

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 269 138
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87201890.8

(51) Int. Cl. 4: C23C 22/36

(22) Anmeldetag: 03.10.87

(30) Priorität: 25.10.86 DE 3636390

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.06.88 Patentblatt 88/22(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL SE(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)(72) Erfinder: Oei, Han Yong, Dr.
Liebigstrasse 18
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: Siemund, Günter
Im Birkenneck 53
D-6056 Heusenstamm(DE)
Erfinder: Vey, Rudolf.
Weitzesweg 13
D-6368 Bad Vilbel(DE)(74) Vertreter: Rieger, Harald, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(54) Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metallen.

(57) Bei einem Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen oder Stahloberflächen aufweisenden Metallen bringt man die Metalle mit einer Phosphatierungslösung einer Temperatur im Bereich von 30 bis 50°C in Kontakt, die

runslösung Nickel, Kupfer und/oder Kalzium zu und stellt den Gehalt an Fe(II) auf maximal 10 g/l ein. Das Verfahren ist insbesondere für die Vorbereitung von Metallen für die Kaltumformung geeignet.

Zink in Mengen von 5 bis 25 g/l
Mangan in Mengen von 1 bis 10 g/l
Eisen(II) in Mengen von 0,1 bis 13 g/l
Phosphat in Mengen von 5 bis 40 g/l
(ber. als P₂O₅)
Nitrat in Mengen von 5 bis 50 g/l

sowie zusätzlich

0,5 bis 5 g/l Fluoroborat (ber. als BF₄)
0,05 bis 3 g/l Weinsäure und/oder Zitronensäure

enthält, in der die Gewichtsverhältnisse Zn : P₂O₅ auf (0,5 bis 3) : 1 und Mn : Zn auf (0,04 bis 0,5) : 1 und das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure auf (0,04 bis 0,2) : 1 eingestellt sind.

Vorzugsweise setzt man der Phosphatie-

EP 0 269 138 A1

Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen oder Stahloberflächen aufweisenden Metallen mittels wäßriger Phosphatierungslösungen, die Zink-, Mangan-, PO_4 -, Nitrat- und - in eingearbeitetem Zustand - Eisen(II)-ionen enthalten, sowie dessen Anwendung auf die Vorbereitung von Metallen für die anschließende Kaltumformung.

Es ist bekannt, Metalle, insbesondere Eisen und Stahl, mit Mangan und Eisen(II)-haltigen Zinkphosphatlösungen bei Temperaturen von 50 bis 98°C zu phosphatieren. Die hierbei erzeugten Phosphatüberzüge eignen sich für alle in der Phosphatiertechnik bekannten Anwendungsgebiete, z.B. Rostschutz, Haftgrund für Lacke, elektrische Isolation sowie Erleichterung von Gleitvorgängen und der spanlosen Kaltumformung (DE-OS 30 23 479, EP-PS 42 631).

Bei der Anwendung der bekannten Verfahren im Bereich niedriger Temperaturen, z.B. zwischen 30 und 50°C, treten jedoch häufig Schwierigkeiten auf, die sich u.a. in der Ausbildung unvollständig deckender und mit zunehmendem Eisen(II)-Gehalt in der Phosphatierungslösung gröber werdenden Phosphatüberzügen äußern. Durch Anwendung einer aktivierenden Vorspülung, z.B. auf Basis von Titanphosphat, lassen sich zwar gewisse Verbesserungen erzielen, ohne jedoch zu voll befriedigenden Ergebnissen zu gelangen. Andererseits besteht wegen der damit verbundenen Energieersparnis ein dringender Bedarf an Niedrigtemperatur-Verfahren. Ferner bringen die auf der Eisen(II)-Seite betriebenen Verfahren im Vergleich zu den Verfahren, die mit praktisch eisen(II)-freien Phosphatierungslösungen arbeiten, den Vorteil, daß sie wesentlich weniger Badschlamm liefern und günstige Verbrauchswerte aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen- oder Stahloberflächen aufweisenden Metallen bereitzustellen, das im Niedrigtemperaturbereich und auf der Eisen(II)-Seite arbeitet, gleichmäßig deckende Phosphatüberzüge entstehen läßt und keinen unüblichen verfahrensmäßigen Aufwand erfordert.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalle mit einer Phosphatierungslösung einer Temperatur im Bereich von 30 bis 50°C in Kontakt bringt, die

