(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 414 301 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
24.02.93 Patentblatt 93/08

(51) Int. Cl.[5] : **C23C 22/13**

(21) Anmeldenummer : **90202148.4**

(22) Anmeldetag : **07.08.90**

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen.**

(30) Priorität : **22.08.89 DE 3927613**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
27.02.91 Patentblatt 91/09

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung :
24.02.93 Patentblatt 93/08

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 175 606
DE-A- 2 538 347
DE-A- 3 345 498
DE-B- 1 031 083
FR-A- 2 401 236
GB-A- 1 460 420
US-A- 3 533 859

(73) Patentinhaber : **METALLGESELLSCHAFT Aktiengesellschaft**
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main (DE)
(84) **CH DE ES GB IT LI NL SE AT**
Patentinhaber : **Société Continentale Parker**
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy (FR)
(84) **BE FR**

(72) Erfinder : **Blümlhuber, Georg**
Dammweg 16
W-8507 Oberasbach (DE)
Erfinder : **Gehmecker, Horst, Dr.**
Zaunkönigweg 31
W-6238 Hofheim 3 (DE)
Erfinder : **Hauffe, Dieter**
Wilhelm-Busch-Strasse 60
W-6000 Frankfurt am Main 50 (DE)
Erfinder : **Kaul, Lothar, Dr.**
Am tiefen Born 12
W-6367 Karben 3 (DE)
Erfinder : **Nitschke, Thomas**
Flörsheimer Strasse 20
W-6093 Flörsheim 3 (DE)
Erfinder : **Rausch, Werner, Dr.**
Ursemerstrasse 43
W-6370 Oberursel (DE)
Erfinder : **Wietzoreck, Hardy**
Landauer Strasse 12
W-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(74) Vertreter : **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main (DE)

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).

EP 0 414 301 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein abwasserfrei arbeitendes Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen mittels wäßriger Eisen-II- und Nitrationen enthaltender Zinkphosphatlösungen.

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

Derartige Phosphatierbäder weisen üblicherweise einen pH-Wert zwischen etwa 1,8 und 3,8 auf und enthalten Zinkund Phosphationen als verfahrensbestimmende Komponenten. Außer dem Kation Zink können noch weitere Kationen, z.B. Ammonium, Calcium, Cobalt, Eisen, Kalium, Kupfer, Natrium, Magnesium, Mangan, anwesend sein. Zur Beschleunigung der Phosphatschichtbildung werden den Phosphatierbädern im allgemeinen Oxidationsmittel, z.B. Bromat, Chlorat, Nitrat, Nitrit, organische Nitroverbindungen, Perborat, Persulfat, Wasserstoffperoxid, zugesetzt. Für die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) kann außerdem sauerstoffhaltiges Gas verwendet werden. Um die Schichtbildung auf bestimmten Werkstoffen zu optimieren, dienen Zusätze von z.B. Fluorid, Silicofluorid, Borfluorid, Zitrat und Tartrat. Aufgrund der großen Zahl von Einzelkomponenten und ihrer Kombinationsmöglichkeiten ergibt sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Phosphatierbadzusammensetzungen.

Üblicherweise werden die Phosphatierbäder im Tauchen, Fluten oder Spritzen mit den zu behandelnden Werkstückoberflächen in Berührung gebracht. Während der Kontaktzeit, die zwischen wenigen Sekunden bis zu einer halben Stunde und mehr betragen kann, bilden sich durch chemische Reaktion mit dem Metall festverwachsene, kristalline Phosphatschichten. Da für eine Weiterverarbeitung auf der Oberfläche verbliebene Reste der Phosphatierungslösung in der Regel stören, wird nach der Phosphatierung gründlich mit Wasser gespült. Um eine schädliche Anreicherung der Inhaltsstoffe des Phosphatierbades in den Spülbädern zu vermeiden, werden diese mit einem Zulauf von Frischwasser und einem Überlauf von verschmutztem Spülwasser betrieben. Das verschmutzte Spülwasser enthält umweltgefährdende Stoffe und erfordert deshalb eine spezielle Aufbereitung, ehe es in die Kanalisation oder einen Vorfluter gegeben werden kann.

Da die notwendige Aufbereitung von gebrauchtem Spülwasser und sein Verwerfen ein Nachteil für die Anwendung von Phosphatierverfahren ist, sieht z.B. die DE-C-23 27 304 vor, ein Zinkphosphatierverfahren anzuwenden, dessen Lösungen so zusammengesetzt sind, daß sich praktisch alle Komponenten mit $Ca(OH)_2$ ausfällen lassen. Auf diese Weise wird die Spülwasseraufbereitung wesentlich erleichtert und gleichzeitig als Vorteil erzielt, daß es mit guter Qualität für den Prozeß wieder verwendet werden kann. Nachteilig hierbei ist jedoch, daß durch die aufgestellte Forderung der Fällbarkeit die Freiheit für die Anpassung der Phosphatierbadzusammensetzung an die Praxisbedürfnisse stark eingeschränkt ist.

