



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 922 123 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
26.07.2000 Patentblatt 2000/30

(21) Anmeldenummer: **97943803.3**

(22) Anmeldetag: **11.08.1997**

(51) Int Cl.7: **C23C 22/12, C23C 22/18**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP97/04360

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/08999 (05.03.1998 Gazette 1998/09)

(54) **WÄSSRIGE LÖSUNG UND VERFAHREN ZUR PHOSPHATIERUNG METALLISCHER
OBERFLÄCHEN**

PROCESS AND AQUEOUS SOLUTION FOR PHOSPHATISING METALLIC SURFACES

SOLUTION AQUEUSE ET PROCEDE DE PHOSPHATATION DE SURFACES METALLIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT
SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
SI

(30) Priorität: **28.08.1996 DE 19634685**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.06.1999 Patentblatt 1999/24

(73) Patentinhaber: **Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft
60325 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **KOLBERG, Thomas
D-64646 Heppenheim (DE)**
• **SCHUBACH, Peter
D-61130 Nidderau (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 045 110 DE-A- 3 800 835
DE-C- 750 957 DE-C- 821 907
DE-C- 977 633 US-A- 2 375 468

• **DR. WERNER RAUSCH: "Die Phosphatierung
von Metallen, Seiten 299-304" , , EUGEN G.
LEUZE VERLAG, 1988**

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine wässrige, phosphathaltige Lösung zur Erzeugung von Phosphatschichten auf metallischen Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Phosphatierung unter Verwendung einer wässrigen Phosphatierungslösung.

[0002] Aus der DE-PS750957 ist ein Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Metallen, insbesondere von Eisen und Stahl, durch Behandlung in einer Lösung, die Phosphatüberzüge bildet, bekannt, bei dem die Lösung ein Beschleunigungsmittel enthält und bei dem als Beschleunigungsmittel Nitromethan, Nitrobenzol, Picrinsäure, ein Nitrilanilin, ein Nitrophenol, eine Nitrobenzoesäure, ein Nitroresorcinol, Nitroharnstoff, ein Nitrourethan oder Nitroguanidin verwendet wird. Die optimale Konzentration für die einzelnen Beschleuniger ist unterschiedlich, sie liegt aber in den Phosphatierungslösungen im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,4 Gew.%. Für den Beschleuniger Nitroguanidin soll die optimale Konzentration 0,2 Gew.% betragen. Die DE-PS750957 macht allerdings keine Angaben zum Zinkgehalt, zum S-Wert und zum Zn - P_2O_5 - Verhältnis der Phosphatierungslösung.

[0003] Die DE-PS 977633 geht davon aus, daß ein Phosphatierungsbad nicht allein mit organischen Beschleunigern betrieben werden kann, da sich das Eisen während des Phosphatierungsvorgangs im Bad immer stärker anreichert, wodurch das Bad schnell unbrauchbar wird und die Phosphatschicht mit zunehmender Betriebsdauer immer grobkörniger und damit qualitativ schlechter wird. Daher schlägt diese Druckschrift ein Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf eisenhaltigen Metallgegenständen in verdünnten, phosphorsauren Lösungen der primären Phosphate des Zinks, Mangans, Cadmiums, Calciums und Magnesiums vor, bei welchem dem Phosphatierungsbad von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich ein oder mehrere organische Beschleunigungsmittel, wie zum Beispiel Nitroguanidin, sowie Wasserstoffperoxid derartig zugesetzt werden, daß die Konzentration des organischen Beschleunigers im Bad dauernd über 0,1 % gehalten und gleichzeitig ein geringer Überschuß von Wasserstoffperoxid im Bad über die zur Oxidation der Fe^{2+} -Ionen erforderliche Menge aufrechterhalten wird. Die DE-PS 977633 regt den Fachmann also dazu an, Nitroguanidin nicht allein als Beschleuniger, sondern immer in Kombination mit Wasserstoffperoxid zu verwenden.

[0004] Aus der DE-OS 38 00 835 ist ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink und deren Legierungen sowie Aluminium als Vorbehandlung für die Kaltumformung bekannt, bei dem man die Oberfläche ohne Aktivierung im Temperaturbereich von 30 bis 70°C mit einer wässrigen Lösung in Kontakt bringt, die 10 bis 40 g Ca^{2+}/l , 20 bis 40 g Zn^{2+}/l , 10 bis 100 g PO_4^{3-}/l sowie als Beschleuniger 10 bis 100 g NO_3^-/l und/oder 0,1 bis 2,0 g organische Nitroverbindungen pro Liter enthält, wobei die Lösung einen pH-Wert im Bereich von 2,0 bis 3,8 und ein Verhältnis von freier Säure zu Gesamtsäure von 1:4 bis 1 : 100 aufweist. Als Beschleuniger kann ein m-Nitrobenzolsulfonat und/oder Nitroguanidin verwendet werden. Die nach dem bekannten Verfahren erzeugten Phosphatschichten haben Schichtgewichte von 3 bis 9 g/m².

[0005] Obwohl es an sich bekannt ist, daß Nitroguanidin bei der Phosphatierung metallischer Oberflächen als Beschleuniger verwendet werden kann, stößt der praktische Einsatz dieses Beschleunigers auf Schwierigkeiten, denn die erzielten Resultate der Phosphatierung sind sehr häufig unbefriedigend. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die Wirkung des Beschleunigers Nitroguanidin sehr stark von den anorganischen Bestandteilen der Phosphatierungslösung und der Konzentration der anorganischen Bestandteile in der Phosphatierungslösung abhängig ist, so daß die unter Verwendung von Nitroguanidin erzeugten Phosphatschichten nur dann gute Gebrauchseigenschaften haben, wenn es gelingt, eine Phosphatierungslösung bereitzustellen, in der die einzelnen Bestandteile so aufeinander abgestimmt sind, daß bei Verwendung des Nitroguanidins als Beschleuniger auch im Dauerbetrieb Phosphatschichten von guter, gleichbleibender Qualität erzeugt werden können. Es kommt hinzu, daß die Wechselwirkungen zwischen dem Nitroguanidin und den übrigen Bestandteilen der Phosphatierungslösung nicht durch theoretische Überlegungen oder einfache Versuche vorhergesagt bzw. ermittelt werden können, sondern nur durch umfangreiche Versuchstätigkeit an unterschiedlichen Phosphatierungssystemen zu bestimmen sind. Die häufig unbefriedigenden Resultate sind auch auf die schlechte Wasserlöslichkeit bzw. die ungleichmäßige Verteilung des Nitroguanidins zurückzuführen.

