

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 291 891
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **88107776.2**

(51)

Int. Cl. 4: **C23C 22/34**

(22)

Anmeldetag: **14.05.88**

(30)

Priorität: **16.05.87 JP 118099/87**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.88 Patentblatt 88/47

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT SE

(71)

Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**
15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

(72)

Erfinder: **Nakagawa, Hiroyoshi c/o Nihon**
Parkerizing Co., Ltd.
No.15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-Ku, Tokyo(JP)
Erfinder: **Nishi, Eiichi c/o Nihon Parkerizing**
Co., Ltd.
No.15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-Ku, Tokyo(JP)
Erfinder: **Kanda, Masanori c/o Nihon**
Parkerizing Co., Ltd.
No.15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-Ku, Tokyo(JP)

(74)

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

(54)

Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Titan.

(57)

Bei einem Verfahren zur Erzeugung von festhaftenden und insbesondere der Vorbereitung für die Kaltumformung dienenden Konversionsüberzügen auf Oberflächen von Titan oder Titanlegierungen arbeitet man mit einer Lösung, die

- a) 5 bis 40 g/l Fluorid
 - b) Nitrat in einem Gewichtsverhältnis von $\text{NO}_3:\text{F}$ wie 0,005 bis 0,2
 - c) Sulfat in einem Gewichtsverhältnis von $\text{SO}_4:\text{F}$ wie 0,02 bis 0,5
 - d) mindestens eines der Metalle Magnesium, Kalzium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink oder Molybdän in einem Gewichtsverhältnis von $\text{Me}:\text{F}$ wie 0,02 bis 0,5 sowie
 - e) wenigstens eine Substanz aus der Gruppe der organischen Chelatbildner mit einer Konzentration von 0,1 bis 2 g/l, wasserlöslichen organischen Polymere mit einer Konzentration von 0,1 bis 10 g/l und Tenside mit einer Konzentration von 0,01 bis 3 g/l enthält und einen pH-Wert von 1,5 bis 5,0 aufweist.
- Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Lösung 40 bis 80°C und ihre Einwirkungsdauer 3 bis 15 min.

EP 0 291 891 A1

Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Titan

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Oberflächen von Titan oder Titanlegierungen mittels wäßriger Lösungen, die Fluoridionen und ein oder mehrere Metallionen aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Molybdän enthalten sowie einen pH-Wert oberhalb 1,5 aufweisen und dessen Anwendung zur Vorbereitung von Werkstücken aus Titan oder Titanlegierungen für die Kaltumformung.

Es ist bekannt, Werkstücke aus Titan oder Titanlegierungen mit einem die Kaltumformung erleichternden Überzug aus Titanfluorborat, Titanfluosilikat und dgl. zu versehen. Jedoch sind diese Überzüge weich und dünn und darüber hinaus wenig haftfest. Weiterhin ist es bekannt, auf Titan oder Titanlegierungen Konversionsüberzüge mit Lösungen zu erzeugen, die Fluoride von Mangan, Molybdän, Magnesium, Kalzium, Eisen, Kobalt, Nickel und/oder Zink enthalten (Japanische Patentpublikation 69-28 967). Obgleich mit derartigen Lösungen, die üblicherweise bei einem pH-Wert von 1,5 bis 4,5 und bei einer Temperatur von 40 bis 80°C arbeiten, Konversionsschichten von höherer Qualität erzeugt werden, ist die erhaltene Haftfähigkeit nicht hoch genug, um eine befriedigende Kaltumformung bei z.B. hoher Querschnittsverringering und hoher Umformungsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Bei den mit Schmiermitteln behandelten Werkstücken treten zudem häufig Anfreßerscheinungen auf, die auf den mangelhaft haftenden Basisüberzug zurückgehen und die an sich erwünschte Vielfalt der Anwendungsmöglichkeit beschränken.

Schließlich ist es bekannt, den vorstehend definierten Lösung zur Erzeugung von Konversionsschichten zusätzlich Chelatbildner, wasserlösliche, hochmolekulare organische Verbindung und Tensid zuzusetzen (DE-A-36 27 249). Jedoch sind auch die nach diesem Verfahren erzeugten Konversionsschichten noch nicht von der gewünschten Qualität.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Aufbringen von Konversionsüberzügen auf Titan oder Titanlegierungen bereitzustellen, daß die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht besitzt und die Erzeugung fest haftender, insbesondere als Schmiermittelträgerschicht geeigneter Konversionsüberzüge gestattet.