Nach F. Wilhelm (Metalloberfläche, 33 (1979) 8, 301 bis 307)) sind außerdem Überlegungen angestellt worden, im Anschluß an die Zinkphosphatierung eine Kaskadenspülung vorzusehen und die Wassereinsparung so weit zu treiben, daß die Ergänzungsverluste für die Zinkphosphatierzone mit dem Spülwasser gedeckt werden könnten. Dies ist jedoch nach Aussagen des Autors aus verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gründen nicht realisierbar.

Zwar ist aus der DE-A-2538347 eine Verfahrensweise bekannt, bei der man zur Ausbildung von Zinkphosphatüberzügen auf Metallen mit Hilfe von Zinkphosphatablösungen im Anschluß an die Phosphatierzone mit Wasser spült, das Spülwasser der Phosphatierzone zuführt und dort soviel Wasser verdampft, daß das Spülwasser aufgenommen werden kann. Jedoch ist in der Phosphatierungslösung ein Gehalt von Nitrit vorgesehen, der durch Zugabe von Alkali- und/oder Ammoniumnitrit eingestellt wird. Dadurch ist ein stationärer Zustand hinsichtlich der in der Phosphatierungslösung enthaltenen Ionen ohne gelegentliches mindestens teilweises Ablassen nicht erreichbar.

DE-B-1031083 beschreibt ein Verfahren zur Regenerierung von nitrit- und nitrathaltigen Zinkphosphatlösungen, bei denen neben der Ergänzung von Zink, Phosphat und Nitrat auch mit Nitrit, vorzugsweise Natriumnitrit, ergänzt wird. Auch in diesem Fall ist das bereits vorstehend angesprochene gelegentliche Ablassen der Phosphatierlösung nicht zu vermeiden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metallen, insbesondere Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem Stahl, aluminiertem Stahl und Aluminium, mit Hilfe von Eisen-II- und Nitrationen enthaltenden Zinkphosphatlösungen bereitzustellen, das frei von Abwasser arbeitet und die bekannten, insbesondere vorgenannten, Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die

0,4 bis 30 g/l Zn

4 bis 30	g/l P_2O_5
5 bis 50	g/l NO_3
maximal 10	g/l Fe(II) und
maximal 0,3	g/l Fe(III)

enthält, in der das Gewichtsverhältnis
Freies P_2O_5 : Gesamt-P_2O_5 = (0,04 bis 0,50) : 1 beträgt, die ergänzt wird mit Zn, NO_3 und P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von

$$Zn : NO_3 : P_2O_5 = (0{,}80 \text{ bis } 0{,}30) : (0{,}17 \text{ bis } 0{,}4) : 1$$
$$\text{vorzugsweise} \quad (0{,}60 \text{ bis } 0{,}40) : (0{,}20 \text{ bis } 0{,}35) : 1,$$

wobei kein Zusatz von Bromat, Chlorat, organischen Nitroverbindungen, Perborat, Persulfat und/oder Nitrit erfolgt,
und in der der Fe(II)-Gehalt nur durch Oxidation mit Nitrat, daraus gebildetem Nitrit, gegebenenfalls zusammen mit sauerstoffhaltigem Gas, H_2O_2 und/oder Nitrosen Gasen eingestellt wird, und daß man dem Phosphatierbad eine Spülbadkaskade aus mindestens zwei Spülbädern nachschaltet, salzarmes, vorzugsweise salzfreies Wasser in das - im Werkstückfluß gesehen - letzte Spülbad speist, den Wasserüberlauf in das jeweils vorausgehende Spülbad bzw. das Phosphatierbad leitet und dem Phosphatierbad mindestens so viel salzarmes bzw. salzfreies Wasser entzieht, daß es das mit Phosphat angereicherte Spülwasser aus der Kaskade aufnehmen kann.

Unter dem Begriff "abwasserfrei" im Sinne der Erfindung ist verstanden, daß aus den Spülbädern kein Wasser in die Kanalisation oder in den Vorfluter mit der beabsichtigten Wirkung gelangt, einer Anreicherung von unerwünschten Chemikalien im Phosphatierbad entgegenzuwirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Oberflächenbehandlung von Eisen und Stahl, niedriglegiertem Stahl, verzinktem Stahl, legierungsverzinktem, d.h. z.B. mit ZnAl, ZnFe und ZnNi beschichtetem Stahl, aluminiertem Stahl, Aluminium und dessen Legierungen, bestimmt.

Die Phosphatierungslösungen enthalten Zn, P_2O_5 und NO_3 als Grundkomponenten. Außerdem können noch weitere Kationen und/oder Anionen anwesend sein. Phosphatierungslösungen, in denen während des Arbeitens durch Ergänzung bestimmte Konzentrationen an Bromat, Chlorat, organische Nitroverbindungen, Perborat und/oder Persulfat aufrechterhalten werden müssen, eignen sich nicht für die erfindungsgemäße abwasserfreie Verfahrensweise. Gleichfalls sind solche ungeeignet, denen von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich Alkalinitrit als Beschleuniger zugesetzt werden muß.

Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung, die zusätzlich

bis 10	g/l Mg
bis 20	g/l Ca
bis 20	g/l Mn
bis 20	g/l Ni
bis 10	g/l Co
bis 0,02	g/l Cu
bis 20	g/l Na und/oder K und/oder NH_4
bis 8	g/l SiF_6
bis 8	g/l BF_4
bis 5	g/l F
bis 10	g/l Cl

enthält.

Dabei sollten gemäß weiterer vorteilhafter Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht werden, in der das Gewichtsverhältnis

(Mg + Ca + Mn + Ni + Co) : Zn gleich/kleiner 4 : 1

ist, und die hinsichtlich der Komponenten Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Co und Cu gemäß dem Molverhältnis (Mg + Ca + Mn + Fe + Ni + Co + Cu) : Zn gleich/kleiner 2 ergänzt wird.

Von den vorgenannten in den Phosphatierbädern fakultativ vorhandenen Kationen wird Fe(II) meist nicht als Chemikalie zugesetzt, sonders es reichert sich während des Durchsatzes von Eisen und Stahl infolge des Beizangriffs an, sofern es nicht durch Oxidationsmittel in die dreiwertige Form übergeführt und als Eisen(III)-phosphat ausgefällt wird.

Fe(III) in den Bädern dient u.a. dazu, das Phosphatiergleichgewicht zu stabilisieren. Durch die Mitverwen-

dung von Mg und/oder Ca und/oder Mn erhält man Phosphatüberzüge, die außer Zn und gegebenenfalls Fe(II) auch diese Kationen enthalten. Derartige Mischphosphate zeichnen sich durch eine erhöhte Alkalibeständigkeit aus und eignen sich deshalb insbesondere als Haftgrund für Lacke. Aber auch als Schmierstoffträger bei der spanlosen Kaltumformung haben sie sich bewährt. Ni und/oder Co werden bevorzugt eingesetzt, um die Aggressivität der Bäder auf Stahl zu erhöhen und die Phosphatierung von Zinkoberflächen zu verbessern. Kleine Mengen an Kupfer wirken beschleunigend. Alkalikationen und/oder Ammonium dienen vornehmlich zur Einstellung des gewünschten Säureverhältnisses. Die Anionen F, BF_4 und SiF_6 erhöhen allgemein die Phosphatiergeschwindigkeit und sind vorteilhaft für die Behandlung von aluminiumhaltigen Zinkoberflächen. Für die kristalline Phosphatierung von Aluminium und dessen Legierungen ist die Anwesenheit von freiem Fluorid (F^-) unerläßlich. Cl kann zur Einstellung der Elektroneutralität der Bäder und in Spezialfällen auch zur Erhöhung ihrer Aggressivität Verwendung finden. Durch Zusatz von z.B. Polyhydroxicarbonsäure, wie Weinsäure und/oder Zitronensäure, lassen sich die Dicke bzw. das Flächengewicht der erzeugten Phosphatschichten beeinflussen.

Die Abstimmung der Art und Menge von Anionen und Kationen in den zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienenden Phosphatierungslösungen erfolgt derart, daß das Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt-P_2O_5 (0,04 bis 0,50) : 1 beträgt, wobei für höhere (niedrigere) Badtemperaturen und/oder Konzentrationen in der Phosphatierungslösung jeweils höhere (niedrigere) Verhältnisse zu wählen sind.

Im Interesse einer guten Schichtbildung sollte die Konzentration an Fe(II) maximal die des Zinkes betragen, während die Summe der Konzentrationen von Mg + Ca + Mn + Ni + Co das Vierfache der Zinkkonzentration nicht überschreiten sollte.

Da beim erfindungsgemäßen Verfahren Badverluste durch mechanischen Austrag nicht vorkommen und somit ihre Ausgleichswirkung fortfällt, kommt der richtigen Auswahl der Ergänzung eine besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grunde ist das Gewichtsverhältnis für Zn : NO_3 : P_2O_5 bei der Ergänzung in den engen Grenzen von (0,60 bis 0,30) : (0,2 bis 0,4) : 1 zu halten. Außerdem sollte - sofern die Zugabe beabsichtigt ist - das Molverhältnis von (Mg + Ca + Mn + Fe + Ni + Co + Cu) : Zn gemäß $\leqq$ 2 : 1 sein.

Die Ergänzung gestaltet sich besonders wirksam, wenn man gemäß einer weiteren bevorzugten Ausbildung der Erfindung die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die durch Zugabe von Phosphat mit einem Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt-P_2O_5 bei der Ergänzung von (- 0,4 bis + 0,5) : 1 ergänzt wird. In der vorgenannten Definition des Verhältnisses von Freiem P_2O_5 zu Gesamt-P_2O_5 bedeutet das Minuszeichen, daß kein Freies P_2O_5 vorliegt, sondern sich vielmehr ein Teil des Phosphates in der Stufe des sekundären Phosphates befindet. Der Wert Minus 0,19 bedeutet zum Beispiel, daß 19 % des Gesamt-P_2O_5 als sekundäres Phosphat vorliegen.