[0006] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine wässrige Lösung zur Phosphatierung metallischer Oberflächen zu schaffen, die als Beschleuniger Nitroguanidin enthält und deren übrige Bestandteile so aufeinander abgestimmt sind, daß die bei der Phosphatierung gebildeten Phosphatschichten feinkristallin sind, ein niedriges Schichtgewicht aufweisen, eine gute Lackhaftung ermöglichen und einen guten Korrosionsschutz gewährleisten. Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Phosphatierung zu schaffen, das die erfindungsgemäße Phosphatierungslösung verwendet, wobei das Verfahren bei möglichst niedrigen Temperaturen arbeiten soll, für die Phosphatierung unterschiedlicher metallischer Oberflächen eingesetzt werden kann und unter Verwendung einfacher technischer Mittel sowie betriebssicher arbeiten muß.

[0007] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird durch die Schaffung einer wässrigen, phosphathaltigen Lösung zur Erzeugung von Phosphatschichten auf metallischen Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierung gelöst, die 0,3 bis 5 g Zn^{2+}/l , und 0,1 bis 3 g Nitroguanidin/l enthält, wobei der S-Wert 0,03 bis 0,3 und das Gewichtsverhältnis Zn : P_2O_5 = 1 : 5 bis 1 : 30 beträgt, und die feinkristalline Phosphat-

schichten erzeugt, in denen die Kristallite eine maximale Kantenlänge $< 15 \mu\text{m}$ haben. In überraschender Weise hat sich gezeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung sehr feinkristalline Phosphatschichten erzeugt werden können, die eine ausgezeichnete Lackhaftung und einen guten Korrosionsschutz bewirken. Die Kristallite besitzen eine plättchenartige, quaderartige oder würfelfartige Form und haben immer eine maximale Kantenlänge $< 15 \mu\text{m}$, die in der Regel sogar $< 10 \mu\text{m}$ ist. Ferner eignet sich die erfindungsgemäße Phosphatierungslösung sehr gut zur Phosphatierung von Hohlräumen. Die auf den metallischen Gegenständen aus der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung abgeschiedenen Phosphatschichten haben ein Schichtgewicht von 1,5 bis 4,5 g/m², vorzugsweise von 1,5 bis 3 g/m², wodurch die Lackhaftung in vorteilhafter Weise begünstigt ist. Bei einem Zinkgehalt $> 5 \text{ g/l}$ verschlechtern sich die Korrosionsschutzeigenschaften und die Lackhaftung signifikant.

[0008] Das Zn : P₂O₅-Verhältnis bezieht sich auf das Gesamt-P₂O₅. Die Bestimmung des Gesamt-P₂O₅ basiert auf der Titration der Phosphorsäure und/oder der primären Phosphate vom Äquivalenzpunkt des primären Phosphats bis zum Äquivalenzpunkt des sekundären Phosphats. Der S-Wert gibt das Verhältnis von freier Säure, berechnet als freies P₂O₅, zum Gesamt-P₂O₅ an. Die Definitionen und Bestimmungsmethoden für das Gesamt-P₂O₅ und das freie P₂O₅ sind in der Veröffentlichung von W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", 1988, Seiten 299 bis 304, ausführlich erläutert.

[0009] Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die wässrige, phosphathaltige Lösung 0,3 bis 3 g Zn²⁺/l und 0,1 bis 3 g Nitroguanidin/l enthält, wobei der S-Wert 0,03 bis 0,3 und das Gewichtsverhältnis Zn : P₂O₅ = 1 : 5 bis 1 : 30 beträgt. Mit dieser erfindungsgemäßen Lösung, die sich wegen ihres Zink-Gehalts von 0,3 bis 3 g/l zur Durchführung der Niedrigzink-Phosphatierung eignet, wurden insgesamt besonders gute Arbeitsergebnisse erzielt.

[0010] Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die wässrige Lösung 0,5 bis 20 g NO₃⁻/l enthält. Der erfindungsgemäße Nitratgehalt begünstigt in vorteilhafter Weise die Einhaltung des optimalen Schichtgewichts von 1,5 bis 4,5 g/m². Das Nitrat wird der Phosphatierungslösung in Form von Alkalinitraten und/oder durch die im System vorhandenen Kationen, z. B. als Zinknitrat, und/oder als HNO₃ zugegeben. Da auch die nitratfreie wässrige Lösung gute Phosphatierungsergebnisse liefert, ist die an sich bekannte Beschleunigungswirkung des Nitrats im vorliegenden Fall mit großer Wahrscheinlichkeit von untergeordneter Bedeutung.

[0011] Nach der Erfindung ist ferner vorgesehen, daß die Phosphatierungslösung 0,01 bis 3 g Mn²⁺/l und/oder 0,01 bis 3 g Ni²⁺/l und/oder 1 bis 100 mg Cu²⁺/l und/oder 10 bis 300 mg Co²⁺/l enthält. Diese Metallionen werden in die Phosphatschicht eingebaut und verbessern Lackhaftung und Korrosionsschutz.

