

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88201763.5**

51 Int. Cl.4: **C23C 22/73 , C23C 22/10**

22 Anmeldetag: **18.08.88**

30 Priorität: **21.10.87 DE 3735538**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.04.89 Patentblatt 89/17**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT DE FR IT**

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: **Rausch, Werner, Dr.**  
**Ursemerstrasse 43**  
**D-6370 Oberursel(DE)**  
Erfinder: **Wittel, Klaus, Dr.**  
**Bernusstrasse 25**  
**D-6000 Frankfurt am Main(DE)**

54 **Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen.**

57 Bei einem Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen mittels Phosphatierlösungen, die schichtbildende Kationen enthalten und auf der Eisenseite betrieben werden, bei dem der Gehalt an Eisen II-Ionen durch Oxidation mit sauerstoffhaltigen Gasen und Fällung von Eisenphosphat begrenzt wird, führt man zwecks Beschleunigung der Oxidation der Eisen II-Ionen die Oxidation bei einer Temperatur von max. 50° C in Gegenwart von Eisen II-oxidierenden Mikroorganismen, insbesondere von Thiobazillus-Arten, wie des Stammes Thiobazillus ferrooxidans, durch.

Besonders zweckmäßig ist es, hierbei einen Teilstrom der Phosphatierlösung aus dem Phosphatierbehälter abzuzweigen und die Oxidation und Eisenphosphatabtrennung in einer von der Phosphatierungszone abgetrennten Zone, insbesondere in einer mit Füllkörpern versehenen, von unten mit sauerstoffhaltigem Gas beaufschlagten und im Aufwärtsstrom betriebenen Kolonne vorzunehmen.

**EP 0 313 114 A1**

## Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen mittels Phosphatierungslösungen, die schichtbildende Kationen enthalten und "auf der Eisenseite" betrieben werden, bei dem der Gehalt an Eisen II-Ionen durch Oxidation mit sauerstoffhaltigen Gasen und Fällung von Eisenphosphat begrenzt wird.

Bei der Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen mit z.B. einer Zinkphosphatlösung ist es generell üblich, zur Beschleunigung der Schichtausbildung der Phosphatierungslösung sogenannte Beschleuniger zuzusetzen. Soweit die Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- oder Stahloberflächen betroffen ist, ergeben sich aus der hiermit verbundenen Auflösung von Eisen, das zunächst in Form von Eisen II-Ionen in Lösung geht, besondere Probleme.

Bei einer Kategorie von Phosphatierungsverfahren arbeitet man mit Phosphatierungslösungen, die Eisen II in Eisen III überführende Oxidationsmittel, wie z.B. Chlorat oder Nitrit, enthalten, so daß unlösliches Eisenphosphat gebildet wird. Mit zunehmendem Durchsatz an behandelten Oberflächen entstehen dann erhebliche Schlammengen, die physikalisch entfernt werden müssen. Bei einigen Verfahren bereitet jedoch die physikalische Schlammabfuhr 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 Phosphatierungslösung aus Chemikalien formuliert, die das in Lösung gehende Eisen nicht in den dreiwertigen Zustand überführen. Dies gelingt beispielsweise durch Verwendung von Nitrat oder ähnlich schwachen Oxidationsmitteln als Beschleuniger. Neben des geringen Schlammabfalles haben die auf der Eisenseite arbeitenden Phosphatierverfahren den Vorzug eines geringeren Chemikalienverbrauchs und der Ausbildung dicker Schichten, die insbesondere für den Korrosionsschutz in Verbindung mit Korrosionsschutzölen oder Wachsen und für die Kaltumformung geeignet sind. Obgleich die auf der Eisenseite arbeitenden Phosphatierverfahren zahlreiche Vorzüge aufweisen, wirft die Anreicherung von Eisen II-Ionen in der Phosphatierungslösung gewisse Probleme auf. Bei einem zu hohen Eisengehalt ist eine Neigung zu einer spontanen Oxidation des gesamten Eisen II zu Eisen III und somit zu einer derartig starken Schlammabfuhr vorhanden, daß meist das Phosphatierbad nicht mehr verwendbar ist. Bei einem zu hohen Eisen II-Gehalt der Phosphatierungslösung ist zudem eine Tendenz zur Ausbildung grobkörniger Phosphatschichten gegeben.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Eisen II-Konzentration in Phosphatierbädern, die auf der Eisenseite arbeiten, derart zu begrenzen, daß keine Nachteile entstehen. So ist es bekannt, bei der Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- oder Stahloberflächen im Tauch- oder Flutverfahren mit wäßrigen sauren Zinkphosphatlösungen bestimmter Zusammensetzung zu arbeiten, bei der man durch geeignete Bemessung von Chlorat oder einem gleichwirkenden Eisen II zu Eisen III oxidierenden Beschleuniger einen Eisen II-Gehalt von 0,05 bis 1 Gew.% einstellt (EP-B1 45 110). Die Verwendung von Chlorat als Oxidationsmittel hat jedoch den Nachteil, daß der bei der Oxidation gebildete Schlamm voluminös ausfällt. Darüber hinaus entsteht bei der Oxidation von Eisen II zu Eisen III aus dem Chlorat Chlorid, das sich im Bad anreichert und die korrosionsschützenden Eigenschaften des Phosphatüberzuges beeinträchtigen kann.

