



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 230 423 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
11.08.2004 Patentblatt 2004/33

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2000/009193

(21) Anmeldenummer: **00972661.3**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/023638 (05.04.2001 Gazette 2001/14)

(22) Anmeldetag: **20.09.2000**

(54) **VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN VON MANGANPHOSPHATSCHICHTEN**

METHOD FOR APPLYING MANGANESE PHOSPHATE LAYERS

PROCEDE POUR APPLIQUER DES COUCHES DE PHOSPHATE DE MANGANESE

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

• **STICKLER, Ralf**
63796 Kahl am Main (DE)

(30) Priorität: **30.09.1999 DE 19947232**

(74) Vertreter: **Uppena, Franz, Dr.**
Dynamit Nobel Aktiengesellschaft,
Patente, Marken & Lizenzen
53839 Troisdorf (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.08.2002 Patentblatt 2002/33

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 042 631 EP-A- 0 711 849
US-A- 2 375 468 US-A- 3 450 578
US-A- 3 860 455

(73) Patentinhaber: **Chemetall GmbH**
60487 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• **NITTEL, Klaus-Dieter**
60431 Frankfurt am Main (DE)
• **SEIFERT, Detlev**
64839 Münster (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 230 423 B1

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 ein Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen mit Mangan-, Phosphat-, Eisen (II) - Ionen, sowie Nitroguanidin enthaltenden Phosphatierungs-
lösungen sowie dessen Anwendung auf Werkstücke, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt sind.

[0002] Für verschiedene Anwendungszwecke, z.B. die Verminderung der Reibung aufeinander gleitender Metallflächen oder die Erleichterung der Kaltumformung von Metallen, haben sich Manganphosphatschichten wegen ihrer hohen mechanischen Beständigkeit gut bewährt. Mit den anfänglich gebräuchlichen Manganphosphatlösungen erhielt man jedoch verhältnismäßig dicke, grobkristalline Schichten, die insbesondere dann nachteilig sind, wenn feinmechanische Teile behandelt werden sollen. Mit dem Ziel, dünne feinkristalline Manganphosphatschichten zu erzeugen, sind daher zahlreiche Vorschläge unterbreitet worden. So ist es beispielsweise bekannt, durch Zusatz von kondensierten Phosphaten eine Verfeinerung der Phosphatschicht zu erhalten. Phosphatierungs-
lösungen auf Basis Manganphosphat werden jedoch im allgemeinen bei hohen Temperaturen eingesetzt, so daß infolge der bei hohen Temperaturen beträchtlichen Hydrolyse die Wirksamkeit der kondensierten Phosphate schnell nachläßt bzw. ständig kondensiertes Phosphat nachdosiert werden muß.

[0003] Einen anderen Weg beschreibt die deutsche Auslegeschrift 1109 484, um zu feinkörnigen Phosphatschichten zu gelangen. Danach werden nitrathaltige Phosphatlösungen eingesetzt, bei denen die Nitratmenge die Phosphatmenge übersteigt. Die Lösungen sollen ein Verhältnis von Nitrat zu Phosphat von etwa (1,5 bis 4,5): 1 aufweisen. Es zeigte sich jedoch, daß in vielen Fällen die beabsichtigte Wirkung nicht erzielt wird.

[0004] Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, bei dem gezielt mit einem überhöhten Anteil an Freier Säure der Phosphatierungslösung gearbeitet wird, um besonders dünne Schichten zu erzeugen (DE-C-1246356). Diese Schichten sind jedoch wegen ihres niedrigen Flächen-
gewichts nur für Spezialfälle praktisch anwendbar.

[0005] Schließlich ist es bekannt, einer Phosphatierungslösung auf Basis Manganphosphat bzw. Mangan-Eisenphosphat, bei der die Konzentrationen hinsichtlich Mangan-, Eisen (II) -, Phosphat- und Nitrat-Ionen innerhalb bestimmter Grenzen liegen, mehr Freies P_2O_5 im Verhältnis zum Gesamt P_2O_5 zuzuführen als dem Phosphatierungsgleichgewicht in der arbeitenden Phosphatierungslösung entspricht. Durch die vorgenannte Maßnahme soll als Vorteil erzielt werden, daß eine deutliche Verminderung des bei der Phosphatierung gebildeten Schlammes und eine Herabsetzung der zur Erzeugung einer bestimmten Überzugsmenge erforderlichen Chemikalien erzielt wird (DE-B-22 13781).