[0012] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die wässrige Phosphatierungslösung 0,01 bis 3 g F⁻/l und/oder 0,05 bis 3,5 g/l komplexe Fluoride, vorzugsweise (SiF₆)²⁻ oder (BF₄)⁻ enthält. Das Fluorid wird der Phosphatierungslösung dann zugegeben, wenn aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen bestehende metallische Oberflächen phosphatiert werden sollen. Die komplexen Fluoride werden der Phosphatierungslösung insbesondere zur Stabilisierung zugegeben, wodurch eine längere Standzeit der Phosphatierungsbäder erreicht wird.

[0013] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird ferner durch die Schaffung eines Verfahrens zur Phosphatierung gelöst, bei dem die metallischen Oberflächen gereinigt, anschließend mit der wässrigen, phosphathaltigen Phosphatierungslösung während einer Zeit von 5 Sekunden bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 15 bis 70°C behandelt und schließlich mit Wasser gespült werden. Dieses Verfahren kann mit einfachen technischen Mitteln durchgeführt werden und arbeitet außerordentlich betriebssicher. Die mit dem Verfahren erzeugten Phosphatschichten haben eine gleichbleibend gute Qualität, die auch bei einer längeren Betriebszeit des Phosphatierungsbades nicht abnimmt. Die Mindest-Phosphatierzeit ist beim erfindungsgemäßen Verfahren geringer als bei bekannten Niedrigzinkverfahren, die mit den üblichen Beschleunigern arbeiten. Als Mindest-Phosphatierzeit gilt die Zeit, in der die Oberfläche zu 100 % mit einer Phosphatschicht bedeckt ist.

[0014] Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die Behandlung der metallischen Oberflächen mit der Phosphatierungslösung durch Spritzen, Tauchen, Spritztauchen oder Aufwalzen erfolgt. Diese Arbeitstechniken eröffnen dem erfindungsgemäßen Verfahren ein sehr breites und unterschiedliches Anwendungsspektrum. Nach der Erfindung hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die zum Spritzen verwendete Phosphatierungslösung ein Gewichtsverhältnis Zn : P₂O₅ = 1 : 10 bis 1 : 30 aufweist und wenn die zum Tauchen verwendete Phosphatierungslösung ein Gewichtsverhältnis Zn : P₂O₅ = 1 : 5 bis 1 : 18 aufweist.

[0015] Nach der Erfindung ist es oft vorteilhaft, wenn die metallischen Oberflächen nach der Reinigung mit einem Aktivierungsmittel behandelt werden, das ein titanhaltiges Phosphat enthält. Hierdurch wird die Bildung einer geschlossenen, feinkristallinen Zinkphosphatschicht unterstützt.

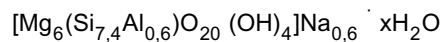
[0016] Schließlich ist nach der Erfindung vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen nach dem der Phosphatierung folgenden Spülvorgang mit einem Passivierungsmittel nachbehandelt werden. Die verwendeten Passivierungsmittel können sowohl Cr-haltig als auch Cr-frei sein.

[0017] Bei der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehenen Reinigung der metallischen Oberflächen werden sowohl mechanische Verunreinigungen als auch anhaftende Fette von der zu phosphatierenden Oberfläche entfernt. Die Reinigung der metallischen Oberflächen gehört zum bekannten Stand der Technik und kann vorteilhaft mit einem wässrig-alkalischen Reiniger durchgeführt werden. Es ist zweckmäßig, wenn die metallischen Oberflächen nach

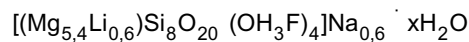
der Reinigung mit Wasser gespült werden. Das Spülen der gereinigten bzw. der phosphatierten metallischen Oberflächen erfolgt entweder mit Leitungswasser oder mit entsalztem Wasser.

[0018] Die erfindungsgemäße Phosphatierungslösung wird dadurch hergestellt, daß ca. 30 bis 90 g eines Konzentrats, welches die anorganischen Bestandteile der Phosphatierungslösung sowie Wasser enthält, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt werden. Anschließend wird die vorgesehene Menge des Nitroguanidins in Form einer Suspension oder als Pulver in die Phosphatierungslösung eingebracht. Die Lösung ist dann gebrauchsfertig und die während der Phosphatierung verbrauchten Substanzen können kontinuierlich durch Zugabe des Konzentrats und des Nitroguanidins ergänzt werden.

[0019] Um die schwierige Dosierung des Nitroguanidins als Pulver zu vermeiden, ist nach der Erfindung vorgesehen, daß das Nitroguanidin in Form einer stabilisierten Suspension in die wässrige Lösung eingebracht wird. Erfindungsgemäß wird die Suspension mit einem Schichtsilikat stabilisiert. Diese Suspension enthält 100 bis 300 g Nitroguanidin/l, 10 bis 30 g Schichtsilikat/l und Rest Wasser. Sie ist durch Pumpen gut förderbar und über 12 Monate stabil, d. h., daß sich das Nitroguanidin auch nach längerer Zeit nicht absetzt. Die Suspension wird dadurch hergestellt, daß in 1 l vollentsalztem Wasser das Schichtsilikat suspendiert und danach das Nitroguanidin eingerührt wird. Bei dem in der Phosphatierungslösung herrschenden pH-Wert von 2 bis 3 wird die Suspension zerstört, und das Nitroguanidin wird in feiner Verteilung eingebracht. Nach der Erfindung haben sich als Schichtsilikate



und



besonders bewährt. Hierbei handelt es sich um synthetisch hergestellte Dreischichtsilikate vom Smectit-Typ. Die Schichtsilikate haben keine nachteilige Wirkung auf die Bildung der Phosphatschichten. Neben ihrer eigentlichen vorteilhaften Wirkung verbessern sie aber auch die Sedimentation des Phosphatschlammes und erhöhen seinen Festkörperanteil.

