



(10) **DE 10 2016 205 815 A1** 2016.10.13

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 205 815.0**

(51) Int Cl.: **C23C 22/18 (2006.01)**

(22) Anmeldetag: **07.04.2016**

**C23C 22/12 (2006.01)**

(43) Offenlegungstag: **13.10.2016**

(66) Innere Priorität:

**10 2015 206 145.0 07.04.2015**

(72) Erfinder:

**Dahlenburg, Olaf, 63263 Neu-Isenburg, DE;**

**Hollmann, Frank, Dr., 86485 Biberbach, DE;**

**Schmeier, Lisa, 63579 Freigericht, DE**

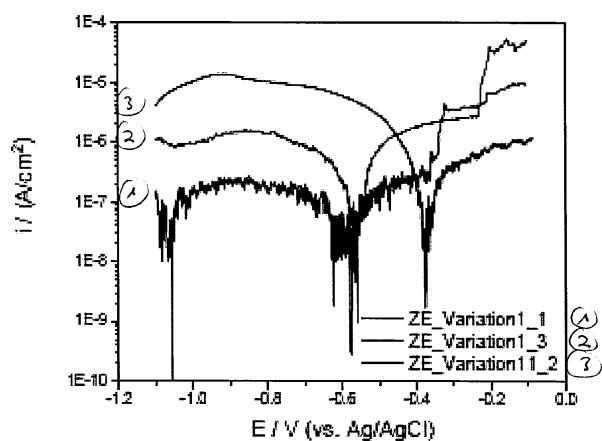
(71) Anmelder:

**CHEMETALL GMBH, 60487 Frankfurt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zurnickelfreien Phosphatierung von metallischen Oberflächen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur im Wesentlichen nickelfreien Phosphatierung einer metallischen Oberfläche, bei dem eine metallische Oberfläche, gegebenenfalls nach Reinigung und/oder Aktivierung, zunächst mit einer sauren wässrigen Phosphatierzusammensetzung behandelt wird, welche Zinkionen, Manganiionen und Phosphationen umfasst, gegebenenfalls gespült und/oder getrocknet wird, und danach mit einer wässrigen Nachspülzusammensetzung behandelt wird, welche mindestens eine Art von Metallionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Ionen von Molybdän, Kupfer, Silber, Gold, Palladium, Zinn, Antimon, Titan, Zirkonium und Hafnium und/oder mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Polymerklassen, der Polyamine, Polyethylenamine, Polyaniline, Polyimine, Polyethylenimine, Polythiophene und Polypryrole sowie deren Mischungen und Copolymerisaten umfasst, wobei sowohl die Phosphatierzusammensetzung als auch die Nachspülzusammensetzung im Wesentlichen nickelfrei sind.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur im Wesentlichen nickelfreien Phosphatierung einer metallischen Oberfläche, eine entsprechende Phosphatierzusammensetzung sowie eine entsprechend phosphatbeschichtete metallische Oberfläche.

**[0002]** Aus dem Stand der Technik sind Phosphatbeschichtungen auf metallischen Oberflächen bekannt. Solche Beschichtungen dienen dem Korrosionsschutz der metallischen Oberflächen und darüber hinaus auch als Haftvermittler für nachfolgende Lackschichten.

**[0003]** Solche Phosphatbeschichtungen kommen vor allem im Bereich der Automobilindustrie sowie der Allgemeinindustrie zum Einsatz.

**[0004]** Bei den nachfolgenden Lackschichten handelt es sich neben Pulverlacken und Nasslacken vor allem um kathodisch abgeschiedene Elektrotauchlacke (KTL). Da bei der Abscheidung von KTL ein Strom zwischen metallischer Oberfläche und Behandlungsbad fließen muss, ist es wichtig eine definierte elektrische Leitfähigkeit der Phosphatbeschichtung einzustellen, um eine effiziente und homogene Abscheidung zu gewährleisten.

**[0005]** Daher werden Phosphatbeschichtungen üblicherweise mittels einer nickelhaltigen Phosphatierlösung aufgebracht. Das dabei elementar oder als Legierungsbestandteil, z.B. Zn/Ni, abgeschiedene Nickel sorgt für eine geeignete Leitfähigkeit der Beschichtung bei der anschließenden Elektrotauchlackierung.

**[0006]** Nickelionen sind jedoch ob ihrer hohen Toxizität und Umweltschädlichkeit nicht mehr als Bestandteil von Behandlungslösungen erwünscht und sollten daher nach Möglichkeit vermieden oder zumindest in ihrem Gehalt reduziert werden.

**[0007]** Die Verwendung von nickelfreien oder nickelarmen Phosphatierlösungen ist zwar prinzipiell bekannt. Diese ist jedoch auf bestimmte Substrate wie Stahl begrenzt.

**[0008]** Bei den genannten nickelarmen oder nickelfreien Systemen können zudem bei gegebenen KTL-Ab scheidebedingungen aufgrund einer nicht optimalen Substratoberfläche schlechte Korrosions- und Lackhaftungswerte resultieren.

**[0009]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem metallische Oberflächen im Wesentlichen nickelfrei phosphatiert werden können, wobei diese hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften den metallischen Oberflächen, welche mit nickelhaltigen Phosphatierlösungen behandelt wurden, vergleichbar oder nahezu vergleichbar sind, und insbesondere die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik vermieden werden.

**[0010]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren nach Anspruch 1, eine Phosphatierzusammensetzung nach Anspruch 21 und eine phosphatbeschichtete metallische Oberfläche nach Anspruch 23.

**[0011]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur im Wesentlichen nickelfreien Phosphatierung einer metallischen Oberfläche wird eine metallische Oberfläche, gegebenenfalls nach Reinigung und/oder Aktivierung, zunächst mit einer sauren wässrigen Phosphatierzusammensetzung behandelt, welche Zinkionen, Mangano nien und Phosphationen umfasst, gegebenenfalls gespült und/oder getrocknet, und danach mit einer wässrigen Nachspülzusammensetzung behandelt, welche mindestens eine Art von Metallionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Ionen von Molybdän, Kupfer, Silber, Gold, Palladium, Zinn, Antimon, Titan, Zirkonium und Hafnium und/oder mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Polymerklassen, der Polyamine, Polyethylenamine, Polyaniline, Polyimine, Polyethylenimine, Polythiophene und Poly pyrrole sowie deren Mischungen und Copolymerisaten umfasst, wobei sowohl die Phosphatierzusammensetzung als auch die Nachspülzusammensetzung im Wesentlichen nickelfrei sind.

## Definitionen:

**[0012]** Einerseits kann eine unbeschichtete metallische Oberfläche, andererseits kann aber auch eine bereits konversionsbeschichtete metallische Oberfläche mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden. Wenn im Folgenden von einer „metallischen Oberfläche“ die Rede ist, soll daher immer auch eine bereits konversionsbeschichtete metallische Oberfläche mitumfasst sein.

**[0013]** Als „wässrige Zusammensetzung“ wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine solche Zusammensetzung bezeichnet, welche zumindest zum Teil, vorzugsweise zum überwiegenden Teil Wasser als Lösungsmittel enthält. Sie kann neben gelösten Bestandteilen auch dispergierte, d.h. emulgierte und/oder suspendierte Bestandteile umfassen.

**[0014]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist mit „Phosphationen“ auch Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und Phosphorsäure gemeint. Zudem sollen Pyrophosphorsäure und Polyphosphorsäure sowie alle ihre teilweise und vollständig deprotonierten Formen mitumfasst sein.

**[0015]** Unter „Metallion“ wird im Sinne der vorliegenden Erfindung entweder ein Metallkation, ein komplexes Metallkation oder ein komplexes Metallanion verstanden.

**[0016]** Enthält eine Zusammensetzung weniger als 0,3 g/l Nickelionen soll sie im Sinne der vorliegenden Erfindung als „im Wesentlichen nickelfrei“ gelten.

**[0017]** Bei der metallischen Oberfläche handelt es sich vorzugsweise um Stahl, eine Feuerverzinkung, eine elektrolytische Verzinkung, Aluminium oder deren Legierungen wie beispielsweise Zn/Fe oder Zn/Mg. Bei der Feuerverzinkung sowie der elektrolytischen Verzinkung handelt es sich jeweils insbesondere um eine solche auf Stahl. Insbesondere ist die metallische Oberfläche zumindest teilweise verzinkt.

**[0018]** Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für Multimetallanwendungen.

**[0019]** Wenn eine metallische Oberfläche beschichtet werden soll, bei der es sich nicht um eine frische Feuerverzinkung handelt, ist es vorteilhaft, die metallische Oberfläche vor der Behandlung mit der Phosphatierzusammensetzung erst in einer wässrigen Reinigungszusammensetzung zu reinigen, insbesondere zu entfetten. Hierzu kann insbesondere eine saure, neutrale, alkalische oder stark alkalische Reinigungszusammensetzung, aber gegebenenfalls auch zusätzlich eine saure oder neutrale Beizzusammensetzung verwendet werden.

**[0020]** Eine alkalische oder stark alkalische Reinigungszusammensetzung hat sich dabei insbesondere als vorteilhaft erwiesen.