Eisen(II) in Mengen von 0,1 bis 13 g/l

Phosphat in Mengen von 5 bis 40 g/l

(ber. als P_2O_5)

Nitrat in Mengen von 5 bis 50 g/l

sowie zusätzlich

0,5 bis 5 g/l Fluoroborat (ber. als BF_4)

0,05 bis 3 g/l Weinsäure und/oder Zitronensäure

enthält, in der die Gewichtsverhältnisse Zn : P_2O_5 auf (0,5 bis 3) : 1 und Mn : Zn auf (0,04 bis 0,5) : 1 und das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure auf (0,04 bis 0,2) : 1 eingestellt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient insbesondere der Behandlung von Eisen und Stahl mit Legierungszusätzen bis maximal etwa 5 %. Außerdem lassen sich zusammen mit Eisen und Stahl auch andere Metalle, z.B. aus Zink und Zinklegierungen, sei es in Form hieraus bestehender massiver Werkstücke oder hiermit beschichteter Werkstücke, mit Erfolg behandeln.

Die einzelnen Komponenten der Phosphatierungslösung, z.B. Zink, Mangan, Phosphat etc., werden meist, wie in der Phosphatiertechnik üblich, gemeinsam als saures Phosphatierkonzentrat vorgelöst und in dieser Form in die Phosphatierungslösung eingebracht. Die Bemessung der einzelnen Bestandteile erfolgt in der Weise, daß die geforderten Konzentrationsbereiche in der Phosphatierungslösung resultieren. Um das notwendige Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure einzustellen, müssen gegebenenfalls weitere Kationen aus der Alkali- und/oder Ammoniumgruppe mitverwendet werden.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sehen vor, die Metalle mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich 0,05 bis 2 g/l Ni und/oder 0,001 bis 0,1 g/l Cu und/oder 0,5 bis 2 g/l Ca enthält. Durch den Nickelgehalt wird die Schichtbildung, insbesondere auf schwerer angreifbaren Materialien und auf Zink, unterstützt. Durch die Zugabe von Kupferionen findet eine Beschleunigung des Phosphatierprozesses statt. Mit Hilfe des Zusatzes von Kalziumionen wird der Phosphatüberzug modifiziert und der - allerdings geringe - Badschlamm so konditioniert, daß er im Phosphatierungsbad noch weniger stört und sich leichter aus dem System entfernen läßt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Phosphatierungslösungen enthalten nicht notwendigerweise vom Start an Eisen(II)-ionen. Diese Komponente reichert sich vielmehr zwangsläufig bei der Behandlung von Eisen und Stahl im Bad an. Vorzugsweise werden die Phos-

Zink in Mengen von 5 bis 25 g/l

Mangan in Mengen von 1 bis 10 g/l

phatierungslösungen derart eingesetzt, daß die Konzentration von Eisen(II)-ionen 10 g/l nicht übersteigt.

Um einen Anstieg der Konzentration darüber hinaus zu vermeiden, ist es zweckmäßig, einen Teil des durch Beizangriff in Lösung gegangenen Eisen(II)-ions zu Eisen(III)-ionen zu oxidieren und damit in Form von schwer löslichem Eisen(III)-phosphat-Schlamm auszufällen. Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sehen vor, den überschüssigen Eisen(II)-gehalt durch Kontakt mit sauerstoffhaltigem Gas oder mit Hilfe von Chlorat in die dreiwertige Form zu überführen und als Eisen(III)-phosphat-Schlamm auszufällen. In der ersten Ausführungsform kann die Eisen(II)-Entfernung z.B. in einem separaten Belüftungsbehälter mit nachgeschaltetem Filter erfolgen.

