



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 459 541 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

49

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.11.95**

51

Int. Cl.⁶: **C23C 22/18**

21

Anmeldenummer: **91200532.9**

22

Anmeldetag: **12.03.91**

54

Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen.

30

Priorität: **27.04.90 DE 4013483**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.91 Patentblatt 91/49

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
22.11.95 Patentblatt 95/47

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

56

Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 345 498
FR-A- 1 465 983
FR-A- 2 203 893
GB-A- 526 815
US-A- 2 813 812

Metalloberfläche, Band 42, Heft 6, Juni 1988,
München DE, Seiten 301-305

73

Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT Ak-**
tiengesellschaft
Postfach 10 15 01,
Reuterweg 14
D-60015 Frankfurt (DE)

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES GB IT NL SE

73

Patentinhaber: **SOCIETE CONTINENTALE PAR-**
KER
51, Rue Pierre
B.P. 310
F-92111 Clichy Cédex (FR)

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE FR

72

Erfinder: **Gehmecker, Horst, Dr.**
Zaunkönigweg 31
D-6238 Hofheim 3 (DE)
Erfinder: **Rausch, Werner, Dr.**
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberusel 6 (DE)
Erfinder: **Schubach, Peter, Dr.**
Im Gründchen 14
D-6369 Schöneck-Oberdorfelden (DE)

74

Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-60323 Frankfurt (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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).

EP 0 459 541 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, Mangan-, Cu- und Phosphationen sowie Oxidationsmittel enthalten, sowie dessen Anwendung als Vorbehandlung der Metalloberflächen für eine anschließende Elektrotauchlackierung und auf die Phosphatierung von Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen.

Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche fest verwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Haftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Außerdem dienen Phosphatschichten als Isolierung gegen den Durchtritt elektrischer Ströme und in Verbindung mit Schmierstoffen zur Erleichterung von Gleitvorgängen.

Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrigzink-Phosphatierv Verfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l aufweisen. Unter diesen Bedingungen werden auf Stahl Phosphatschichten mit einem hohem Gehalt an Phosphophyllit ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) erzeugt, der wesentlich korrosionsbeständiger ist als der aus zinkreicheren Phosphatierlösungen abgeschiedene Hopeit ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Durch Mitverwendung von Nickel- und/oder Manganionen in den Niedrigzink-Phosphatierlösungen läßt sich die Schutzqualität in Verbindung mit Lacken weiter steigern. Niedrigzinkverfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen finden als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung.

Der hohe Gehalt an Nickelionen in den Phosphatierlösungen der Triktion-Verfahren und von Ni und Ni-Verbindungen in den gebildeten Phosphatschichten bringt jedoch insofern Nachteile, als Nickel und Nickelverbindungen aus Sicht der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes als bedenklich einzustufen sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Phosphatierung von Metallen, insbesondere von Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl sowie Aluminium und dessen Legierungen bereitzustellen, das zu Phosphatschichten führt, deren Qualität etwa den Schichten der Triktion-Verfahren auf Basis Zn-Mn-Ni entspricht, ohne jedoch den Nachteil der Anwesenheit von Ni und Ni-Verbindungen aufzuweisen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die maximal 0,01 g/l Nickel, sowie

0,3 bis 1,7 g/l Zn

0,2 bis 4,0 g/l Mn

0,001 bis 0,030 g/l Cu

5 bis 30 g/l Phosphat (berechnet als P_2O_5)

enthalten und in denen durch Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel die Konzentration an Fe(II) unter 0,1 g/l gehalten und der pH-Wert auf 3,0 bis 3,8 eingestellt wird.

Zwar ist es aus FR-A-2 203 893 bekannt, auf Oberflächen von Aluminium, Zink und Eisen Phosphatschichten mit Hilfe von Phosphatierungslösungen zu erzeugen, die Zink-, Mangan- und Kupferionen sowie einen Beschleuniger enthalten. Jedoch arbeiten die dort näher beschriebenen Lösungen mit höheren Zinkkonzentrationen. Darüber hinaus können sie erhebliche Nickelgehalte aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere auf Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen angewendet. Unter dem Begriff Stahl sind weiche unlegierte Stähle, höher und hochfeste Stähle (z. B. mikrolegiert, Dual-Phase und phosphorlegiert) und niedriglegierte Stähle zusammengefaßt. Die Verzinkungsschichten können z. B. durch Elektrolyse, Schmelztauchen oder Bedampfen erzeugt werden.

