

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 372 591 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **16.06.93**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 22/73, C23C 22/00**

(21) Anmeldenummer: **89202478.7**

(22) Anmeldetag: **30.09.89**

(54) **Verfahren beim Phosphatieren von Metalloberflächen.**

(30) Priorität: **02.12.88 DE 3840668**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.90 Patentblatt 90/24

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
16.06.93 Patentblatt 93/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR IT SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 040 369
US-A- 3 874 951
US-A- 3 992 300

(73) Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT AK-
TIENGESELLSCHAFT**
Reuterweg 14 Postfach 10 15 01
W-6000 Frankfurt 1(DE)

Patentinhaber: **Société Continentale Parker**
51, Rue Pierre
F-92111 Clichy(FR)

(72) Erfinder: **Hauffe, Dieter**
Wilhelm-Busch-Strasse 60
W-6000 Frankfurt am Main(DE)

Erfinder: **Hieke, Jörg**
Burgstrasse 5-7
W-6236 Eschborn(DE)
Erfinder: **Vey, Rudolf**
Weitzesweg 13
W-6368 Bad Vilbel(DE)
Erfinder: **Siemund, Günter**
Im Birkenneck 53
W-6056 Heusenstamm(DE)
Erfinder: **Oei, Han-Yong, Dr.**
Liebigstrasse 18
W-6000 Frankfurt am Main(DE)

(74) Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt a.M. (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 0 372 591 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren beim Phosphatieren von mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen durch Tauchen oder Fluten mittels schichtbildender Kationen und Nitrat oder äquivalente Beschleuniger enthaltender Phosphatierungslösungen, deren Eisengehalt durch Fällung von Eisenphosphat begrenzt wird, indem diskontinuierlich ein Teilvolumen der Phosphatierungslösung aus dem Badbehälter (1) abgezogen, in einer separaten Begasungsvorrichtung (3) mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigem Gas in Kontakt gebracht wird und die erhaltene, von Eisenphosphatschlamm befreite Lösung in den Badbehälter (1) zurückgeführt wird.

Bei der Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen durch Behandlung mit z.B. einer Zinkphosphatlösung ist es generell üblich, zur Beschleunigung der Schichtausbildung der Phosphatierungslösung ein oder mehrere Oxidationsmittel zuzusetzen. Soweit die Herstellung von Phosphatüberzügen auf Eisen- und Stahloberflächen betroffen ist, ergeben sich aus der hiermit verbundenen Auflösung von Eisen, das zunächst in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung geht, besondere Probleme.

Bei einer Kategorie von Phosphatierv Verfahren arbeitet man mit Phosphatierungslösungen, die Eisen(II) in Eisen(III) überführende Oxidationsmittel enthalten, so daß unlösliches Eisenphosphat gebildet wird. Mit zunehmendem Durchsatz an Oberfläche entstehen dann erhebliche Schlammengen, die physikalisch entfernt werden müssen. Bei einigen Verfahren bereitet jedoch diese Schlamm Entfernung Schwierigkeiten bzw. ist schwer durchführbar, so daß es vorteilhafter ist, das Phosphatierv Verfahren so zu leiten, daß praktisch kein oder nur wenig Schlamm gebildet wird.

Bei dieser Kategorie von Phosphatierv Verfahren, die "auf der Eisenseite" arbeiten, wird die Phosphatierlösung aus Chemikalien formuliert, die das in Lösung gehende Eisen nicht in den dreiwertigen Zustand überführen. Dies gelingt beispielsweise durch Verwendung von Nitrat oder ähnlich schwachen Oxidationsmitteln als Beschleuniger.