Während des Phosphatiervorgangs, d.h. durch Überzugsbildung, Schlammabtrag und mechanischen Austrag von Phosphatierungslösung, werden Badkomponenten verbraucht. Diese müssen der Phosphatierungslösung über die Einzelkomponenten oder über Ergänzungskonzentrate, die mehrere oder alle Einzelkomponenten enthalten, wieder zugeführt werden. Besonders vorteilhaft gestaltet sich die Ergänzung, wenn man die Phosphatierungslösung hinsichtlich der Komponenten Zink-, Mangan-, Phosphat- und Nitrationen durch Zugabe von mindestens einem Konzentrat ergänzt, bei dem die Gewichtsverhältnisse von Zn : P_2O_5 auf (0,3 bis 0,8) : 1, von Mn : Zn auf (0,01 bis 0,05) : 1 und von NO_3 : P_2O_5 auf (0,2 bis 1) : 1 eingestellt sind. Sofern in der Phosphatierungslösung enthalten, sollten die weiteren Komponenten im Gewichtsverhältnis Ca : Zn wie (0,005 bis 0,1) : 1, Ni : Zn wie (0,005 bis 0,05) : 1, Cu : Zn wie (0,001 bis 0,03) : 1 sowie die Bestandteile (Weinsäure und/oder Zitronensäure) : P_2O_5 wie (0,05 bis 0,3) : 1 und BF_4 : P_2O_5 wie (0,008 bis 0,04) : 1 ergänzt werden.

Zur Einstellung des anspruchsgemäß geforderten Verhältnisses an Freier Säure zu Gesamtsäure eignen sich vorzugsweise Mangankarbonat, Zinkoxid und/oder Zinkkarbonat, die der Phosphatierungslösung in Pulverform oder als wäßrige Aufschlemmung zugegeben werden. Zur Ermittlung der Freien bzw. der Gesamtsäure werden je 10 ml Badprobe mit n/10 NaOH gegen den ersten bzw. zweiten Umschlag der Phosphorsäure titriert, wobei als Indikator z.B. der Farbumschlag von Dimethylgelb (Freie Säure) bzw. von Phenolphthalein (Gesamtsäure) dient. Die verbrauchten ml an n/10 NaOH entsprechen der Freien Säure bzw. der Gesamtsäure in Punkten.

Es hat sich ferner als vorteilhaft erwiesen, die Metalle mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die nitritzerstörende Substanzen, z.B. Harnstoff oder Amidosulfosäure, enthält. Hierdurch

wird eine autokatalytische Nitritbildung aus dem enthaltenen Nitrat unterbunden und ein "Umkippen" des Bades von der Eisenseite auf die Nitritseite ausgeschlossen.

Der Kontakt der Metalle mit der Phosphatierungslösung kann im Tauchen, Fluten oder Spritzen erfolgen. Meist erfolgt die Applikation jedoch im Tauchen, wobei Behandlungszeiten von z.B. 5 bis 15 min eingehalten werden sollten.

Die mit den erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatschichten besitzen - je nach spezieller Badzusammensetzung, Behandlungstemperatur, Behandlungszeit und Arbeitsgang - ein Schichtgewicht von etwa 3 bis 15 g/m².

Die Vorbehandlung der Metalle vor der eigentlichen Phosphatierung geschieht in konventioneller Weise. Beispielsweise kann eine Entfettung mittels wäßriger, alkalischer Reiniger, die zweckmäßigerweise Tensid enthalten, vorgenommen werden. Sofern vorhanden, sind Zunder oder Rost durch eine Beizbehandlung, z.B. mit Schwefelsäure oder Salzsäure, zu entfernen.