**[0021]** Die wässrige Reinigungszusammensetzung kann neben mindestens einem Tensid gegebenenfalls auch ein Reinigergerüst und/oder andere Zusätze wie z.B. Komplexbildner enthalten. Auch die Verwendung eines aktivierenden Reinigers ist möglich.

**[0022]** Nach dem Reinigen/Beizen findet dann vorteilhafterweise mindestens ein Spülen der metallischen Oberfläche mit Wasser statt, wobei dem Wasser gegebenenfalls auch ein in Wasser gelöster Zusatzstoff wie z. B. ein Nitrit oder Tensid zugesetzt sein kann.

**[0023]** Vor der Behandlung der metallischen Oberfläche mit der Phosphatierzusammensetzung ist es vorteilhaft, die metallische Oberfläche mit einer Aktivierungszusammensetzung zu behandeln. Die Aktivierungszusammensetzung dient dazu, eine Vielzahl von feinsten Phosphatpartikeln als Impfkristalle auf der metallischen Oberfläche abzusetzen. Diese helfen im nachfolgenden Verfahrensschritt, im Kontakt mit der Phosphatierzusammensetzung – vorzugsweise ohne zwischenzeitliche Spülung – eine insbesondere kristalline Phosphatschicht mit einer möglichst hohen Zahl dicht angeordneter feiner Phosphatkristalle oder eine weitgehend geschlossene Phosphatschicht auszubilden.

**[0024]** Als Aktivierungszusammensetzungen kommen dabei insbesondere saure oder alkalische Zusammensetzungen auf Basis von Titanphosphat oder Zinkphosphat in Betracht.

**[0025]** Es kann aber auch von Vorteil sein, Aktivierungsmittel, insbesondere Titanphosphat oder Zinkphosphat, in der Reinigungszusammensetzung zuzugeben, also Reinigung und Aktivierung in einem Schritt durchzuführen.

**[0026]** Die saure wässrige Phosphatierzusammensetzung umfasst Zinkionen, Manganionen sowie Phosphationen.

**[0027]** Die Phosphatierzusammensetzung kann dabei aus einem Konzentrat durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösungsmittel, bevorzugt mit Wasser, um einen Faktor zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 5 und 50, und erforderlichenfalls Zugabe einer pH-Wert modifizierenden Substanz erhalten werden.

**[0028]** Die Phosphatierzusammensetzung umfasst vorzugsweise die folgenden Komponenten in den folgenden bevorzugten und besonders bevorzugten Konzentrationsbereichen:

Zn	0,3 bis 3,0 g/l	0,5 bis 2,0 g/l
Mn	0,3 bis 2,0 g/l	0,5 bis 1,5 g/l
Phosphat (berechnet als P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	8 bis 25 g/l	10 bis 18 g/l
freies Fluorid	30 bis 250 mg/l	50 bis 180 mg/l
Komplexfluorid (berechnet z.B. als SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> und/oder BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	0 bis 5 g/l	0,5 bis 3 g/l

**[0029]** Hinsichtlich der Manganionen hat sich aber bereits eine Konzentration im Bereich von 0,3 bis 2,5 g/l, hinsichtlich des freien Fluorids eine Konzentration im Bereich von 10 bis 250 mg/l als vorteilhaft herausgestellt.

**[0030]** Bei dem Komplexfluorid handelt es sich bevorzugt um Tetrafluoroborat (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) und/oder Hexafluorosilicat (SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>).

**[0031]** Vor allem bei der Behandlung von Aluminium und/oder verzinktem Material ist ein Gehalt an Komplexfluorid sowie Einfachfluorid, beispielsweise Natriumfluorid, in der Phosphatierzusammensetzung von Vorteil.

**[0032]** Al<sup>3+</sup> ist in Phosphatiersystemen ein Badgift und kann durch Komplexierung mit Fluorid aus dem System entfernt werden, z.B. als Kryolith. Komplexfluoride werden dem Bad als „Fluoridpuffer“ zugesetzt, da ansonsten der Fluoridgehalt schnell abfiele und keine Beschichtung mehr stattfände. Fluorid unterstützt so die Bildung der Phosphatschicht und führt hierdurch indirekt auch zu einer Verbesserung von Lackhaftung sowie Korrosionsschutz. Komplexfluorid hilft zudem auf verzinktem Material, Fehler wie Stippen zu vermeiden.

**[0033]** Insbesondere bei der Behandlung von Aluminium ist es weiterhin vorteilhaft, wenn die Phosphatierzusammensetzung einen Gehalt an Fe(III) aufweist. Bevorzugt wird hierbei ein Fe(III)-Gehalt im Bereich von 0,001 bis 0,2 g/l, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,1 g/l und ganz besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,05 g/l.

**[0034]** Zudem enthält die Phosphatierzusammensetzung vorzugsweise mindestens einen Beschleuniger ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den folgenden Verbindungen in den folgenden bevorzugten und besonders bevorzugten Konzentrationsbereichen:

Nitroguanidin	0,2 bis 3,0 g/l	0,2 bis 1,55 g/l
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 bis 100 mg/l	15 bis 50 mg/l
Nitroguanidin/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,2 bis 2,0 g/l/10 bis 50 mg/l	0,2 bis 1,5 g/l/15 bis 30 mg/l
Nitrit	30 bis 300 mg/l	90 bis 150 mg/l
Hydroxylamin	0,1 bis 5 g/l	0,4 bis 3 g/l

**[0035]** Hinsichtlich des Nitroguanidins hat sich aber bereits eine Konzentration im Bereich von 0,1 bis 3,0 g/l, hinsichtlich des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine Konzentration im Bereich von 5 bis 200 mg/l als vorteilhaft herausgestellt.

**[0036]** Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Beschleuniger um H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**[0037]** Bevorzugt enthält die Phosphatierzusammensetzung jedoch weniger als 1 g/l, weiter bevorzugt weniger als 0,5 g/l, besonders bevorzugt weniger als 0,1 g/l und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,01 g/l Nitrat.

**[0038]** Insbesondere bei einer verzinkten Oberfläche bewirkt nämlich das Nitrat in der Phosphatierzusammensetzung eine zusätzliche Beschleunigung der Schichtbildungsreaktion, was zu niedrigeren Schichtgewichten führt aber vor allem den Einbau des Mangans in den Kristall verringert. Ist der Mangangehalt der Phosphatbeschichtung jedoch zu gering, geht dies zu Lasten ihrer Alkalibeständigkeit.

**[0039]** Die Alkalibeständigkeit spielt wiederum bei einer nachfolgenden kathodischen Elektrotauchlackabscheidung eine entscheidende Rolle. Hierbei kommt es an der Substratoberfläche zu einer elektrolytischen Spaltung von Wasser: Es bilden sich Hydroxidionen. Dies führt dazu, dass der pH-Wert an der Grenzfläche des Substrates ansteigt. Zwar kann erst hierdurch der Elektrotauchlack agglomeriert und abgeschieden werden. Allerdings kann der erhöhte pH-Wert auch die kristalline Phosphatschicht schädigen.

**[0040]** Die Phosphatierzusammensetzung weist vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30 bis 55 °C auf.

**[0041]** Des Weiteren lässt sich die Phosphatierzusammensetzung durch die folgenden bevorzugten und besonders bevorzugten Parameterbereiche charakterisieren:

FS	0,3 bis 2,0	0,7 bis 1,6
FS (verd.)	0,5 bis 8	1 bis 6
GSF	12 bis 28	22 bis 26
GS	12 bis 45	18 bis 35
S-Wert	0,01 bis 0,2	0,03 bis 0,15
Temperatur °C	30 bis 50 °C	35 bis 45 °C

**[0042]** Hinsichtlich des FS-Parameters hat sich aber bereits ein Wert im Bereich von 0,2 bis 2,5, hinsichtlich der Temperatur eine solche im Bereich von 30 bis 55 °C als vorteilhaft herausgestellt.

**[0043]** Hierbei steht „FS“ für freie Säure, „FS (verd.)“ für freie Säure (verdünnt), „GSF“ für Gesamtsäure nach Fischer, „GS“ für Gesamtsäure und „S-Wert“ für Säurewert.

**[0044]** Diese Parameter sind werden dabei folgendermaßen ermittelt:

Freie Säure (FS):

**[0045]** Zur Bestimmung der freien Säure werden 10 ml der Phosphatierzusammensetzung in ein geeignetes Gefäß, beispielsweise einen 300 ml-Erlenmeyerkolben pipettiert. Enthält die Phosphatierzusammensetzung Komplexfluoride, werden der Probe noch 2–3 g Kaliumchlorid zugegeben. Sodann wird unter Verwendung eines pH-Meters und einer Elektrode mit 0,1 M NaOH bis zu einem pH-Wert von 3,6 titriert. Die dabei verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml pro 10 ml der Phosphatierzusammensetzung ergibt den Wert der freien Säure (FS) in Punkten.