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

a) 5 bis 40 g/l Fluorid

b) Nitrat in einem Gewichtsverhältnis von $\text{NO}_3:\text{F}$ wie 0,005 bis 0,2

c) Sulfat in einem Gewichtsverhältnis von $\text{SO}_4:\text{F}$ wie 0,02 bis 0,5

d) mindestens eines der Metallionen Magnesium, Kalzium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink oder Molybdän in einem Gewichtsverhältnis von $\text{Me}:\text{F}$ wie 0,02 bis 0,5 sowie

e) wenigstens eine Substanz aus der Gruppe der organischen Chelatbildner mit einer Konzentration von 0,1 bis 2 g/l, wasserlöslichen organischen Polymere mit einer Konzentration von 0,1 bis 10 g/l und Tenside mit einer Konzentration von 0,01 bis 3 g/l enthält und einen pH-Wert von 1,5 bis 5 aufweist.

Das Fluorid wird üblicherweise in Form von Fluorwasserstoff, Bifluorid oder Fluorid eingebracht. Besonders geeignete Bifluoride oder Fluoride sind die des Natriums, Kaliums oder Ammoniums. Insoweit ist die Wahl der Einbringungsform beliebig.

Für den Fall, daß die Fluoridkonzentration unterhalb 5 g/l liegt, ist die Ätzwirkung der Lösung auf Titan oder Titanlegierung ungenügend und die Überzugsausbildung gering. Im Falle, daß die Konzentration 40 g/l übersteigt, wird die Ätzwirkung zu stark und die Überzugsausbildung ebenfalls gering.

Das Nitrat wird über Salpetersäure oder deren Salze, z.B. als Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Nitrat eingetragen. Die Bedeutung des Nitrates besteht in erster Linie darin, den beim Beizangriff der Lösung auf die Titanoberfläche gebildeten Wasserstoff zu oxidieren und dadurch eine Versprödung des Titans oder der Titanlegierung durch Absorption von Wasserstoff zu verhindern. Bei einer Bemessung der Nitratkonzentration derart, daß das Verhältnis von $\text{NO}_3:\text{F}$ von 0,005 unterschritten wird, ist die Wirkung des Nitrates hinsichtlich der Oxidation des Wasserstoffs unzureichend und eine Versprödung der Titanoberfläche nicht mit Sicherheit ausgeschlossen. Im Ergebnis würde die Haftung des Konversionsüberzuges verringert. Auf der anderen Seite wird auch bei einem Überschreiten des NO_3/F -Verhältnisses von 0,2 die Überzugshaftung verringert. Allein bei Einhaltung des NO_3/F -Verhältnisses von 0,005 bis 0,2, also bei Abstimmung der Nitratkonzentration auf die tatsächlich vorhandene Fluoridkonzentration, ist gewährleistet, daß Konversionsüberzüge der erwünschten Qualität erhalten werden.

Sulfat wird üblicherweise über Schwefelsäure oder Sulfat bzw. Bisulfat von Natrium oder Ammonium in die Lösung eingebracht. Das Sulfat dient insbesondere dazu, die Wirkung der Metallionen in der Behandlungslösung zu unterstützen. Wenn der Gehalt an Sulfat unterhalb des SO_4/F -Verhältnisses von 0,02 liegt, ist die Löslichkeit der Metallionen in der Lösung verringert und es besteht eine gewisse Neigung zur

Ausfällung der Metallionen. Dies hat wiederum eine nachteilige Schichtausbildung zur Folge. Im Gegensatz hierzu wird beim Überschreiten des SO_4/F -Verhältnisses von 0,5 die Ätzwirkung auf das Titan verstärkt und die Abscheidung von Titanverbindung wird schwächer. Als Folge hiervon würden Überzüge mit geringer Haftung und Grobkörnigkeit gebildet.