Zu den typischen Zinkqualitäten zählen Rein-Zink, sowie z. B. Legierungen mit Fe, Ni, Co, Al, Cr. Unter Aluminium und Aluminiumlegierungen werden die in der Metallindustrie verwendeten Guß- und Knetwerkstoffe verstanden, die als Legierungselemente z. B. Mg, Mn, Cu, Si, Zn, Fe, Cr, Ni, Ti enthalten können.

Grundforderung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen im wesentlichen frei von Nickel sind. Das bedeutet, daß unter technischen Bedingungen die Ni-Konzentration in den Phosphatierbädern weniger als 0,0002 bis 0,01 g/l beträgt. Vorzugsweise liegt sie jedoch unter 0,0001 g/l.

Wesentlicher Inhalt der Erfindung ist außerdem die Anwesenheit der drei Metallkationen Zn, Mn und Cu in den angegebenen Mengen. Zn-Konzentrationen unter 0,3 g/l führen insbesondere bei der Behandlung

von Stahl zu einer deutlichen Verschlechterung der Schichtausbildung. Bei Zn-Gehalten oberhalb von 1,7 g/l fällt der Phosphophyllit-Anteil in Phosphatschichten auf Stahl stark ab, gleichzeitig vermindert sich die Qualität der Phosphatschichten in Verbindung mit einer Lackierung. Unterhalb von 0,2 g/l Mn bringt der Zusatz dieses Kations keine sichtbaren Vorteile, oberhalb einer Konzentration von 4 g/l sind keine weiteren Qualitätsverbesserungen mehr zu beobachten. Die Cu-Konzentration liegt zwischen 0,001 und 0,030 g/l. Unterhalb dieses Bereiches geht der günstige Effekt auf Schichtbildung und Schichtqualität verloren, während sich oberhalb 0,030 g/l Cu zunehmend eine störende Cu-Zementation bemerkbar macht.

Bei der Phosphatierung von Stahl geht Fe in Form von Fe(II)-Ionen in Lösung. Das Phosphatierbad muß nun soviel Sauerstoff und/oder andere Oxidationsmittel enthalten, daß die stationäre Fe(II)-Ionenkonzentration einen Wert von 0,1 g/l nicht übersteigt, d. h. daß alles darüber hinaus gehende Fe in Fe(III) überführt und als Eisenphosphat-Schlamm ausgefällt wird.

Um eine einwandfreie Phosphatschichtausbildung zu gewährleisten, ist der pH-Wert der Phosphatierlösung auf einen Wert zwischen 3,0 und 3,8 einzustellen. Die höheren (niedrigeren) pH-Werte gelten für niedrigere (höhere) Badtemperatur und für niedrigere (höhere) Badkonzentrationen. Falls erforderlich werden zur Einstellung des Bad-pH weitere Kationen, z. B. Alkali- (Na, K, NH_4 u. a.), und/oder Erdalkalitionen (Mg, Ca) bzw. weitere Anionen (NO_3 , Cl, SiF_6 , SO_4 , BF_4 u. a.) mitverwendet. Um Korrekturen am pH-Wert der Phosphatierung während des Ansatzes und des Betriebes vorzunehmen, werden je nach Bedarf entweder basische Verbindungen (NaOH , Na_2CO_3 , ZnO , ZnCO_3 , MnCO_3 u. a.) oder Säuren (HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SiF_6 , HCl u. a.) zugesetzt.

Die Qualität der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Phosphatschichten kann verbessert werden, wenn der Phosphatierlösung bis zu 3 g/l Mg und/oder bis zu 3 g/l Ca zugesetzt werden. Der bevorzugte Konzentrationsbereich für diese Kationen beträgt je 0,4 bis 1,3 g/l. Die Kationen können z. B. als Phosphat oder als Salz mit den vorstehend genannten Anionen in die Phosphatierlösung eingebracht werden. Außerdem sind die Oxide, Hydroxide und Karbonate als Quelle für Mg und Ca geeignet.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Spritzen beträgt die Zn-Konzentration vorzugsweise 0,3 bis 1 g/l, während für das Spritz-Tauch- und Tauch-Verfahren der Zn-Gehalt im Bad auf vorzugsweise 0,9 bis 1,7 g/l eingestellt wird. Die bevorzugte Mn-Konzentration liegt - unabhängig von der Anwendungsart - zwischen 0,4 und 1,3 g/l.

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bringt man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierlösung in Berührung, die 0,003 und 0,020 g/l Cu enthält. Ferner werden besonders günstige Phosphatierungsergebnisse erzielt, wenn im Phosphatierbad das Gewichtsverhältnis zwischen Cu und Phosphat, gerechnet als P_2O_5 , 1 : (170 bis 30 000) beträgt und Cu sowie P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von 1 : (5 bis 2000) ergänzt werden.