Freie Säure (verdünnt) (FS (verd.)):

**[0046]** Zur Bestimmung der freien Säure (verdünnt) werden 10 ml der Phosphatierzusammensetzung in ein geeignetes Gefäß, beispielsweise in einen 300 ml-Erlenmeyerkolben pipettiert. Anschließend werden 150 ml VE-Wasser zugegeben. Unter Verwendung eines pH-Meters und einer Elektrode wird mit 0,1 M NaOH bis zu einem pH-Wert von 4,7 titriert. Die dabei verbrauchte Menge an 0,1 M NaOH in ml pro 10 ml der verdünnten Phosphatierzusammensetzung ergibt den Wert der freien Säure (verdünnt) (FS (verd.)) in Punkten. Über die Differenz zur freien Säure (FS) kann der Gehalt an Komplexfluorid ermittelt werden. Wenn diese Differenz mit dem Faktor 0,36 multipliziert wird, ergibt sich der Gehalt an Komplexfluorid als  $\text{SiF}_6^{2-}$  in g/l.

Gesamtsäure nach Fischer (GSF):

**[0047]** Im Anschluss an die Ermittlung der freien Säure (verdünnt) wird die verdünnte Phosphatierzusammensetzung nach Zusatz von Kaliumoxalatlösung unter Verwendung eines pH-Meters und einer Elektrode mit 0,1 M NaOH bis zu einem pH-Wert von 8,9 titriert. Der Verbrauch an 0,1 M NaOH in ml pro 10 ml der verdünnten Phosphatierzusammensetzung ergibt hierbei die Gesamtsäure nach Fischer (GSF) in Punkten. Wenn dieser Wert mit 0,71 multipliziert wird, ergibt sich der Gesamtgehalt an Phosphationen gerechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Siehe W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 2005, 3. Auflage, pp. 332 ff).

Gesamtsäure (GS):

**[0048]** Die Gesamtsäure (GS) ist die Summe aus den enthaltenen zweiwertigen Kationen sowie freien und gebundenen Phosphorsäuren (letztere sind Phosphate). Sie wird durch den Verbrauch an 0,1 M NaOH unter Verwendung eines pH-Meters und einer Elektrode bestimmt. Dazu werden 10 ml der Phosphatierzusammensetzung in ein geeignetes Gefäß, beispielsweise einen 300 ml-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 25 ml VE-Wasser verdünnt. Anschließend wird mit 0,1 M NaOH bis zu einem pH-Wert von 9 titriert. Der Verbrauch in ml pro 10 ml der verdünnten Phosphatierzusammensetzung entspricht hierbei der Punktzahl der Gesamtsäure (GS).

## Säurewert (S-Wert):

**[0049]** Der sogenannte Säurewert (S-Wert) steht für das Verhältnis FS : GSF und ergibt sich durch Division des Wertes der freien Säure (FS) durch den Wert der Gesamtsäure nach Fischer (GSF).

**[0050]** Überraschend war die weitere Verbesserung der Lackhaftung, insbesondere auf feuerverzinkten Oberflächen, durch das Einstellen eines Säurewertes im Bereich von 0,03 bis 0,065, insbesondere im Bereich von 0,04 bis 0,06.

**[0051]** Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass insbesondere im Falle von Stahl oder einer Feuerverzinkung als metallische Oberfläche eine Temperatur der Phosphatierzusammensetzung von weniger als 45 °C, bevorzugt im Bereich zwischen 35 und 45 °C zu weiter verbesserten Korrosions- und Lackhaftungswerten führt.

**[0052]** Die Phosphatierzusammensetzung ist im Wesentlichen nickelfrei. Bevorzugt enthält sie weniger als 0,1 g/l und besonders bevorzugt weniger als 0,01 g/l Nickelionen.

**[0053]** Die Behandlung der metallischen Oberfläche mit der Phosphatierzusammensetzung erfolgt bevorzugt für 30 bis 480, besonders bevorzugt für 60 bis 300 und ganz besondere bevorzugt für 90 bis 240 Sekunden, vorzugsweise mittels Tauchen oder Spritzen.

**[0054]** Durch die Behandlung der metallischen Oberfläche mit der Phosphatierzusammensetzung werden je nach behandelten Oberfläche die folgenden bevorzugten und besonders bevorzugten Zinkphosphat-Schichtgewichte auf der metallischen Oberfläche erzielt (ermittelt mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)):

Behandelte Oberfläche	Zinkphosphat-Schichtgewicht (g/m <sup>2</sup> )	
Stahl	0,5 bis 6	1 bis 5
Feuerverzinkung	1,0 bis 6	1,5 bis 5
elektrolytische Verzinkung	1,0 bis 6	1,5 bis 5
Aluminium	0,5 bis 6	1 bis 5

**[0055]** Vorzugsweise wird die metallische Oberfläche nach der Behandlung mit der Phosphatierzusammensetzung gespült, weiter bevorzugt mit vollentsalztem Wasser oder Stadtwasser gespült. Gegebenenfalls wird die metallische Oberfläche vor der Behandlung mit der Nachspülzusammensetzung getrocknet.

**[0056]** Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die bereits mit der Phosphatierzusammensetzung behandelte, also phosphatbeschichtete, metallische Oberfläche noch mit einer wässrigen Nachspülzusammensetzung behandelt.

**[0057]** Die Nachspülzusammensetzung kann dabei aus einem Konzentrat durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösungsmittel, bevorzugt mit Wasser, um einen Faktor zwischen 1 und 1000, vorzugsweise zwischen 5 und 500, und erforderlichenfalls Zugabe einer pH-Wert modifizierenden Substanz erhalten werden.

**[0058]** Gemäß einer Ausführungsform enthält die Nachspülzusammensetzung mindestens eine Art Metallionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Ionen der folgenden Metalle in den folgenden bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Konzentrationsbereichen (alle berechnet als entsprechendes Metall):

Mo	1 bis 1000 mg/l	10 bis 500 mg/l	20 bis 225 mg/l
Cu	1 bis 1000 mg/l	100 bis 500 mg/l	150 bis 225 mg/l
Ag	1 bis 500 mg/l	5 bis 300 mg/l	20 bis 150 mg/l
Au	1 bis 500 mg/l	10 bis 300 mg/l	20 bis 200 mg/l
Pd	1 bis 200 mg/l	5 bis 100 mg/l	15 bis 60 mg/l
Sn	1 bis 500 mg/l	2 bis 200 mg/l	3 bis 100 mg/l
Sb	1 bis 500 mg/l	2 bis 200 mg/l	3 bis 100 mg/l

Ti	20 bis 500 mg/l	50 bis 300 mg/l	50 bis 150 mg/l
Zr	20 bis 500 mg/l	50 bis 300 mg/l	50 bis 150 mg/l
Hf	20 bis 500 mg/l	50 bis 300 mg/l	50 bis 150 mg/l

**[0059]** Die in der Nachspüllösung enthaltenen Metallionen scheiden sich entweder in Form eines Salzes, welches das entsprechende Metallkation (z.B. Molybdän oder Zinn) bevorzugt in mindestens zwei Oxidationsstufen enthält – insbesondere in Form eines Oxid-Hydroxyds, eines Hydroxyds, eines Spinells oder eines Defektspinells – oder elementar auf der zu behandelnden Oberfläche ab (z.B. Kupfer, Silber, Gold oder Palladium).

**[0060]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Metallionen um Molybdänionen. Diese werden bevorzugt als Molybdat, weiter bevorzugt als Ammoniumheptamolybdat und besonders bevorzugt als Ammoniumheptamolybdat  $\times$  7 H<sub>2</sub>O der Nachspülzusammensetzung zugegeben. Die Molybdänionen können auch als Natriummolybdat zugesetzt werden.

**[0061]** Molybdänionen können aber beispielsweise auch in Form mindestens eines Molybdänkationen enthaltenden Salzes wie Molybdänchlorid der Nachspülzusammensetzung zugesetzt und dann durch ein geeignetes Oxidationsmittel, beispielsweise durch die weiter oben beschriebenen Beschleuniger, zu Molybdat oxidiert werden. In einem solchen Fall enthält die Nachspülzusammensetzung selbst ein entsprechendes Oxidationsmittel.

**[0062]** Weiter bevorzugt enthält die Nachspülzusammensetzung Molybdänionen in Kombination mit Kupferionen, Zinnionen oder Zirkoniumionen.

**[0063]** Besonders bevorzugt enthält sie Molybdänionen in Kombination mit Zirkoniumionen sowie gegebenenfalls ein Polymer oder Copolymer, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Polymerklassen der Polyamine, Polyethylenamine, Polyaniline, Polyimine, Polyethylenimine, Polythiophene und Polypryrole sowie deren Mischungen und Copolymerisaten und Polyacrylsäure, wobei der Gehalt an Molybdänionen und Zirkoniumionen jeweils im Bereich von 10 bis 500 mg/l (berechnet als Metall) liegt.

**[0064]** Bevorzugt liegen der Gehalt an Molybdänionen dabei im Bereich von 20 bis 225 mg/l, besonders bevorzugt von 50 bis 225 mg/l und ganz besonders bevorzugt von 100 bis 225 mg/l und der Gehalt an Zirkoniumionen im Bereich von 50 bis 300 mg/l, besonders bevorzugt von 50 bis 150 mg/l.

