes Problem, das besonders auf verzinkten Oberflächen oder Oberflächenbereichen auftritt, besteht in der sogenannten Stippenbildung. Hierbei handelt es sich um durch unkontrolliertes Kristallwachstum an kleinen bis stecknadelkopfgroßen Stellen entstehende weiße Gebilde, vornehmlich aus Zinkphosphat unterschiedlicher Größe mit einem Durchmesser von 50 bis 150 μm und einer Höhe von 100 bis 400 μm , die letztlich zu einer fehlerhaften rauen Oberfläche führen.

Diese Stippen sind, sofern die Abmessungen im oberen Bereich liegen, bereits mit bloßem Auge wahrnehmbar, sofern die Abmessungen im unteren Bereich liegen, nur bei Vergrößerung sichtbar. Nach der Lackierbehandlung lassen sich jedoch in beiden Fällen Mängel beobachten, gleichgültig, ob der Lack durch Spritzverfahren oder eine Elektrotauchbehandlung aufgebracht worden ist.

Es sind bereits zahlreiche Versuche unternommen worden, dieses speziell bei der Phosphatierung von Zinkoberflächen, insbesondere verzinkten Oberflächen, auftretende Problem zu lösen. Hierbei richtete sich die Aufmerksamkeit auf die Phosphatierbehandlung selbst (US-PSs 2 835 617 und 3 240 633). In beiden Fällen wird vorgeschlagen, durch Verwendung von Fluorid in Phosphatierungsbädern die Stippenbildung zu vermeiden. Es wurde jedoch festgestellt, daß diese Vorschläge keineswegs immer zum Ziel führen, insbesondere wenn aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und des Umweltschutzes möglichst geringe Fluoridmengen eingesetzt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf ganz oder teilweise aus Zink oder Zinklegierungen bestehende Metalloberflächen bereitzustellen, das die vorgenannten Probleme der Stippenbildung mit Sicherheit und regelmäßig beseitigt, dennoch einfach und wirtschaftlich in der Durchführung ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

0,5 bis 4 Gew.-% Phosphationen,
0,01 bis 1 Gew.-% Fluoridion (berechnet als F)

enthält und in der — in Abhängigkeit vom ermittelten Chloridgehalt — das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid auf mindestens 8 : 1 eingestellt ist.

Bei der Auseinandersetzung mit dem Problem wurde festgestellt, daß die Gegenwart von Chloridionen für die Stippenbildung verantwortlich ist. Sie läßt sich entsprechend den oben zitierten Vorschlägen so lange in Grenzen halten, wie die vorhandene Chloridkonzentration gering ist; mit steigender Konzentration tritt sie jedoch wieder auf. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Eintrag von Chloridionen in die Phosphatierungslösung keineswegs beabsichtigt erfolgt, sich aber aus vielerlei Gründen häufig nicht oder nur schwer vermeiden läßt. Es ist nämlich in großtechnischem Einsatz praktisch unmöglich, sämtliches Chlorid zu entfernen bzw. fernzuhalten. Beispielsweise gelangt durch produktionsbedingte Verunreinigung stets Chlorid in das Phosphatierungsbad. Auch läßt sich bei Verwendung von Chlorat als Beschleuniger schon wegen des Chemismus die Entstehung von Chlorid nicht vermeiden.

Es ist unstrittig, daß der effektiven Chloridkonzentration in der Phosphatierungslösung jedenfalls keine besondere Beachtung geschenkt wurde. Erst im Zusammenhang mit der Konzeption der vorliegenden Erfindung wurde erkannt, daß hinsichtlich Chlorid- und Fluoridkonzentration gegenseitige Abhängigkeiten bestehen bzw. daß man den nachteiligen Effekt, der mit steigender Chloridkonzentration auftreten würde, vermeiden kann, wenn man gleichzeitig die Fluoridkonzentration entsprechend der vorstehend genannten Lehre anhebt.