[0020] Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0021] Die Ausführungsbeispiele 1 und 2 wurden unter Anwendung folgender Verfahrensschritte durchgeführt:

a) Die Oberflächen von aus Stahlblech bestehenden metallischen Gegenständen wurden mit einem schwach alkalischen Reiniger (2%ige wässrige Lösung) während 5 Minuten bei 60 °C gereinigt und insbesondere entfettet.

b) Es folgte eine Spülung mit Leitungswasser während 0,5 Minuten bei Raumtemperatur.

c) Anschließend erfolgte eine Aktivierung mit einem Aktivierungsmittel (3 g/l H₂O), das ein Titanphosphat enthielt, während 0,5 Minuten bei Raumtemperatur.

d) Danach wurde bei ca. 55 °C während 3 Minuten durch Tauchen phosphatiert.

e) Schließlich wurde mit Leitungswasser während 0,5 Minuten bei Raumtemperatur gespült.

f) Die phosphatierten Oberflächen wurden mit Preßluft getrocknet.

[0022] Die Zusammensetzung der zur Phosphatierung verwendeten wässrigen Lösungen und die Eigenschaften der Phosphatschichten ergeben sich aus Tabelle 1.

[0023] Entsprechend den Ausführungsbeispielen 1 und 2 wurden Vergleichsversuche mit an sich bekannten Phosphatierungslösungen durchgeführt, die aber einen anderen Beschleuniger enthielten (Vergleichsversuche A und B). Außerdem wurde ein Vergleichsversuch mit einer bezüglich des Zn : P₂O₅-Verhältnisses nicht erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung durchgeführt, die als Beschleuniger Nitroguanidin enthielt (Vergleichsversuch C). Bei den Vergleichsversuchen A, B, C wurden die Verfahrensschritte a) bis f) durchgeführt. Die Zusammensetzung der für die Vergleichsversuche verwendeten Phosphatierungslösungen und die Eigenschaften der Phosphatschichten ergeben sich aus Tabelle 2.

[0024] Der Vergleich der Ausführungsbeispiele 1 und 2 mit den Vergleichsversuchen A, B und C zeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung gegenüber den bekannten und bewährten Phosphatierungslösungen gu-

te Ergebnisse erzielt werden, wobei das Nitroguanidin gegenüber dem Beschleuniger NO_2^- allerdings wesentlich bessere Gebrauchseigenschaften hat. Der Vergleichsversuch C zeigt, daß erst durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Parameter gute und praxisgerechte Phosphatierungsergebnisse erzielt werden.

[0025] Die Ausführungsbeispiele 3 und 4 wurden unter Anwendung folgender Verfahrensbedingungen durchgeführt, wobei insbesondere die Eignung der Erfindung zur Phosphatierung von Hohlräumen geprüft werden sollte: Stahlbleche wurden in einem Kasten, der einen Hohlraum simulierte, entsprechend den Verfahrensschritten a) bis e) behandelt, die auch bei den Ausführungsbeispielen 1 und 2 zur Anwendung kamen. Die Trocknung der phosphatierten Stahlbleche erfolgte im Hohlraum (Kasten) bei Raumtemperatur ohne Preßluft. Die Zusammensetzung der zur Phosphatierung eines Hohlraums verwendeten wäßrigen Lösungen und die Eigenschaften der Phosphatschichten ergeben sich aus Tabelle 3.

[0026] Die Phosphatschichten der Ausführungsbeispiele 3 und 4 hatten bezüglich Schichtgewicht, Kristallit-Kantenlänge und Mindestphosphatierzeit etwa die gleichen Eigenschaften wie die Phosphatschichten der Ausführungsbeispiele 1 und 2.

[0027] Entsprechend den Ausführungsbeispielen 3 und 4 wurden die Vergleichsversuche D und E durchgeführt, wobei die einzelnen Verfahrensschritte identisch waren. Die bei den Vergleichsversuchen D und E benutzten Phosphatierungslösungen sind an sich bekannt und enthalten als Beschleuniger Hydroxylamin. Die Zusammensetzung der zur Durchführung der Vergleichsversuche D und E verwendeten Lösungen und die Eigenschaften der Phosphatschichten sind in Tabelle 4 angegeben.

[0028] Ein Vergleich der Ausführungsbeispiele 3 und 4 mit den Vergleichsversuchen D und E zeigt, daß mit der Erfindung eine sehr gute Phosphatierung von Hohlräumen erreicht werden kann, denn entsprechend der Erfindung werden vollständige, geschlossene Phosphatschichten erzeugt, und eine Flugrostbildung tritt nicht ein. Der Begriff "Flugrostbildung" beinhaltet, daß sich auf der metallischen Oberfläche, die keine vollständige, geschlossene Phosphatschicht besitzt, während der Trocknung eine Rostschicht bildet, was sehr nachteilig ist. In einigen Fällen bleibt die Flugrostbildung aus, obwohl keine vollständige, geschlossene Phosphatschicht vorhanden ist, was auf einer Passivierung der metallischen Oberfläche durch die Phosphatierungslösung beruhen dürfte.

[0029] Zur Prüfung der Korrosionseigenschaften von und der Lackhaftung auf verschiedenen, nach der Erfindung phosphatierten metallischen Substraten wurden Lackhaftungsprüfwerte ermittelt.

[0030] Die Tabelle 5 gibt die Lackhaftungs- und die Korrosionsschutzprüfwerte an, die für unterschiedliche Bleche (Substrate) ermittelt wurden, wobei die einzelnen Substrate entsprechend den Beispielen 5, 6 und 7 mit erfindungsgemäßen Lösungen und gemäß den Vergleichsversuchen F und G mit bekannten Lösungen durch Tauchen phosphatiert worden sind. Das Tauchen der einzelnen Substrate erfolgte entsprechend den vorstehend genannten Verfahrensschritten a) bis f). Die Zusammensetzung der für die Beispiele 5, 6 und 7 verwendeten Phosphatierungslösungen ist in Tabelle 7 angegeben. Dort finden sich auch die Zusammensetzungen der bekannten Phosphatierungslösungen, die zur Ausführung der Vergleichsversuche F und G verwendet worden sind. Nach der Phosphatierung der Substrate durch Tauchen wurde ein Elektrotauchlack, ein Füller und ein Decklack aufgebracht. Anschließend erfolgte die Prüfung durch eine Freibewitterung, bewertet nach 6 Monaten, durch einen Salzsprühnebeltest und durch Steinschlag nach einem 12-Runden-Klimawechseltest. Tabelle 5 gibt die bei den einzelnen Prüfungen ermittelte Unterwanderung der Lackschicht, gemessen in mm, an, wobei für die Steinschlag-Prüfung die Lackabplatzung in Prozent genannt ist.