**[0065]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Metallionen um Kupferionen. Vorzugsweise enthält die Nachspüllösung diese dann in einer Konzentration von 100 bis 500 mg/l, weiter bevorzugt von 150 bis 225 mg/l.

**[0066]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Nachspülzusammensetzung mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Polymerklassen der Polyamine, Polyethylenamine, Polyaniline, Polyimine, Polyethylenimine, Polythiophene und Polypryrole sowie deren Mischungen und Copolymerisaten.

**[0067]** Das mindestens eine Polymer ist dabei vorzugsweise in einer Konzentration im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, weiter bevorzugt von 0,1 bis 3 g/l, weiter bevorzugt von 0,3 bis 2 g/l und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,5 g/l (berechnet als reines Polymer) enthalten.

**[0068]** Als Polymere werden bevorzugt kationische Polymere, insbesondere Polyamine, Polyethylenamine, Polyimine und/oder Polyethylenimine eingesetzt. Besonders bevorzugt kommt ein Polyamin und/oder Polyimin, ganz besonders bevorzugt ein Polyamin zum Einsatz.

**[0069]** Gemäß einer dritten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Nachspülzusammensetzung mindestens eine Art Metallionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Ionen von Molybdän, Kupfer, Silber, Gold, Palladium, Zinn, Antimon, Titan, Zirkonium und Hafnium und mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Polymerklassen der Polyamine, Polyethylenamine, Polyaniline, Polyimine, Polyethylenimine, Polythiophene und Polypryrole sowie deren Mischungen und Copolymerisaten, jeweils in den folgenden bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Konzentrationsbereichen (Polymer berechnet als reines Polymer und Metallionen berechnet als entsprechendes Metall).

Mo	1 bis 1000 mg/l	10 bis 500 mg/l	20 bis 225 mg/l
Cu	1 bis 1000 mg/l	100 bis 500 mg/l	150 bis 225 mg/l
Ag	1 bis 500 mg/l	5 bis 300 mg/l	20 bis 150 mg/l
Au	1 bis 500 mg/l	10 bis 300 mg/l	20 bis 200 mg/l
Pd	1 bis 200 mg/l	5 bis 100 mg/l	15 bis 60 mg/l
Sn	1 bis 500 mg/l	2 bis 200 mg/l	3 bis 100 mg/l
Sb	1 bis 500 mg/l	2 bis 200 mg/l	3 bis 100 mg/l
Ti	20 bis 500 mg/l	50 bis 300 mg/l	50 bis 150 mg/l
Zr	20 bis 500 mg/l	50 bis 300 mg/l	50 bis 150 mg/l
Hf	20 bis 500 mg/l	50 bis 300 mg/l	50 bis 150 mg/l
Polymer	0,1 g/l bis 3 g/l	0,3 g/l bis 2 g/l	0,5 bis 1,5 g/l

**[0070]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem mindestens einen Polymer um ein kationisches Polymer, insbesondere um ein Polyamin und/oder Polyimin, und bei den Metallionen um Kupferionen, Molybdänionen und/oder Zirkoniumionen, jeweils in den folgenden bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Konzentrationsbereichen (Polymer berechnet als reines Polymer und Metallionen berechnet als entsprechendes Metall).

Mo	1 bis 1000 mg/l	10 bis 500 mg/l	20 bis 225 mg/l
Cu	1 bis 1000 mg/l	100 bis 500 mg/l	150 bis 225 mg/l
Zr	20 bis 500 mg/l	50 bis 300 mg/l	50 bis 150 mg/l
kat. Polymer	0,1 g/l bis 3 g/l	0,3 g/l bis 2 g/l	0,5 g/l bis 1,5 g/l

**[0071]** Die Nachspülzusammensetzung umfasst – insbesondere, wenn es sich bei der metallischen Oberfläche um Aluminium oder eine Aluminiumlegierung handelt – vorzugsweise zusätzlich 20 bis 500 mg/l, weiter bevorzugt 50 bis 300 mg/l und besonders bevorzugt 50 bis 150 mg/l Ti, Zr und/oder Hf in komplexierter Form (berechnet als Metall). Dabei handelt es sich bevorzugt um Fluorokomplexe. Zudem umfasst die Nachspülzusammensetzung vorzugsweise 10 bis 500 mg/l, weiter bevorzugt 15 bis 100 mg/l und besonders bevorzugt 15 bis 50 mg/l freies Fluorid.

**[0072]** Besonders bevorzugt enthält die Nachspülzusammensetzung Zr in komplexierter Form (berechnet als Metall) und mindestens eine Art Metallionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Ionen von Molybdän, Kupfer, Silber, Gold, Palladium, Zinn und Antimon, vorzugsweise von Molybdän.

**[0073]** Eine Ti, Zr und/oder Hf in komplexierter Form umfassende Nachspülzusammensetzung, enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens ein Organosilan und/oder mindestens ein Hydrolyseprodukt davon, also ein Organosilanol, und/oder mindestens ein Kondensationsprodukt davon, also ein Organosiloxan/Polyorganosiloxan, in einem Konzentrationsbereich von 5 bis 200 mg/l, weiter bevorzugt von 10 bis 100 mg/l und besonders bevorzugt von 20 bis 80 mg/l (berechnet als Si).

**[0074]** Das mindestens eine Organosilan weist bevorzugt mindestens eine Aminogruppe auf. Besonders bevorzugt handelt es sich um ein solches, welches sich zu einem Aminopropylsilanol und/oder zu 2-Aminoethyl-3-amino-propyl-silanol hydrolysieren lässt und/oder um ein Bis(Trimethoxysilylpropyl)Amin.

**[0075]** Der pH-Wert der Nachspülzusammensetzung liegt vorzugsweise im sauren Bereich, weiter bevorzugt im Bereich von 3 bis 5, besonders bevorzugt im Bereich von 3,5 bis 5.

**[0076]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass das Senken des pH-Wert die Abscheidung von Molybdänionen auf der phosphatbeschichteten metallischen Oberfläche fördert. Bei einer Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung beträgt der pH-Wert daher bevorzugt 3,5 bis 4,5 und besonders bevorzugt 3,5 bis 4,0.

**[0077]** Die Nachspülzusammensetzung ist im Wesentlichennickelfrei. Bevorzugt enthält sie weniger als 0,1 g/l und besonders bevorzugt weniger als 0,01 g/l Nickelionen.

**[0078]** Die Nachspülzusammensetzung weist vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 15 bis 40 °C auf. Die Behandlung der metallischen Oberfläche mit der Nachspülzusammensetzung erfolgt bevorzugt für 10 bis 180, besonders bevorzugt für 20 bis 150 und ganz besondere bevorzugt für 30 bis 120 Sekunden, vorzugsweise mittels Tauchen oder Spritzen.

**[0079]** Die Erfindung betrifft des Weiteren eine phosphatbeschichtete metallische Oberfläche, welche mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

**[0080]** Durch das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich die elektrische Leitfähigkeit der phosphatbeschichteten Metallocberfläche gezielt einstellen, indem definierte Poren in der Phosphatschicht erzeugt werden. Dabei kann die Leitfähigkeit entweder größer, gleich groß oder kleiner als die einer entsprechenden mit einer nickelhaltigen Phosphatbeschichtung versehenen Metallocberfläche sein.

**[0081]** Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eingestellte elektrische Leitfähigkeit der phosphatbeschichteten Metallocberfläche lässt sich dabei über die Variation der Konzentration eines gegebenen Metallions bzw. Polymers in der Nachspülösung beeinflussen.

**[0082]** Auf der phosphatbeschichteten – sowie mit der Nachspülzusammensetzung behandelten – metallischen Oberfläche kann dann kathodisch ein Elektrotauchlack abgeschieden sowie ein Lackaufbau aufgebracht werden.

**[0083]** Gegebenenfalls wird die metallische Oberfläche dabei nach der Behandlung mit der Nachspülzusammensetzung zunächst gespült, bevorzugt mit vollentsalztem Wasser, und gegebenenfalls getrocknet.

**[0084]** Im Folgenden soll die vorliegende Erfindung durch nicht einschränkend zu verstehende Ausführungsbeispiele und Vergleichsbeispiele erläutert werden.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0085]** Eine Testplatte aus elektrolytisch verzinktem Stahl (ZE) wurde mittels einer 1,3 g/l Zn, 1 g/l Mn, 13 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l  $\text{NO}_3^-$  und zudem 1 g/l Nickel enthaltenden, 53 °C warmen Phosphatierlösung beschichtet. Es wurde keine 2Nachspülung vorgenommen. Anschließend wurde die Stromdichte  $i$  in A/cm über die vs. eine Silber/Silberchlorid ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )-Elektrode angelegte Spannung  $E$  in V gemessen (siehe **Fig. 1**: ZE\_Variation11\_2: Kurve 3). Die Messung erfolgte mittels sog. Linear-Sweep-Voltammetrie (Potentialbereich: -1,1 bis -0,2  $\text{V}_{\text{ref}}$ ; Scanrate: 1 mV/s).