Grundsätzlich kann die Einstellung des Gewichtsverhältnisses von Fluorid zu Chlorid mit Hilfe von

einfachem Fluorid, insbesondere mit Flußsäure, vorgenommen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Effekt besonders groß ist, wenn das Fluorid in Form von komplexem Fluorid zugegeben wird. Demzufolge sieht eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die Fluorid in Form von komplexem Fluorid, und zwar insbesondere in Form von Fluorosilikat, enthält. Dies gilt in besonderem Maße, wenn die Zinkoberfläche durch Feuerverzinkung gebildet worden ist. Wenn auch mit verringerter Wirkung, sind neben Fluorosilikat auch andere komplexe Fluoride geeignet.

Bei der Bemessung des Fluorids ist weiterhin zu beachten, daß mit steigenden Anteil der Zinkoberfläche der Fluoridgehalt angehoben werden sollte. Beispielsweise sollte bei einem Zinkanteil von mehr als 50 % an der Gesamtoberfläche eine Konzentration von 0,05 bis 0,2 Gew.-%, insbesondere von 0,075 bis 0,2 Gew.-%, gewählt werden. Die Fluoridkonzentration kann unter Zuhilfenahme einer fluoridsensitiven Elektrode — gegebenenfalls nach Anfertigung von Eichkurven — eingestellt werden.

Besonders vorteilhaft ist es, den Gehalt der Phosphatierungslösung an Zink- und/oder Manganionen derart zu bemessen, daß etwa mit dem vorhandenen Phosphat Dihydrogenphosphat gebildet wird.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die 0,5 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gew.-%, Phosphat enthält.

Zur Beschleunigung der Ausbildung des Phosphatüberzuges enthalten die Phosphatierungslösungen üblicherweise einen oder mehrere Beschleuniger. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt gebracht wird, die zusätzlich Nitrat, vorzugsweise in Mengen von 0,025 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, enthält. Bei der Dosierung ist zu berücksichtigen, daß Nitrat bei der Überzugsbildung entstehen kann, z. B. wenn Nitrit als Beschleuniger verwendet wird. Der kontrollierten Nitratzugabe wird jedoch der Vorzug gegeben.

Die Einbringung von Zink und/oder Mangan sowie von Phosphat und gegebenenfalls Nitrat in die Phosphatierungslösung geschieht in an sich bekannter Weise.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich Kobalt- und/oder Nickelionen, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, enthält. Diese Ionen werden zweckmäßigerweise in Form ihrer Sulfate, Phosphate, Karbonate oder Nitrate, insbesondere aber in Form der Karbonate eingebracht.

Schließlich können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Phosphatierungslösungen Eisen-III-Ionen enthalten. Die Eisen-Ionen können in die Phosphatierungslösung in Form von Salzen eingebracht werden; sie können, sofern die behandelte Metalloberfläche auch teilweise aus Stahl besteht, auch durch den Beizangriff von der Metalloberfläche in die Lösung gelangen. Sofern die Zugabe über ein Salz erfolgt, sollte dessen Anion die Wirksamkeit der Phosphatierungslösung nicht beeinträchtigen. Geeignete Salze sind saure Phosphate, Nitrat, Fluorid oder Fluoroborat. Wenn das Eisen ganz oder teilweise aus der Metalloberfläche stammt, sollte es durch geeignete Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid, Permanganat oder Nitrit, in den dreiwertigen Zustand überführt werden. Die Konzentration an Eisen-III-Ionen sollte wenigstens 0,0015 Gew.-% betragen und kann bis zur Sättigungsgrenze reichen.

Der Vorzug des Gehaltes an Eisen-III-Ionen besteht insbesondere in einer Reduktion des Schichtgewichtes des Phosphatüberzuges über einen weiten pH-Bereich der Phosphatierungslösung hinweg. Bei Phosphatierungslösungen mit einer Gesamtsäurepunktzahl von 10 bis 110 zeichnet sich der Gehalt an Eisen-III-Ionen durch die Entstehung besonders hafter Phosphatüberzüge aus.