Obgleich bei den "auf der Eisenseite" arbeitenden Phosphatierv Verfahren die Schlamm Bildung weitgehend unterdrückt ist, haften ihnen andere Nachteile an. So ist infolge Abwesenheit starker Oxidationsmittel die Phosphatschichtausbildung langsam. Durch die Anreicherung von Eisen(II)-phosphat in der Lösung kann zudem der Anteil des Eisenphosphats in der gebildeten Phosphatschicht unerwünscht hoch werden. Auch neigen die gebildeten Phosphatschichten zur Grobkörnigkeit.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die verschiedenartigsten Probleme auszuräumen. So soll

bei dem Verfahren gemäß GB-A-996 418 dem Phosphatierbad Harnstoff zugesetzt werden, wodurch die Temperatur bei der Phosphatierung erhöht werden kann, ohne eine wesentlich erhöhte Schlamm Bildung zu riskieren. Hiermit ist zwar eine beschleunigte Phosphatschichtausbildung verbunden, die anderen zuvor genannten Nachteile bleiben jedoch bestehen.

Darüber hinaus entsteht der zusätzliche Nachteil, daß eine an sich nicht erforderliche, zusätzlich Energie verbrauchende Aufheizung der Phosphatierungslösung erforderlich ist.

Bei einem anderen, nicht "auf der Eisenseite" arbeitenden Bad hat man versucht, das Schlammproblem zu lösen, indem dessen Feststoffgehalt erhöht und infolgedessen die Schlamm Menge reduziert wird (GB-A-1 555 529). Obgleich ein kompakter Schlamm erhalten wird und demzufolge die Intervalle zwischen der erforderlichen Entschlammung der jeweiligen Behandlungsvorrichtung größer sind, hat sich gezeigt, daß es schwieriger sein kann, kompakten Schlamm anstelle von leichtem, voluminösem Schlamm zu entfernen.

Aus der EP-A-45 110 ist es bekannt, bei der Herstellung von Phosphatschichten auf Eisen- oder Stahloberflächen im Tauch- oder Flutverfahren mit Lösungen bestimmter Zusammensetzung zu arbeiten, in denen durch geeignete Bemessung von ClO_3 oder einen gleichwirkenden Eisen(II) zu Eisen(III) oxidierenden Beschleuniger ein Eisen(II)-Gehalt von 0,05 bis 1 Gew.-% eingestellt wird.

Bei einem weiteren Verfahren zum Phosphatieren von mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen durch Tauchen oder Fluten mittels schichtbildender, insbesondere Zink-Kationen, und Nitrat oder äquivalente Beschleuniger enthaltender Phosphatierungslösungen wird ein Teilvolumen der Phosphatierungslösung aus dem Badbehälter abgezweigt, in einer separaten Vorrichtung zwecks Fällung von Eisenphosphat mit Oxidationsmitteln versetzt und die erhaltene, von Eisenphosphatschlamm befreite Lösung in den Behälter zurückgeführt. Die Eisenphosphatfällung erfolgt vornehmlich durch Zusatz von Chlorat und/oder Wasserstoffperoxid, wobei man zweckmäßigerweise das Ausmaß der Eisenphosphatfällung derart bemißt, daß der Eisengehalt der Phosphatierungslösung im Badbehälter maximal gleich dem Gehalt des den Schichttyp bestimmenden Kations ist (DE-A-33 45 498).

Die beiden letztgenannten Verfahren arbeiten hinsichtlich der Regelung des Eisen(II)-Gehaltes in der Phosphatierungslösung zwar zufriedenstellend, jedoch ist die Handhabung des gebildeten Phosphatschlammes nicht in befriedigender Weise gelöst.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren beim Phosphatieren von mindestens teilweise aus

Eisen oder Stahl bestehenden Oberflächen bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist, ohne zusätzlichen Aufwand an Chemikalien arbeitet, dennoch ohne Einbuße in der Schichtqualität einfach in der Durchführung ist und keinen wesentlichen apparativen Aufwand erfordert sowie eine einfache Schlammhandhabung ermöglicht.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man das Teilvolumen der Phosphatierungslösung von unten in eine, mit einem selbstansaugenden Begasungsrührer (4) ausgestattete Begasungsvorrichtung (3), die sich zumindest im unteren Bereich verengt, einbringt und begast, nach Beendigung der Begasung das gebildete Eisenphosphat sedimentieren läßt, und die hinsichtlich des Eisen(II)-Gehaltes verarmte Phosphatierungslösung nach oben absaugt und in den Badbehälter (1) zurückleitet.