[0006] Den bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß Manganphosphatschichten mit beträchtlichen Rauhtie-

fen entstehen. Der Grund ist darin zu sehen, daß der Beizangriff bei Manganphosphat-Systemen bereits von Beginn an stark ist und nach äußerst kurzer Einwirkungszeit zu einem punktförmigen Metallabtrag führt. Demgegenüber setzt die Schichtausbildung - verglichen mit Zinkphosphat-Systemen - vergleichsweise verzögert ein. Starker Beizangriff und verzögerte Schichtausbildung sind optisch durch eine starke Gasentwicklung von längerer Dauer, der sogenannten Gaszeit, erkennbar.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, daß zu Manganphosphatschichten mit möglichst geringer Rauhtiefe führt, deren Schichtdicke dennoch im mittleren bis hohen Bereich liegt.

[0008] Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Werkstücke zwecks Ausbildung einer Manganphosphatschicht mit einer Mindestdicke von $2,5\text{ }\mu\text{m}$ und einer gemittelten maximalen Rauhtiefe (R_z) von $2,5\text{ }\mu\text{m}$ - gemessen nach dem Trocknen - mit einer Phosphatierungslösung bei einer Temperatur von mindestens 75°C in Kontakt bringt, die

0,2 bis 4	g/l Eisen (II)-Ionen
10 bis 25	g/l Manganionen
25 bis 50	g/l Phosphationen (ber. als P_2O_5)
3 bis 35	g/l Nitrationen
0,5 bis 5	g/l Nitroguanidin

enthält, 7 bis 24 Punkte Freie Säure, 50 bis 140 Punkte Gesamtsäure sowie einen S-Wert von 0,2 bis 1 aufweist.

[0009] Die gemittelte Rauhtiefe ist gemäß DIN 4768, Blatt 1 definiert und stellt das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinander grenzender, gleichlanger Einzelmeßstrecken entsprechend

$$R_z = 0,2 (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

dar.

[0010] Der beanspruchte Maximalwert von $2,5\text{ }\mu\text{m}$ bezieht sich allein auf die Rauhtiefe der Manganphosphatschicht und läßt die Tiefe der unbehandelten Metalloberfläche unberücksichtigt.

[0011] Die vorstehend genannte Gesamtpunktezah wird in an sich bekannter Weise ermittelt, indem 10 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung mit Wasser auf etwa 50 ml unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag von farblos nach rot filtriert werden. Die Anzahl der hierfür verbrauchten ml 0,1 n Natronlauge ergeben die Gesamtpunktezah. Andere für die Titration geeignete Indikatoren sind Thymolphthalein und ortho-Kresolphthalein.

[0012] In ähnlicher Weise werden die Freien Säuren-Punkte bestimmt, wobei als Indikator Dimethylgelb ver-

wendet wird und bis zum Umschlag von rosa nach gelb titriert wird. Zuvor werden störende Metallionen durch Zugabe von Hexacyanoferrat (II) - oder Hexacyanocobaltat (III) - Ionen beseitigt. Der S-Wert ist als Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt P_2O_5 definiert. (Näheres ist bei W. Rausch, "Die Phosphatierung von Metallen", Eugen G. Leuze Verlag, Stuttgart 1974, Seiten 273 ff, ausgeführt)

[0013] Zwar ist es aus der GB-A-510684 bekannt, Manganphosphatschichten mit Hilfe von Phosphatierungslösungen zu erzeugen, die neben zahlreichen anderen Oxidationsmitteln auch Nitroguanidin enthalten können. Jedoch ist aus den Angaben zur Punktezahl an Freier Säure und Gesamtsäure errechenbar, daß die Phosphatierungslösungen erheblich geringere Konzentrationen an phosphatierungswirksamen Komponenten enthalten und - entsprechend dem mit dem bekannten Verfahren verfolgten Ziel, die Korrosionsbeständigkeit von Metallen zu verbessern - Schichten mit sehr geringem Schichtgewicht entstehen lassen. Einen irgendwie gearteten Hinweis auf die Rauhtiefe der Phosphatschicht enthält die Patentschrift nicht.