Der Kontakt der Metalloberfläche mit der Phosphatierungslösung kann durch übliche Techniken, insbesondere durch Spritzen, Rollenauftrag, Sprühen auf zuvor erhitzte Oberflächen oder durch Tauchen des zu beschichtenden Teils der Metalloberfläche in die Phosphatierungslösung erfolgen. Die Temperatur der Phosphatierungslösung kann zwischen 43,3 °C und dem Siedepunkt der Lösung liegen. Besonders zweckmäßig sind jedoch Temperaturen im Bereich von 54,4 bis 82,2 °C, wobei die besten Ergebnisse beim Spritzen, Rollenauftrag und Sprühen auf vorerhitzte Metalloberflächen bei 65,5 °C und beim Tauchen zwischen 43,3 und 54,4 °C liegen.

Im Anschluß an die Erzeugung des Phosphatüberzuges ist es — insbesondere wenn eine anschließende Lackierung beabsichtigt ist — vorteilhaft, mit einer Nachspüllösung zu behandeln. Hierzu kann eine gegebenenfalls zusätzlich Chrom-III-Ionen enthaltende Chromsäurelösung verwendet werden. Eine andere Gruppe geeigneter Nachspüllösungen enthält Poly-4-vinylphenol oder das Reaktionsprodukt von Poly-4-vinylphenol mit einem Aldehyd oder einem Keton (US-PSs 3 975 214, 4 376 000, 4 457 790, 4 039 353, 4 433 015).

Obleich ein Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid von 8:1 und geringfügig darüber meist von ausreichender Wirkung ist, sieht eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, in der das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid auf mindestens 10:1, vorzugsweise mindestens 14:1, eingestellt ist. Diese Arbeitsweise hat insbesondere den Vorzug, daß die Phosphatierungslösung eine gewisse Pufferwirkung gegenüber neuen und gegebenenfalls unerwarteten Chlorideinträgen besitzt.

Damit die einzustellende Fluoridkonzentration nicht übermäßig hoch gewählt werden muß, ist es zweckmäßig, darauf zu achten, daß ein unnötig hoher Chlorideintrag entweder beim Ansatz der Phosphatierungslösung selbst oder durch eingeschleppte Lösungsreste aus der Vorbehandlungsstufe vermieden wird. Das heißt, es sollte bereits darauf geachtet werden, daß die Chloridgehalte der Bäder der

EP 0 213 567 B1

Vorbehandlungsstufe so niedrig wie möglich gehalten werden. Das gilt für die in zwei Stufen angewandte Reinigungs- und Aktivierungslösung und für eine kombinierte Reinigungs- und Aktivierungslösung. Der Chloridgehalt dieser Lösungen sollte möglichst unter 100 ppm liegen. Beispielsweise werden die in der aktivierenden Vorspülung eingesetzten Aktivierungsmittel in der Regel durch Neutralisation von Titanyl-

5 sulfat mit Natronlauge und anschließende Behandlung mit Phosphorsäure erhalten. Wegen des beträchtlichen Kochsalzgehaltes der Natronlauge enthalten dann die angesetzten aktivierenden Vorspül-

lösungen häufig mehr als 400 ppm Chlorid. Bereits in dieser Phase des Verfahrens sollte daher mit Ausgangsstoffen gearbeitet werden, die möglichst wenig Chlorid in das Endprodukt liefern.

10 In gleicher Weise sollte auch bei der Auswahl der Reiniger, die in der Regel mild oder stark alkalisch oder aber sauer sind, auf möglichst weitgehende Chloridfreiheit geachtet werden. Selbstverständlich leistet auch eine besonders gründliche Spülung einen wesentlichen Beitrag, den Eintrag von Chlorid in die Phosphatierungslösung zu unterdrücken.

Anhand der folgenden Beispiele wird die Erfindung beispielsweise und näher erläutert.