Gemäß einer anderen Definition liegen die Phosphatkomponenten bei der Ergänzung in einem Bereich, der durch 40 % sekundäres und 60 % primäres Phosphat (ber. als P_2O_5 auf der einen Seite und durch 50 % primäres Phosphat und 50 % freie Phosphorsäure (ber. als P_2O_5) auf der anderen Seite begrenzt ist.

Wenn das Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt-P_2O_5 bei der Ergänzung größer oder gleich ca. 0,2 : 1 ist, werden üblicherweise die Ergänzungskomponenten in Form eines sauren wäßrigen Chemikalienkonzentrates zugegeben. Da flüssige Ergänzungskonzentrate mit einem Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt-P_2O_5 kleiner als 0,2 : 1 nicht stabil sind, erfolgt die Ergänzung dann mindestens mit zwei getrennten Konzentraten. Der Zugaberhythmus wird dabei zweckmäßigerweise derart gewählt, daß die Zusammensetzung der Phosphatierungslösung auch bei schwankendem Durchsatz, d.h. schwankendem Verbrauch, mindestens weitgehend konstant bleibt. Spezielle Anteile der notwendigen Ergänzung können auch separat vom eigentlichen Ergänzungskonzentrat dem Bad zugegeben werden. Als Beispiel sei der Zusatz von Zinkoxid oder Zinkkarbonat genannt, womit einerseits die Zinkkonzentration angehoben wird und andererseits eine Korrektur des Verhältnisses von Freiem P_2O_5 zu Gesamt-P_2O_5 möglich ist.

Als Oxidationsbeschleuniger werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ausschließlich NO_3, gegebenenfalls zusammen mit sauerstoffhaltigem Gas, H_2O_2 und/oder Nitrosen Gasen verwendet. Bei autokatalytisch auf der Nitrit-Seite fahrenden Bädern, d.h. solchen mit einem Gewichtsverhältnis von NO_3 zu P_2O_5 von größer als 2 : 1, wird zu Arbeitsbeginn vorzugsweise eine kleine Menge Nitrit, etwa 0,05 bis 0,15 g/l, beispielsweise als Zinknitrit oder Calciumnitrit zugesetzt. Die Nitrit-Generierung aus dem Nitrat kann außerdem durch kurzzeitige Phosphatierung von Zink, Zinkgranalien oder Zinkstaub oder durch anfänglich niedrigere Durchsatzdichte von Stahl eingeleitet werden. Alkalinitrit sollte nur in Ausnahmefällen zum Badstart Verwendung finden, da sich sonst Alkali in störendem Ausmaße anreichert. Infolge Abwesenheit von überschüssigem Nitrit bzw. H_2O_5 reichert sich in den Bädern (Fe(II) an, wenn Eisen und Stahl behandelt werden. Durch intensiven Kontakt der Lösung mit sauerstoffhaltigem Gas, z.B. Luft, und/oder H_2O_2 kann eine Anreicherung des Eisens über die Störgrenze hinaus vermieden werden.

An die Phosphatierung schließt sich eine Spülbadkaskade mit mindestens zwei Spülbädern an. Prinzip der Spülbadkaskade ist es, daß Frischwasser nur dem letzten Spülbad zugeführt und ein entsprechender Über-

lauf in die vorausgehenden Bäder ausgelöst wird. Auf diese Weise wird ein Spülwasserstrom hergestellt, der dem Fluß der Werkstücke entgegengerichtet ist. Abhängig von der Zulaufmenge des Frischwassers, dem Flüssigkeitsübertrag an den Werkstücken, der Zahl der Spülbäder in der Kaskade und der Konzentration der Phosphatierungslösung ergeben sich unterschiedliche Verunreinigungskonzentrationen in den einzelnen Spülbädern (s. Tabelle 1).

Tabelle 1

- Gleichgewichtskonzentration bei Kaskadenspülung in 1 bis 6 Stufen
- Konzentration im Bad vor der Kaskade (g/l) : 50
- Flüssigkeitsübertrag an den Teilen (ml/qm) : 30
- Flüssigkeitsgegenstrom, bezogen auf Teilefläche (ml/qm) : 200

Berechnete Konzentrationen der einzelnen Bäder (g/l)						
Bad	1-Kaskade	2-Kaskade	3-Kaskade	4-Kaskade	5-Kaskade	6-Kaskade
1	6.522	7.356	7.478	7.497	7.500	7.500
2	---	0.959	1.100	1.121	1.124	1.125
3	---	---	0.144	0.165	0.168	0.169
4	---	---	---	0.022	0.025	0.025
5	---	---	---	---	0.003	0.004
6	---	---	---	---	---	0.000

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird dem Phosphatierbad mindestens so viel salzarmes bzw. salzfreies Wasser durch ein geeignetes Verfahren entzogen, daß es den phosphatreichen Überlauf aus der Kaskade aufnehmen kann.

