

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 327 153
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89200142.1

(51) Int. Cl. 4: **C23C 22/36 , C23C 22/78**

(22) Anmeldetag: 24.01.89

(30) Priorität: 03.02.88 DE 3803068

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.89 Patentblatt 89/32(54) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)(84) **DE ES IT**Anmelder: **Société Continentale Parker**
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)(84) **BE FR**(72) Erfinder: **Gehmecker, Horst, Dr.**
Neckarring 47
D-6080 Gross-Gerau 2(DE)
Erfinder: **Rausch, Werner, Dr.**
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel 6(DE)
Erfinder: **Jörns, Peter**
Friedrichstrasse 55
D-6000 Frankfurt am Main(DE)(74) Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)(54) **Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metallen.**

(57) Zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen- oder Stahloberflächen aufweisen-
den Einzelteilen aus Metall behandelt man diese bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C für die
Dauer von 3 bis 30 sec. mit einer Phosphatierungslösung die

10 bis 80 g/l	Zink
12 bis 80 g/l	Phosphat (ber. als P ₂ O ₅)
40 bis 150 g/l	Nitrat sowie zusätzlich
0,1 bis 5 g/l	Fluorid
0,01 bis 10 g/l	Nickel
0,001 bis 0,1 g/l	Kupfer

ggf. Weinsäure, Zitronensäure und/oder Mangan enthält, in der das Verhältnis von Freier Säure zu
Gesamtsäure auf (0,1 bis 0,3):1 eingestellt ist und die mindestens 80 Punkte Gesamtsäure aufweist.

Die Einzelteile können vor der Phosphatierung gereinigt, ggf. von Rost, Zunder und Phosphatschichten
befreit, aktiviert und nach der Phosphatierung mit einer Nachspüllösung passiviert werden, wobei jeder dieser
Verfahrensschritte während einer Dauer von 3 bis 30 sec. durchgeführt wird.

EP 0 327 153 A2

Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen- oder Stahloberflächen aufweisenden Einzelteilen aus Metall mittels wäßriger Phosphatierungslösungen, die Zink-, Phosphat-, Nitrat- und autokatalytisch gebildete Nitritionen enthalten sowie praktisch frei von Eisen II-Ionen sind.

Es ist bekannt, mindestens teilweise Stahl- oder Eisenoberflächen aufweisende Werkstücke, beispielsweise Einzelteile, wie Luftfiltergehäuse, tiefgezogene Bremsenteile, Fahrzeugräder sowie weitere Automobilzubehörteile, mit Zinkphosphatüberzügen zu versehen. Hierzu dienen u.a. Phosphatierungslösungen, die neben Zink- und Phosphationen Nitrationen als Beschleuniger enthalten. Derartige Phosphatierungslösungen arbeiten üblicherweise "auf der Eisenseite", d.h. während des Einsatzes reichert sich durch den Beizangriff von der Eisen- oder Stahloberfläche gelöstes Eisen in der Lösung an. Um den Gehalt an Eisen II-Ionen unterhalb der Grenze zu halten, bei der eine Beeinträchtigung der Qualität des Phosphatüberzuges aufzutreten beginnt, ist es bekannt, beispielsweise gezielt Chlorat zuzudosieren, so daß die Eisen II-Konzentration im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.% gehalten wird (EP-B-0 045 110).

Eine andere Art von Zinkphosphatverfahren, die in der Regel mit hohen Nitratgehalten und bei höheren Temperaturen arbeiten, zeichnet sich dadurch aus, daß die im Einsatz befindlichen Phosphatierungslösungen praktisch frei von Eisen II-Ionen sind. Bei ihnen bildet sich autokatalytisch Nitrit, das die Eisen II-Ionen in Eisen III-Ionen überführt, die ihrerseits mit Phosphationen schwerlösliches Eisenphosphat bilden (DE-A-25 40 684).

Beiden vorgenannten Verfahrensarten ist gemeinsam, daß die Ausbildung des Phosphatüberzuges mit 5 bis 15 min. eine vergleichsweise lange Behandlungsdauer erfordert.