[0031] Tabelle 6 gibt die Lackhaftungs- und Korrosionsschutzprüfwerte für verschiedene Substrate an, die durch Spritzen phosphatiert wurden. Die Spritzphosphatierung der Substrate wurde entsprechend der Erfindung unter Anwendung folgender Verfahrensschritte durchgeführt:

g) Die Oberflächen der Substrate wurden mit einem schwach alkalischen Reiniger (2 %-ige wässrige Lösung) während 5 Minuten bei 60°C gereinigt und insbesondere entfettet.

h) Es folgte eine Spülung mit Leitungswasser während 0,5 Minuten bei Raumtemperatur.

i) Danach wurde bei 55°C während 2 Minuten durch Spritzen phosphatiert.

k) Anschließend wurde mit einem chromfreien Nachspülmittel, das $(\text{ZrF}_6)^{2-}$ enthielt, bei Raumtemperatur während 1 Minute gespült, um die phosphatierten Substrate zu passivieren.

l) Schließlich wurde mit vollentsalztem Wasser während 1 Minute bei Raumtemperatur gespült.

m) Die phosphatierten Substrate wurden im Ofen während 10 Minuten bei 80°C getrocknet.

[0032] Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen wässrigen Phosphatierungslösungen, die zur Ausführung der Beispiele 8, 9 und 10 verwendet wurden, sind in der Tabelle 8 angegeben. Die Zusammensetzung der bekannten

EP 0 922 123 B1

Phosphatierungslösung, die zur Ausführung des Vergleichsversuchs H verwendet wurde, findet sich ebenfalls in Tabelle 8. Auf die durch Spritzen phosphatierten Substrate wurde anschließend ein Elektrotacklack, ein Füller und ein Decklack aufgetragen. Die phosphatierten und lackierten Substrate wurden dann einer Prüfung durch eine Freibewitterung während 6 Monaten, durch einen Salzsprühnebeltest, durch einen Gitterschnitt und durch einen 12-Runden-Klimawechseltest mit anschließendem Steinschlag unterworfen. In der Tabelle 6 sind die für die einzelnen Substrate ermittelten Prüfwerte angegeben, wobei für den Gitterschnitt eine Bewertungsnote und für die Freibewitterung, den Salzsprühnebeltest und den Klimawechseltest die Unterwanderung der Lackschicht, gemessen in mm, angegeben ist. Für den Steinschlag wird die Lackabplatzung in Prozent genannt.

[0033] Der Korrosionsschutz, der durch die erfindungsgemäße Phosphatierung erreicht wird, ist mit dem Korrosionsschutz vergleichbar, der durch die Anwendung bewährter, bekannter Phosphatierungsverfahren eintritt, die mit dem Beschleuniger Nitrit arbeiten. Die erfindungsgemäße Phosphatierung vermeidet hingegen die Anwendung des Beschleunigers Nitrit, dessen Verwendung zunehmend auf Ablehnung stößt, da aus Nitrit bei der Phosphatierung Reaktionsprodukte entstehen, welche die Umwelt schädigen und teilweise auf den Menschen toxisch wirken. Die durch die erfindungsgemäße Phosphatierung erzielte Lackhaftung und Korrosionsschutzwirkung ist als sehr gut bis gut zu bewerten.

Tabelle 1

	<u>Beispiel 1</u>	<u>Beispiel 2</u>
Zn ²⁺	1,4 g/l	1,4 g/l
Mn ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l
Ni ²⁺	1,0 g/l	-
Cu ²⁺	-	8 mg/l
NO ₃ ⁻	3,0 g/l	3,0 g/l
PO ₄ ³⁻ (gesamt)	18,0 g/l	18,0 g/l
= P ₂ O ₅ (gesamt)	13,5 g/l	13,5 g/l
Nitroguanidin	0,5 g/l	0,5 g/l
Na ⁺	die für Titrationsdaten-Einstellung erforderliche Menge	
S-Wert	0,09	0,09
Schichtgewicht	2,4 g/m ²	2,6 g/m ²
Kristallit-Kantenlänge	2 - 8 µm	2 - 8 µm
Mindestphosphatierzeit	< 60 sec	< 60 sec

Tabelle 2

	<u>Vergleichsversuch A</u>	<u>Vergleichsversuch B</u>	<u>Vergleichsversuch C</u>
Zn ²⁺	1,4 g/l	1,4 g/l	3,5 g/l
Ni ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l	-
Mn ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l	-
P ₂ O ₅ (gesamt)	12,0 g/l	12,0 g/l	5,5 g/l
S-Wert	0,07	0,09	0,35
NO ₃ ⁻	3,0 g/l	3,0 g/l	3,0 g/l
H ₂ O ₂	30 mg/l	-	-
NO ₂ ⁻	-	170 mg/l	-
Nitroguanidin	-	-	2,0 g/l
Na ⁺	die für Titrationsdaten-Einstellung erforderliche Menge		
Schichtgewicht	1,3 g/m ²	2,2 g/m ²	4,9 g/m ²

EP 0 922 123 B1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

	<u>Vergleichsversuch A</u>	<u>Vergleichsversuch B</u>	<u>Vergleichsversuch C</u>
Kristallit-Kantenlänge	40 µm	10 µm	20 bis 25 µm
Mindestphosphatierzeit	120 sec	60 sec	60 sec