Die Kenndaten der Kaskade (Zahl der Stufen, Flüssigkeitsgegenstrom, Flüssigkeitsübertrag an den Teilen) sind jeweils so zu wählen, daß der Reinheitsgrad des letzten Spülbades für die technischen Anforderungen der weiteren Behandlungen ausreichend ist. Die Wirksamkeit einer Spülbadkaskade kann noch gesteigert werden, indem der Überlauf aus einem Bad in das vorausgehende nicht direkt, sondern dergestalt erfolgt, daß damit zunächst die aus dem vorausgehenden Bad auslaufenden Teile abgesprüht werden und erst anschließend die Einleitung in das Spülbad selbst stattfindet.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, aus dem Phosphatierbad das salzfreie bzw. salzarme Wasser mittels ein- oder mehrstufiger Verdampfung, Umkehrosmose oder Elektrodialyse zu gewinnen und dieses der Spülbadkaskade als Frischwasser wieder zuzuführen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sieht vor, die phosphathaltigen Spülwässer aus der Spülbadkaskade insbesondere durch Eindampfung, Elektrodialyse oder Umkehrosmose anzukonzentrieren, ehe sie in das Phosphatierbad eingebracht werden.

Bei der Phosphatierung fällt ein Badschlamm an, der kontinuierlich oder von Zeit zu Zeit aus dem System, z.B. durch Sedimentation, Filtration und dergleichen, abgetrennt wird. Diesem Naßschlamm haften 50 bis 90

% Phosphatierungslösung an. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung, die der Verminderung des Chemikalienverbrauches und der weiteren Herabsetzung der Abwassermenge dient, wäscht man diesen Phosphatschlamm nach seiner Abtrennung mit Wasser und leitet dieses in die Spülbadkaskade oder direkt ins Phosphatierbad ein.

Dabei kann die Wäsche des Phosphatschlammes mehrstufig, ggf. in der Art einer Kaskade, mit Spülwasser der einzelnen Spülbäder erfolgen.

Besonders vorteilhaft ist es, den Phosphatschlamm mehrstufig mit dem Wasser aus der Spülbadkaskade zu waschen und das Waschwasser danach in die Spülbadkaskade oder direkt in das Phosphatierbad einzuleiten.

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

Beispiel 1

Blanke Stahlbleche wurden durch Tauchen in einem wäßrigen Reiniger entfettet und anschließend mit Wasser gespült. Die so vorbereiteten Proben wurden 10 min bei 90°C im Tauchen in einer wäßrigen Lösung folgender Zusammensetzung phosphatiert:

21,6 g/l P_2O_5
28,6 g/l Zn
0,028 g/l Ni
42,2 g/l NO_3
Freies P_2O_5 = 7,8
Gesamt-P_2O_5 = 21,6
Freies P_2O_5/Gesamt-P_2O_5 = 0,36
Punktzahl: 80

Im Anschluß an die Phosphatierung folgte eine 3-stufige Spülbadkaskade. Während des Materialdurchsatzes wurden aus dem Phosphatierbad 0,2 l/m^2 behandelter Stahloberfläche verdampft. In das letzte Spülbad der Kaskade wurden 0,2 l salzfreies Wasser pro m^2 behandelter Oberfläche gegeben. Der daraus resultierende Überlauf gelangte in Spülbad 2, Spülbad 1 und schließlich in das Phosphatierbad.

Das Phosphatierbad wurde auf Konstanz der Punktzahl mit einem Konzentrat folgender Zusammensetzung ergänzt:

25 % P_2O_5
6,25 % NO_3
12,5 % Zn
0,03 % Ni
Freies P_2O_5 : Gesamt-P_2O_5 = 0,2
Zn : NO_3 : P_2O_5 = 0,5 : 0,25 : 1

Während des Durchsatzes wurde in das Phosphatierbad Luft eingerührt und dadurch die Fe(II)-Konzentration auf maximal 5 g/l begrenzt.

Im stationären Zustand nach größerem Materialdurchsatz stellten sich in den Spülbädern folgende Punktzahlen ein:

Spülbad 1: 12 Pkt.
Spülbad 2: 1,8 Pkt.
Spülbad 3: 0,2 Pkt.

Die stationäre Zusammensetzung der Phosphatierungslösung war wie folgt:

20,5 bis 23 g/l P_2O_5
22 bis 24 g/l Zn
4 bis 5 g/l Fe(II)
41 bis 43 g/l NO_3
Freies P_2O_5 : Gesamt-P_2O_5 = 0,32 bis 0,46

Der Versucht zeigt, daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist,

- einwandfreie Phosphatschichten zu erzeugen,
- die Konzentration der Phosphatierungslösung stationär zu halten,
- frei von verschmutztem Spülbadabwasser zu arbeiten und
- das letzte Spülbad mit einer niedrigeren Salzkonzentration (0,2 Pkt., entsprechend 0,23 g/l Salz) zu betreiben.

Beispiel 2

In der Tabelle 2 sind verschiedene für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Phosphatierbadzusammensetzungen und dafür geeignete Ergänzungskonzentrate zusammengestellt.

Tabelle 2		1	2	3	4
Badzusammensetzung					
Zn	(g/l)	17	10,2	16,8	11
Mn	(g/l)	-	9,2	-	-
Ni	(g/l)	0,03	0,02	0,02	-
Ca	(g/l)	-	-	-	11
Cu	(g/l)	-	-	0,003	-
Na	(g/l)	-	-	2,6	1,1
Fe(II)	(g/l)	2,5	5,0	1,5	-
P_2O_5	(g/l)	23,5	20	14,6	22
NO_3	(g/l)	24,9	39,2	32	44
F	(g/l)	-	-	0,6	-
$\frac{\text{Freies } P_2O_5}{\text{Gesamt-}P_2O_5}$		0,37	0,31	0,35	0,28
Ergänzungskonzentrate					
Zn	(%)	9	8	10	5,8
Mn	(%)	-	0,8	-	-
Ni	(%)	0,02	0,01	0,01	-
Ca	(%)	-	-	-	1,8
Cu	(%)	-	-	0,02	-
Na	(%)	-	-	-	-
P_2O_5	(%)	18	20	18	19
NO_3	(%)	4,5	7	6,1	4,9
F	(%)	-	-	0,2	-
$\frac{\text{Freies } P_2O_5}{\text{Gesamt-}P_2O_5}$		0,20	0,43	0,22	0,30

Patentansprüche

1. Abwasserfrei arbeitendes Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen mittels wäßriger Eisen-II- und Nitrationen enthaltender Zinkphosphatlösungen, wobei man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die

0,4 bis 30	g/l Zn
4 bis 30	g/l P_2O_5
5 bis 50	g/l NO_3
maximal 10	g/l Fe(II) und
maximal 0,3	g/l Fe(III)

enthält, in der das Gewichtsverhältnis Freies P_2O_5 : Gesamt-P_2O_5 = (0,04 bis 0,50) : 1 beträgt, die ergänzt wird mit Zn, NO_3 und P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von

Zn : NO_3 : P_2P_5 = (0,80 bis 0,30) : (0,17 bis 0,4) : 1, wobei kein Zusatz von Bromat, Chlorat, organischen Nitroverbindungen, Perborat, Persulfat und/oder Nitrit erfolgt, und in der die Beschleunigung der Phosphatschichtausbildung wie auch die durch Oxidation bewirkte Einstellung des Fe(II)-Gehaltes nur

a) mit Nitrat oder

b) mit Nitrat und daraus gebildetem Nitrit oder

c) mit Nitrat und wenigstens einem der Oxidationsmittel sauerstoffhaltiges Gas, H_2O_2 und Nitrose Gase oder

d) mit Nitrat und daraus gebildetem Nitrit sowie einem der Oxidationsmittel sauerstoffhaltiges Gas, H_2O_2 und Nitrose Gase erfolgt, wobei man dem Phosphatierbad eine Spülbadkaskade aus mindestens zwei Spülbädern nachschaltet, salzarmes Wasser in das - im Werkstückfluß gesehen - letzte Spülbad speist, den Wasserüberlauf in das jeweils vorausgehende Spülbad bzw. das Phosphatierbad leitet und dem Phosphatierbad mindestens soviel salzarmes Wasser entzieht, daß es das mit Phosphat angereicherte Spülwasser aus der Kaskade aufnehmen kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die ergänzt wird mit Zn, NO_3 und P_2O_5 im Gewichtsverhältnis von

Zn : NO_3 : P_2O_5 = (0,60 bis 0,40) : (0,20 bis 0,35) : 1.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die zusätzlich

bis 10	g/l Mg
bis 20	g/l Ca
bis 20	g/l Mn
bis 20	g/l Ni
bis 10	g/l Co
bis 0,02	g/l Cu
bis 20	g/l Na und/oder K und/oder NH_4
bis 8	g/l SiF_6
bis 8	g/l BF_4
bis 5	g/l F
bis 10	g/l Cl

enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, in der das Verhältnis von

FeII : Zn gleich/kleiner 1 : 1

und das von

(Mg + Ca + Mn + Ni + Co) : Zn gleich/kleiner 4 : 1

ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die hinsichtlich der Komponenten Mg, Ca, Mn, Ni, Fe, Co und/oder Cu gemäß dem Molverhältnis

(Mg + Ca + Mn + Fe + Ni + Co + Cu):Zn gleich/kleiner 2:1

ergänzt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierungslösung in Berührung bringt, die durch Zugabe von Phosphat mit einem Verhältnis von Freiem P_2O_5 zu Gesamt-P_2O_5 bei der Ergänzung von (- 0,4 bis + 0,5) : 1 ergänzt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, daß man dem Phosphatierbad durch ein- bzw. mehrstufe Verdampfung, durch Umkehrosmose und/oder durch Elektrodialyse gewonnenes salzarmes bzw. salzfreies Wasser entnimmt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus dem Phosphatierbad gewonnene salzarme bzw. salzfreie Wasser der Spülbadkaskade als Frischwasser zuführt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die für die Phosphatierung wirksamen Stoffe der Spülbadkaskade ankonzentriert, insbesondere durch Eindampfung, Elektrodialyse oder Umkehrosmose, bevor sie in das Phosphatierbad eingebracht werden.

10. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den im Phosphatierbad anfallenden Schlamm nach seiner Abtrennung mit Wasser wäscht und das Waschwasser in die Spülbadkaskade oder direkt in das Phosphatierbad einleitet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phosphatschlamm mehrstufig mit Wasser aus der Spülbadkaskade wäscht.

Claims

1. A process operating free of waste water, forming phosphate coatings on metal surfaces by means of aqueous zinc phosphate solutions containing irons (II) and nitrate ions, whereby the metal surfaces are brought into contact with a phosphating solution which contains

0.4 to 30	g/l Zn
4 to 30	g/l P_2O_5
5 to 50	g/l NO_3
up to 10	g/l Fe(II) and
up to 0.3	g/l Fe(III)

in which the weight ratio of free P_2O_5 to total P_2O_5 = (0.04 to 0.50) : is 1 and which is replenished with Zn,NO_3 and P_2O_5 in a weight ratio of Zn : NO_3 : P_2P_5 = (0.80 to 0.30) : (0.17 to 0.4) : 1, whereby no addition of bromate, chlorate, organic nitro compounds, perborate, persulfate and/or nitrite results, and in which the acceleration of the formation of the phosphate layer as also the adjustment of the Fe (II) content through oxidation only results

a) with nitrate or
b) with nitrate and nitrite derived from nitrate
c) with nitrate and at least one of the oxidising agent oxygen-containing gas, H_2O_2 and nitrose gas or
d) with nitrate and nitrite derived from nitrate, likewise with one of the oxidising agent oxygen-containing gas, H_2O_2,and nitrose gas,

the phosphating bath is succeeded by a cascade of at least rwo rinsing baths, low salt water being fed into that rinsing bath which is last in the direction of travel of the workpieces, the overflowing water being directed into the preceding rinsing bath and phosphating bath respectively, and removing at least so much salt water from the phosphating bath that it can receive phosphate-enriched rinsing water from the cascade.

2. A process according to Claim 1, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with a solution which is replenished with Zn,NO_3 and P_2O_5 in the weight ratio of Zn : NO_3 : P_2O_5 = (0.60 to 0.40) : (0.20 to 0.35) : 1.

3. A process according to Claim 2, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with a phosphating solution which additionally contains

up to 10	g/l Mg
up to 20	g/l Ca
up to 20	g/l Mn
up to 20	g/l Ni
up to 10	g/l Co
up to 0.02	g/l Cu
up to 20	g/l Na and/or K and/or NH_4
up to 8	g/l SiF_6

up to 8 g/l BF_4
up to 5 g/l F
up to 10 g/l C1

4. A process according to Claims 1, 2 or 3, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with a phosphating solution in which the ratio of Fe(II) : Zn is equal to or lower than 1:1 and the ratio of (Mg + Ca + Mn + Ni + Co) : Zn is equal to or lower than 4 : 1.

5. A process according to Claims 1, 2, 3 or 4, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with a phosphating solution which is replenished with the ingredients Mg, Ca, Mn, Ni, Fe, Co, and/or Cu with a molar ratio
(Mg + Ca + Mn + Fe + Ni + Co + Cu) : Zn equal to or lower than 2 : 1.

6. A process according to any of Claims 1 to 5, characterised in that the metal surfaces are brought into contact with a phosphating solution which is replenished by an addition of phosphate in a ratio of free P_2O_5 to total P_2O_5 is (-0.4 to 0.5) : 1 during replenishment.

7. A process according to any of Claims 1 to 6, characterised in that low-salt or salt-free water is removed from the phosphating bath by a single-effect or multiple-effect evaporation, by reverse osmosis or electrodialysis.

8. A process according to any of Claims 1 to 7, characterised in that the low-salt or salt-free water obtained from the phosphating bath is supplied as fresh water to the cascade of rinsing baths.

9. A process according to any of Claims 1 to 8, characterised in that those substances from the cascade of rinsing baths which are effective for the phosphating are concentrated, particularly by evaporation, electrodialysis or reverse osmosis, before they are introduced to the phosphating bath.

10. A process according to any of Claims 1 to 9, characterised in that the sludge formed in the phosphating bath is washed with water after its removal and the wash water is fed to the cascade of rinsing baths or directly to the phosphating bath.

11. A process according to Claim 10, characterised in that the phosphate sludge is washed in a plurality of stages with water from the cascade of rinsing baths.

Revendications

1. Procédé fonctionnant sans eaux résiduaires, pour la production de couches de phosphate sur des surfaces métalliques au moyen de solutions aqueuses de phosphate de zinc contenant des ions ferreux et nitrates, dans lequel on met les surfaces métalliques en contact avec une solution de phosphatation qui contient
de 0,4 à 30 g/l de Zn,
de 4 à 30 g/l de P_2O_5,
de 5 à 50 g/l de NO_3,
au maximum 10 g/l de Fe-(II) et
au maximum 0,3 g/l de Fe-(III),
dans laquelle le rapport pondéral P_2O_5 libre:P_2O_5 total va de 0,04:1 à 0,50:1, qui est enrichie avec Zn, NO_3 et P_2O_5 en rapport pondéral
$Zn:NO_3:P_2O_5$ = (0,80 à 0,30) : (0,17 à 0,4) : 1,
aucune addition de bromate, chlorate, composés nitrés organiques, perborate, persulfate et/ou nitrite n'étant effectuée, et dans laquelle l'accélération de la formation de couches de phosphate ainsi que l'ajustement de la teneur en Fe- (II), réalisée par oxydation, n'est effectué que
a) avec un nitrate ou
b) avec un nitrate et un nitrite formé à partir de celui-ci, ou
c) avec un nitrate et au moins l'un des oxydants constitués d'un gaz contenant de l'oxygène, H_2O_2 ou de gaz nitreux, ou
d) avec un nitrate et un nitrite formé à partir de celui-ci, ainsi que l'un des oxydants constitués d'un gaz contenant de l'oxygène, H_2O_2 et de gaz nitreux,

en faisant suivre le bain de phosphatation d'une cascade de bains de rinçage constituée d'au moins deux bains de rinçage, en introduisant de l'eau pauvre en sels dans le dernier - vu dans le sens de passage de la pièce - bain de rinçage, en envoyant le trop-plein d'eau dans le bain de rinçage précédent dans chaque cas ou dans le bain de phosphatation, et en extrayant du bain de phosphatation une quantité d'eau pauvre en sels au moins égale à la quantité d'eau de rinçage enrichie en phosphate qui peut être recueillie de la cascade.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques en contact avec une solution qui est enrichie avec Zn, NO_3 et P_2O_5 dans le rapport pondéral

$Zn:NO_3:P_2O_5$ = (0,60 à 0,40) : (0,20 à 0,35) : 1.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques en contact avec une solution de phosphatation qui contient en outre

jusqu'à 10	g/l de Mg,
jusqu'à 20	g/l de Ca,
jusqu'à 20	g/l de Mn,
jusqu'à 20	g/l de Ni,
jusqu'à 10	g/l de Co,
jusqu'à 0,02	g/l de Cu,
jusqu'à 20	g/l de Na et/ou K et/ou NH_4,
jusqu'à 8	g/l de SiF_6,
jusqu'à 8	g/l de BF_4,
jusqu'à 5	g/l de F,
jusqu'à 10	g/l de Cl.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques en contact avec une solution de phosphatation dans laquelle le rapport

Fe-(II):Zn $\leqq$ 1:1

et le rapport

(Mg + Ca + Mn + Ni + Co) : Zn $\leqq$ 4:1.

5. Procédé selon la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques en contact avec une solution de phosphatation qui est enrichie, en ce qui concerne les composants Mg, Ca, Mn, Ni, Fe, Co et/ou Cu, selon le rapport molaire

(Mg + Ca + Mn + Fe + Ni + Co + Cu) : Zn $\leqq$ 2:1.

6. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on met les surfaces métalliques en contact avec une solution de phosphatation qui est enrichie par addition de phosphate, avec un rapport du P_2O_5 libre au P_2O_5 total, dans l'enrichissement, allant de (-0,4 à +0,5) : 1.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on prélève du bain de phosphatation de l'eau pauvre en sels ou exempte de sels, recueillie par évaporation en une ou plusieurs étapes, par osmose inverse et/ou par électrodialyse.

8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'eau pauvre en sels ou exempte de sels, recueillie à partir du bain de phosphatation, est envoyée en tant qu'eau neuve à la cascade de bains de rinçage.

9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, avant de les introduire dans le bain de phosphatation, on concentre les substances de la cascade de bains de rinçage, efficaces pour la phosphatation, en particulier par évaporation, électrodialyse ou osmose inverse.

10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la boue formée dans le bain de phosphatation est lavée avec de l'eau, après sa séparation, et on introduit l'eau de lavage dans la cascade de bains de rinçage ou directement dans le bain de phosphatation.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la boue de phosphatation est lavée en plusieurs étapes avec de l'eau provenant de la cascade de bains de rinçage.