

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 603 921 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93203269.1**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C23C 22/10**

22 Anmeldetag: **23.11.93**

30 Priorität: **19.12.92 DE 4243214**

71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**  
**Reuterweg 14**  
**D-60323 Frankfurt am Main(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.06.94 Patentblatt 94/26**

72 Erfinder: **Hauffe, Dieter**  
**Wilhelm-Busch-Strasse 60**  
**D-60431 Frankfurt am Main(DE)**  
Erfinder: **Fleischhacker-Jeworrek**  
**An den Tannen 30**  
**D-61250 Usingen(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT SE**

### 54 Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen.

57 Bei einem Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen aus Eisen oder Stahl mittels wässriger Phosphatierlösungen auf Basis Magnesiumphosphat setzt man Lösungen ein, die 0,2 bis 4 g/l Magnesium, 1 bis 20 g/l Phosphat (ber. als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sowie als Beschleuniger Peroxidverbindung, insbesondere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enthalten und frei von solchen anorganischen Substanzen sind, die nicht mit Calciumhydroxid im neutralen oder alkalischen Bereich fällbar sind.

Vorzugsweise setzt man Phosphatierlösungen ein, die zusätzlich im neutralen oder alkalischen Bereich mit Calciumhydroxid fällbare Aktivatoren enthalten.

EP 0 603 921 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen aus Eisen oder Stahl mittels wässriger, Beschleuniger enthaltender Phosphatierungslösungen auf Basis Magnesiumphosphat.

In der metallverarbeitenden Industrie wird im großen Umfang das Verfahren der Erzeugung von Phosphatüberzügen mittels wässriger Phosphatierungslösungen angewendet. Die mit diesem Verfahren auf den behandelten Metalloberflächen erzeugten Phosphatschichten dienen insbesondere zum Korrosionsschutz und als Lackhaftgrund sowie zur Erleichterung der spanlosen Kaltumformung sowie des Gleitens.

Derartige Phosphatierverfahren arbeiten beispielsweise mit Phosphatierungslösungen, die einen pH-Wert zwischen etwa 1,8 und 3,8 aufweisen und Zink- und Phosphationen als verfahrensbestimmende Komponenten enthalten. Außer dem Kation Zink können noch weitere Kationen, z. B. Ammonium, Calcium, Kobalt, Eisen, Kalium, Kupfer, Natrium, Magnesium und Mangan anwesend sein. Zur Beschleunigung der Phosphatschichtbildung werden den Phosphatierbädern im allgemeinen Oxidationsmittel, z. B. Bromat, Chlorat, Nitrat, Nitrit, organische Nitroverbindungen, Perborat, Persulfat, Wasserstoffperoxid zugesetzt. Für die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) kann außerdem sauerstoffhaltiges Gas verwendet werden.

Eine andere Art von Phosphatierverfahren ist die sogenannte Eisenphosphatierung oder "nichtsichtbildende Phosphatierung". Sie arbeitet üblicherweise mit Phosphatierungslösungen auf Basis Alkaliphosphat, gelegentlich jedoch auch mit Gehalten an Magnesium-, Calcium- und Bariumphosphat. Derartige Verfahren sind vergleichsweise einfach in der Durchführung und mit geringen Kosten verbunden. Sie führen zu Phosphatüberzügen mit für viele Fälle ausreichender Qualität, insbesondere, wenn die hiermit versehenen Gegenstände nicht hohen korrosiven Einflüssen ausgesetzt sind.

Den beiden vorgenannten Verfahrensarten ist gemeinsam, daß die Phosphatierungslösungen im Tauchen, Fluten oder Spritzen mit den zu behandelnden Werkstückoberflächen in Berührung gebracht werden. Während der Kontaktzeit, die zwischen wenigen Sekunden bis zu ca. 15 Minuten betragen kann, bilden sich durch chemische Reaktion mit dem Metall festverwachsene Phosphatschichten. Da für eine Weiterverarbeitung auf der Oberfläche verbliebene Reste der Phosphatierungslösung in der Regel stören, wird nach der Phosphatierung gründlich mit Wasser gespült.