Zwar ist aus der US-A-3992300 eine in sich geschlossene Vorrichtung zur Zinkphosphatierung im Tauchen und Fällung von Eisen-III-Phosphat durch Begasung mit Luft oder Sauerstoff bekannt. Hierbei erfolgt jedoch die Eisen-III-Phosphatfällung im Phosphatierbehälter, der zur Einstellung turbulenter Strömungsbedingungen und zur Aufrechterhaltung einer Suspension mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Die Abscheidung des gebildeten Eisen-III-Phosphates erfolgt in nachgeschalteten Absetztanks, denen ggf. ein zusätzlicher Begasungsbehälter vorgeschaltet ist.

Die Ausstattung der Begasungsvorrichtung mit einem selbstansaugenden Begasungsrührer hat den Vorzug, daß auf einen anderweitigen apparativ aufwendigen Eintrag der erforderlichen sauerstoffhaltigen Gase verzichtet werden kann.

Mit der Verengung der Begasungsvorrichtung, zumindest im unteren Bereich, läßt sich eine bessere Sedimentation und eine einfachere Entfernung des Eisenphosphatschlammes erzielen.

Mit der Absaugung der an Eisen(II) verarmten Phosphatierungslösung wird erreicht, daß die regenerierte Lösung möglichst wenig Eisenphosphat in den Badbehälter einträgt.

Hinsichtlich der Abmessungen der Begasungsvorrichtung sind insbesondere das Volumen des zu behandelnden Phosphatierungsbades und die Belastung des Phosphatierungsbades, d.h. die Durchsatzleistung, beachtlich. Dabei sind die Platzgegebenheiten und die Zugänglichkeit bei Wartungsarbeiten zu berücksichtigen.

Die Drehzahl des Begasungsrührers richtet sich in gewissem Ausmaß nach der Größe der Begasungsvorrichtung. Sie sollte möglichst oberhalb 800 U/min. liegen, damit die angesaugte Luftmenge und deren Verteilung über die Begasungsvorrichtung hinreichend groß sind. Besonders

zweckmäßig ist die Verwendung von Begasungsrührern mit einer Drehzahl von ca. 1200 bis 1500 U/min. Es ist wesentlich, daß der Begasungsrührer das sauerstoffhaltige Gas in möglichst feinen Blasen in der Phosphatierungslösung verteilt.

Das Ausmaß der Eisenentfernung bzw. -fällung bestimmt sich im wesentlichen nach dem Schichttyp, der bei der Phosphatierung erzeugt werden soll. Das Mindestmaß ist durch Eisengehalte gegeben, bei denen eine beginnende Störung der Schichtausbildung zu beobachten ist (ca. 12 bis 13 g/l). In der Regel wird man deutlich unter derartigen Konzentrationen bleiben.

Im allgemeinen wird es als zweckmäßig zu erachten sein, das Ausmaß der Eisenfällung derart zu bemessen, daß der Eisengehalt der Phosphatierungslösung im Badbehälter maximal gleich dem Gehalt des den Schichttyp bestimmenden Kations ist, sofern hierdurch nicht bereits der zuvor genannte und zulässige Gehalt überschritten ist.

Im allgemeinen ist es empfehlenswert, Teilvolumina von z.B. 5 bis 10 % des Gesamtvolumens des Phosphatierungsbades abzuzweigen und zu behandeln, was entsprechend große zeitliche Abstände möglich macht. Es können aber auch innerhalb kürzerer Zeitabstände vergleichsweise kleine Teilvolumina von z.B. 3 bis 7 % behandelt werden. Im allgemeinen richtet sich die Art der Arbeitsweise nach dem Gesamtvolumen des Phosphatierungsbades, d.h. letztlich nach der Durchsatzleistung.

Selbstverständlich können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens auch mehrere Phosphatierungsbäder regeneriert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere beim Einsatz von Phosphatierungslösungen geeignet, die als schichtbildendes Kation überwiegend Zink, neben gegebenenfalls zusätzlichen Gehalten an Mangan und/oder Calcium enthalten.