Zur Begrenzung der Fe(II)-Konzentration dient der Kontakt der Phosphatierlösung mit Sauerstoff, z. B. Luftsauerstoff, und/oder der Zusatz geeigneter Oxidationsmittel. Zu den bevorzugten Oxidationsmitteln zählen Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxi-Verbindungen (H_2O_2 , Perborat, Percarbonat, Perphosphat u. a.) und organische Nitroverbindungen, z. B. Nitrobenzolsulfonate. Diese Oxidationsmittel können allein oder in Kombination - gegebenenfalls auch mit schwächeren Oxidationsmitteln wie Nitrat - eingesetzt werden. Geeignete Kombinationen sind z. B. Nitrit/Nitrat, Nitrit/Chlorat/(Nitrat), Peroxi-Verbindungen/ NO_3 , Bromat/Nitrat, Chlorat/Nitrobenzolsulfonat/(Nitrat), Bromat/Nitrobenzolsulfonat/(Nitrat). Die genannten Oxidationsmittel dienen jedoch nicht nur zur Oxidation von Fe-II-Ionen, sondern beschleunigen außerdem die Phosphatschichtbildung. Nachstehend werden Beispiele für typische Konzentrationsbereiche der genannten Oxidationsmittel im Phosphatierbad angegeben. Nitrit: 0,04 bis 0,5 g/l; Chlorat: 0,5 bis 5 g/l; Bromat: 0,3 bis 4 g/l; Peroxi-Verbindung, gerechnet als H_2O_2 : 0,005 bis 0,1 g/l; Nitrobenzolsulfonat: 0,05 bis 1 g/l.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Metallobeflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung zu bringen, die zusätzlich modifizierend wirkende Verbindungen aus der Gruppe Tenside, Hydroxycarbonsäure, Tartrat, Citrat, Einfach-Fluorid, Borfluorid, Silicofluorid enthalten. Der Zusatz von Tensid (z. B. 0,05 bis 0,5 g/l) führt zu einer Verbesserung der Phosphatierung von leicht befetteten Metalloberflächen. Hydroxycarbonsäuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure bzw. deren Salze, führen im Konzentrationsbereich von z. B. 0,03 bis 0,3 g/l zu einer deutlichen Verminderung des Phosphatschichtgewichtes. Einfach-Fluorid begünstigt die Phosphatierung von schwerer angreifbaren Metallen und führt dabei zu einer Verkürzung der Mindestphosphatierzeit und zu einer Erhöhung der Flächendeckung der Phosphatschicht. Für diesen Zweck eignen sich z. B. F-Gehalte von 0,1 bis 1 g/l. Außerdem wird durch die kontrollierte Zugabe von Einfach-Fluorid auch die Ausbildung kristalliner Phosphatschichten auf Aluminium und dessen Legierungen möglich. BF_4 und SiF_6 erhöhen ebenfalls die Aggressivität der Phosphatierbäder, was sich insbesondere bei der Behandlung von feuerverzinkten Oberflächen deutlich zeigt. Diese Zusätze werden beispielsweise in Mengen von 0,4 bis 3 g/l eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Phosphatiervfahren eignet sich für die Anwendung im Spritzen, Spritz/Tauchen und Tauchen. Die Badtemperaturen liegen üblicherweise zwischen 40 und 60 °C.

Bei der Behandlung von Stahl und Aluminium sind Einwirkzeiten von z. B. 1 bis 5 min ausreichend, um gleichmäßig deckende Phosphatschichten abzuscheiden. Für verzinkten Stahl genügen dagegen vielfach schon Kontaktzeiten von weniger als 10 sec, so daß das Verfahren auch in schnell laufenden Bandanlagen verwendet werden kann.

Die Oberflächen werden üblicherweise gereinigt, gespült und vielfach mit Aktivierungsmitteln auf Basis Titanphosphat behandelt, ehe sie mit der Phosphatierlösung in Berührung gebracht werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Phosphatiervfahren erzeugten Phosphatschichten sind feinkristallin und gleichmäßig deckend. Das Flächengewicht liegt üblicherweise bei der Behandlung von Stahl, verzinktem Stahl und legierungsverzinktem Stahl zwischen 1,5 und 4,5 g/m² und bei der Behandlung von Aluminium und dessen Legierungen zwischen 0,5 und 2,5 g/m².