**[0086]** In allen Beispielen und Vergleichsbeispielen ist die gemessene Stromdichte  $i$  abhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der Konversionsbeschichtung. Es gilt: Je höher die gemessene Stromdichte  $i$ , desto höher ist auch die elektrische Leitfähigkeit der Konversionsbeschichtung. Eine unmittelbare Messung der elektrischen Leitfähigkeit in  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , wie sie in flüssigen Medien möglich ist, kann bei Konversionsbeschichtungen nicht durchgeführt werden.

**[0087]** Vorliegend dient daher stets die bei einer nickelhaltigen Konversionsbeschichtung gemessene Stromdichte  $i$  als Bezugspunkt für Aussagen über die elektrische Leitfähigkeit einer gegebenen Konversionsbeschichtung.

**[0088]** Die Angabe „1E“ in den **Fig. 1** bis **Fig. 4** steht stets für „10“. Beispielsweise bedeutet „1E-4“ dementsprechend „ $10^{-4}$ “.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0089]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde mittels einer nickelfreien, 1,3 g/l Zn, 1 g/l Mn, 16 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und 2 g/l  $\text{NO}_3^-$  enthaltenden, 53 °C warmen Phosphatierlösung ohne Nachspülung beschichtet und anschließend die Stromdichte  $i$  über die Spannung  $E$  gemäß Vergleichsbeispiel 1 gemessen (siehe **Fig. 1**: ZE\_Variation1\_1: Kurve 1; ZE\_Variation1\_3: Kurve 2).

**[0090]** Wie **Fig. 1** zu entnehmen ist, ist das Ruhepotential des nickelfreien Systems (Vergleichsbeispiel 2) gegenüber dem des nickelhaltigen Systems (Vergleichsbeispiel 1) nach links verschoben. Auch die elektrische Leitfähigkeit ist niedriger: Die „Arme“ der Kurve 1 sowie der Kurve 2 befinden sich jeweils unterhalb der Kurve 3, d.h. zu niedrigeren Stromdichten hin.

## Vergleichsbeispiel 3

**[0091]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde mittels einernickelfreien Phosphatierlösung gemäß Vergleichsbeispiel 2 beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $ZrF_6^{2-}$  (berechnet als Zr) enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt. Die Stromdichte i über die Spannung E wurde gemäß Vergleichsbeispiel 1 gemessen (siehe **Fig. 2. ZE\_Variation6\_1**: Kurve 1; **ZE\_Variation6\_2**: Kurve 2). Verglichen wird mit Vergleichsbeispiel 1 (**Fig. 2. ZE\_Variation11\_2**: Kurve 3).

**[0092]** Wie **Fig. 2** zu entnehmen ist, ist das Ruhepotential desnickelfreien Systems bei der Verwendung einer  $ZrF_6^{2-}$  enthaltenden Nachspüllösung (Vergleichsbeispiel 3) gegenüber dem des nickelhaltigen Systems (Vergleichsbeispiel 1) nach links verschoben. Auch die elektrische Leitfähigkeit ist beim genanntennickelfreien System niedriger (vgl. die Ausführungen zu Vergleichsbeispiel 2).

## Beispiel 1

**[0093]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde mittels einernickelfreien Phosphatierlösung gemäß Vergleichsbeispiel 2 beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 220 mg/l Kupferionen enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt. Die Stromdichte i über die Spannung E wurde gemäß Vergleichsbeispiel 1 gemessen (siehe **Fig. 3. ZE\_Variation2\_1**: Kurve 1; **ZE\_Variation2\_2**: Kurve 2). Verglichen wird wieder mit Vergleichsbeispiel 1 (**Fig. 3. ZE\_Variation11\_2**: Kurve 3).

**[0094]** Wie **Fig. 3** zu entnehmen ist, entspricht das Ruhepotential desnickelfreien Systems bei der Verwendung einer Kupferionen enthaltenden Nachspüllösung (Beispiel 1) dem des nickelhaltigen Systems (Vergleichsbeispiel 1). Die Leitfähigkeit diesesnickelfreien Systems ist gegenüber dem des nickelhaltigen Systems leicht erhöht.

## Beispiel 2

**[0095]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 1 wurde mittels einernickelfreien Phosphatierlösung gemäß Vergleichsbeispiel 2 beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer Nachspüllösung behandelt, welche ca. 1 g/l (gerechnet auf das reine Polymer) elektrisch leitfähiges Polyamin (Lupamin® 9030, Hersteller BASF) enthielt einem pH-Wert von ca. 4 aufwies. Die Stromdichte i über die Spannung E wurde gemäß Vergleichsbeispiel 1 gemessen (siehe **Fig. 4. ZE\_Variation3\_1**: Kurve 1; **ZE\_Variation3\_2**: Kurve 2). Verglichen wird mit Vergleichsbeispiel 1 (**Fig. 4. ZE\_Variation11\_2**: Kurve 3).

**[0096]** Wie **Fig. 4** zu entnehmen ist, entspricht das Ruhepotential desnickelfreien Systems bei der Verwendung einer ein elektrisch leitfähiges Polymer enthaltenden Nachspüllösung (Beispiel 2) dem des nickelhaltigen Systems (Vergleichsbeispiel 1). Dabei ist die elektrische Leitfähigkeit desnickelfreien Systems gegenüber dem nickelhaltigen etwas verringert.

## Vergleichsbeispiel 4

**[0097]** Eine Testplatte aus feuerverzinktem Stahl (EA) wurde mittels einer 1 g/l Nickel enthaltenden Phosphatierlösung nach Vergleichsbeispiel 1 beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $ZrF_6^{2-}$  (berechnet als Zr) enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt und danach die Stromdichte i in A/cm<sup>2</sup> über die vs. eine Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl)-Elektrode angelegte Spannung E in V gemessen (siehe **Fig. 5. EA 173**: Kurve 1). Die Messung erfolgte mittels sog. Linear-Sweep-Voltammetrie.

## Vergleichsbeispiel 5

**[0098]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 4 wurde mittels einer nickel- sowie nitratfreien, 1,2 g/l Zn, 1 g/l Mn und 16 g/l  $PO_4^{3-}$  (berechnet als  $P_2O_5$ ) enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung ohne Nachspülung beschichtet und anschließend die Stromdichte i über die Spannung E gemäß Vergleichsbeispiel 3 gemessen (siehe **Fig. 5. EA 167**: Kurve 3; **EA 167 2**: Kurve 2).

**[0099]** Wie **Fig. 5** zu entnehmen ist, ist das Ruhepotential desnickelfreien Systems (Vergleichsbeispiel 5) gegenüber dem des nickelhaltigen Systems (Vergleichsbeispiel 4) nach rechts verschoben. Die elektrische Leitfähigkeit ist beim nickelhaltigen System deutlich niedriger, was auf die Passivierung mittels der  $ZrF_6^{2-}$  enthaltenden Nachspüllösung zurückzuführen ist.

## Beispiel 3

**[0100]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 4 wurde mittels einernickelfreien Phosphatierlösung gemäß Vergleichsbeispiel 2 beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $ZrF_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt. Die Stromdichte  $i$  über die Spannung  $E$  wurde gemäß Vergleichsbeispiel 1 gemessen (siehe **Fig. 6: EA 178: Kurve 3; EA 178 2: Kurve 2**). Verglichen wird mit Vergleichsbeispiel 3 (**Fig. 6: EA 173: Kurve 1**).

**[0101]** Wie **Fig. 6** zu entnehmen ist, entspricht das Ruhepotential desnickelfreien Systems bei der Verwendung einer  $ZrF_6^{2-}$  und Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung (Beispiel 3) dem desnickelhaltigen Systems (Vergleichsbeispiel 4). Durch den Zusatz von Molybdänionen (Beispiel 3) zur  $ZrF_6$  enthaltenden Nachspülösung (Vergleichsbeispiel 4) konnte die Leitfähigkeit an der Substratoberfläche deutlich erhöht werden.

**[0102]** Testplatten gemäß den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 (VB1 bis VB3) sowie den Beispielen 1 und 2 (B1 und B2) wurden nach erfolgter Phosphatierung mit einemkathodischen Elektrotauchlack sowie einem Standardautomobilackaufbau (Füller, Basislack, Klarlack) beschichtet und anschließend einem Gitterschnitttest nach DIN EN ISO 2409 unterzogen. Getestet wurden jeweils 3 Bleche vor und nach Belastung für 240 Stunden mit Kondenswasser (DIN EN ISO 6270-2 CH). Die entsprechenden Ergebnisse finden sich in Tab. 1. Ein Gitterschnittergebnis von 0 ist hierbei der beste, ein solches von 5 der schlechteste Wert. Werte von 0 und 1 sind dabei vergleichbar gute Werte.

Tabelle 1

(Vergleichs-)Beispiel	Gitterschnitt	
	vor Belastung (0–5)	nach Belastung (0–5)
VB1	0/0/0	1/1/0
VB2	1/0/0	3/1/0
VB3	0/0/1	1/5/4
B1	1/0/0	0/0/1
B2	1/1/1	1/1/1

**[0103]** Tab. 1 lässt die schlechten Ergebnisse von VB2 und insbesondere VB3 jeweils nach Belastung erkennen, während B1 (Kupferionen) und B2 (elektr. leitfähiges Polyamin) gute – VB1 (nickelhaltige Phosphatierung) mindestens vergleichbare – Resultate liefern.