Weiterhin ist es vorteilhaft, Phosphatierungslösungen anzuwenden, deren Temperatur zwischen 35 und 70 °C, vorzugsweise zwischen 45 und 55 °C liegt. Erfahrungsgemäß erfolgt bei diesen Temperaturen durch Nitrat oder äquivalente Beschleuniger keine Eisen-Oxidation und damit keine Eisenphosphatfällung. Darüber hinaus arbeiten Phosphatierv Verfahren infolge geringeren Energiebedarfs bei derartigen Temperaturen wirtschaftlicher.

Eine zur Durchführung des Phosphatierungsverfahrens geeignete Phosphatierungslösung enthält beispielsweise mindestens 0,3 Gew.-% Zn, mindestens 0,3 Gew.-% PO₄ und mindestens 0,75 Gew.-% NO₃ oder einen gleichwirkenden, Eisen(II) nicht oxidierenden Beschleuniger und besitzt ein Gewichtsverhältnis Zn : PO₄ größer als 0,8 sowie ein Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure von mindestens 5. Insbesondere enthält sie maximal 2,2 Gew.-% Zn, maximal 2,2 Gew.-% PO₄ und maximal 5,5 Gew.-% NO₃ oder einen gleichwirken-

den Beschleuniger bei einem Gewichtsverhältnis $Zn : PO_4$ kleiner als 4 und einem Verhältnis von Gesamtsäure zu Freier Säure von maximal 30. Weitere Einzelheiten sind in der EP-A-45 110 beschrieben.

Bei einem anderen einsetzbaren Verfahren werden die Metalloberflächen bei Behandlungstemperaturen von 50 bis 98°C mit einer Phosphatierungslösung in Berührung gebracht, die mindestens 0,6 g/l, vorzugsweise 1 g/l, Manganionen enthält, in der das Gewichtsverhältnis

$P_2O_5 : NO_3 = 1 : (0,3 \text{ bis } 3,0)$,
 Gesamt- P_2O_5 : Freies $P_2O_5 = 1 : (0,25 \text{ bis } 0,70)$,
 $Mn : Zn = 1 : (22 \text{ bis } 0,2)$,
 vorzugsweise $1 : (12 \text{ bis } 0,8)$,

beträgt und die im eingearbeiteten Zustand eine Gesamtsäurepunktezahl von mindestens 20 Punkten aufweist.

Die Phosphatierungslösungen können zusätzlich einfache und/oder komplexe Fluoride, wie NaF, NaHF₂ und/oder Na₂SiF₆, enthalten und hinsichtlich der Komponenten Zink-, Mangan-, Phosphat- und Nitrationen im Gewichtsverhältnis

$P_2O_5 : NO_3 = 1 : (0,3 \text{ bis } 2,0)$,
 Gesamt- P_2O_5 : Freies $P_2O_5 = 1 : (0,3 \text{ bis } 0,8)$,
 $Mn : Zn = 1 : (2 \text{ bis } 80)$

ergänzt werden (EP-A-42 631).

Weitere beispielsweise geeignete Phosphatierungslösungen sind in DE-C-22 41 798 und DE-B-11 84 592 beschrieben.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, erst nach der Fällbehandlung mehrerer Einsätze den vornehmlich im verengten Bereich der Begasungsvorrichtung abgelagerten Eisenphosphatschlamm mit Hilfe eines in den sich verengenden Bereich ragenden Rührers in Wasser aufzuwirbeln. Diese Arbeitsweise hat den Vorzug einer größeren Durchsatzleistung von Phosphatierungslösung, da auf das Austragen des sedimentierten Phosphatschlammes nach jeder einzelnen Sedimentationsphase verzichtet werden kann. Insbesondere bei dieser Ausgestaltung der Erfindung wirkt sich die Einbringung der zu behandelnden Phosphatierungslösung von unten vorteilhaft aus, weil dadurch der Eisenphosphatschlamm der vorherigen Fällbehandlung bzw. Fällbehandlungen aufgewirbelt wird und feste Anbackungen an der Behälterwandung vermieden werden.