Die in der Lösung befindlichen Metallionen dienen vermutlich der Keimbildung für die Abscheidung des Konversionsüberzuges. Damit ein derartiger Effekt erreicht wird, ist ein gewisser Mindestgehalt an Metallionen erforderlich. Wird hingegen der Metallionengehalt zu hoch, wird die Abscheidung von Titanverbindung, die den Hauptbestandteil des Konversionsüberzuges bildet, behindert. Da die Menge der abzuscheidenden Titanverbindung von der Menge des Fluorids abhängt, das wiederum das Ausmaß der Ätzung bestimmt, ist die Menge der Metallionen in Relation zu der Menge von Fluoridionen einzustellen. Das heißt, das Metallionen/F-Verhältnis muß im Bereich von 0,02 bis 0,5 liegen. Sofern das Verhältnis geringer als 0,02 ist, ist die Metallionenmenge in der Lösung zu klein und verursacht keine Überzugsbildung hoher Qualität. Wenn er hingegen 0,5 übersteigt, neigen die Metallionen zur Ausfällung. Es ist dann unmöglich, feine und ausreichende Mengen von abgeschiedenen Kristallkeimen zu erhalten.

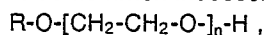
Als organischer Chelatbildner kommen insbesondere organische Säuren, wie Gluconsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Tanninsäure, Nitrilotriessigsäure, Apfelsäure, aber auch Ethylen-diamintetraessigsäure in Betracht.

Die Wirkung des organischen Chelatbildners beruht vermutlich darin, die Effektivität der Metallionen zu erhöhen und dadurch die Ausbildung des Konversionsüberzuges zu verbessern. Die Konzentration des Chelatbildners liegt im Bereich von 0,1 bis 2 g/l. Innerhalb dieses Bereiches leistet er einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der Überzugsausbildung. Sofern dessen Konzentration unter 0,1 g/l liegt, ist eine verbessernde Wirkung praktisch nicht feststellbar, während größere Mengen als 2 g/l keinen zusätzlichen Effekt bewirken.

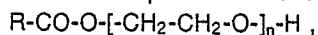
Bezüglich des wasserlöslichen organischen Polymers ist eine Vielzahl von Verbindungen brauchbar. Jedoch sind Polyvinylalkohol, Gelatine, Polyvinylpyrrolidon besonders geeignet. Mit diesen Substanzen wird eine beträchtliche Wirkung auf jeden Fall erzielt. Wie bei der Konzentration des Chelatbildners ist auch bei der Konzentration des organischen Polymers eine Abhängigkeit vom Fluoridionengehalt praktisch nicht vorhanden.

Der Gehalt des organischen Polymers in der Überzugslösung liegt im Bereich von 0,1 bis 10 g/l. Er begünstigt ebenfalls die Ausbildung des Konversionsüberzuges. Sofern der Gehalt unter 0,1 g/l ist, wird praktisch keine Verbesserung erzielt, wo hingegen im Falle des Überschreitens der Grenze von 10 g kein weiterer verbessernder Effekt feststellbar ist. Im Gegenteil, es tritt unter Umständen eine Beeinträchtigung der Überzugsausbildung auf.

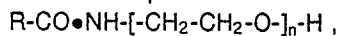
Hinsichtlich des Tensides sind sowohl solche von anionischem, kationischem, amphotärem und nichtionischem Charakter geeignet. Amphotäre und nichtionische Tenside sind bevorzugt. Als nichtionische Tenside kommen insbesondere Kondensate von höheren Alkoholen des Typs



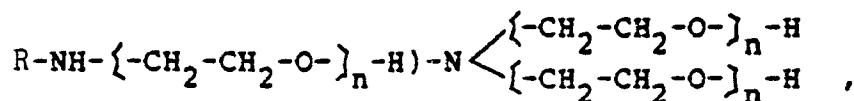
von höheren aliphatischen Säuren des Typs



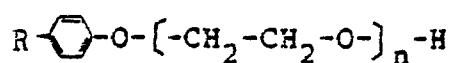
von höheren aliphatischen Säureamiden des Typs



von höheren Alkylaminen des Typs



und von Alkylphenolen des Typs



in Betracht. Hinsichtlich der amphotären Tenside sind solche des Bétaintyps, des Glycintyps, des Alanintyps usw. geeignet. Diese sind sämtlich innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbar. Die Konzentration der Tenside in der Behandlungsflüssigkeit bewegt sich im Bereich von 0,01 bis 3 g/l. Auch das Tensid begünstigt die Ausbildung des Konversionsüberzuges. Bei Konzentrationen unter 0,01 g/l ist

noch kein Effekt erkennbar, wo hingegen bei Konzentrationen oberhalb 3 g/l keine zusätzliche Wirkung erzielbar ist. Statt dessen wirkt sich der höhere Gehalt des Tensids in der Behandlungsflüssigkeit lediglich nachteilig auf die Abwasserbehandlung aus.