15 Beispiel

Feuerverzinkte Bleche wurden nach folgendem Verfahrensgang behandelt :

Stufe 1 — Alkalischer Reiniger :

20

Konzentration	3,75 g/l
Temperatur	60 °C
Behandlungsart	120 sec. im Spritzen

25

Stufe 2 — Wasserspülung :

Temperatur	ca. 20 °C
Behandlungsart	100 sec. im Spritzen

30

Stufe 3 — Titan enthaltende Aktivierungslösung :

Konzentration	1,5 g/l ; pH 9,2 ; 15 ppm Ti
Temperatur	ca. 20 °C
Behandlungsart	100 sec. im Tauchen
Chloridkonzentration	< 50 ppm

35

Stufe 4 — Zinkphosphatlösung :

Konzentration	
freie Säure	1,0 Punkte
Gesamtsäure	20,0-22,0 Punkte
Beschleuniger	3,0-3,5 Punkte

40

Temperatur	54,4 °C
Behandlungsart	240 sec. im Tauchen

45

Stufe 5 — Wasserspülung :

Temperatur	ca. 20 °C
Behandlungsart	100 sec. im Tauchen

50

Stufe 6 — Ofentrocknung

Temperatur	221 °C
Zeit	5 min.

55

Zur Ermittlung der Wirkung verschiedener Fluoridzusätze (eingebracht über eine Lösung von Natriumhexafluorosilikat) wurden gezielt bestimmte Mengen Natriumchlorid der Phosphatierungslösung zugegeben. Dabei wurde die Chloridkonzentration bis zum Auftreten von Stippen erhöht, wonach Fluorid zugegeben wurde, bis die Stippenbildung unterblieb.

60

Zur Kontrolle wurde eine frisch angesetzte Phosphatierungslösung stark mit Natriumchlorid verunreinigt, so daß der Gehalt an Chlorid erheblich über dem lag, der zur Stippenbildung erforderlich ist. Danach wurde gestuft Fluorid zugesetzt, bis keine Stippen mehr auftraten.

Die Gehalte an Chlorid, Fluorid, das Gewichtsverhältnis Fluorid zu Chlorid und die Beschaffenheit der mit dem Phosphatüberzug versehenen Metalloberfläche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammen-

65

Tabelle

Badanalyse der Stufe 4

Probe	Stippen- bildung	Chlorid	Fluorid	$F^-:Cl^-$ - Verhältnis
frische Lösung	keine	32 ppm	1000 ppm	31,3:1
nach Zugabe von 0,34 g NaCl	gering	80 ppm	1100 ppm	13,8:1
nach Zugabe von 0,6 g Na_2SiF_6	keine	86 ppm	1400 ppm	16,3:1
nach Zugabe von 0,2 g NaCl	gering	108 ppm	1200 ppm	11,1:1
nach Zugabe von 0,6 g Na_2SiF_6	keine	104 ppm	1400 ppm	13,5:1
frische Lösung	keine	< 10 ppm	900 ppm	---
nach Zugabe von 0,8 g NaCl	stark	104 ppm	900 ppm	8,6:1
nach Zugabe von 0,6 g Na_2SiF_6	gering	104 ppm	1000 ppm	9,6:1
nach Zugabe von 3,34 g Na_2SiF_6	keine	98 ppm	1400 ppm	14,3:1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf ganz oder teilweise aus Zink oder
 5 Zinklegierungen bestehende Metalloberflächen mittels saurer wäßriger Phosphatierungslösungen, die Zink- und/oder Manganionen sowie Phosphationen und Fluoridionen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

0,5 bis 4 Gew.-% Phosphationen,
 10 0,01 bis 1 Gew.-% Fluoridion (berechnet als F)

enthält und in der — in Abhängigkeit vom ermittelten Chloridgehalt — das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid auf mindestens 8 : 1 eingestellt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer
 15 Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die Fluorid in Form von komplexem Fluorid, vorzugsweise von Fluorosilikat, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, deren Gehalt an Zink- und/oder Manganionen derart bemessen ist, daß mit dem vorhandenen Phosphat etwa Dihydrogenphosphat gebildet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit
 20 einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 0,5 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gew.-%, Phosphat enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Nitrat, vorzugsweise in Mengen
 25 von 0,025 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 1,0 Gew.-%, enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Kobalt- und/oder Nickelionen, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
 30 die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die Eisen-III-Ionen in Mengen von 0,0015 Gew.-% bis zur Sättigungskonzentration enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Fluorid zu Chlorid auf mindestens 10 : 1, vorzugsweise mindestens 14 : 1, eingestellt ist.