Prinzipiell kann der Rührer zur Aufwirbelung des sedimentierten Eisenphosphatschlammes in Wasser beliebig und separat angeordnet sein, besonders vorteilhaft ist es jedoch, wenn entsprechend einer Weiterbildung der Erfindung der Phosphatschlamm mit Hilfe eines Rührers mit -

bezüglich des Begasungsrührers - koaxialer Welle aufgewirbelt wird. Im allgemeinen wird der in Wasser aufgeschwämmte Eisenphosphatschlamm nach einer Rührzeit von ca. 10 min. über den Bodenauslauf der Begasungsvorrichtung in die Kanalisation der Neutralisationsanlage abgeleitet. Sollte eine derartige Neutralisationsanlage nicht zur Verfügung stehen, kann entsprechend einer zweckmäßigen Weiterbildung der Erfindung die gebildete Aufschlammung auch in der Begasungsvorrichtung neutralisiert und dann abgelassen werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, in apparativ wenig aufwendiger Weise den Eisengehalt in Phosphatierungslösungen, die auf der Eisenseite arbeiten, innerhalb enger Grenzen konstant zu halten. Zusätzlicher Chemikalien zur Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III) bedarf es nicht. Durch die geschickte Zuführung der zu regenerierenden Phosphatierungslösung von innen in die Begasungsvorrichtung wird insbesondere bei der Ausgestaltung der Erfindung mit mehrfacher Fällbehandlung verhindert, daß sich eine fest haftende schwer entfernbare Eisenphosphatkruste ausbildet. Außerdem hat die mehrfache Fällbehandlung den erheblichen Vorzug, daß der sonst übliche große Frischwasserbedarf erheblich reduziert werden kann.

Die Erfindung wird anhand des Fließschemas und des Beispiels beispielsweise und näher erläutert.

Die Phosphatierungslösung wird diskontinuierlich z.B. mittels einer Druckluftmembranpumpe aus dem Phosphatierbad (1) über die Leitung (2) und den Bodenauslauf in den Begasungsbehälter (3) gepumpt, bis die vorgesehene Füllhöhe erreicht ist. Danach wird der Begasungsrührer (4) in Tätigkeit gesetzt und solange in Betrieb gehalten, bis die erwünschte Ausfällung an Eisenphosphatschlamm erfolgt ist.

Nach Beendigung der Begasung läßt man den gebildeten Eisenphosphatschlamm sedimentieren und saugt anschließend die regenerierte Phosphatierungslösung über Leitung (5) ab und trägt sie über Leitung (6) in das Phosphatierbad (1) ein. Nach vorzugsweise mehreren Fällbehandlungen wird über Leitung (7) Frischwasser in die Begasungsvorrichtung (3) geleitet und der Rührer (8) in Tätigkeit gesetzt. Wenn der gesamte sedimentierte Eisenphosphatschlamm aufgewirbelt ist, wird die Aufschlammung über Leitung (9) - gegebenenfalls nach einer vorherigen Neutralisation - abgezogen. Mit (10) ist eine Notüberlaufleitung gekennzeichnet.

Beispiel

Kaltstauchdraht verschiedener Stahlqualitäten wurde nach folgendem Verfahrensgang behandelt:

1. Entfetten

2. Kaltwasserspülen (im Tauchen)
3. Beizen in Schwefelsäure, 20 Gew.-%
Das Beizbad enthielt 0,5 g/l Beizinhibitor.
Beiztemperatur 65 °C
Beizdauer ca. 20 min.
4. Kaltwasserspülen
5. Aktivierendes Vorspülen in einer Titanorthophosphatdispersion
6. Phosphatieren bei 50 °C mit einer Behandlungsdauer von 10 min.
7. Kaltwasserspülen
8. Neutralisierende Spülung
9. Beseifen mittels einer Natriumseifenlösung
Konzentration der Seifenlösung 5 Gew.-%
Temperatur der Seifenlösung 75 °C
Behandlungsdauer 3 min.
10. Trocknen der Kaltstauchdrähte an der Luft.

Im Anschluß an diese Behandlung wurden die Kaltstauchdrähte kalt umgeformt.