Während der Phosphatierung werden Badkomponenten der Phosphatierlösung, z. B. durch Einbau in die Phosphatschicht, durch Schlammabildung, durch mechanische Badverluste über die behandelte Metalloberfläche und den Schlammaustrag, durch Redox-Reaktionen und auch durch Zersetzung, verbraucht. Aus diesem Grunde muß die Phosphatierlösung analytisch überwacht und mit den fehlenden Komponenten ergänzt werden.

Die Phosphatschichten können u. a. mit Vorteil für den Korrosionsschutz, für die Erleichterung der spanlosen Kaltumformung und für die elektrische Isolation verwendet werden. Vorzugsweise dienen sie jedoch zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, insbesondere die Elektrotauchlackierung, wobei besonders gute Ergebnisse in Verbindung mit der kathodischen Elektrotauchlackierung erzielt werden. Vor der Lackierung empfiehlt es sich, die Phosphatschichten mit passivierenden Spülmitteln z. B. auf Basis von Cr(VI), Cr(VI)-Cr(III), Cr(III), Cr(III)-fluorozirkonat, Al(III), Al(III)-fluorozirkonat zu behandeln. Hierdurch werden Lackhaftung und Unterwanderungsbeständigkeit weiter gesteigert.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert:

Beispiele

Bleche aus Stahl, verzinktem Stahl und Aluminium wurden mit einem alkalischen Reiniger entfettet, mit Wasser gespült und gegebenenfalls nach aktivierender Vorspülung mit einer Titanphosphat enthaltenden Lösung mit den Phosphatierlösungen 1 bis 12 bei 50 °C phosphatiert. In allen Fällen wurden gleichmäßig deckende Phosphatschichten erzeugt, die in Verbindung mit kathodischem Elektrotauchlack + Automobil-lackaufbau eine gute Lackhaftung und eine gute Beständigkeit gegen Korrosionsunterwanderung lieferten.

Erklärungen
 NBS = Nitrobenzolsulfonat, Na-Salz
 GS = ml-Verbrauch von 0,1 n NaOH für 10 ml Badprobe gegen Phenolphthalein
 SG = Schichtgewicht
 S = Spritzen
 T = Tauchen
 In allen Bädern liegt die Fe(II)-Konzentration unter 0,1 g/l

1. Verfahren zur Phosphätierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphätierlösungen, die Zink-, Mangan-, Cu- und Phosphationen sowie Oxidationsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß

man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die maximal 0,01 g/l Nickel sowie

0,3 bis 1,7 g/l Zn

0,2 bis 4,0 g/l Mn

5 0,001 bis 0,030 g/l Cu

5 bis 30 g/l Phosphat (berechnet als P_2O_5)

enthalten und in denen durch Sauerstoff und/oder andere gleichwirkende Oxidationsmittel die Konzentration an Fe(II) unter 0,1 g/l gehalten und der pH-Wert auf 3,0 bis 3,8 eingestellt wird.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die zusätzlich Mg und/oder Ca in Mengen bis zu je 3,0 g/l enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die zusätzlich Mg und/oder Ca in Mengen von 0,4 bis 1,3 g/l enthalten.

15 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Anwendung im Spritzverfahren die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die 0,3 bis 1,0 g/l Zn enthalten.

20 5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Anwendung im Spritz/Tauch- und Tauchverfahren die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die 0,9 bis 1,7 g/l Zn enthalten.

25 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die Mn in Mengen von 0,4 bis 1,3 g/l enthalten.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die 0,003 bis 0,020 g/l Cu enthalten.

30 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, in denen das Gewichtsverhältnis von Cu zu P_2O_5 auf 1 : (170 bis 30000) eingestellt ist und Cu und P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von 1 : (5 bis 2000) ergänzt werden.

35 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die als Oxidationsmittel Nitrit, Chlorat, Bromat, Peroxi-Verbindungen, organische Nitroverbindungen enthalten.

40 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierlösungen in Berührung bringt, die zusätzlich modifizierend wirkende Verbindungen aus der Gruppe Tenside, Hydroxycarbonsäure, Tartrat, Citrat, Einfach-Fluorid, Borfluorid, Silicofluorid enthalten.

45 11. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Vorbehandlung von Metalloberflächen für eine anschließende Elektrotauchlackierung.

12. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 auf die Phosphatierung von Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen.

50

Claims

1. A method for phosphating metal surfaces with aqueous acidic phosphating solutions which contain zinc, manganese, Cu and phosphate ions and also oxidants, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions which contain at most 0.01 g/l nickel and also

55

0.3 to 1.7 g/l Zn,

0.2 to 4.0 g/l Mn,

0.001 to 0.030 g/l Cu,

5 to 30 g/l phosphate (calculated as P_2O_5)
and in which the concentration of Fe(II) is kept below 0.1 g/l by oxygen and/or other oxidants having the same effect and the pH value is set to 3.0 to 3.8.

