

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 574 601 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.09.2005 Patentblatt 2005/37

(51) Int Cl.7: **C25D 11/36**

(21) Anmeldenummer: **04006023.8**

(22) Anmeldetag: **13.03.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(72) Erfinder: **Gerhard, Jörg, Dipl.-Ing.**
35440 Linden (DE)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)

(71) Anmelder: **STAKU Anlagenbau GmbH**
35423 Lich (DE)

(54) **Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinkphosphat oder Zink-Calcium-Phosphat**

(57) Um ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinkphosphat oder Zink-Calcium-Phosphatschichten bereitzustellen, welches die Probleme der Gleichgewichtsverschiebung sowie Phosphatschlamm-

bildung und damit einhergehender geringen Standzeit der Elektrolyten zu überwinden vermag, wird vorgeschlagen, dem Elektrolyten Carbonate zuzusetzen.

EP 1 574 601 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinkphosphat oder Zink-Calcium-Phosphat auf metallischen Substraten aus sauren Elektrolyten.

[0002] Der Schutz metallischer Oberflächen, insbesondere der Schutz von Eisen- und Stahloberflächen, durch phosphathaltige Überzüge ist seit langer Zeit bekannt. Dabei werden die sogenannte nicht schichtbildende Phosphatierung und die sogenannte schichtbildende Phosphatierung unterschieden. Unter nicht schichtbildender Phosphatierung versteht man die Verwendung von Alkali- und/oder Ammoniumorthophosphatlösung zur Erzeugung von Eisenphosphatschichten, in denen das Eisenion aus der zu überziehenden metallischen Oberfläche stammt. Schichtbildende Phosphatierungen sind solche, bei denen auf der Metalloberfläche unter Verwendung von Zink- oder Zink-/Calcium-Phosphatlösungen Zinkphosphatschichten bzw. Zink-Calcium-Phosphatschichten gebildet werden.

[0003] Derartige Phosphatschichten verbessern nicht nur den Korrosionsschutz der Metalloberflächen, sondern erhöhen auch die Haftung für etwaige spätere Beschichtungen wie z. B. Lacke. Darüber hinaus können Zinkphosphat oder Zink/Calcium-Phosphatschichten die Eigenschaften der beschichteten Substrate bei der Kaltumformung wie z. B. dem Drahtziehen verbessern. Insbesondere führen solche Schichten zu einer Erniedrigung der Friktionskoeffizienten.

[0004] Speziell für die Phosphatierung von Metalloberflächen, die später Kaltumformungsprozessen unterliegen sollen, werden immer häufiger Zink-Calcium-Phosphatlösungen oder Zinkphosphatlösungen angewendet.

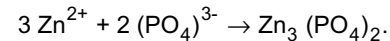
[0005] Grundsätzlich ist zwischen der chemischen und galvanischen Phosphatierung zu unterscheiden. Während die chemische Phosphatierung in vielfältigster Weise Verwendung gefunden hat, ist die galvanische Phosphatierung relativ neu und noch nicht so weit verbreitet wie ihr chemisches Pendant.

[0006] Insbesondere bei der Drahtherstellung bietet sich jedoch die galvanische Phosphatierung, bzw. die galvanische Abscheidung von Zinkphosphat und/oder Zink-Calcium-Phosphatschichten, aufgrund ihrer hohen Abscheidegeschwindigkeit und der Homogenität der abgeschiedenen Schichten an.

[0007] So offenbart z. B. die europäische Patentanmeldung EP 0 972 862 ein Verfahren und eine Vorrichtung zur galvanischen Abscheidung von Phosphatfilmen auf Stahldrähten. Auch die europäische Patentanmeldung EP 0 987 350 offenbart ein Verfahren zum galvanischen Aufbringen eines Phosphatüberzuges auf Werkstücke mit großer Längserstreckung.

[0008] In beiden Verfahren werden Elektrolyte auf Zink und Phosphorsäurebasis bzw. Zink, Calcium und Phosphorsäurebasis eingesetzt.

[0009] Die elektrolytische Abscheidung von Zinkphosphatschichten gehorcht der allgemeinen Gleichung



[0010] Diese Reaktion findet auf der Oberfläche des als Kathode dienenden Werkstückes statt.