Schließlich ist es bekannt, die Eisen II-Konzentration von auf der Eisenseite arbeitenden Phosphatierungslösungen durch Oxidation des Eisen II mittels Luft zu begrenzen (DE-A1-33 45 498). Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die Oxidationsgeschwindigkeit relativ gering ist. Bei Phosphatierbädern, die eine hohe Durchsatzleistung aufweisen, d.h. durch die große Oberfläche pro Badvolumen durchgesetzt werden, ist die in Lösung gehende Menge an Eisen II-Ionen in der Regel höher, als die durch Oxidation mit sauerstoffhaltigem Gas in Eisen III überführbare Menge. Eine Begrenzung der Eisen II-Konzentration auf einen bestimmten Maximalwert ist bei derartigen Verfahren praktisch nicht durchführbar.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen bereitzustellen, das auf der Eisenseite arbeitet und die bekannten, insbesondere vorgenannten, Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Oxidation bei einer Temperatur von max. 50 °C in Gegenwart von Eisen II-oxidierenden Mikroorganismen vornimmt.

Zwar ist aus der DE-AS 24 30 776 ein Mittel zur Reinigung und nichtschichtbildenden Phosphatierung von Eisenoberflächen in einem Arbeitsgang mit Hilfe von Lösungen, die Phosphorsäure und/oder Phosphat, Oxidationsmittel sowie eine Reinigungswirkung zeigende Kultursuspension von lithotropen Stämmen von Eisenbakterien (*Ferrobacillus*) und/oder des *Thiobacillus ferrooxidans* enthalten, bekannt. Jedoch bewirken hierbei die Mikroorganismen neben der Reinigung entsprechend den Ausführungen in Spalte 5, Zeilen 50ff

eine komplette Oxidation der Eisen II-Ionen zu Eisen III-Ionen. Eine Begrenzung des Eisengehaltes auf bestimmte Höchstwerte im Sinne einer Steuerung der Eisen II-Konzentration wie bei der vorliegenden Erfindung, ist nicht vorgesehen. Damit entfällt auch die Möglichkeit des Arbeitens auf der Eisenseite, was übrigens bei Verfahren der nichtschichtbildenden Phosphatierung begrifflich unsinnig ist.

5 Die Einstellung einer Temperatur von maximal 50 °C bei der Oxidationsbehandlung der Phosphatierungslösung ist dadurch vorgegeben, daß bei höheren Temperaturen die Mikroorganismen absterben.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung nimmt man die Oxidation in Gegenwart von Thiobazillus-Arten, insbesondere des Stammes Thiobazillus ferrooxidans, vor. In der Literatur wird dieser Stamm auch als Ferrobazillus ferrooxidans oder Ferrobazillus sulfooxidans bezeichnet, wodurch unterschied-  
10 den wird, an welches Medium die Art adaptiert ist. Im folgenden wird die Bezeichnung Thiobazillus ferrooxidans verwendet.