[0014] Die zur Konzeption der vorliegenden Erfindung durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Einsatz von Nitrat als Beschleuniger, das infolge der gebräuchlichen hohen Phosphatiertemperaturen autokatalytisch Nitrit bildet, oder bei Einsatz von Nitrit oder Chlorat wegen des fehlenden Eisen (II) - Gehaltes die Schichtausbildung gestört ist bzw. Schichten mit nur sehr geringem Schichtgewicht bzw. sehr geringer Schichtdicke gebildet werden. Demgegenüber ermöglicht der Einsatz von Nitroguanidin die Eisen (II) - Konzentration unterhalb bestimmter Grenzen zu halten, ohne daß eine unerwünschte starke Absenkung des für die Ausbildung einer qualitativ hochwertigen Schicht erforderlichen Eisen (II) - Gehaltes erfolgt.

[0015] Zur Unterstützung der Oxidation von Eisen (II) kann in die Phosphatierungslösung sauerstoffhaltiges Gas, zum Beispiel Druckluft, eingeblasen werden. Auch können Eisen (II) oxidierende Substanzen, vorzugsweise Kaliumpermanganat, zugegeben werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß eine Eisen (II) - Konzentration von 0,2 g/l keinesfalls unterschritten wird. Anderenfalls wird das gewünschte Schichtgewicht nicht erzielt.

[0016] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen die 0,5 bis 2 g/l Nitroguanidin enthält. Hierfür sind insbesondere Kostengründe maßgebend.

[0017] Weiterhin ist es von Vorteil, die Konzentration an Eisen (II) - Ionen in der Phosphatierungslösung auf maximal 2,5 g/l einzustellen. Hierdurch wird erreicht, daß auch bei schwierig zu phosphatierenden Werkstücken mit Sicherheit feinkristalline Schichten mit geringer Rauhtiefe entstehen.

[0018] Sofern Werkstücke mit Stahloberflächen phosphatiert werden sollen, sieht eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, der Phosphatierungslösung Komplexbildner zur Komplexbildung der Legierungsbestandteile des Stahles zuzusetzen. Ein derartiger Legierungsbestandteil ist insbesondere Chrom. Als Komplexbildner sind zum Beispiel Weinsäure, insbesondere aber Zitronensäure geeignet. Durch den Zusatz von Komplexbildnern werden die Bestandteile des Stahles, die eine Beeinträchtigung der Schichtqualität zur Folge haben können, abgefangen.

[0019] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung besteht darin, die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich 0,2 bis 4 g/l Nickelionen oder 0,2 bis 4 g/l Magnesiumionen enthalten.

[0020] Durch diese Zusätze wird eine Vergleichmäßigung des Beizangriffes auf die zu behandelnde Metalloberfläche und dadurch bedingt eine stärkere Haftung der Phosphatschicht erzielt. Außerdem wird das Aussehen der Phosphatschicht infolge der im allgemeinen erwünschten Dunkelfärbung verbessert. Der Gehalt an Magnesiumionen wirkt sich zudem verbrauchsmindernd hinsichtlich des gesamten Chemikalienverbrauchs aus.

[0021] Schließlich ist es zweckmäßig die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, in die zwecks Abstumpfung der Freien Säure mindestens ein Teil der Manganionen durch Mangankarbonat ergänzt wird.

[0022] Der Kontakt der Werkstücke mit der Phosphatierungslösung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 75 bis 95° C.

[0023] Die Werkstücke können mit der Phosphatierungslösung in beliebiger Weise in Kontakt gebracht werden, bevorzugt ist die Tauchbehandlung. Als Behandlungsdauer sind im allgemeinen 1 bis 15 min angemessen.

[0024] In der Regel ist es erforderlich, die Werkstücke vor der Phosphatierung zu reinigen. Hierzu dienen saure, neutrale oder alkalische Reiniger. Im allgemeinen wird zwischen der Reinigung der Werkstücke und der Phosphatierung gründlich mit Wasser gespült. Insbesondere nach einer Behandlung mit Alkalien und Säuren sollten die Werkstücke in einer wäßrigen Aufschlämmung von feinverteiltem Manganphosphat vorgespült werden, um bei der anschließenden Phosphatierung die Ausbildung besonders gleichmäßiger feinkristalliner Schichten zu fördern.

[0025] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht von im allgemeinen 5 bis 30 g/m² erzielt.

[0026] Die mit der Erfindung erzeugten Phosphatschichten können in an sich bekannter Weise lackiert oder mit Kunststoffüberzügen versehen werden. In Verbindung mit Korrosionsschutzölen dienen sie zur Erhöhung der Rostbeständigkeit. Der Hauptanwendungsfall des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt jedoch in der Behandlung von Werkstücken, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt werden. Hierbei handelt es sich bei-

spielsweise um Achsen, Getriebeteile und Kolben von Verbrennungsmotoren und Kompressoren.

[0027] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, Manganphosphatschichten mit mittleren bis hohen Schichtdicken zu erzeugen, die dennoch eine nur sehr geringe gemittelte Rauhtiefe aufweisen. Sie liegt um ca. 30 bis 50% unter den bisher üblicherweise erhaltenen Werten. Infolge der geringen Rauhtiefe ist bei Werkstücken, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt sind, der Reibungswiderstand erheblich reduziert. Die Verkürzung der sogenannten Gaszeit auf etwa die Hälfte des bisher Üblichen zeigt, daß die Dauer des Beizangriffes der Phosphatierungslösung und damit der Metallabtrag vom Werkstück erheblich herabgesetzt wird. Es wird angenommen, daß der Gehalt der Phosphatierungslösung an Nitroguanidin zu einer gewissen Passivierung der Metalloberfläche führt, die jedoch einen reduzierten Beizangriff zuläßt bzw. eine früher einsetzende Schichtausbildung bewirkt.

[0028] Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel:

[0029] Tassenstößel aus Stahl wurden zunächst mit einem stark alkalischen, wässrigen Reiniger im Tauchen entfettet, anschließend mit Wasser gespült, danach in einer Aufschlämmung von feinverteiltem Manganphosphat vorgespült und schließlich in einer Phosphatierungslösung von 80 °C für die Dauer von zehn Minuten im Tauchen phosphatiert.

[0030] Die Phosphatierungslösung enthielt

11,8	g/l Mangan,
0,5	g/l Nickel,
1	g/l Eisen (II),
36	g/l Phosphat (berechnet als P_2O_5),
4,6	g/l Nitrat und
0,36	g/l Citrat (berechnet als Citronensäure).

[0031] Die Gesamtpunktezahl der Phosphatierungslösung betrug 80, die Punktezahl der Freien Säure 11 (gemessen mit 60 g Konzentrat pro 1 l Wasser). Zur Bestimmung der Gesamtsäurepunktezahl und der Freien Säure-Punktezahl wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

[0032] Zum Ansatz der Phosphatierungslösung diente ein Konzentrat, das 6,45 Gew.-% Mangan, 0,28 Gew.-% Nickel, 0,05 Gew.-% Eisen (II), 19,8 Gew.-% P_2O_5 , 2,5 Gew.-% Nitrat und 0,2 Gew.-% Citronensäure enthielt, in einer Menge von 183 g, das auf einen Liter mit vollentsalztem Wasser aufgefüllt wurde.

[0033] Es wurden feinkristalline Phosphatschichten mit einem Schichtgewicht von 7 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von 3 bis 4 µm, und einer gemittelten Rauhtiefe R_z von 1,3 bis 2,4 µm erhalten. Die Gaszeit betrug 2 bis 3 Minuten.

[0034] In einem Vergleichsversuch wurde unter identischen Bedingungen mit der obigen Phosphatierungslösung, die jedoch kein Nitroguanidin enthielt, gearbeitet. Es entstanden Phosphatschichten, die zwar ebenfalls feinkristallin waren, jedoch eine gemittelte Rauhtiefe R_z von 5 bis 6 µm aufwiesen. Das Schichtgewicht lag bei 6 g/m². Die Gaszeit betrug 6 bis 10 Minuten.

10 Patentansprüche

- Verfahren zum Aufbringen von Manganphosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen mit Mangan-, Phosphat-, Eisen (II) - Ionen sowie Nitroguanidin enthaltenden Phosphatierungslösungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Werkstücke zwecks Ausbildung einer Manganphosphatschicht mit einer Mindestdicke von 2 µm und einer gemittelten maximalen Rauhtiefe (R_z) von 2,5 µm gemessen nach dem Trocknen - mit einer Phosphatierungslösung bei einer Temperatur von mindestens 75 °C in Kontakt bringt, die

0,2 bis 4	g/l Eisen (II) - Ionen
10 bis 25	g/l Manganionen
25 bis 50	g/l Phosphationen (ber. als P_2O_5)
3 bis 35	g/l Nitrationen
0,5 bis 5	g/l Nitroguanidin

enthält, 7 bis 24 Punkte Freie Säure, 50 bis 140 Punkte Gesamtsäure sowie einen S-Wert von 0,2 bis 1 aufweist.

- Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die 0,5 bis 2 g/l Nitroguanidin enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die maximal 2,5 g/l Eisen (II) - Ionen enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die im Falle der Behandlung von Stahl einen Komplexbildner für die Legierungsbestandteile des Stahls, vorzugsweise Zitronensäure, enthält.
- Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich
0,2 bis 4 g/l Nickelionen
oder
0,2 bis 4 g/l Magnesiumionen enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, in die zwecks Abstumpfung der Freien Säure mindestens ein Teil der Manganionen durch Mangankarbonat ergänzt wird. 5
7. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 auf Werkstücke, die einer gleitenden Reibung, wie Achsen, Getriebeteile, Motorkolben, ausgesetzt sind. 10

Claims

1. Method for applying manganese phosphate layers to iron or steel surfaces using phosphating solutions containing manganese, phosphate or iron(II) ions as well as nitroguanidine, **characterised in that** in order to form a manganese phosphate layer having a minimum thickness of 2 µm and an averaged maximum roughness depth (R_z) of 2.5 µm measured after drying, the workpieces are brought into contact at a temperature of at least 75°C with a phosphating solution containing 25

0.2 to 4	g/l of iron(II) ions
10 to 25	g/l of manganese ions
25 to 50	g/l of phosphate ions (calc. as P_2O_5)
3 to 35	g/l of nitrate ions
0.5 to 5	g/l of nitroguanidine

that has 7 to 24 points of free acid, 50 to 140 points of total acid, as well as an S value of 0.2 to 1. 35

2. Method according to claim 1, **characterised in that** the workpieces are brought into contact with a phosphating solution that contains 0.5 to 2 g/l of nitroguanidine. 40
3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** the workpieces are brought into contact with a phosphating solution that contains at most 2.5 g/l of iron(II) ions. 45
4. Method according to claim 1, 2 or 3, **characterised in that** the workpieces are brought into contact with a phosphating solution that in the case of the treatment of steel contains a complex-forming agent for the alloying constituents of the steel, preferably citric acid. 50
5. Method according to one or more of claims 1 to 4, **characterised in that** the workpieces are brought into contact with a phosphating solution that additionally contains 55
- 0.2 to 4 g/l of nickel ions

or

0.2 to 4 g/l of magnesium ions.

6. Method according to one or more of claims 1 to 5, **characterised in that** the workpieces are brought into contact with a phosphating solution in which a proportion of the manganese ions are replaced by manganese carbonate in order to neutralise the free acid.
7. Use of the method according to one or more of claims 1 to 6 for workpieces that are subjected to a sliding friction, such as axles, gear mechanism parts and engine pistons.

Revendications

1. Procédé pour l'application de couches de phosphate de manganèse sur des surfaces en fer ou en acier au moyen de solutions de phosphatation contenant des ions manganèse, des ions phosphates, des ions fer (II) et de la nitroguanidine, **caractérisé en ce que**, pour la formation d'une couche de phosphate de manganèse ayant une épaisseur minimale de 2 µm et présentant une profondeur maximale moyenne des rugosités (R_z) de 2, 5 µm, cette profondeur étant mesurée après séchage, on met les pièces à traiter en contact, à une température d'au moins 75 °C, avec une solution de phosphatation qui contient

0,2 à 4 g/l d'ions fer (II),
10 à 25 g/l d'ions manganèse,
25 à 50 g/l d'ions phosphates (calculés en P_2O_5),
3 à 35 g/l d'ions nitrates, et
0,5 à 5 g/l de nitroguanidine,

et qui présente 7 à 24 points d'acide libre, 50 à 140 points d'acide total et une valeur S de 0,2 à 1.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on met en contact les pièces à traiter avec une solution de phosphatation qui contient 0,5 à 2 g/l de nitroguanidine.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'on met les pièces à traiter en contact avec une solution de phosphatation qui contient au maximum 2,5 g/l d'ions fer (II).
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on met les pièces à traiter en contact avec une solution de phosphatation qui, dans le cas du traitement de l'acier, contient un complexant pour les constituants d'alliage de l'acier, de préférence de l'acide citrique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'on met les pièces à traiter en contact avec une solution de phosphatation qui contient en plus 0, 2 à 4 g/l d'ions nickel ou 0, 2 à 4 g/l d'ions magnésium. 5
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on met les pièces à traiter en contact avec une solution de phosphatation dans laquelle au moins une partie des ions manganèse est complétée par du carbonate de manganèse afin de neutraliser l'acide libre. 10
7. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, sur des pièces à traiter qui sont soumises à un frottement de glissement, telles que des axes, des parties d'engrenage, des pistons de moteur. 15

20

25

30

35

40

45

50

55