Tabelle 3

	<u>Beispiel 3</u>	<u>Beispiel 4</u>
Zn ²⁺	1,4 g/l	1,9 g/l
Ni ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l
Mn ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l
P ₂ O ₅ (gesamt)	12,0 g/l	12,0 g/l
S-Wert	0,09	0,09
NO ₃ ⁻	3,0 g/l	3,0 g/l
Nitroguanidin	0,5 g/l	0,9 g/l
Na ⁺	die für Titrationsdaten-Einstellung erforderliche Menge	
Vollständige, geschlossene Phosphatschicht	ja	ja
Flugrostbildung	nein	nein

Tabelle 4

	<u>Vergleichsversuch D</u>	<u>Vergleichsversuch E</u>
Zn ²⁺	1,4 g/l	1,9 g/l
Ni ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l
Mn ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l
P ₂ O ₅ (gesamt)	12,0 g/l	12,0 g/l
S-Wert	0,09	0,09
NO ₃ ⁻	3,0 g/l	3,0 g/l
Hydroxylamin	1,0 g/l	1,0 g/l
Na ⁺	die für Titrationsdaten-Einstellung erforderliche Menge	
Vollständige, geschlossene Phosphatschicht	nein	nein
Flugrostbildung	ja	nein

Tabelle 5

Lackhaftungsprüfwerte, Tauchanwendung					
Substrat	Beispiele			Vergleichsversuche	
	5	6	7	F	G
Freibewitterung 6 Monate, mm Unterwanderung, einseitig vom Ritz gemessen.					
Stahl	<1	<1	1,5	<1	2,5
Elektrolytisch verzinkter Stahl	1	1	1	1,5	2,5

EP 0 922 123 B1

Tabelle 5 (fortgesetzt)

Lackhaftungsprüfwerte, Tauchanwendung					
Substrat	Beispiele			Vergleichsversuche	
	5	6	7	F	G
Feuerverzinkter Stahl	0	<1	1	0	<1
Stahl mit Fe-Zn-Schicht	<1	<1	<1	<1	<1
AlMgSi, ungeschliffen	3	0	0	<1 bis 3	--
AlMgSi, geschliffen	5	<1	0	4	-
Salzsprühnebelprüfung, 1008 h, nach DIN 50021 SS, mm Unterwanderung					
Stahl	<1	<1	1,5	<1	1
12-Runden-Klimawechseltest gemäß VDA 621-415, Unterwanderung in mm, einseitig vom Ritz gemessen, und anschließender Steinschlag gemäß Spezifikation der VW AG, % Lackabplatzung, in () angegeben					
Stahl	<1 (0,5)	<1 (0,5)	1,5 (0,5)	<1 (1)	2 (1)
Elektrolytisch verzinkter Stahl	6,5 (1,5)	7 (8,5)	7 (5)	5,5 (2)	8 (40)
Feuerverzinkter Stahl	1,5 (0,5)	2 (7)	2 (2)	1 (0,5)	2,5 (15)
Stahl mit Fe-Zn-Schicht	1 (0,5)	1 (0,5)	1 (0,5)	1 (0,5)	1 (0,5)

Tabelle 6

Lackhaftungsprüfwerte, Spritzanwendung				
Substrat	Beispiele			Vergleichsversuch
	8	9	10	H
Freibewitterung 6 Monate, mm Unterwanderung, einseitig vom Ritz gemessen.				
Stahl	<1	1	<1	<1
Elektrolytisch verzinkter Stahl	<1	1,5	1,5	1,5
Feuerverzinkter Stahl	0	0	0	0
Stahl mit Fe-Zn-Schicht	0	<1	<1	<1
AlMgSi, ungeschliffen	0	0	0	2
AlMgSi, geschliffen	0	0	2,5	5
Salzsprühnebelprüfung, 1008 h, nach DIN 50021 SS, mm Unterwanderung				
Stahl	<1	<1	<1	<1
Gitterschnitt nach 240 h gemäß DIN 50017 KK und DIN / ISO 2409, Note				
Stahl	1 2		1	1

EP 0 922 123 B1

Tabelle 6 (fortgesetzt)

Lackhaftungsprüfwerte, Spritzanwendung				
Substrat	Beispiele			Vergleichsversuch
	8	9	10	H
Elektrolytisch verzinkter Stahl	1	1	1-2	1
Feuerverzinkter Stahl	1	1	2	1
Stahl mit Fe-Zn-Schicht	1	1	1	1
AlMgSi, ungeschliffen	1	0	3	1
AlMgSi, geschliffen	1	0-1	3	1
12-Runden-Klimawechseltest gemäß VDA 621-415, Unterwanderung in mm, einseitig vom Ritz gemessen, und anschließender Steinschlag gemäß Spezifikation der VW AG, % Lackabplatzung, in () angegeben				
Stahl	<1 (2)	1 (5)	<1 (2)	<1 (2)
Elektrolytisch verzinkter Stahl	5 (5,5)	5,5 (9)	6 (14)	5,5 (4)
Feuerverzinkter Stahl	1,5 (1)	2,5 (2)	2,5 (1,5)	1,5 (1)
Stahl mit Fe-Zn-Schicht	1 (1)	1 (2)	1 (1)	1 (1)

Tabelle 7

Stoff/Wert	Beispiele			Vergleichsversuche	
	5	6	7	F	G
Zn ²⁺	1,4 g/l	1,4 g/l	1,4 g/l	1,4 g/l	3,5 g/l
Mn ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l	1,0 g/l	1,0 g/l	--
Ni ²⁺	1,0 g/l	--	--	1,0 g/l	--
Cu ²⁺	--	8 mg/l	--	--	--
NO ₃ ⁻	3,0 g/l	3,0 g/l	3,0 g/l	3,0 g/l	3,0 g/l
P ₂ O ₅ (gesamt)	13,5 g/l	13,5 g/l	13,5 g/l	12,0 g/l	5,5 g/l
Nitroguanidin	0,5 g/l	0,5 g/l	0,5 g/l	--	2 g/l
NO ₂ ⁻	--	--	--	170 mg/l	--
S-Wert	0,09	0,09	0,09	0,09	0,35