5 Von den vorgenannten Zusätzen aus der Gruppe der organischen Chelatbildner, der wasserlöslichen organischen Polymere und der Tenside können eine oder mehrere Arten vorgesehen sein, wobei dann die jeweiligen zulässigen Konzentrationen zu beachten sind.

Der pH-Wert des innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzenden Behandlungslösung liegt im Bereich von 1,5 bis 5. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt, die einen pH-Wert von 2 bis 3,5 aufweist. Der pH-Wert wird
10 üblicherweise mit Alkalien, wie mit Ammoniak oder Natronlauge bzw. mit Schwefelsäure oder Fluorwasserstoffsäure eingestellt. Ein pH-Wert unterhalb 1,5 erhöht die Ätzwirkung der Lösung auf Titan oder Titanlegierungen erheblich und führt zudem zu groben und wenig haftenden Überzügen. Bei pH-Wert oberhalb 5 erfolgt praktisch keine Überzugsausbildung mehr.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Metalloberflächen mit der Lösung
15 bei einer Temperatur von 40 bis 80°C, vorzugsweise von 45 bis 55°C, in Kontakt zu bringen und die Behandlungsdauer auf 3 bis 15 min. einzustellen. Wenn die Behandlungstemperatur unterhalb 40°C liegt, sinkt die Reaktivität der Lösung ab, während bei höheren Temperaturen als 80°C die Reaktivität steigt und zu intensiv wird. Beide Fälle sind an sich unerwünscht bei dem Bestreben, gut haftende Überzüge zu erhalten.

20 Es ist zweckmäßig, die Werkstücke nach der Erzeugung des Konversionsüberzuges gegebenenfalls mehrstufig mit Wasser zu spülen und zu trocknen.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Erzeugung von Konversionsschichten für Zwecke, für die derartige Überzüge üblicherweise aufgebracht werden. Von besonderer Bedeutung ist allerdings die Anwendung des vorliegenden Verfahrens zur Vorbereitung von Werkstücken aus Titan oder Titanlegierung
25 für die Kaltumformung. In diesen Fällen wird im Anschluß an die Konversionsbehandlung ein Schmiermittel aufgebracht. Besonders geeignete Schmiermittel sind Molybdändisulfid, Metallseifen, Preßöle, Wachse, Harze und dergleichen.

Der Vorzug der Erfindung besteht darin, daß einheitliche und hervorragend haftende Überzüge erhalten werden, die selbst bei höchsten Ansprüche, nämlich bei der Kaltumformung eine hohe Querschnittsreduktion zulassen. Ein Abblättern des Konversionsüberzuges wird verhindert und dadurch der Schmiermittelfilm auf der Oberfläche des umzuformenden Werkstückes fixiert. Durch die Tatsache, daß der Konversionsüberzug eine Vielzahl feinsten Poren aufweist, ist er als Schmiermittelträgerschicht besonders
30 geeignet.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher und beispielsweise
35 erläutert.

Beispiele 1 bis 3

40 Walzdraht aus reinem Titan mit den Abmessungen 5,8 mm Durchmesser und 5 m Länge wurde blank gegläht und dann folgendem Arbeitsgang unterworfen:

- Konversionsbehandlung mit Lösungen der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 bei $52 \pm 1^\circ\text{C}$ durch 10 min. langes Tauchen
- Wasserspülung
- 45 - Heißwasserspülung
- Schmiermittelbehandlung gemäß Tabelle 2
- Drahtzug gemäß Tabelle 3

50 Vergleichsbeispiel 2

Walzdraht der in Beispiel 1 genannten Beschaffenheit wurde blank gegläht und dann ohne eine Konversionsbehandlung dem im Beispiel 1 genannten Verfahrensgang unterworfen.

Vergleichsbeispiel 3

Walzdraht der in Beispiel 1 genannten Beschaffenheit wurde auf konventionelle Weise gegläht. Der mit Zunder versehene Walzdraht wurde anschließend mit Schmiermittel gemäß Beispiel 1 behandelt.