Bei einem Verfahren der sogenannten "nichtsichtbildenden Phosphatierung" ist es bekannt, zur Verbesserung des Widerstandes von Metalloberflächen gegenüber korrosiven Angriffen einen Phosphatüberzug aufzubringen durch Behandlung

mit Lösungen, die vorwiegend Phosphorsäure und/oder ein nichtsichtbildendes Phosphat enthalten (GB-PS 517 049). Als nichtsichtbildende Phosphate sind Alkali-, Ammonium- und Magnesiumphosphat genannt. Sie werden als vorteilhaft bezeichnet, weil sie günstig erhältlich sind und im Vergleich zu Zink-, Mangan-, Cadmium- oder Eisenphosphat wenig Schlamm bilden. Die Lösungen können weiterhin kleine Mengen von Nitrit, Nitrat oder Sulfit und höchstens kleine Mengen schichtbildender Phosphate enthalten.

Diesem Verfahren haftet jedoch der Nachteil an, daß es insbesondere durch die vorgenannten Gehalte an Nitrit, Nitrat und Sulfit, aber auch bei Verwendung von Alkali- oder Ammoniumion als nichtsichtbildendes Kation, bei der nachfolgenden Spülung zu Abwässern führt, die nicht ohne aufwendige Nachbehandlung entsorgt werden können.

Damit wird jedoch ein erheblicher Teil des Vorzugs der an sich kostengünstigen "nichtsichtbildenden Phosphatierverfahren" aufgezehrt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur nichtsichtbildenden Phosphatierung bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist und dennoch kostengünstig und einfach in der Durchführung und Überwachung ist.

Die Aufgabe wird gelöst, in dem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt bringt, die 0,2 bis 4 g/l Magnesium, 1 bis 20 g/l Phosphat (ber. als  $P_2O_5$ ) sowie als Beschleuniger Peroxidverbindung enthalten und frei von solchen anorganischen Substanzen sind, die nicht mit Calciumhydroxid im neutralen oder alkalischen Bereich fällbar sind.

Die vorstehend verwendete Formulierung "auf Basis Magnesiumphosphat" soll zum Ausdruck bringen, daß Magnesiumphosphat bzw. das Kation Magnesium den überwiegenden Anteil der in der Phosphatierungslösung vorhandenen Phosphatkomponente bzw. Kationen stellt.

Besonders geeignete innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommende Beschleuniger sind  $H_2O_2$ , Perphosphat und Percarbonat.

Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt, die als Beschleuniger  $H_2O_2$  enthalten. Dabei ist es zweckmäßig, die Konzentration derart zu wählen, daß die Phosphatierungslösung  $H_2O_2$  in Mengen von 0,02 bis 0,2 g/l enthält.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt zu bringen,

die zusätzlich Aktivatoren enthalten. Diese Aktivatoren müssen jedoch ihrerseits im neutralen oder alkalischen Bereich mit Calciumhydroxid fällbar sein. Besonders vorteilhaft sind folgende Aktivatoren mit den jeweils angegebenen Konzentrationen

0,01 - 0,2 g/l  $\text{MoO}_3$

0,01 - 0,2 g/l  $\text{WO}_3$

0,01 - 0,2 g/l  $\text{VO}_3$

0,1 - 2 g/l F

0,01 - 0,2 g/l Ni

0,01 - 0,2 g/l Mn

0,01 - 0,2 g/l Zn

0,1 - 1 g/l Ca und/oder

0,001 - 0,02 g/l Cu

Da das Phosphatierungsbad frei von solchen Komponenten sein soll, die mit Calciumhydroxid im neutralen oder alkalischen Bereich nicht fällbar sind, sind zum Ansatz und zur Ergänzung des Bades nur solche Chemikalien geeignet, durch die keine Ionen eingebracht werden, die zu wasserlöslichen Salzen führen. Ebenso verbietet sich beispielsweise die Verwendung von Bromat, Chlorat, Nitrat, Nitrit oder Sulfit als Beschleuniger. Oxalate, Sulfate gegebenenfalls auch Fluoride können in der Phosphatierungslösung vorhanden sein. Die Zulässigkeit der einzelnen Badkomponenten kann dadurch geprüft werden, daß eine Badprobe mit Calciumhydroxid auf einen pH-Wert von 8,5 gebracht und dann in dem überstehenden Wasser der Salzgehalt (Anionen und Kationen) bestimmt wird. Der im überstehenden Wasser vorhandene Salzgehalt sollte dann nicht höher als in üblichen Brauchwässern, d. h., nicht höher als etwa 500 mg/l sein. Ebenso wie zum Ansatz der Phosphatierungslösung keine Verbindungen verwendet werden dürfen, die nicht mit Calciumhydroxid im neutralen oder alkalischen Bereich fällbar sind, ist auch bei der Ergänzung darauf zu achten, daß keine derartigen Substanzen eingebracht werden. Demzufolge empfiehlt es sich, bei der Ergänzung mindestens einen Teil des das Phosphatierungssystem bestimmenden Kations Magnesium in Form von Oxid, Hydroxid und/oder Carbonat einzubringen.