- 5 2. A method according to Claim 1, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions which additionally contain Mg and/or Ca in quantities of up to 3.0 g/l each.
3. A method according to Claim 2, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions which additionally contain Mg and/or Ca in quantities of 0.4 to 1.3 g/l.
- 10 4. A method according to Claim 1, 2 or 3, characterised in that for application in spraying operations the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions which contain 0.3 to 1.0 g/l Zn.
- 15 5. A method according to Claim 1, 2 or 3, characterised in that for application in spray/dipping and dipping operations the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions which contain 0.9 to 1.7 g/l Zn.
6. A method according to one or more of Claims 1 to 5, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions which contain Mn in quantities of 0.4 to 1.3 g/l.
- 20 7. A method according to one or more of Claims 1 to 6, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions which contain 0.003 to 0.020 g/l Cu.
- 25 8. A method according to one or more of Claims 1 to 7, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions in which the weight ratio of Cu to P_2O_5 is set to 1 : (170 to 30000) and Cu and P_2O_5 are replenished in a weight ratio of 1 : (5 to 2000).
- 30 9. A method according to one or more of Claims 1 to 8, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions which contain as oxidants nitrite, chlorate, bromate, peroxy compounds or organic nitro compounds.
- 35 10. A method according to one or more of Claims 1 to 9, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with phosphating solutions which additionally contain modifying compounds from the group surfactants, hydroxycarboxylic acid, tartrate, citrate, simple fluoride, boron fluoride or silicofluoride.
11. The application of the method according to one or more of Claims 1 to 10 as a preliminary treatment of metal surfaces for subsequent electro-dip painting.
- 40 12. The application of the method according to one or more of Claims 1 to 10 to the phosphating of steel, galvanised steel, zinc-alloy-plated steel, aluminium and alloys thereof.

Revendications

- 45 1. Procédé de phosphatation de surfaces métalliques par des solutions aqueuses acides de phosphatation qui contiennent des ions zinc, manganèse, Cu et phosphate ainsi que des agents d'oxydation, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation qui renferment au maximum 0,01 g/l de nickel ainsi que
 - de 0,3 à 1,7 g/l de Zn
 - 50 de 0,2 à 4,0 g/l de Mn
 - de 0,001 à 0,030 g/l de Cu
 - de 5 à 30 g/l de phosphate (exprimé en P_2O_5)
 - et dans lesquelles on maintient par de l'oxygène et/ou par d'autres agents d'oxydation équivalents, la concentration de Fe(II) inférieure à 0,1 g/l et on règle le pH entre 3,0 et 3,8.
- 55 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre des surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation qui renferment en plus du Mg et/ou du Ca en des quantités allant jusqu'à 3,0 g/l pour chacun d'entre eux.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre des surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation qui renferment en plus du Mg et/ou du Ca en des quantités de 0,4 à 1,3 g/l.
- 5 4. Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il consiste quand on utilise un procédé de pulvérisation, à mettre les surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation qui renferment de 0,3 à 1,0 g/l de Zn.
- 10 5. Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il consiste quand on utilise un procédé de pulvérisation/immersion et un procédé d'immersion à mettre des surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation qui renferment de 0,9 à 1,7 g/l de Zn.
- 15 6. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre des surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation qui renferment du Mn en des quantités de 0,4 à 1,3 g/l.
- 20 7. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation qui renferment de 0,003 à 0,020 g/l de Cu.
- 25 8. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation dans lesquelles le rapport pondéral de Cu à P_2O_5 est réglé à 1:(170 à 30000) et Cu et P_2O_5 sont complétés en un rapport pondéral de 1:(5 à 2000).
- 30 9. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre des surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation qui renferment comme agent d'oxydation un nitrite, un chlorate, un bromate, un composé peroxydé, des composés nitro organiques.
- 35 10. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les surfaces métalliques en contact avec des solutions de phosphatation qui renferment en plus des composés modifiant choisis parmi les agents tensioactifs, les acides hydroxycarboxyliques un tartrate, un citrate, un monofluorure, un borofluorure, un silicofluorure.
- 40 11. Utilisation du procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10 comme pré-traitement de surfaces métalliques pour un trempage électrophorétique ultérieur.
- 45 12. Utilisation du procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10 pour la phosphatation de l'acier, de l'acier zingué, de l'acier allié à du zinc, de l'aluminium et de ses alliages.