5 Tabelle 1

Ausgangsstoffe für Lösung	Beispiele			Vergleichsbeispiele		
Zusammensetzung	1	2	3	4	5	6
F g/l (NaF·HF)	21.45 (35)	21.45 (35)	15.32 (25)	15.32 (25)	21.45 (35)	18.39 (30)
NO ₃ g/l (NaNO ₃)	0.8 (1.1)	0.5 (0.69)	0.8 (1.1)	0.6 (0.82)	—	—
SO ₄ g/l (H ₂ SO ₄)	6 (6.1)	5 (5.1)	5 (5.1)	—	—	4 (4.08)
Mn g/l (MnCO ₃)	—	3 (6.23)	—	3 (6.23)	3 (6.23)	—
Zn g/l (ZnO)	3 (3.72)	2 (2.48)	3 (3.72)	—	—	2 (2.48)
Me-Ion Gesamtmenge (g/l)	3	5	3	3	3	2
EDTA (g/l)	—	—	0.7	0.5	—	—
Polyvinylalkohol (g/l)	0.8	—	0.5	—	—	—
Zitronensäure (g/l)	—	0.6	—	—	—	—
Tensid ⁺) (g/l)	—	—	0.05	—	—	—
pH (mit NaOH eingestellt)	3.3	3.0	2.5	3.0	3.3	2.5

⁺) verwendetes Tensid: Polyoxyethylen-nonylphenolether
(mit 7 Mol Etho)

Tabelle 2

5			Konver- sions- behand- lung (Tab.1)	Schmiermittel- behandlung	Schmier- verhalten
10	Beispiele	1	mit Lösung 1)	20 % MoS ₂	3 Stiche gut
15		2	mit Lösung 2)	Palube 4612 (Nihon Parkerizing) danach 20 % MoS ₂	ebenso
20		3	mit Lösung 3)	Palube 4612 danach Mo ent- haltende Seife	ebenso
25	Vergleichs- beispiele	1	ohne	wie in Beispiel 1	Anfressen beim 2. Stich
30		2	ohne	ebenso	ebenso

Tabelle 3

40	Zahl der Züge	Drahtdurchmesser	Querschnitts- verringern	Ziehge- schwindigkeit
	1	5.8 → 4.5 mm	ca. 40 %	10 m/min
45	2	4.5 → 3.8 mm	ca. 28.7 %	
	3	3.8 → 3.1 mm	ca. 33.4 %	

Der Drahtzug erfolgte unter den tabellierten Bedingungen wiederholt und wurde abgebrochen sobald
50 Anfreßerscheinungen auftraten.

Beispiele 4 und 5

55 Walzdraht aus reinem Titan mit den Abmessungen 10,8 mm Durchmesser und 2 m Länge wurde poliert
und danach der Konversionsbehandlung gemäß Beispiel 1 unterworfen. In Tabelle 4 sind die Art der
Schmiermittelbehandlung und die erzielten Ergebnisse angegeben.

Vergleichsbeispiele 3 und 4

Walzdraht der vorgenannten Beschaffenheit wurde poliert und anschließend der Tabelle 4 angegebenen Schmiermittelbehandlung unterworfen (Vergleichsbeispiel 3).

- 5 Im Falle des Vergleichsbeispiels 4 wurden die Werkstücke nach der Konversionsbehandlung gemäß Tabelle 1 mit Schmiermittel entsprechend Tabelle 4 behandelt. Die Werkstücke beider Vergleichsversuche wurden durch Kaltstauchen umgeformt. In Tabelle 4 sind die Schmiermittelbehandlung und die Umformungsergebnisse zusammengestellt.

10

Tabelle 4

15			Konver- sions- behand- lung (Tab.1)	Schmiermittel- behandlung	Schmier- verhalten
20	Beispiele	4	mit Lösung 1)	Schmiermittel auf Basis Natriumstearat	kein Anfressen
25		5	mit Lösung 1)	marktübliches Pressöl	ebenso
30	Vergleichs- beispiele	3	ohne	wie in Beispiel 4	Anfressen
35		4	mit Lösung 4)	wie in Beispiel 5	ebenso

40 Beispiele 6 und 7

Walzdraht aus reinem Titan der Abmessungen 30 mm Durchmesser und 1 m Länge wurde poliert und danach der Konversionsbehandlung gemäß Beispiel 1 unterworfen.

Die Schmiermittelbehandlung geschah wie in Tabelle 5 dargestellt.