Die Applikation der Phosphatierungslösung kann auf übliche Weise, z. B. durch Spritzen, Tauchen oder Fluten, erfolgen. Je nach Form der Applikation und erwünschter Beschaffenheit der Phosphatschicht, z. B. hinsichtlich Schichtdicke, kann die Behandlungsdauer 5 Sekunden bis einige Minuten betragen. Das Schichtgewicht der erzeugten Phosphatschicht liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 1,0 g/m<sup>2</sup>. Je nach Behandlungsbedingungen können auch höhere Schichtgewichte erreicht werden. Sofern eine gesonderte pH-Wert-Einstellung erforderlich ist, erfolgt sie im allgemeinen mit Phosphorsäure.

Vor und nach der Stufe der Phosphatierung können die üblichen Behandlungsmaßnahmen er-

griffen werden. So können die Metalloberflächen üblicherweise zuvor einer Reinigungsbehandlung zur Entfernung von Fett und Schmutz, z. B. mit Hilfe eines alkalischen Reinigers, unterworfen werden. Sofern nötig, kann sich eine Beizbehandlung zur Entfernung von Rost anschließen. Zwischen Reinigen, gegebenenfalls Beizen, und Phosphatieren wird in der Regel gründlich mit Wasser gespült.

Wenn die zu phosphatierenden Werkstücke nur mäßig verunreinigt sind und daher auf eine gesonderte Reinigungsstufe verzichtet werden kann oder soll, können im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Phosphatierungslösungen Tenside oder Emulgiermittel unterschiedlichster Art, z. B. solche, die auch bei der Metallreinigung Verwendung finden, enthalten. Sie müssen selbstverständlich mit der Phosphatierlösung verträglich sein.

Nach der Phosphatierung findet im allgemeinen eine Wasserspülung und eine Nachbehandlung mit beliebigen Nachspülmitteln, wie Chrom(IV)/Chrom(III)-Lösung, statt. Nach einer gegebenenfalls erneuten Wasserspülung wird die Metalloberfläche schließlich getrocknet.

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

### Beispiel 1

Kühlschrankgehäuse aus Stahl der Qualität RSt 1203 wurden nach dem folgenden Fünfzonenverfahren zur Pulverbeschichtung vorbereitet.

**Zone 1:** Reinigen mit einem mildalkalischen Reiniger (5 g/l) bei 60 °C durch 2 min. langes Spritzen.

**Zone 2:** 30 sec. Spülen mit Wasser von Raumtemperatur.

**Zone 3:** Phosphatieren durch 2 min. langes Spritzen mit einer Phosphatierungslösung von 60 °C, enthaltend:

0,55 g/l Mg

3,3 g/l Phosphat (ber. als  $\text{P}_2\text{O}_5$ )

30 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$

pH-Wert der Phosphatierungslösung ca. 5.

**Zone 4:** Spülen mit Wasser von Raumtemperatur.

**Zone 5:** Nachspülen mit vollentsalztem Wasser, Trocknen.

Die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahrensgang erzeugten Phosphatschichten waren gleichmäßig deckend und bildeten einen einwandfreien Haftgrund für die anschließende Pulverbeschichtung.

Das in Zone 4 anfallende Spülwasser, das einen pH-Wert von 5,3 und eine Leitfähigkeit von 320  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  aufwies, wurde aufbereitet, indem soviel Aufschlämmung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Wasser zugesetzt

wurde, bis die Mischung einen pH-Wert von 9,0 besaß. Die Leitfähigkeit des aufbereiteten Spülwassers nach Abtrennung des Niederschlages betrug  $110 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Es konnte zu erneuten Spülzwecken in Zone 4 eingesetzt werden.