## Vergleichsbeispiel 6

**[0104]** Eine Testplatte aus feuerverzinktem Stahl (EA) wurde mittels einer 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn, 13,5 g/l  $PO_4^{3-}$  (berechnet als  $P_2O_5$ ), 3 g/l  $NO_3^-$  und zudem 1 g/l Nickel enthaltenden, 53 °C warmen Phosphatierlösung nitritbeschleunigt (ca. 90 mg/l Nitrit) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $ZrF_6^{2-}$  (berechnet als Zr) enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Vergleichsbeispiel 7

**[0105]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 6 wurde mittels einernickelfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn, 17 g/l  $PO_4^{3-}$  (berechnet als  $P_2O_5$ ) und 0,5 g/l  $NO_3^-$  enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung nitritbeschleunigt (ca. 90 mg/l Nitrit) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $ZrF_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 4

**[0106]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 6 wurde mittels einernickel- sowie nitratfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn und 17 g/l  $PO_4^{3-}$  (berechnet als  $P_2O_5$ ) enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung nitritbeschleunigt (ca. 90 mg/l Nitrit) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $ZrF_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Vergleichsbeispiel 8

**[0107]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 6 wurde mittels einernickelfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn, 17 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und 0,5 g/l  $\text{NO}_3^-$  enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung peroxidbeschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 5

**[0108]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 6 wurde mittels einer nickel- sowie nitratfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn und 17 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung peroxidbeschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

**[0109]** Testplatten gemäß den Vergleichsbeispielen 6 bis 8 (VB6 bis VB8) sowie den Beispielen 4 und 5 (B4 und B5) wurden nach erfolgter Phosphatierung mit einem kathodischen Elektrotauchlack sowie einem Standardautomobillichaufbau (Füller, Basislack, Klarlack) beschichtet und anschließend einem Gitterschnitttest nach DIN EN ISO 2409 unterzogen. Getestet wurden jeweils 3 Bleche vor und nach Belastung für 240 Stunden mit Kondenswasser (DIN EN ISO 6270-2 CH). Die entsprechenden Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

Tabelle 2

(Vergleichs-)Beispiel	Gitterschnitt	
	vor Belastung (0–5)	nach Belastung (0–5)
VB6	0/0/0	0/0/0
VB7	5/5/5	5/5/5
B4	1/0/0	1/0/1
VB8	5/4/5	5/5/5
B5	0/1/0	1/1/1

**[0110]** Tab. 2 lässt die schlechten Ergebnisse von VB7 (nitritbeschleunigt) sowie VB8 (peroxidbeschleunigt) im Vergleich zu VB6 erkennen, während B4 (nitritbeschleunigt) und B5 (peroxidbeschleunigt) gute – VB6 (nickelhaltige Phosphatierung) vergleichbare – Resultate liefern.

## Vergleichsbeispiel 9

**[0111]** Eine Testplatte aus feuerverzinktem Stahl (EA) wurde mittels einer 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn, 13,5 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l  $\text{NO}_3^-$  und zudem 1 g/l Nickel enthaltenden, 53 °C warmen Phosphatierlösung nitritbeschleunigt (ca. 90 mg/l Nitrit) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 6

**[0112]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 9 wurde mittels einer nickel- sowie nitratfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn und 17 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung peroxidbeschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Vergleichsbeispiel 10

**[0113]** Eine Testplatte aus blankem Stahl wurde mittels einer 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn, 13,5 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l  $\text{NO}_3^-$  und zudem 1 g/l Nickel enthaltenden, 53 °C warmen Phosphatierlösung nitritbeschleunigt (ca. 90 mg/l Nitrit) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 7

**[0114]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 10 wurde mittels einer nickel- sowie nitratfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn und 17 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung peroxidschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Vergleichsbeispiel 11

**[0115]** Eine Testplatte aus elektrolytisch verzinktem Stahl (ZE) wurde mittels einer 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn, 13,5 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l  $\text{NO}_3^-$  und zudem 1 g/l Nickel enthaltenden, 53 °C warmen Phosphatierlösung nitritbeschleunigt (ca. 90 mg/l Nitrit) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 8

**[0116]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 11 wurde mittels einer nickel- sowie nitratfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn und 17 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung peroxidschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

**[0117]** Testplatten gemäß den Vergleichsbeispielen 9 bis 11 (VB9 bis VB11) sowie den Beispielen 6 bis 8 (B6 bis B8) wurden nach erfolgter Phosphatierung mit einem kathodischen Elektrotauchlack sowie einem Standardautomobilkaufbau (Füller, Basislack, Klarlack) beschichtet und dem bei VB6 bis VB8, B4 und B5 weiter oben beschriebenen Gitterschnitttest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefasst.

**[0118]** Zudem wurden besagte Testplatten einem VDA-Test (VDA 621-415) unterzogen, wobei die Lackunterwanderung (U) in mm festgestellt sowie die Lackablösung nach Steinschlag (DIN EN ISO 20567-1, Verf. C) bestimmt wurde. Ein Ergebnis von 0 ist hierbei der beste, ein solches von 5 der schlechteste Wert nach erfolgtem Steinschlag. Ein Wert bis 1,5 ist dabei als guter Wert zu betrachten. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

(Vergleichs-)Beispiel	Gitterschnitt		VDA	
	vor Belastung (0–5)	nach Belastung (0–5)	U in mm	Steinschlag
VB9	0/0/0	0/0/0	0,3/0,3/0,5	0,5/0,5/0,5
B6	0/0/1	1/1/1	0,8/1/1,3	1/1/0,5
VB10	0/0/0	0/0/0	0,5/0,5/0,3	1/1/1
B7	0/0/0	0/0/0	0,8/0,8/0,8	1/0,5/1
VB11	0/0/0	0/0/0	0,8/0,8/0,5	0,5/0,5/0,5
B8	0/0/0	1/0/1	1,5/1,8/1,3	1/1/1

**[0119]** Tab. 3 lassen sich die guten Ergebnisse entnehmen, welche sich mit dem erfindungsgemäßen nickel-freien Verfahren sowohl auf feuerverzinktem Stahl (B6) als auch auf blankem Stahl (B7) als auch auf elektrolytisch verzinktem Stahl (B8) erzielen lassen. Diese sind dem nickelhaltigen Verfahren jeweils vergleichbar (vgl. B6 mit VB9, B7 mit VB10 und B8 mit VB11).

## Vergleichsbeispiel 12

**[0120]** Eine Testplatte aus feuerverzinktem Stahl (EA) wurde mittels einer 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn, 13,5 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 3 g/l  $\text{NO}_3^-$  und zudem 1 g/l Nickel enthaltenden, 53 °C warmen Phosphatierlösung nitritbeschleunigt (ca. 90 mg/l Nitrit) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 9

**[0121]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 12 wurde mittels einer nickel- sowie nitratfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn und 17 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung peroxidbeschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 10

**[0122]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 12 wurde mittels einer nickel- sowie nitratfreien, 1,2 g/l Zn, 1 g/l Mn und 13 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) enthaltenden, 45 °C warmen Phosphatierlösung peroxidbeschleunigt (ca. 50 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Vergleichsbeispiel 13

**[0123]** Eine Testplatte aus blankem Stahl wurde mittels einer Phosphatierlösung gemäß Vergleichsbeispiel 12 nitritbeschleunigt (ca. 90 mg/l Nitrit) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 11

**[0124]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 13 wurde mittels einer Phosphatierlösung gemäß Beispiel 9 peroxidbeschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 12

**[0125]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 13 wurde mittels einer Phosphatierlösung gemäß Beispiel 10 peroxidbeschleunigt (ca. 50 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Vergleichsbeispiel 14

**[0126]** Eine Testplatte aus AA6014 S wurde mittels einer Phosphatierlösung gemäß Vergleichsbeispiel 12 nitritbeschleunigt (ca. 90 mg/l Nitrit) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 13

**[0127]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 14 wurde mittels einer Phosphatierlösung gemäß Beispiel 9 peroxidbeschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

## Beispiel 14

**[0128]** Eine Testplatte gemäß Vergleichsbeispiel 14 wurde mittels einer Phosphatierlösung gemäß Beispiel 10 peroxidbeschleunigt (ca. 50 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspüllösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

**[0129]** Testplatten gemäß den Vergleichsbeispielen 12 bis 14 (VB12 bis VB14) sowie den Beispielen 9 bis 14 (B9 bis B14) wurden nach erfolgter Phosphatierung mit einem kathodischen Elektrotauchlack sowie einem Standardautomobillockaufbau (Füller, Basislack, Klarlack) beschichtet.

**[0130]** Die Testplatten der Vergleichsbeispiele 12 und 13 (VB12 und VB13) sowie der Beispiele 9 bis 12 (B9 bis B12) wurden dem weiter oben beschriebenen VDA-Test unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefasst.