[0011] Die Phosphationen stammen aus der eingesetzten Phosphorsäure H_3PO_4 , welche vor allem im Bereich der Diffusionsschicht zu 3H^+ und PO_4^{3-} dissoziiert. Die Phosphationen nehmen an der Zinkphosphatschichtbildung teil und werden dem chemischen Gleichgewicht entzogen. Die aus der Säure stammenden Protonen verbleiben in der Reaktionslösung und führen zu einer Gleichgewichtsverschiebung des Elektrolyten. Während bei chemischen Verfahren aus dem zu beschichteten Substrat stammendes Eisen aufgrund der hohen Wasserstoffionenkonzentration im Laufe des Verfahrens mit sich bildenden Hydrophosphationen zu Eisenhypophosphaten reagieren, welches als sogenannter Phosphatierschlamm ausfällt und zu Verunreinigungen im Bad führt, findet diese Reaktion bei elektrolytisch geführten Verfahren in der Regel nicht statt. Allerdings besteht hier die Gefahr der Gleichgewichtsverschiebung im Elektrolyten, welche zu einem Protonenüberschuß führt, so daß der Abscheidevorgang von Zinkphosphat praktisch auf Null heruntergeht. Versucht man, diesen Protonenüberschuß durch Eisenzugabe auszugleichen, ergibt sich wiederum die zum chemischen Verfahren beschriebene Schlamm- und Badverunreinigung.

[0012] Dieses Ungleichgewicht des Elektrolyten führt zu einer äußerst begrenzten Lebenszeit des Elektrolyten. Die Erhöhung der Lebenszeit der eingesetzten Elektrolyten geht mit großen ökonomischen Vorteilen und ökologischen Entlastungen einher.

[0013] Unter Berücksichtigung des vorgenannten Standes der Technik liegt dem Patent somit die Aufgabe zugrunde ein gattungsgemäßes Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinkphosphat oder Zink-Calcium-Phosphatschichten bereitzustellen, welches die oben genannten Probleme der Phosphatschlamm- und damit einhergehenden geringen Lebensdauer der Elektrolyten zu überwinden vermag.

[0014] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinkphosphat oder Zink-Calcium-Phosphat auf metallischen Substraten aus sauren Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Carbonate zugesetzt werden.

[0015] Die Verwendung von Carbonaten ermöglicht die Abpufferung der aus der Phosphorsäure stammenden Protonen.

[0016] Die eingesetzten Carbonate dissoziieren zu den Metallkationen und Carbonatanionen. Die Carbonatanionen können mit den aus der Phosphorsäure stammenden Protonen zu Kohlensäure reagieren, wel-

che gemäß dem Henryschen Gesetz in Abhängigkeit von Druck und Temperatur als Kohlensäure (H_2CO_3) in Lösung verbleiben oder als Kohlendioxid (CO_2) ausgasen kann.

[0017] Hierdurch bleibt die Aktivität des Elektrolyten konstant und die Bildung von Phosphatschlamm wird unterdrückt. Dies führt zu einer signifikanten Verlängerung der Einsatzfähigkeit des Elektrolyten und somit zu großen ökonomischen und ökologischen Vorteilen.

[0018] Vorteilhafterweise Zink und/oder Calcium in Form von Zink- und/oder Calciumcarbonat verwendet werden. Die weitere Zugabe von Carbonaten führt zur quantitativen Verlängerung des Elektrolyten.

[0019] In einer weiteren Ausgestaltung des patentgemäßen Verfahrens kann die galvanische Phosphatierung mit einem zinkhaltigen Elektrolyten begonnen werden, welchem im Verlaufe des Verfahrens Calciumcarbonat zugegeben wird. Hierdurch wandelt sich die abgesetzene Schicht im Verfahrensverlauf von einer Zinkphosphatschicht ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) zu einer Zinkcalciumphosphatschicht ($\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$). Diese Zink-Calcium-Phosphatschicht weist feinere Strukturen auf, was bei Kaltumformungsprozessen wie z. B. dem Drahtzug günstigere Ergebnisse liefert.

[0020] Die nachfolgenden Beispiele zeigen exemplarisch Anwendungsbeispiele für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. Beispiele für den erfindungsgemäßen Elektrolyten, auf die sich die Erfindung jedoch nicht begrenzen läßt.

Beispiel 1

[0021] Verfahrensablauf zur galvanischen Phosphatierung von Draht oder Bandmaterial

1. Anodische Vorbehandlung der zu beschichtenden Metalloberfläche mit einem sauren Behandlungsbad bei 45-55° C und einer Stromdichte von über 100 A/dm².

2. kathodische Beschichtung der Metalloberfläche mit einem Phosphatierbad, welches im wesentlichen aus Phosphorsäure, gelösten Zink und gleichzeitig zudosiertem Calciumcarbonat und Zinkcarbonat besteht. Die eingesetzte Stromdichte liegt zwischen 5 und 50 A/dm², bevorzugt zwischen 10 und 15 A/dm². Die Badtemperatur liegt zwischen 40 und 75° C, bevorzugt bis 50°C. Der pH-Wert liegt im Bereich zwischen pH 1 und pH 3.

[0022] Vorrichtungsseitig wird vorteilhafterweise derart gearbeitet, daß im Gegensatz zu dem aus dem Stand der Technik bekannten Stromrollenverfahren mit einem einzigen Stromkreis gearbeitet wird, dem sogenannten Mittelleiterverfahren, wobei bei der Aktivierung anodisch und bei Phosphatierung katodisch beschaltet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zinkphosphat oder Zink-Calcium-Phosphat auf metallischen Substraten aus sauren Elektrolyten, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyten Zink und/oder Calcium zumindest in Form ihrer Carbonate zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** nach dem Mittelleiterverfahren die Aktivierung anodisch und die Phosphatierung katodisch betrieben werden.
3. Saurer Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Zinkphosphat oder Zink-Calcium-Phosphat auf metallischen Substraten, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrolyt neben Zink und/oder Calciumionen Carbonationen aufweist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 00 6023

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 00/52227 A (ISHIKURA KAZUHIRO ; KAWAGUCHI JUN (JP); MANMI TOMOYUKI (JP); HENKEL CO) 8. September 2000 (2000-09-08) * Zusammenfassung * * Seite 3, Zeilen 22-26 * * Seite 1, Zeile 26 - Seite 2, Zeilen 12,20-35 * * Beispiele 1-3 * * Vergleichsbeispiele 1-3 *	1,3	C25D11/36
Y	* Seite 4, Zeilen 19-21 * -----	2	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 03, 31. März 1999 (1999-03-31) & JP 10 317190 A (NIPPON STEEL CORP), 2. Dezember 1998 (1998-12-02) * Zusammenfassung * -----	2	
X	US 1 856 261 A (COLE GUY M ET AL) 3. Mai 1932 (1932-05-03) * Seite 1, Zeilen 1-38,47-64 *	1,3	
A	* Seite 1, Zeilen 39-46 * -----	2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C25D
X	US 4 874 480 A (SONODA SAKAE ET AL) 17. Oktober 1989 (1989-10-17)	3	
A	* Spalte 2, Zeilen 11-27,35-45 * -----	1,2	
X	US 4 639 295 A (MIYAMOTO SATOSHI ET AL) 27. Januar 1987 (1987-01-27)	3	
A	* Spalte 3, Zeilen 3-14,31-35 * -----	1,2	
	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 9. August 2004	Prüfer Zech, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 00 6023

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X A	WO 91/19836 A (HENKEL CORP) 26. Dezember 1991 (1991-12-26) * Seite 6, Zeilen 17-23 * * Anspruch 1 * -----	3 1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 9. August 2004	Prüfer Zech, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 6023

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-08-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0052227	A	08-09-2000	JP 3479609 B2	15-12-2003
			JP 2000248368 A	12-09-2000
			AU 3510400 A	21-09-2000
			BR 0008673 A	24-09-2002
			CA 2363083 A1	08-09-2000
			CN 1266110 A	13-09-2000
			EP 1161575 A1	12-12-2001
			WO 0052227 A1	08-09-2000

JP 10317190	A	02-12-1998	KEINE	

US 1856261	A	03-05-1932	KEINE	

US 4874480	A	17-10-1989	JP 63262500 A	28-10-1988
			DE 3812692 A1	24-11-1988
			DE 3863577 D1	14-08-1991
			EP 0288853 A1	02-11-1988

US 4639295	A	27-01-1987	JP 61048597 A	10-03-1986
			EP 0171790 A1	19-02-1986

WO 9119836	A	26-12-1991	JP 4036498 A	06-02-1992
			WO 9119836 A1	26-12-1991

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82