### Beispiel 2

Kühlschrankgehäuse der in Beispiel 1 genannten Art wurden ebenfalls für die anschließende Pulverbeschichtung nach dem nachstehend skizzierten Dreizonenverfahren behandelt. Hierbei erfolgten Reinigung und Phosphatierung mit einer Lösung in Zone 1.

**Zone 1:** Reinigen und Phosphatieren mit einer Lösung von  $50^\circ\text{C}$  Durch 2 min. langes Spritzen, pH-Wert der Lösung ca. 5.

Die Lösung enthält:

0,55 g/l Mg

3,3 g/l Phosphat (ber. als  $\text{P}_2\text{O}_5$ )

30 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$

0,5 g/l nichtionogenes Tensid

**Zone 2:** 30 sec. langes Spülen mit Wasser von Raumtemperatur.

**Zone 3:** Passivierendes Nachspülen mit CrVI enthaltender Lösung, anschließendes Trocknen.

Auch die nach diesem Verfahrensgang erzeugten Phosphatschichten waren gleichmäßig deckend und vermittelten im Zusammenhang mit der nachfolgenden Pulverbeschichtung einen hervorragenden Korrosionsschutz.

Neben der Aufbereitung des Spülwassers der Zone 2, die analog zu Beispiel 1 erfolgte, mußte wegen der Aufnahme von Fett, Öl und anderen Verunreinigungen die Reinigungs/Phosphatierungslösung der Zone 1 von Zeit zu Zeit neu angesetzt und damit die verbrauchte Lösung aufbereitet werden.

Hierzu wurde die verbrauchte Lösung (pH-Wert ca. 4,9; Leitfähigkeit  $2480 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) zunächst zwecks Entfernung der organischen Verunreinigungen einer Ultrafiltration unterworfen. Anschließend wurde soviel einer Aufschlämmung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Wasser zugesetzt, bis ein pH-Wert von 9,0 erreicht wurde (Leitfähigkeit  $140 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Durch diese Maßnahme wurden nicht nur die phosphatierungswirksamen Bestandteile der Lösung, sondern auch die von ihr aufgenommenen Verunreinigungen entfernt, so daß nach Abtrennung des Niederschlages die aufbereitete Lösung in die Kanalisation abgelassen oder zu Spülzwecken bzw. zum Ansatz einer neuen Reinigungs/Phosphatierungslösung verwendet werden konnte.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen aus Eisen oder Stahl mittels wässriger, Beschleuniger enthaltenden Phosphatierungslösungen auf Basis Magnesiumphosphat, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt bringt, die 0,2 bis 4 g/l Magnesium, 1 bis 20 g/l Phosphat (ber. als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) sowie als Beschleuniger Peroxidverbindung enthalten und frei von solchen anorganischen Substanzen sind, die nicht mit Calciumhydroxid im neutralen oder alkalischen Bereich fällbar sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt bringt, die als Beschleuniger  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt bringt, die  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Mengen von 0,02 bis 0,2 g/l enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt bringt, die zusätzlich Aktivatoren enthalten, die im neutralen oder alkalischen Bereich mit Calciumhydroxid fällbar sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit Phosphatierungslösungen in Kontakt bringt, die als Aktivatoren
  - 0,01 - 0,2 g/l  $\text{MoO}_3$
  - 0,01 - 0,2 g/l  $\text{WO}_3$
  - 0,01 - 0,2 g/l  $\text{VO}_3$
  - 0,1 - 2 g/l F
  - 0,01 - 0,2 g/l Ni
  - 0,01 - 0,2 g/l Mn
  - 0,01 - 0,2 g/l Zn
  - 0,1 - 1 g/l Ca und/oder
  - 0,001 - 0,02 g/l Cu
 enthalten.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 20 3269

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	FR-A-2 231 775 (SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER) * Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 7; Ansprüche 1,2 *	1-5	C23C22/10
X	EP-A-0 459 541 (METALLGESELLSCHAFT) * Ansprüche 1,2,8,11; Beispiel 12 *	1,2,4,5	
A	DE-C-977 633 (GALVAPOL) * Ansprüche 1,2 *	1-5	
A	EP-A-0 414 296 (METALLGESELLSCHAFT AG)		
A,D	GB-A-517 049 (THE PYRENE COMPANY)		
A	EP-A-0 370 535 (METALLGESELLSCHAFT AG)		
A	EP-A-0 169 047 (NIPPONDENSO CO, LTD)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		6. April 1994	Torfs, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)