**[0131]** Die Testplatten des Vergleichsbeispiels 14 (VB14) sowie der Beispiele 13 und 14 (B13 und B14) wurden hingegen einem 240-stündigen CASS-Test nach DIN EN ISO 9227 unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tabelle 4

(Vergleichs-)Beispiel	VDA	
	U in mm	Steinschlag
VB12	0,1/0,1/0,3	0,5/0,5/0,5
B9	0,8/0,8/0,3	1,5/1,5/1,5
B10	0,3/0,3/0,3	1/1/1
VB13	0,3/0,5/0,5	0,5/0,5/0,5
B11	1/0,5/1,3	1/1,5/1,5
B12	1,3/1,3/1	1/1/1

Tabelle 5

(Vergleichs-)Beispiel	CASS
VB14	0,8/0,8/0,8
B13	1,5/1,5/1,5
B14	1,5/1,5/1,3

Beispiel 15

**[0132]** Eine Testplatte aus feuerverzinktem Stahl (EA) wurde mittels einer nickel- sowie nitratfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn und 17 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung peroxidschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Der Säurewert der Phosphatierlösung war dabei auf 0,07 eingestellt. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

Beispiel 16

**[0133]** Eine Testplatte aus feuerverzinktem Stahl (EA) wurde mittels einer nickel- sowie nitratfreien, 1,1 g/l Zn, 1 g/l Mn und 17 g/l  $\text{PO}_4$  (berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) enthaltenden, 35 °C warmen Phosphatierlösung peroxidschleunigt (ca. 80 mg/l  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) beschichtet. Der Säurewert der Phosphatierlösung war dabei auf 0,05 eingestellt. Anschließend wurde die so beschichtete Testplatte mit einer ca. 120 mg/l  $\text{ZrF}_6$  (berechnet als Zr) und 220 mg/l Molybdänionen enthaltenden Nachspülösung mit einem pH-Wert von ca. 4 behandelt.

**[0134]** Testplatten gemäß den Beispielen 15 und 16 (B15 und B16) wurden nach erfolgter Phosphatierung mit einem kathodischen Elektrotauchlack sowie einem Standardautomobildecklackaufbau (Füller, Basislack, Klarlack) beschichtet und anschließend – wie weiter oben beschrieben – einem Gitterschnitttest vor und nach Belastung für 240 Stunden mit Kondenswasser unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Beispiel	Gitterschnitt	
	vor Belastung (0–5)	nach Belastung (0–5)
B15	0/0/1	3/2/1
B16	0/1/0	1/1/1

**[0135]** Tab. 6 lässt sich entnehmen, dass sich die Gitterschnittergebnisse nach Belastung mit Kondenswasser durch das Senken des Säurewertes (B16) deutlich verbessern lassen.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 2005, 3. Auflage, pp. 332 ff [0047]
- DIN EN ISO 2409 [0102]
- DIN EN ISO 6270-2 CH [0102]
- DIN EN ISO 2409 [0109]
- DIN EN ISO 6270-2 CH [0109]
- VDA 621-415 [0118]
- DIN EN ISO 20567-1, Verf. C [0118]
- DIN EN ISO 9227 [0131]

**Patentansprüche**

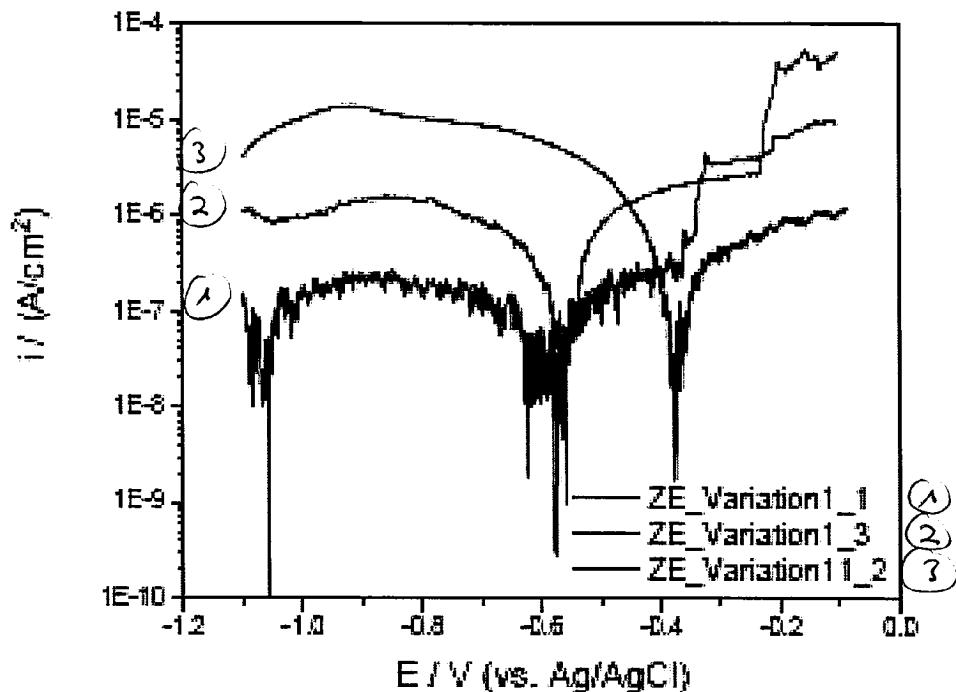
1. Verfahren zur im Wesentlichennickelfreien Phosphatierung einer metallischen Oberfläche **dadurch gekennzeichnet**, dass eine metallische Oberfläche, gegebenenfalls nach Reinigung und/oder Aktivierung, zunächst mit einer sauren wässrigen Phosphatierzusammensetzung behandelt wird, welche Zinkionen, Manganiionen und Phosphationen umfasst, gegebenenfalls gespült und/oder getrocknet wird, und danach mit einer wässrigen Nachspülzusammensetzung behandelt wird, welche mindestens eine Art von Metallionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Ionen von Molybdän, Kupfer, Silber, Gold, Palladium, Zinn, Antimon, Titan, Zirkonium und Hafnium und/oder mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Polymerklassen, der Polyamine, Polyethylenamine, Polyaniline, Polyimine, Polyethylenimine, Polythiophene und Polypryrole sowie deren Mischungen und Copolymerisaten umfasst, wobei sowohl die Phosphatierzusammensetzung als auch die Nachspülzusammensetzung im Wesentlichennickelfrei sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die metallische Oberfläche zumindest teilweise verzinkt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung 0,3 bis 3,0 g/l an Zinkionen, 0,3 bis 2,0 g/l an Manganiionen sowie 8 bis 25 g/l an Phosphationen (berechnet als  $P_2O_5$ ) umfasst.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung 30 bis 250 mg/l an freiem Fluorid umfasst.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung 0,5 bis 3 g/l an Komplexfluorid umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 5 **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Komplexfluorid um Tetrafluoroborat ( $BF_4^-$ ) und/oder Hexafluorosilicat ( $SiF_6^{2-}$ ) handelt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung einen Gehalt an Fe(III) aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung mindestens einen Beschleuniger ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitroguanidin,  $H_2O_2$ , Nitrit und Hydroxylamin enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 8 **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem mindestens einen Beschleuniger um  $H_2O_2$  handelt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung weniger als 1 g/l, bevorzugt weniger als 0,5 g/l Nitrat enthält.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung eine Freie Säure im Bereich von 0,3 bis 2,0, eine Freie Säure (verdünnt) im Bereich von 0,5 bis 8, eine Gesamtsäure nach Fischer im Bereich von 12 bis 28, eine Gesamtsäure im Bereich von 12 bis 45 und einen Säurewert im Bereich von 0,01 bis 0,2 aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung einen Säurewert im Bereich von 0,03 bis 0,065 aufweist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphatierzusammensetzung eine Temperatur im Bereich von 30 bis 50 °C, bevorzugt im Bereich zwischen 35 und 45 °C aufweist.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachspülzusammensetzung Molybdänonen umfasst.
15. Verfahren nach Anspruch 14 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachspülzusammensetzung Molybdänonen und Zirkoniumionen umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachspülzusammensetzung 20 bis 225 mg/l an Molybdänionen und 50 bis 300 mg/l an Zirkoniumionen umfasst.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16 **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH-Wert der Nachspülzusammensetzung 3,5 bis 4,5, bevorzugt 3,5 bis 4,0 beträgt.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachspülzusammensetzung Kupferionen umfasst.
19. Verfahren nach Anspruch 18 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachspülzusammensetzung 100 bis 500 mg/l an Kupferionen umfasst.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass die Nachspülzusammensetzung ein Polyamin und/oder Polyimin umfasst.
21. Saure wässrige Phosphatierzusammensetzung zur im Wesentlichennickelfreien Phosphatierung einer metallischen Oberfläche nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
22. Konzentrat, aus dem durch Verdünnen mit einem geeigneten Lösungsmittel um einen Faktor zwischen 1 und 100 und erforderlichenfalls Zugabe einer pH-Wert modifizierenden Substanz eine Phosphatierzusammensetzung nach Anspruch 21 erhältlich ist.
23. Phosphatbeschichtete metallische Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 erhältlich ist.