Die Phosphatierung gemäß Stufe 6 erfolgte mit einer Phosphatierungslösung, deren anfängliche Zusammensetzung wie folgt war:

- 18,3 g/l Zink
- 15,0 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)
- 33,8 g/l Nitrat

Die Gesamtsäurepunktzahl betrug 64.

Zur Aufrechterhaltung der Phosphatiereigenschaften der Phosphatierungslösung wurde das Bad mittels einer Ergänzungslösung, die

- 12,1 Gew.-% Zink
- 24,4 Gew.-% Phosphat (ber. als P_2O_5)
- 11,3 Gew.-% Nitrat

enthielt, auf Konstanz der Gesamtsäurepunkte ergänzt.

Der Behälter der Begasungsvorrichtung (3) hatte eine Gesamthöhe von 1500 mm bei einem Durchmesser des zylindrischen Teils von 800 mm. Der konisch ausgebildete Behälterboden besaß einen Neigungswinkel von 60°. Das Füllvolumen der Begasungsvorrichtung bis zum Überlauf betrug 470 l.

Der Begasungsbehälter war mit einem Belüftungsrührer (4), der eine Drehzahl von 1400 U/min. besaß, ausgestattet. Er hatte eine Eintauchtiefe von 500 mm und besaß eine Begasungsleistung von ca. 7 m³/h.

Das Phosphatierungsbad enthielt 6 m³ Phosphatierungslösung. Nachdem der Eisengehalt der Phosphatierungslösung einen Wert von etwa 6 g/l erreicht hatte, wurden 450 l dieser Lösung in die Begasungsvorrichtung (3) eingeleitet und dort während einer Begasungszeit von 30 min. mit Luft-sauerstoff in Kontakt gebracht. Aufgrund der vorgenannten Saugleistung betrug das Luftangebot 0,78 m³/100 l Phosphatierungslösung.

Nach der Begasung wurde der gebildete Eisenphosphatschlamm 6 min. absitzen gelassen. Die Abscheidung erfolgte vornehmlich im konisch aus-

gebildeten Teil des Behälters.

Nach Beendigung des Absetzvorganges wurde die Phosphatierungslösung mittels Leitung (5) abgesaugt und mittels Leitung (6) in das Phosphatierungsbad (1) zurückgeführt. Die Absaugung hat zur Folge, daß ein Restvolumen von ca. 30 l Phosphatierungslösung im Begasungsbehälter (3) verbleibt.

Nach einer fünfmaligen Fällungsbehandlung wurde die Begasungsvorrichtung (3) über Leitung (7) mit Frischwasser in einer Menge von ca. 80 l gefüllt und der Rührer (8) in Tätigkeit gesetzt. Der Begasungsrührer (4) ist während der Betriebszeit des Rührers (8) außer Aktion. Nach einer Rührzeit von ca. 10 min. war der vornehmlich im konischen Teil der Begasungsvorrichtung (3) sedimentierte Eisenphosphatschlamm suspendiert und konnte zur Neutralisation abgeleitet werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelang es, den Eisengehalt der Phosphatierungslösung von ca. 6 m³ bei einer durchschnittlichen Badbelastung von 800 m²/8 h auf einen Wert im Bereich von 6 bis 7 g/l konstant zu halten.