Die Effektivität der Oxidation der Eisen II-Ionen mittels Thiobazillus ferrooxidans in Phosphatierlösungen ist am größten, wenn diese Lösungen auf einen pH-Wert von 1,8 bis 4, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 eingestellt sind. Demzufolge sieht eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor, die Oxidation der Eisen  
15 II-Ionen bei einem pH-Wert der Lösung von 1,8 bis 4, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 vorzunehmen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird der Gehalt an Eisen II-Ionen auf höchstens 10 g/l begrenzt.

Thiobazillus ferrooxidans kann direkt dem Phosphatierbad zugesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung zweigt man jedoch einen Teilstrom der Phosphatierungslösung aus dem  
20 Phosphatierbehälter ab und nimmt die Oxidation des Eisen II und die Eisenphosphatabtrennung in einer, von der Phosphatierungszone abgetrennten Zone vor. Die von Eisenphosphatschlamm befreite Lösung wird dann, ggf. nach einer Ergänzung der wirksamen Lösungsbestandteile auf den Sollwert, in den Phosphatierbehälter zurückgeführt. Bei dieser Arbeitsweise ist es prinzipiell möglich, die Phosphatierung selbst bei  
25 einer Temperatur oberhalb 50 °C vorzunehmen, wenn für eine hinreichende Kühlung der Phosphatierungslösung vor ihrer Regenerierung gesorgt wird. Diese Kühlung könnte in einfachster Weise im Wärmeaus-  
tausch gegen bereits regenerierte Lösung erfolgen.

Sowohl bei der Oxidation im Phosphatierungsbad selbst wie in einer separaten Zone ist es zweckmäßig, den Mikroorganismen ausreichend Oberfläche, z.B. in Form von Füllkörpern, wie Raschigringen, zur  
Besiedelung zur Verfügung zu stellen, damit sie ihre Tätigkeit voll entfalten können.

30 Optimale Bedingungen sind dann gegeben, wenn man entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Oxidation des abgetrennten Teilstromes der Phosphatierungslösung in einer mit Füllkörpern versehenen, von unten mit sauerstoffhaltigem Gas beaufschlagten und im Aufwärtsstrom betriebenen Kolonne vornimmt und das gebildete Eisenphosphat anschließend von der Phosphatierungslösung  
35 abtrennt. Durch die Gleichstromführung von sauerstoffhaltigem Gas und Phosphatierungslösung sind einerseits die Lebensbedingungen für die Mikroorganismen besonders günstig, andererseits wird der bei der Oxidation gebildete Eisenphosphatschlamm mit der Phosphatierungslösung nach oben ausge-  
tragen, so daß es nicht zu Verstopfungen oder Schlammansammlungen in einzelnen Apparatebereichen kommen kann.

Als sauerstoffhaltiges Gas empfiehlt sich insbesondere die Verwendung von Luft, ggf. auch von mit  
40 Sauerstoff angereicherter Luft. Durch den Kohlendioxidgehalt der Luft wird dabei der für die Mikroorganismen unerläßliche Kohlenstoffbedarf gedeckt. Die weiteren, für die Vermehrung und für das Wachstum erforderlichen Elemente Stickstoff, Kalzium und Phosphor, liegen in der Phosphatierungslösung in der Regel vor. Ggf. kann es zweckmäßig sein, weitere Zusätze, z.B. an Magnesium-, Ammonium- und/oder  
Sulfationen, vorzunehmen, sofern die Phosphatierungslösung diese Komponenten nicht ohnehin enthält.

45 Beispiele für Phosphatierungslösungen mit schichtbildenden Kationen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere solche auf Basis Zink-, Zink/Nickel-, Zink/Mangan- und Zink/Kalziumphosphat.  
Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

50 Beispiel.

Es wurden zwei Phosphatierbäder mit folgender Zusammensetzung angesetzt:

55

Zn	16,5 g/l
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,8 g/l
NO <sub>3</sub>	21,1 g/l

Die Gesamtsäure-Punktzahl betrug 60 Punkte und die Badtemperatur 40 ° C. Durch beide Bäder wurden entfettete Stahlbleche der Qualität USt 1405 m durchgesetzt.