In der Praxis sind derartig lange Behandlungszeiten jedoch häufig nur mit vergleichsweise großem apparativen Aufwand realisierbar, d.h. es wäre wünschenswert, Verfahren, die in kürzerer Zeit durchführbar sind, zur Verfügung zu haben. Dies ist insbesondere dann wünschenswert, wenn die Oberflächenbehandlung in vorgegebene Fertigungsabläufe, die bei der Behandlung von Einzelteilen, z.B. der vorgenannten Art, von Bedeutung sind, integriert werden soll.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen- oder Stahloberflächen aufweisenden Einzelteilen bereitzustellen, das den Nachteil der langen Behandlungsdauer nicht aufweist, sondern in kurzer Zeit zu Phosphatüberzügen führt, die dennoch von hoher Qualität sind.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung in der Weise ausgestaltet wird, daß man die Einzelteile bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C für die Dauer von 3 bis 30 sec. mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

35

10 bis 80 g/l	Zink
12 bis 80 g/l	Phosphat (ber. als P_2O_5)
40 bis 150 g/l	Nitrat sowie zusätzlich
0,1 bis 5 g/l	Fluorid
0,01 bis 10 g/l	Nickel
0,001 bis 0,1 g/l	Kupfer

40

enthält, in der das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure auf (0,1 bis 0,3):1 eingestellt ist und die mindestens 80 Punkte Gesamtsäure aufweist.

Obgleich - wie oben dargelegt - Nitrit autokatalytisch gebildet wird, kann es in der Startphase des Verfahrens erforderlich sein, der Phosphatierungslösung Nitrit, beispielsweise in einer Menge von 0,03 bis 0,2 g/l, zuzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient insbesondere der Behandlung von Einzelteilen, deren Eisen- oder Stahloberfläche Legierungszusätze bis maximal 5 Gew.% aufweist.

Die einzelnen Komponenten der Phosphatierungslösung, wie Zink, Phosphat, Nitrat usw., 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 ggf. weitere Kationen aus der Alkali- und/oder Ammoniumgruppe mitverwendet werden. Ggf. kann auch Zinkoxid und/oder Zinkcarbonat, die der Phosphatierungslösung in Pulverform oder als wäßrige Aufschlämmung zugegeben werden,

verwendet werden. Zur Ermittlung der Freien Säure bzw. Gesamtsäure werden jeweils 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. Phenolphthalein (Gesamtsäure) dient. Die verbrauchten ml an n/10 NaOH entsprechen der Freien Säure bzw. der Gesamtsäure in Punkten.

5 Der Gehalt an Nitritpunkten wird in der Regel nach der Saccharometermethode bestimmt. Hierzu werden 50 ml Badlösung mit 2 bis 5 g Sulfaminsäure versetzt. Die dabei gebildete Gasmenge in ml ist gleich der Punktzahl. Ein Gas-Punkt entspricht einem Gehalt von 46 mg/l NO₂ in der Phosphatierungslösung.

10 Der Kontakt der Einzelteile mit der Phosphatierungslösung erfolgt vorzugsweise im Tauchen oder Fluten.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge besitzen - je nach Badzusammensetzung, Behandlungszeit und Behandlungstemperatur - ein Schichtgewicht von 2,0 bis 10 g/m².

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die

15

20

30 bis 60 g/l	Zink
30 bis 50 g/l	Phosphat (ber. als P ₂ O ₅)
65 bis 100 g/l	Nitrat
0,5 bis 3,0 g/l	Fluorid und
0,02 bis 0,5 g/l	Nickel

enthält.

25 Die Bildungsgeschwindigkeit des Phosphatüberzuges kann erhöht werden, wenn entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausbildung der Erfindung die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt gebracht werden, die weitere beschleunigend wirkende Zusätze enthalten. Derartige beschleunigend wirkende Zusätze können beispielsweise Chlorat, Bromat, Peroxid, m-Nitrobenzolsulfonat, Nitrophenol oder Kombinationen hiervon sein.

30 Eine weitere Verbesserung der Eigenschaften des Phosphatüberzuges ist erzielbar, wenn entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt gebracht werden, die zusätzliche 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise 1 bis 5 g/l, Mangan enthält.

35 Zur Erreichung niedriger Überzugsgewichte ist es entsprechend einer weiteren zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung vorteilhaft, die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich 0,05 bis 3 g/l Weinsäure und/oder Zitronensäure enthält. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Einzelteile vor der Phosphatierung zu reinigen, ggf. von Rost, Zunder und Phosphatschicht zu befreien und zu aktivieren sowie nach der Phosphatierung mit einer Nachspüllösung zu passivieren, wobei jeder der Verfahrensschritte während einer Dauer von 3 bis 30 sec durchgeführt wird.

40 In diesem Zusammenhang hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zur Reinigung mit einer alkalischen Reinigerlösung einer Temperatur im Bereich zwischen 60 und 100 °C und einer Konzentration im Bereich von 20 bis 200 g/l zu arbeiten. Besonders günstige Reiniger sind solche auf Basis Natriumhydroxid, Glukonat, Phosphat mit einem zusätzlichen Gehalt von Carbonat, Silikat und Borat sowie Tensid. Der Einsatz des Reinigers erfolgt vorzugsweise im Spritzen.

45 Für die ggf. erforderliche Befreiung der Metalloberfläche von Rost, Zunder und Phosphatschichten haben sich Schwefelsäure- oder Phosphorsäurelösungen einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C und einer Konzentration im Bereich von 5 bis 50 Gew.% als vorteilhaft erwiesen. Entsprechend einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung wird eine Schwefel- oder Phosphorsäure eingesetzt, die zusätzlich Eisen II- und/oder Eisen III-Ionen in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 50 g/l enthält. Bei Anwendung derartiger Beizlösungen ist das erzielte Resultat besonders günstig.

50 Im Anschluß an eine evtl. Entfernung von Rost, Zunder und Phosphatschichten empfiehlt es sich, die Einzelteile mit einer Lösung in Kontakt zu bringen, die die gleichen Säuren, jedoch in Konzentrationen im Bereich von 0,3 bis 3 Gew.% enthält, und eine Temperatur von lediglich 20 bis 50 °C besitzt. Dadurch werden die nach dem Ausheben aus der Beizlösung auf den Metalloberflächen durch Antrocknung gebildeten Metallsalze leicht wieder in Lösung gebracht. Eine erneute Bildung derartiger Antrocknungen aus der sauren Spüllösung wird durch die im Vergleich zum Beizbad deutlich niedrigere Badtemperatur wirksam vermieden.

55 Obgleich nicht zwingend erforderlich ist es doch vorteilhaft, die Einzelteile zwecks Ausbildung eines feinkristallinen Phosphatüberzuges in an sich bekannter Weise mit einer Dispersion, die eine wäßrige

Aufschlämmung von Titanphosphat darstellt und ggf. zusätzlich kondensierte Phosphate enthält, zu aktivieren.

Nach der Phosphatierbehandlung wird üblicherweise mit Wasser gespült, ggf. nachgespült und bei Bedarf getrocknet.

5 Zum Zweck der Verbesserung des Korrosionsschutzes sieht eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, die Einzelteile mit einer chromhaltigen oder chromfreien Nachspüllösung zu passivieren. Ggf. kann auch mit einer Emulsion eines Korrosionsschutzöles nachbehandelt werden oder aber mit oder ohne Passivierung eine Lackierung erfolgen. Für den Fall, daß eine Kaltumformung beabsichtigt ist, kann auch eine Nachbehandlung mit einem Seifenbad erfolgen.

10 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge Verwendung finden, mit Vorteil einsetzbar. Besonders günstig ist jedoch das erfindungsgemäße Phosphatierverfahren bei der Verbesserung des Korrosionsschutzes im Falle einer anschließenden Lackierung.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels beispielsweise und näher erläutert.

15

BEISPIEL

Tiefgezogene Automobilzubehöerteile aus Stahl der Qualität C15 wurden wie folgt behandelt:

20 Reinigen:

25

69 %	NaOH
24 %	Natriumglukonat
4 %	Na-Hexametaphosphat
3 %	Tensid
100 g/l, 90 - 95 ° C, 10 sec Spritzen	

30

Spülen: Heißwasser, 80 - 90 ° C, 10 sec Tauchen

Beizen/Entzundern: 20 % H_3PO_4 , 90 - 95 ° C, 10 sec Tauchen

Spülen: Phosphorsäure 1%, Raumtemperatur, 10 sec Tauchen

Spülen: Frischwasser, Raumtemperatur, 10 sec Tauchen

35 Aktivieren: 2 g/l Titanphosphat, 40 ° C, 10 sec Tauchen

Phosphatieren:

40

44 g/l	Zn
6,4 g/l	Na
0,05 g/l	Ni
0,008 g/l	Cu
83 g/l	NO_3
38 g/l	P_2O_5
1,6 g/l	F

45

Freie Säure: 29,5 Punkte

Gesamtsäure: 150 Punkte

Nitrit: 5 Punkte

85 ° C, 10 sec Tauchen

50

Spülen: Frischwasser, Raumtemperatur, 10 sec Tauchen

Nachspülen: 50 ° C, 0,1 g/l Cr(VI), 10 sec Tauchen

Spülen: Vollentsalztes Wasser, 10 sec Abbrausen, Raumtemperatur

Der nach diesem Arbeitsgang erzeugte Phosphatüberzug besaß ein Flächengewicht von 4 bis 5 g/m².

Der Phosphatüberzug war gleichmäßig deckend und feinkristallin.

55

Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen- oder Stahloberflächen aufweisenden Einzelteilen aus Metall mittels wäßriger Phosphatierungslösungen, die Zink-, Phosphat-, Nitrat- und autokatalytisch gebildete Nitritionen enthalten sowie praktisch frei von Eisen II-Ionen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C für die Dauer von 3 bis 30 sec. mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

10	10 bis 80 g/l	Zink
	12 bis 80 g/l	Phosphat (ber. als P_2O_5)
	40 bis 150 g/l	Nitrat sowie zusätzlich
	0,1 bis 5 g/l	Fluorid
	0,01 bis 10 g/l	Nickel
15	0,001 bis 0,1 g/l	Kupfer

enthält, in der das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure auf (0,1 bis 0,3):1 eingestellt ist und die mindestens 80 Punkte Gesamtsäure aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

25	30 bis 60 g/l	Zink
	30 bis 50 g/l	Phosphat (ber. als P_2O_5)
	65 bis 100 g/l	Nitrat
	0,5 bis 3,0 g/l	Fluorid und
	0,02 bis 0,5 g/l	Nickel

enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die weitere Beschleuniger enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise 1 bis 5 g/l, Mangan enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich 0,05 bis 3 g/l Weinsäure und/oder Zitronensäure enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile vor der Phosphatierung reinigt, ggf. von Rost, Zunder und Phosphatschichten befreit, aktiviert und nach der Phosphatierung mit einer Nachspüllösung passiviert, wobei jeder dieser Verfahrensschritte während einer Dauer von 3 bis 30 sec. durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile zur Reinigung mit einer alkalischen Reinigerlösung einer Temperatur im Bereich zwischen 60 und 100 °C und einer Konzentration im Bereich von 20 bis 200 g/l in Kontakt bringt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Schwefelsäurelösung oder Phosphorsäurelösung einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C und einer Konzentration im Bereich von 5 bis 50 Gew.% in Kontakt bringt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Schwefel- oder Phosphorsäurelösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Eisen II- und/oder Eisen III-Ionen einer Konzentration im Bereich von 1 bis 50 g/l enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile im Anschluß an die Behandlung mit Schwefel- oder Phosphorsäurelösung mit einer Lösung in Kontakt bringt, die eine der Säuren in einer Konzentration im Bereich von 0,3 bis 3 Gew.% enthält und eine Temperatur von 20 bis 50 °C besitzt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Dispersion, die eine wäßrige Aufschlämmung von Titanphosphat darstellt und ggf. zusätzlich kondensierte Phosphate enthält, aktiviert.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile nach Aufbringung des Phosphatüberzuges mit einer chromhaltigen oder chromfreien Nachspüllösung passiviert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55