45

Vergleichsbeispiel 5

- 50 Walzdraht der vorgenannten Beschaffenheit wurde poliert und der Konversionsbehandlung gemäß Tabelle 1 unterzogen. Dann erfolgte eine Schmiermittelbehandlung wie in Tabelle 5 angegeben. Die einzelnen Werkstücke wurden unter jeweils gleichen Bedingungen durch Kaltstauchen umgeformt. Die Art der Schmiermittelbehandlung und die Resultate, die bei der Umformung beobachtet wurden, sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

55

Tabelle 5

5			Konver- sions- behand- lung (Tab.1)	Schmiermittel- behandlung	Schmier- verhalten
10					
15	Beispiele	6	mit Lösung 1)	wie in Beispiel 2	kein Anfressen
20		7	mit Lösung 1)	wie in Beispiel 3	ebenso
25	Vergleichs- beispiel	5	mit Lösung 5)	wie in Beispiel 2	Anfressen

Beispiele 8 und 9

30 Zylinder der Qualität Ti-3AL-2,5V mit einem Durchmesser von 2,5 mm und 7 mm Höhe wurden durch Strahlen gereinigt und danach der Konversionsbehandlung wie im Falle des Beispiels 1 unterzogen. Schmiermittelbehandlung und Schmierverhalten sind in Tabelle 6 angegeben.

35 Vergleichsbeispiel 6

Das vorgenannte, durch Strahlen gereinigte Material wurde gemäß Tabelle 1 konversionsbehandelt und der Schmiermittelbehandlung des Beispiels 2 unterworfen. Anschließend erfolgte unter jeweils gleichen Bedingungen die Kaltumformung durch Kaltfließpressen. Die Einzelheiten sind in Tabelle 6 aufgeführt.

40

45

50

55

Tabelle 6

5			Konver- sions- behand- lung (Tab.1)	Schmiermittel- behandlung	Schmier- verhalten
10	Beispiele	8	mit Lösung 1)	wie in Beispiel 2	kein Anfressen
15		9	mit Lösung 1)	wie in Beispiel 4	ebenso
20	Vergleichs- beispiel	6	mit Lösung 6)	wie in Beispiel 2	Anfressen
25					

Ansprüche

30

1. Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Oberflächen von Titan oder Titanlegierungen mittels wäßriger Lösungen, die Fluoridionen und ein oder mehrere Metallionen aus der Gruppe Magnesium, Kalzium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und Molybdän enthalten, sowie einen pH-Wert oberhalb 1,5 aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die

35

a) 5 bis 40 g/l Fluorid

b) Nitrat in einem Gewichtsverhältnis von $\text{NO}_3:\text{F}$ wie 0,005 bis 0,2

c) Sulfat in einem Gewichtsverhältnis von $\text{SO}_4:\text{F}$ wie 0,02 bis 0,5

40

d) mindestens eines der Metallionen Magnesium, Kalzium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink oder Molybdän in einem Gewichtsverhältnis von $\text{Me}:\text{F}$ wie 0,02 bis 0,5 sowie.

e) wenigstens eine Substanz aus der Gruppe der organischen Chelatbildner mit einer Konzentration von 0,1 bis 2 g/l, wasserlöslichen organischen Polymere mit einer Konzentration von 0,1 bis 10 g/l und Tenside mit einer Konzentration von 0,01 bis 3 g/l enthält und einen pH-Wert von 1,5 bis 5,0 aufweist.

45

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die einen pH-Wert von 2 bis 3,5 aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung einer Temperatur von 40 bis 80°C, vorzugsweise 45 bis 55°C, während einer Dauer von 3 bis 15 min. in Kontakt bringt.

50

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke nach der Erzeugung des Konversionsüberzuges gegebenenfalls mehrstufig mit Wasser spült und trocknet.

5. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Vorbereitung von Werkstücken aus Titan oder Titanlegierungen für die Kaltumformung.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 7776

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,A	DE-A-3 627 249 (NIHON PARKERIZING) * Ansprüche; Seite 3, Beispiele *	1-5	C 23 C 22/34
A	FR-A-1 146 748 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER) * Zusammenfassung, Punkte 1-2; Seite 3, Beispiel 1; Seite 4, Tabelle *	1-5	
A	GB-A-2 059 445 (RICHARDSON CHEMICAL CO.)		
A	US-A-3 041 215 (H.A.H. JENKINS)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C 22/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-08-1988	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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	