Tabelle 8

Stoff/Wert	Beispiele			Vergleichsversuch
	8	9	10	H
Zn ²⁺	0,9 g/l	0,9 g/l	0,9 g/l	0,9 g/l
Mn ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l	1,0 g/l	1,0 g/l
Ni ²⁺	1,0 g/l	--	--	1,0 g/l

Tabelle 8 (fortgesetzt)

Stoff/Wert	Beispiele			Vergleichsversuch
	8	9	10	H
Cu ²⁺	--	5 mg/l	--	--
NO ₃ ⁻	3,0 g/l	3,0 g/l	3,0 g/l	3,0 g/l
P ₂ O ₅ (gesamt)	11 g/l	11 g/l	11 g/l	11 g/l
Nitroguanidin	0,5 g/l	0,5 g/l	0,5 g/l	--
NO ₂ ⁻	--	--	--	150 mg/l
S-Wert	0,07	0,07	0,07	0,07

Patentansprüche

1. Wässrige, phosphathaltige Lösung zur Erzeugung von Phosphatschichten auf metallischen Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die Zink, Phosphat sowie Nitroguanidin als Beschleuniger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 0,3 bis 5 g Zn²⁺ /l und 0,1 bis 3 g Nitroguanidin / l enthält, wobei der S-Wert 0,03 bis 0,3 und das Gewichtsverhältnis Zn zu P₂O₅ = 1 : 5 bis 1 : 30 beträgt, wobei der S-Wert das Verhältnis von freier Säure, berechnet als freies P₂O₅, zum Gesamt- P₂O₅ angibt und wobei die Lösung feinkristalline Phosphatschichten erzeugt, in denen die Kristallite eine maximale Kantenlänge < 15µm haben.
2. Wässrige Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 0,3 bis 3 g Zn²⁺ /l enthält.
3. Wässrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 0,5 bis 20 g NO₃⁻/l enthält.
4. Wässrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 0,01 bis 3 g Mn²⁺ /l und/oder 0,01 bis 3 g Ni²⁺ /l und/oder 1 bis 100 mg Cu²⁺ /l und/oder 10 bis 300 mg Co²⁺ /l enthält.
5. Wässrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 0,01 bis 3 g F⁻ /l und/oder 0,05 bis 3,5 g/l mindestens eines komplexen Fluorids enthält.
6. Wässrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als komplexes Fluorid (SiF₆)²⁻ oder (BF₄)⁻ enthält.
7. Verfahren zur Phosphatierung, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen gereinigt, anschließend mit der wässrigen, phosphathaltigen Lösung gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 während einer Zeit von 5 Sekunden bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 15 bis 70°C behandelt und schließlich mit Wasser gespült werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der metallischen Oberflächen mit der Phosphatierungslösung durch Spritzen, Tauchen, Spritztauchen oder Aufwalzen erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Spritzen verwendete Phosphatierungslösung ein Gewichtsverhältnis Zn zu P₂O₅ = 1 : 10 bis 1 : 30 aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Tauchen verwendete Phosphatierungslösung ein Gewichtsverhältnis Zn zu P₂O₅ = 1 : 5 bis 1 : 18 aufweist.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen nach der Reinigung mit einem Aktivierungsmittel behandelt werden, das ein titanhaltiges Phosphat enthält.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen nach dem der Phosphatierung folgenden Spülvorgang mit einem Passivierungsmittel nachbehandelt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Nitroguanidin in die wässrige Lösung in Form einer stabilen, wässrigen Suspension eingebracht wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die stabile, wässrige Suspension als Stabilisator ein Schichtsilikat enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator die Schichtsilikate $[\text{Mg}_6 (\text{Si}_{7,4} \text{Al}_{0,6}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4] \text{Na}_{0,6} \times \text{XH}_2\text{O}$ und $[(\text{Mg}_{5,4} \text{Li}_{0,6}) \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH}_3 \text{F})_4] \text{Na}_{0,6} \times \text{XH}_2\text{O}$ in einer Menge von 10 bis 30 g/l Nitroguanidin-Suspension verwendet werden.
16. Verwendung der wässrigen, phosphathaltigen Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 6 und des Verfahrens zur Phosphatierung nach den Ansprüchen 7 bis 15 zur Behandlung von Werkstücken vor der Lackierung.
17. Verwendung nach Anspruch 16 zur Behandlung von Werkstücken vor der Elektrotauchlackierung.

Claims

1. Aqueous, phosphate-containing solution for generating phosphate layers on metallic surfaces made of iron, steel, zinc, zinc alloys, aluminium or aluminium alloys, which solution contains zinc, phosphate as well as nitroguanidine as a catalyst, characterised in that the solution contains 0.3 to 5 g Zn^{2+}/l and 0.1 to 3 g nitroguanidine/l, the S-value amounting to 0.03 to 0.3 and the weight ratio Zn to $\text{P}_2\text{O}_5 = 1:5$ to $1:30$, the S-value indicating the ratio of free acid, calculated as free P_2O_5 , to the total P_2O_5 and the solution generating fine-crystalline phosphate layers in which the crystallites have a maximum edge length $< 15\mu\text{m}$.
2. Aqueous solution according to claim 1, characterised in that the solution contains 0.3 to 3 g Zn^{2+}/l .
3. Aqueous solution according to claims 1 to 2, characterised in that the solution contains 0.5 to 20 g NO_3^-/l .
4. Aqueous solution according to claims 1 to 3, characterised in that the solution contains 0.01 to 3 g Mn^{2+}/l and/or 0.01 to 3 g Ni^{2+}/l and/or 1 to 100 mg Cu^{2+}/l and/or 10 to 300 mg Co^{2+}/l .
5. Aqueous solution according to claims 1 to 4, characterised in that the solution contains 0.01 to 3 g F^-/l and/or 0.05 to 3.5 g/l of at least one complex fluoride.
6. Aqueous solution according to claims 1 to 5, characterised in that the solution contains $(\text{SiF}_6)^{2-}$ or $(\text{BF}_4)^-$ as the complex fluoride.
7. Method for phosphating, characterised in that the metallic surfaces are cleaned, subsequently treated with the aqueous, phosphate-containing solution in accordance with claims 1 to 6 during a time of between 5 seconds and 10 minutes at a temperature of 15 to 70°C and finally rinsed with water.
8. Method according to claim 7, characterised in that the treatment of the metallic surfaces with the phosphating solution takes place by spraying, immersing, spray immersing or roller application.
9. Method according to claim 8, characterised in that the phosphating solution used for spraying has a weight ratio Zn to $\text{P}_2\text{O}_5 = 1:10$ to $1:30$.
10. Method according to claim 8, characterised in that the phosphating solution used for immersing has a weight ratio Zn to $\text{P}_2\text{O}_5 = 1:5$ to $1:18$.
11. Method according to claims 7 to 10, characterised in that after the cleaning, the metallic surfaces are treated with an activating agent, which contains a titanium-containing phosphate.
12. Method according to claims 7 to 11, characterised in that after the rinsing process which follows the phosphating, the metallic surfaces are subsequently treated with a passivating agent.
13. Method according to claim 7, characterised in that the nitroguanidine is put into the aqueous solution in the form

of a stable aqueous suspension.

14. Method according to claim 13, characterised in that the stable aqueous suspension contains a layer silicate as a stabiliser.

15. Method according to claim 14, characterised in that as a stabiliser, the layer silicates $[Mg_6 (Si_{7.4}, Al_{0.6}) O_{20} (OH)_4] Na_{0.6} \cdot x XH_2O$ and $[Mg_{5.4} Li_{0.6} Si_8 O_{20} (OH_3 F)_4] Na_{0.6} \cdot x XH_2O$ are used in an amount of 10 to 30 g/l of nitroguanidine solution.

16. Use of the aqueous phosphate-containing solution according to claims 1 to 6 and the method for phosphating according to claims 7 to 15 for treating work pieces before the lacquer coating.

17. Use according to claim 16 for treating work pieces before the electrophoretic painting.

Revendications

1. Solution aqueuse de phosphate pour la formation de couches de phosphate sur des surfaces métalliques en fer, en acier, en zinc, en alliages de zinc, en aluminium ou en alliages d'aluminium, contenant du zinc, du phosphate ainsi que de la nitroguanidine en tant qu'accélérateur, caractérisée par le fait que la solution contient de 0,3 à 5 g/l de Zn^{2+} et de 0,1 à 3 g/l de nitroguanidine, a une valeur S comprise entre 0,03 et 0,3 et un rapport en poids Zn/P_2O_5 compris entre 1/5 et 1/30, la valeur S indiquant le rapport de l'acide libre, calculé comme P_2O_5 , à la quantité totale de P_2O_5 , la solution formant des couches de phosphate à base de cristaux fins dans lesquelles les cristallites ont une longueur d'arrêt maximale inférieure à 15 μm .

2. Solution aqueuse selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la solution contient de 0,3 à 3 g/l de Zn^{2+} .

3. Solution aqueuse selon la revendications 1 à 2, caractérisée par le fait que la solution contient de 0,5 à 20 g/l de NO_3^- .

4. Solution aqueuse selon les revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la solution contient de 0,01 à 3 g/l de Mn^{2+} et/ou de 0,01 à 3 g/l de Ni^{2+} et/ou de 1 à 100 mg/l de Cu^{2+} et/ou de 10 à 300 mg/l de Co^{2+} .

5. Solution aqueuse selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la solution contient de 0,01 à 3 g/l de F^- et/ou de 0,05 à 3,5 g/l d'au moins un fluorure complexe.

6. Solution aqueuse selon les revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la solution contient comme fluorure complexe du $(SiF_6)^{2-}$ ou $(BF_4)^-$.

7. Procédé de phosphatation, caractérisé par le fait que les surfaces métalliques sont nettoyées, sont traitées ensuite avec la solution aqueuse de phosphate selon les revendications 1 à 6 pendant une durée allant de 5 secondes à 10 minutes à une température comprise entre 15 et 70 °C, puis sont rincées à l'eau.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le traitement des surfaces métalliques avec la solution de phosphatation se fait par pulvérisation, immersion, pulvérisation-immersion ou transfert à partir d'un cylindre.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la solution de phosphatation utilisée pour la pulvérisation présente un rapport en poids Zn/P_2O_5 compris entre 1/10 et 1/30.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la solution de phosphatation utilisée pour l'immersion présente un rapport en poids Zn/P_2O_5 compris entre 1/5 et 1/18.

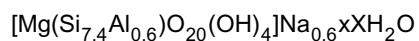
11. Procédé selon les revendications 7 à 10, caractérisé par le fait que l'on traite les surfaces métalliques, après les avoir nettoyées, avec un agent d'activation à base de phosphate contenant du titane.

12. Procédé selon les revendications 7 à 11, caractérisé par le fait que l'on soumet les surfaces métalliques, après l'étape de rinçage qui suit la phosphatation, à un traitement avec un agent de passivation.

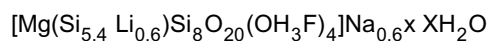
13. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la nitroguanidine est introduite dans la solution aqueuse sous forme d'une suspension aqueuse stable.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la suspension aqueuse stable contient des phyllosilicates en tant qu'agent de stabilisation.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'on utilise comme agent de stabilisation les phyllosilicates



et



en une quantité comprise entre 10 et 30 g/l de suspension de nitroguanidine.

16. Utilisation de la solution aqueuse de phosphate selon les revendications 1 à 6 et du procédé de phosphatation selon les revendications 7 à 15 pour le traitement de pièces avant vernissage.

17. Utilisation selon la revendication 16 pour le traitement de pièces avant vernissage par électroimmersion.