Patentansprüche

1. Verfahren beim Phosphatieren von mindestens teilweise aus Eisen oder Stahl bestehenden Metalloberflächen durch Tauchen oder Fluten mittels schichtbildender Kationen und Nitrat oder äquivalente Beschleuniger enthaltender Phosphatierungslösungen, deren Eisengehalt durch Fällung von Eisenphosphat begrenzt wird, indem diskontinuierlich ein Teilvolumen der Phosphatierungslösung aus dem Badbehälter (1) abgezogen, in einer separaten Begasungsvorrichtung (3) mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigem Gas in Kontakt gebracht wird und die erhaltene, von Eisenphosphatschlamm befreite Lösung in den Badbehälter (1) zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man das Teilvolumen der Phosphatierungslösung von unten in eine, mit einem selbstansaugenden Begasungsrührer (4) ausgestattete Begasungsvorrichtung (3), die sich zumindest im unteren Bereich verengt, einbringt und begast, nach Beendigung der Begasung das gebildete Eisenphosphat sedimentieren läßt, und die hinsichtlich des Eisen(II)-Gehaltes verarmte Phosphatierungslösung nach oben absaugt und in den Badbehälter (1) zurückleitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Fällbehandlung mehrerer Einsätze den vornehmlich im verengten Bereich der Begasungsvorrichtung (3) abgelagerten Eisenphosphatschlamm mit Hilfe eines in den sich verengenden Bereich ragenden Rührers (8) in Wasser aufwirbelt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Phosphatschlamm mit Hilfe eines Rührers (8) mit - bezüglich des Begasungsrührers (4) - koaxialer Welle aufwirbelt.

5

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die gebildete Aufschlammung in der Begasungsvorrichtung (3) neutralisiert.

10

Claims

1. A process carried out in conjunction with a phosphating of metal surfaces which consist at least in part of iron or steel and are dipped into or flooded with phosphating solutions which contain layer forming cations and nitrate or equivalent accelerators and the iron content, of the solution is limited by a precipitation of iron phosphate in that a partial volume of the phosphating solution is intermittently withdrawn from the bath tank (1) and in a separate aerator (3) is contacted with oxygen or oxygen-containing gas, and after removal of iron phosphate sludge the resulting solution is returned to the bath tank, characterized in that the partial volume of the phosphating solution is introduced from below into and aerated in an aerator (3), which is provided with a self-aspirating aerating agitator (4) and which is tapered at least in its lower portion, the resulting iron phosphate is permitted to settle when the aerating has been terminated, and the phosphating solution which has been depleted of iron-(II) is sucked off upwardly and returned to the bath tank (1).

15

20

25

30

35

2. A process according to claim 1, characterized in that a plurality of charges are subjected to a precipitating treatment before the iron phosphate sludge, which has mainly deposited in the tapered portion of the aerator (3), is dispersed in water by means of a stirrer (8), which extends into the tapered portion.

40

45

3. A process according to claim 2, characterized in that the phosphate sludge is dispersed by means of a stirrer (8), which has a shaft that is coaxial to the aerating agitator (4).

50

4. A process according to claim 2 or 3, characterized in that the resulting suspension is neutralized in the aerator (3).

55

Revendications

1. Procédé de phosphatation de surfaces métalliques constituées au moins en partie de fer ou d'acier, par trempage ou inondation au moyen de solutions de phosphatation contenant des cations formant des couches et un nitrate ou des accélérateurs équivalents, dont la teneur en fer est limitée par précipitation de phosphate de fer, dans lequel un volume partiel de la solution de phosphatation est extrait, de façon discontinue, du récipient (1) contenant le bain, mis en contact avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, dans un appareil séparé (3) d'introduction de gaz, et la solution obtenue, privée de boue de phosphate de fer, est recyclée dans le récipient (1) contenant le bain, caractérisé en ce que l'on introduit et expose à des gaz le volume partiel de la solution de phosphatation, par le bas, dans un appareil (3) d'introduction de gaz muni d'un agitateur (4) d'introduction de gaz auto-aspirant, appareil qui se rétrécit au moins dans la partie inférieure, une fois terminée l'introduction de gaz, on laisse se sédimenter le phosphate de fer formé, et on aspire vers le haut et renvoie dans le récipient (1) contenant le bain la solution de phosphatation appauvrie en ce qui concerne la teneur en fer-(II).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, après le traitement de précipitation de plusieurs charges de la boue de phosphate de fer déposée surtout dans la partie rétrécie de l'appareil (3) d'introduction de gaz, on la met en suspension dans de l'eau à l'aide d'un agitateur (8) parvenant dans la partie se rétrécissant.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on met en suspension la boue de phosphate à l'aide d'un agitateur (8) à arbre coaxial - par rapport à l'agitateur (4) d'introduction de gaz.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on neutralise dans l'appareil (3) d'introduction de gaz la suspension formée.