Die Belastung der Bäder betrug 0,12 m<sup>2</sup> pro Liter und Stunde.

Während des Durchsatzes wurde die Gesamtsäure-Punktzahl durch Zugabe von Ergänzungskonzentrat auf 60 Punkte konstant gehalten.

Nachdem in beiden Bädern die Eisen II-Konzentration auf 8,2 g/l angestiegen war, wurde Luft eingeleitet. Bad B erhielt einen Zusatz von ca. 1 g/l Thiobazillus ferrooxidans. Hiernach wurden beide Bäder in gleicher Weise weiter belastet.

Der Verlauf der jeweiligen Eisen II-Konzentration ist aus Tabelle 1 zu entnehmen. In der 1. Spalte ist der Durchsatz an der Metalloberfläche mit m<sup>2</sup>/l aufgeführt. In der 2. Spalte ist die Eisen II-Konzentration von Bad A und in der 3. Spalte die Eisen II-Konzentration von Bad B angegeben.

TABELLE 1

m <sup>2</sup> /l	Bad A g/l Fe(II)	Bad B g/l Fe(II)
0	0	0
1	2,4	2,4
2	4,5	4,5
3	6,5	6,5
4	8,2	8,2
5	Einleiten von Luft	Einleiten von Luft + Thiobazillus ferrooxidans
6	9,4	8,6
7	10,4	8,9
8	11,3	9,2
9	12,0	9,3
	12,6	9,2

Mit dem Bad A konnten bei 12 g/l Fe(II) keine hochwertigen Phosphatschichten mehr erzeugt werden. Die mit dem Bad B entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Phosphatüberzüge waren nach 9 m<sup>2</sup>/l Durchsatz noch excellent.

### Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen mittels Phosphatierlösungen, die schichtbildende Kationen enthalten und auf der Eisenseite betrieben werden, bei dem der Gehalt an Eisen II-Ionen durch Oxidation mit sauerstoffhaltigen Gasen und Fällung von Eisenphosphat begrenzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation bei einer Temperatur von max. 50 ° C in Gegenwart von Eisen II-oxidierenden Mikroorganismen vornimmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation in Gegenwart von Thiobazillus-Arten, insbesondere des Stammes Thiobazillus ferrooxidans, vornimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation der Eisen II-Ionen bei einem pH-Wert der Lösung von 1,8 bis 4, vorzugsweise 2,0 bis 3,0 vornimmt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gehalt an Eisen II-Ionen auf höchstens 10 g/l begrenzt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teilstrom der Phosphatierlösung aus dem Phosphatierbehälter abzweigt und die Oxidation und Eisenphosphatabtrennung in einer von der Phosphatierungszone abgetrennten Zone vornimmt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation des abgetrennten Teilstromes der Phosphatierlösung in einer mit Füllkörpern versehenen, von unten mit sauerstoffhaltigem Gas beaufschlagten und im Aufwärtsstrom betriebenen Kolonne vornimmt und das gebildete Eisenphosphat anschließend von der Phosphatierlösung abtrennt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,Y	DE-A-3 345 498 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche; Seite 6, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 5 *	1-6	C 23 C 22/73 C 23 C 22/10
Y	FR-A-2 367 704 (GENERAL MINING AND FINANCE CORP., LTD) * Ansprüche 1,4,5; Beispiel 1; Seite 8; Figuren 1,2 *	1-6	
A	DE-B-1 223 657 (KARL SAHM CHEMISCHE-UND LACKFABRIK) * Ansprüche *	1	
A	DE-B-1 107 481 (S. KLINGHOFFER)		
A	US-A-3 144 361 (S. KLINGHOFFER)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C 22/00 C 01 G 49/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-01-1989	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			