35

Claims

1. Process for applying phosphate coating on surfaces consisting completely or in part of zinc or
 40 zinc alloys by means of acidic aqueous phosphating solutions, containing zinc and/or manganese ions as well as phosphate ions and fluoride ions, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating solution containing

0,5 to 4 weight % phosphate ions
 45 0,01 to 1 weight % fluoride ions (calc. as F)

and in which — depending on the measured chloride content — the weight ratio of fluoride to chloride is adjusted to a value of at least 8 : 1.

2. Process according to claim 1, characterized in that the metal surfaces are contacted with a
 50 phosphating solution, containing fluoride as complex fluoride, preferably as fluosilicate.

3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating solution, in which the content of zinc and/or manganese ions is adjusted in such a way that with the phosphate being present substantially dihydrogen phosphate is formed.

4. Process according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the metal surfaces are contacted with a
 55 phosphating solution, containing 0,5 to 2,5 weight %, preferably 0,5 to 2,0 weight % phosphate.

5. Process according to one of the claims 1 to 4, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating solution, containing additionally nitrate, preferably in amounts of 0,025 to 2,0 weight %, in particular 0,05 to 1 weight %.

6. Process according to one or more of the claims 1 to 5, characterized in that the metal surfaces are
 60 contacted with a phosphating solution, containing additionally cobalt and/or nickel ions, preferably in amounts of 0,01 to 1,0 weight %.

7. Process according to one or more of the claims 1 to 6, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating solution, containing ferric ions in amounts of 0,0015 weight % to up to the saturation concentration.

8. Process according to one or more of the claims 1 to 7, characterized in that the metal surfaces are
 65

contacted with a phosphating solution, in which the weight ratio of fluoride to chloride is adjusted to a value of at least 10 : 1, preferably of at least 14 : 1.

5 Revendications

1. Procédé de dépôt de revêtements de phosphate sur des surfaces métalliques formées totalement ou partiellement de zinc ou d'alliages de zinc au moyen de solutions de phosphatation aqueuses acides, qui renferment du zinc et/ou des ions manganèse ainsi que des ions phosphate et des ions fluorure, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques au contact d'une solution de phosphatation qui renferme

0,5 à 4 % en poids d'ions phosphate,
0,01 à 1 % en poids d'ions fluorure (calculés par rapport à F)

et dans laquelle, en fonction de la teneur en chlorure déterminée, le rapport en poids du fluorure au chlorure soit fixe à au moins 8 : 1.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques au contact d'une solution de phosphatation qui renferme le fluorure sous forme de fluorure complexe, de préférence fluorosilicate.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques au contact d'une solution de phosphatation dont la teneur en ions zinc et/ou manganèse est calculée de telle sorte qu'il se forme du dihydrogénophosphate avec le phosphate présent.

4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques au contact d'une solution de phosphatation qui contient 0,5 à 2,5 % en poids, de préférence 0,5 à 2,0 % en poids, de phosphate.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques au contact d'une solution de phosphatation qui renferme en plus du nitrate, de préférence en quantités de 0,025 à 2,0 % en poids, en particulier 0,05 à 1,0 % en poids.

6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques au contact d'une solution de phosphatation qui renferme en plus des ions cobalt et/ou nickel, de préférence en quantités de 0,01 à 1,0 % en poids.

7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques au contact d'une solution de phosphatation qui renferme des ions fer-III en quantités de 0,0015 % en poids jusqu'à la concentration de saturation.

8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques au contact d'une solution de phosphatation dans laquelle le rapport pondéral du fluorure au chlorure est fixé à au moins 10 : 1, de préférence au moins 14 : 1.