Obgleich nicht zwingend notwendig, können die Werkstücke vor der Phosphatierung zur Ausbildung feinkristalliner Phosphatüberzüge in an sich bekannter Weise, z.B. mit einem Titanphosphat enthaltenden Aktivierungsbad, vorgespült werden.

Nach der Phosphatierbehandlung wird üblicherweise mit Wasser gespült, gegebenenfalls nachbehandelt und bei Bedarf getrocknet. Zum Zweck der Verbesserung des Korrosionsschutzes kann z.B. mit Chromsäure und/oder Korrosionsschutzemulsionen nachbehandelt werden. Für den Fall, daß eine Kaltumformung beabsichtigt ist, kann eine Nachbehandlung z.B. mit einem Beseifungsbad erfolgen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge sind auf allen Gebieten, auf dem Phosphatüberzüge Verwendung finden, mit Vorteil einsetzbar. Vorzugsweise sind sie jedoch für die Vorbereitung von Metallen für die anschließende Kaltumformung geeignet.

Die Erfindung wird anhand des Beispiels beispielsweise und näher beschrieben.

Beispiel

Stahldraht mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,5 bis 0,9 Gew.-% wurde im Tauchen durch Behandeln mit Salzsäure von Rost und Zunder befreit und nach gründlichem Wasserspülen 6 bis 10 min bei 45°C in einer Phosphatierungslösung nachstehender Zusammensetzung phosphatiert:

10,9 g/l Zn
2,1 g/l Mn
2,0 g/l Fe(II)

0,5 g/l Ca
 0,5 g/l Ni
 0,01 g/l Cu
 0,3 g/l Na
 24,0 g/l NO₃
 10,6 g/l P₂O₅
 1,6 g/l BF₄
 1,6 g/l Weinsäure
 0,5 g/l Harnstoff
 Freie Säure: 4,7 Punkte
 Gesamtsäure: 40,7 Punkte

Im Anschluß daran wurde wiederum mit Wasser gespült, in einer wäßrigen, heißen Borax-Lösung neutralisiert und im Ofen getrocknet. Nach diesem Arbeitsgang ergab sich ein Flächengewicht des Phosphatüberzuges von 8 bis 10 g/m². Der Phosphatüberzug war trotz des Fehlens einer aktivierenden Vorspülung mit Titanphosphat gleichmäßig deckend und feinkristallin.

Die so vorbehandelten Drähte ließen sich in bis zu 10 Zügen mit einer maximalen Querschnittsabnahme von 93,5 % einwandfrei bei nur sehr niedrigem Verschleiß der Ziehwerkzeuge umformen. Die Drahtoberfläche wies nach dem Ziehen noch eine gleichmäßige Restphosphatschicht auf und war frei von Riefen.

Während des Durchsatzes wurde in das Phosphatierbad Luft eingeblasen und damit der Eisen(II)-ionen-Gehalt unter den gegebenen Durchsatzbedingungen im Bereich von 2 bis 7 g/l gehalten. Die Ergänzung des Bades erfolgte auf Konstanz der Gesamtsäurepunkte mit einem Ergänzungskonzentrat, enthaltend

11,4 Gew.-% Zn
 0,26 Gew.-% Mn
 0,13 Gew.-% Ca
 0,11 Gew.-% Ni
 0,025 Gew.-% Cu
 22,9 Gew.-% P₂O₅
 10,3 Gew.-% NO₃
 2,6 Gew.-% Weinsäure
 0,38 Gew.-% BF₄
 0,26 Gew.-% Harnstoff

Entsprechend der Verfahrensführung auf der Eisen-seite bildete sich nur wenig Badschlamm. Der Verbrauch an Ergänzungskonzentrat betrug etwa 20 g/m² Metalloberfläche und war damit sehr niedrig.

Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen oder Stahloberflächen aufweisenden Metallen mittels wäßriger Phosphatierungslösungen, die Zink-, Mangan-, PO₄-, Nitrat- und - in eingearbeitetem Zu-

stand - Eisen(II)-ionen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalle mit einer Phosphatierungslösung einer Temperatur im Bereich von 30 bis 50°C in Kontakt bringt, die

5

Zink in Mengen von 5 bis 25 g/l
 Mangan in Mengen von 1 bis 10 g/l
 Eisen(II) in Mengen von 0,1 bis 13 g/l
 Phosphat in Mengen von 5 bis 40 g/l
 (ber. als P₂O₅)
 Nitrat in Mengen von 5 bis 50 g/l

10

sowie zusätzlich

15

0,5 bis 5 g/l Fluoroborat (ber. als BF₄)
 0,05 bis 3 g/l Weinsäure und/oder Zitronensäure

20

enthält, in der die Gewichtsverhältnisse Zn : P₂O₅ auf (0,5 bis 3) : 1 und Mn : Zn auf (0,04 bis 0,5) : 1 und das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure auf (0,04 bis 0,2) : 1 eingestellt sind.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalle mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich 0,05 bis 2 g/l Ni und/oder 0,001 bis 0,1 g/l Cu und/oder 0,5 bis 2 g/l Ca enthält.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalle mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, deren Konzentration an Fe(II) auf maximal 10 g/l eingestellt ist.

35

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalle mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, deren überschüssiger Eisen(II)-Gehalt durch Kontakt mit sauerstoffhaltigem Gas in die dreiwertige Form übergeführt und als Eisen(III)-phosphat-Schlamm ausgefällt wird.

40

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, man die Metalle mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, deren überschüssiger Eisen(II)-Gehalt mit Hilfe von Chlorat in die dreiwertige Form übergeführt und als Eisen(III)-phosphat-Schlamm ausgefällt wird.

45

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphatierungslösung hinsichtlich der Komponenten Zink-, Mangan-, Phosphat- und Nitrationen durch Zugabe von mindestens einem Konzentrat ergänzt, bei dem die Gewichtsverhältnisse von Zn : P₂O₅ auf (0,3 bis 0,8) : 1, von Mn : Zn auf (0,01 bis 0,05) : 1 und von NO₃ : P₂O₅ auf (0,2 bis 1) : 1 eingestellt sind.

50

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphatierungslösung hinsichtlich der Komponenten Ni, Cu, Ca, Weinsäure und/oder Zi-

tronensäure sowie Fluoroborat im Gewichtsverhältnis Ca : Zn wie (0,005 bis 0,1) : 1, Ni : Zn wie (0,005 bis 0,05) : 1, Cu : Zn wie (0,001 bis 0,03) : 1 sowie die Bestandteile (Weinsäure und/oder Zitronensäure) : P_2O_5 wie (0,05 bis 0,3) : 1 und BF_4 : P_2O_5 wie (0,008 bis 0,04) : 1 ergänzt werden. 5

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalle mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, deren Freie Säure durch Zugabe von Mangankarbonat, Zinkoxid und/oder Zinkkarbonat eingestellt ist. 10

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalle mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die nitrit-zerstörende Substanzen, z.B. Harnstoff oder Amidosulfosäure, enthält. 15

10. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 auf die Vorbereitung von Metallen für die anschließende Kaltumformung. 20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 20 1890

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 036 689 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche; Seite 3, Zeile 12 - Seite 4, Zeile 17 *	1,2	C 23 C 22/36
Y	---	3-6,8-10	
Y	EP-A-0 045 110 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche; Seite 2, Absatz 4 *	3,5,9,10	
Y	DE-A-3 345 498 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche; Seite 6, Zeilen 1-8 *	4	
Y	FR-A-2 389 683 (SOC. CONT. PARKER) * Ansprüche; Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 14 *	6	
Y	DE-B-1 144 991 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche 1,4 *	8	
A	FR-A-2 235 203 (SOC. CONT. PARKER)		
A	US-A-3 860 455 (H. HANSEN)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C 22/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-01-1988	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			