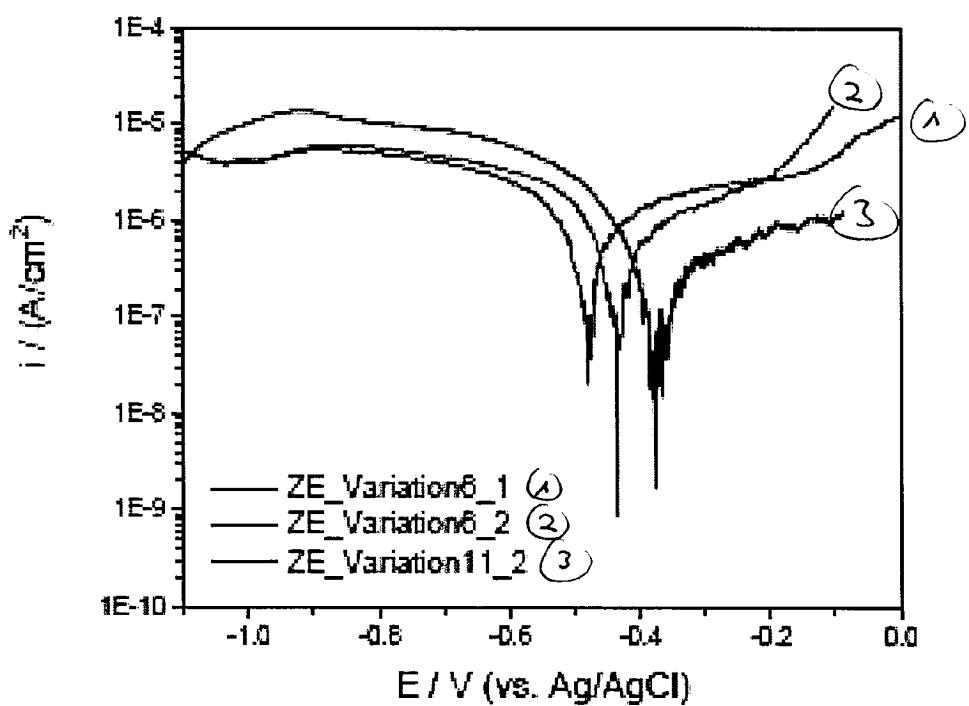
Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

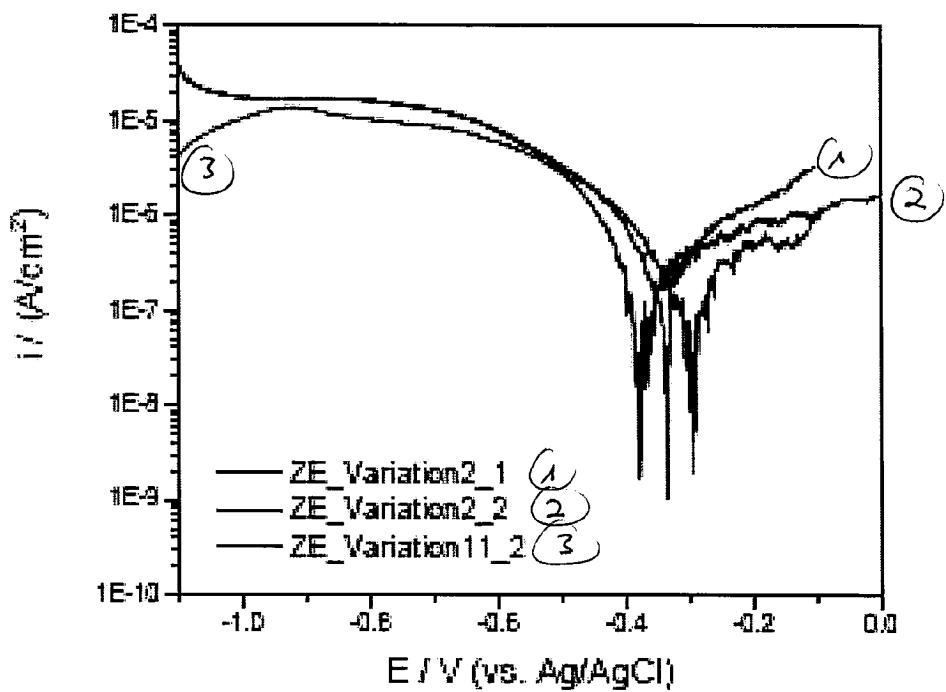
Figur 1:



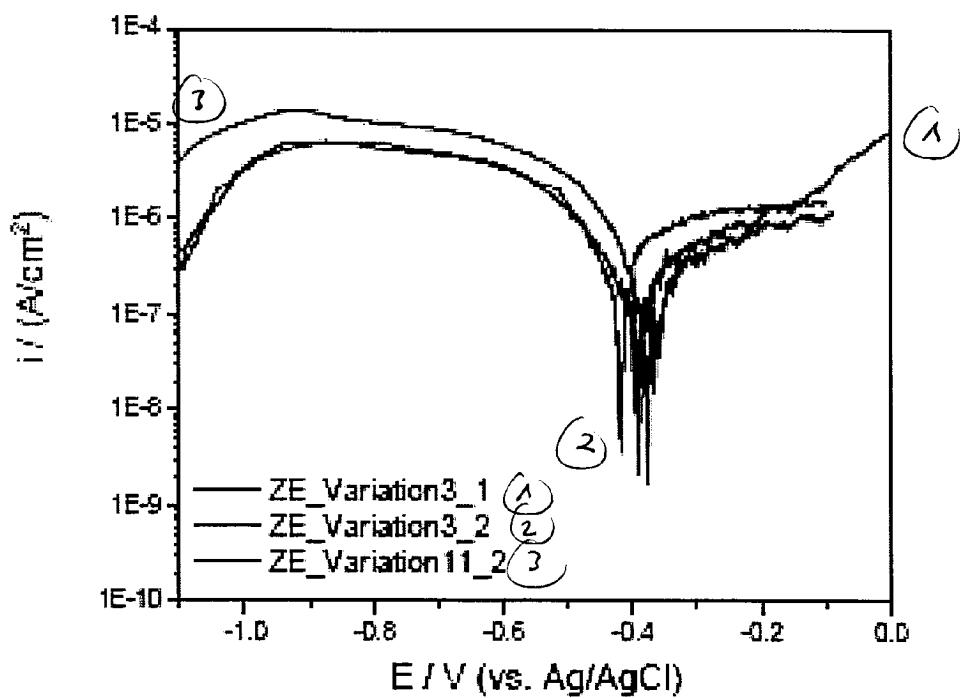
Figur 2:



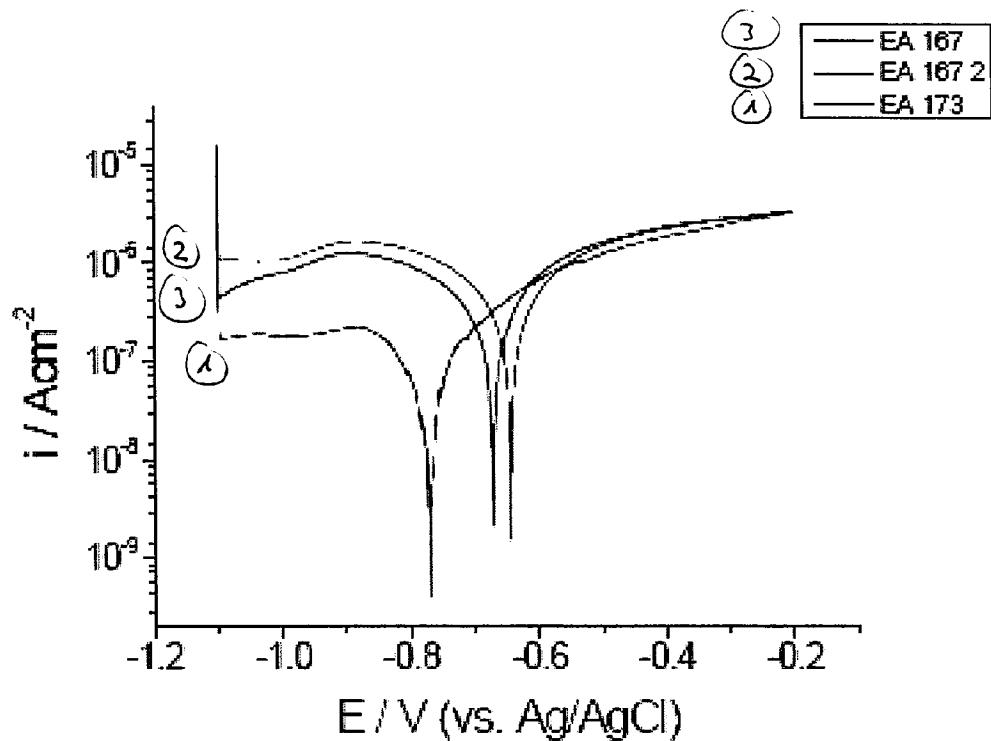
Figur 3:



Figur 4:



Figur 5:



Figur 6:

