

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 059 994**  
**B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**27.12.84**

51

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 F 7/08, C 23 F 7/10**

21

Anmeldenummer: **82200190.5**

22

Anmeldetag: **18.02.82**

54

Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen.

30

Priorität: **06.03.81 DE 3108484**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.09.82 Patentblatt 82/37**

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**27.12.84 Patentblatt 84/52**

84

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR NL SE**

56

Entgegenhaltungen:  
**EP - A - 0 019 430**  
**DE - A - 2 106 626**  
**DE - B - 2 239 813**  
**US - A - 4 071 379**

73

Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT AG,**  
**Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)**

84

Benannte Vertragsstaaten: **DE NL SE**

73

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

84

Benannte Vertragsstaaten: **BE FR**

72

Erfinder: **Siemund, Günter, Im Birkenneck 53,**  
**D-6056 Heusenstamm (DE)**  
Erfinder: **Oel, Han-Yong, Dr., Dipl.-Chem.,**  
**Liebigstrasse 18, D-6000 Frankfurt am Main (DE)**  
Erfinder: **Liebl, Herbert, Hagener Strasse 54,**  
**D-5860 Iserlohn (DE)**

74

Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., Reuterweg 14,**  
**D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)**

**EP 0 059 994 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen, insbesondere Eisen und Stahl, bei 35 bis 98°C im Tauch- oder Flutverfahren mit einer als Beschleuniger Chlorat und gegebenenfalls Nitrat enthaltenden wässrigen, sauren Zinkphosphatlösung, die mindestens 6 g/l Zink, mindestens 5 g/l  $P_2O_5$ , mindestens 1,0 g/l Beschleuniger (berechnet als  $ClO_3$ ) enthält, eine Gesamtsäurepunktzahl von mindestens 20 aufweist und in der das Gewichtsverhältnis vom freien  $P_2O_5$  : Gesamt- $P_2O_5$  = (0,2 bis 0,6) : 1 beträgt.

Es ist bekannt, zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen im Tauch- oder Flutverfahren wässrige saure Zinkphosphatlösungen, die Chlorat als Beschleuniger und zusätzlich Nitrat enthalten, zu verwenden. Bei chlorathaltigen Zinkphosphatlösungen wird üblicherweise ein Gewichtsverhältnis von  $P_2O_5$  : Zn im Bereich von etwa 1 : (0,2 bis 0,7) eingehalten (vgl. z.B. DE-OS 21 06 626). Es ist auch bekannt, in derartigen Lösungen zusätzlich Kalziumionen mitzuverwenden, um die Phosphatschicht zu verfeinern (vgl. z.B. DE-PS 10 96 152). Die Behandlungszeit bis zur Ausbildung einer geschlossenen Phosphatschicht auf den Metalloberflächen wird hierdurch jedoch verlängert.

Insbesondere für die Vorbereitung von Werkstücken für eine anschliessende Kaltumformung sind die auf diese Weise erhaltenen Schichten wegen ihrer zu geringen Dicke nicht immer zufriedenstellend.

Um diesen Nachteil zu vermeiden, wurden Lösungen zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen, insbesondere Eisen und Stahl, bekannt, die bei 35 bis 98°C im Tauch- oder Flutverfahren angewendet werden und saures Zinkphosphat, Chlorat und Nitrat mit einem Gewichtsverhältnis von  $P_2O_5$  : Zn = 1 : (0,8 bis 4,0) enthalten (DE-OS 25 40 685). Bei Einsatz derartiger Phosphatierungsbäder wird eine Phosphatschicht mit einer Kristallstruktur erhalten, die etwas weicher als üblich ist, wodurch die Aufnahmefähigkeit der Schicht für Schmiermittel, zum Beispiel bei der nachfolgenden Behandlung der phosphatierten Werkstücke in einer wässrigen Seifenlösung, erhöht wird.

Besonders gute Ergebnisse wurden erhalten, wenn ein Phosphatierungsbad zum Einsatz kam, das mindestens 6 g/l Zink, mindestens 5 g/l  $P_2O_5$ , mindestens 1 g/l  $ClO_3$  und mindestens 8 g/l  $NO_3$  enthielt, eine Gesamtsäurepunktzahl von 20 bis 80 aufwies und in dem das Gewichtsverhältnis von  $P_2O_5$  : Zn :  $NO_3$  :  $ClO_3$  = 1 : (1,5 bis 4,0) : (2,0 bis 6,0) : (0,03 bis 2,0) sowie von freiem  $P_2O_5$  : Gesamt- $P_2O_5$  = (0,2 bis 0,6) : 1 betrug und das Bad ergänzt wurde mit einem Gewichtsverhältnis von  $P_2O_5$  : Zn :  $NO_3$  :  $ClO_3$  = 1 : (0,40 bis 0,80) : (0,10 bis 0,60) : (0,15 bis 0,60) sowie von freiem  $P_2O_5$  : Gesamt- $P_2O_5$  = (0,20 bis 0,70) : 1.

Obgleich das zuletzt genannte Verfahren erhebliche Vorzüge aufweist, werden gelegentlich — insbesondere hinsichtlich Dicke und Verwachsung der Phosphatschicht — Anforderungen gestellt, die auch dieses Verfahren nicht erfüllen kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bekannten, insbesondere das vorstehend genannte Verfahren wei-

ter zu verbessern, so dass dessen Anwendung zu Phosphatschichten führt, die insbesondere hinsichtlich ihrer Dicke und Verwachsung höchsten Anforderungen genügen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, dass man die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung bringt, in dem das Gewichtsverhältnis von  $P_2O_5$  : Zn :  $ClO_3$  = 1 : (0,5 bis 4,0) : (0,01 bis 1,0) beträgt und das zusätzlich 1 bis 50 g/l Sulfationen enthält.

Überraschenderweise bewirkt der Zusatz von Sulfationen innerhalb des speziellen Phosphatierungsverfahrens eine beträchtliche Schichtverdickung, die in der Grössenordnung von etwa 50% liegen kann. Zudem wird eine optimale, nicht vorhersehbare Verankerung der Phosphatschicht auf der Metalloberfläche festgestellt.

Innerhalb des erfindungsgemässen Verfahrens können Phosphatierungsbäder zum Einsatz kommen, die als Beschleuniger lediglich Chlorat enthalten. In diesem Fall muss dessen Gehalt mindestens 1,0 g/l (berechnet als  $ClO_3$ ) betragen. Enthält das Phosphatierungsbad zusätzlich Nitrationen, dann muss die Summe an Chlorat- und Nitrationen mindestens 1,0 g/l sein. Hierbei wird der Nitratgehalt als Oxidationsäquivalent bezogen auf Chlorat ermittelt.

Vorzugsweise wird mit einem Phosphatierungsbad gearbeitet, das bis 5 g/l Chlorat, insbesondere 0,2 bis 2 g/l Chlorat, enthält.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung zu bringen, das 5 bis 20 g/l Sulfationen enthält. Hierdurch wird im allgemeinen der schichtverdickende Effekt und die hervorragende Verankerung der Phosphatschicht in ausreichendem Masse erzielt.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung zu bringen, in dem das Gewichtsverhältnis von  $P_2O_5$  :  $NO_3$  = 1 : (0,2 bis 6) beträgt.

Zum Ansatz und zur Ergänzung des bei der erfindungsgemässen Arbeitsweise angewendeten Phosphatierungsbades werden zweckmässig Konzentrate benutzt. Es ist von Vorteil, diese so zu konzipieren, dass sie — vom Sulfatanteil abgesehen — möglichst alle benötigten Komponenten enthalten. Es empfiehlt sich, das Sulfat separat zuzugeben.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht daher darin, die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung zu bringen, das entsprechend einem Gewichtsverhältnis von  $P_2O_5$  : Zn :  $NO_3$  :  $ClO_3$  = 1 : (0,36 bis 0,80) : (0,10 bis 0,60) : (0,15 bis 0,60) sowie von freiem  $P_2O_5$  : Gesamt- $P_2O_5$  = (0,20 bis 0,70) : 1 ergänzt wird.

Falls erwünscht, können im Phosphatierungsbad auch weitere übliche Zusätze, wie z.B. Kupfer, Nickel, Cobalt oder auch einfaches und komplexes Fluorid, verwendet werden. Hinsichtlich Fluoridzusatz ist bei Ca-haltigen Bädern jedoch darauf zu achten, dass das Löslichkeitsprodukt von  $CaF_2$  nicht überschritten werden darf.

Vorzugsweise sollte das Phosphatierungsbad 5

bis 1000 mg/l Ni- und/oder 1 bis 50 mg/l Cu-Ionen enthalten.

Die zu behandelnden Werkstücke müssen rost- und zunderfrei sein. Ein möglicher Behandlungsgang ist zum Beispiel: Entfetten mit organischen Lösungsmitteln oder alkalischen Reinigern (letzterenfalls wird anschliessend mit Wasser gespült), Beizen in Mineralsäuren, wie z.B. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zur Entfernung von Zunder und Rost, Spülen mit kaltem Wasser.

Die Werkstücke können dann nach dem erfindungsgemässen Verfahren bei Temperaturen zwischen 35 und 98°C und einer Badpunktezah von mindestens 20 5 bis 15 Minuten im Tauchen oder Fluten behandelt werden. Zur Aufrechterhaltung der Badpunktezah wird das Phosphatierungsbad mit dem genannten Ergänzungskonzentrat ergänzt.

Vor der phosphatierenden Behandlung kann die Oberfläche der Werkstücke durch eine Vorspülung mit heissem Wasser oder mit aktivierenden Titanorthosphatdispersionen aktiviert werden. Nach der Phosphatierung werden die Werkstücke mit kaltem Wasser gespült und können anschliessend mit passivierenden Nachspüllösungen oder bei Kaltumformteilen mit Schmiermitteln und gegebenenfalls Schmiermittelträgersalzen, wie Borax oder Kalk, nachbehandelt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren hat sich insbesondere als Vorbereitung für die spanlose Kaltumformung bewährt. Es ist jedoch auch mit Vorteil auf den übrigen Anwendungsgebieten der Phosphatierung, z.B. Korrosionsschutz, Erleichterung der gleitenden Reibung, einzusetzen.

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

#### Beispiele

Stahlbleche der Qualität U St 1305 m wurden wie folgt behandelt:

- Entfetten mittels Perchloräthylendampf
- Beizen in 20%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 60°C 5 min
- Spülen mit kaltem Wasser
- Phosphatieren im Tauchen in Bad A bzw. B bzw. C bei 65°C und einer Behandlungszeit von 10 min
- Spülen mit kaltem Wasser
- Trocknen mittels Pressluft

Die Phosphatierungsbäder hatten folgende Zusammensetzung:

	Bad A	Bad B	Bad C
Zn (g/l)	11,0	17,9	11,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/l)	18,1	14,9	18,1
NO <sub>3</sub> (g/l)	10,6	8,6	8,6
Ni (g/l)	0,02	0,02	0,02
ClO <sub>3</sub> (g/l)	0,5	0,5	0,5
SO <sub>4</sub> (g/l)	—	13,0	13,0
Gesamt-Säure (Punkte)	50	53	52
Freie Säure (Punkte)	9,0	7,6	9,4
Schichtgewicht (g/m <sup>2</sup> )	6,7	11,0	10,0

Bad A war sulfatfrei und diente als Vergleich.

In den Bädern B bzw. C waren die Sulfationen über ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O bzw. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingebracht worden.

Wie ein Vergleich der Schichtgewichte zeigt, sind die unter Verwendung von Sulfationen enthaltenden Bädern erzeugten Phosphatschichten von erheblich höherer Dicke.

Bei der Phosphatierung von Kaltstauchdraht für die Kaltmassivumformung auf Mehrstufenpressen für Schraubenfertigung wurde festgestellt, dass mit dem Bad A behandelte Draht an den stark beanspruchten Stellen metallisch blanke Stellen auftraten, dass also die Phosphatschicht komplett entfernt worden war. Demgegenüber lieferten die mit den Bädern B und C behandelten Kaltstauchdrähte auch nach kompletter Verformung Schrauben, die noch an allen Stellen mit schliessenden, einwandfreien, fest verankerten Phosphatschichten versehen waren.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen, insbesondere Eisen und Stahl, bei 35 bis 98°C im Tauch- oder Flutverfahren mit einer als Beschleuniger Chlorat und gegebenenfalls Nitrat enthaltenden wässrigen, sauren Zinkphosphatlösung, die mindestens 6 g/l Zink, mindestens 5 g/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mindestens 1,0 g/l Beschleuniger (berechnet als ClO<sub>3</sub>) enthält, eine Gesamtsäurepunktzahl von mindestens 20 aufweist und in der das Gewichtsverhältnis von freiem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = (0,2 bis 0,6) : 1 beträgt, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung bringt, in dem das Gewichtsverhältnis von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Zn : ClO<sub>3</sub> = 1 : (0,5 bis 4,0) : (0,01 bis 1,0) beträgt und das zusätzlich 1 bis 50 g/l Sulfationen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung bringt, in dem der Chloratgehalt bis 5 g/l, vorzugsweise 0,2 bis 2 g/l (berechnet als ClO<sub>3</sub>) beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung bringt, das 5 bis 20 g/l Sulfationen enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung bringt, in dem das Gewichtsverhältnis von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : NO<sub>3</sub> = 1 : (0,2 bis 6) beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung bringt, das entsprechend einem Gewichtsverhältnis von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Zn : NO<sub>3</sub> : ClO<sub>3</sub> = 1 : (0,36 bis 0,80) : (0,10 bis 0,60) : (0,15 bis 0,60) sowie von freiem P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = (0,20 bis 0,70) : 1 ergänzt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberflächen mit einem Phosphatierungsbad in Berührung bringt, das 5 bis 1000 mg/l Ni- und/oder 1 bis 50 mg/l Cu-Ionen enthält.

## Claims

1. Process for the production of phosphate coatings on metal surfaces, particularly of iron and steel, at 35 to 98°C in a dipping or flow-coating operation using an aqueous acidic zinc phosphate solution, which contains chlorate and, if desired, nitrate, as an accelerator, and which contains at least 6 g/l zinc, at least 5 g/l  $P_2O_5$  and at least 1.0 g/l accelerator (calculated as  $ClO_3$ ) and has a total acid point number of at least 20 and in which the weight ratio of free  $P_2O_5$  to total  $P_2O_5$  is (0.2 to 0.6) : 1, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating bath, in which the weight ratio of  $P_2O_5$  : Zn :  $ClO_3$  = 1 : (0.5 to 4.0) : (0.01 to 1.0) and which additionally contains 1 to 50 g/l sulphate ions.

2. Process according to claim 1, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating bath, which has a chlorate content up to 5 g/l, preferably 0.2 to 2 g/l (calculated as  $ClO_3$ ).

3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating bath, which contains 5 to 20 g/l sulphate ions.

4. Process according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating bath, in which the weight ratio of  $P_2O_5$  :  $NO_3$  equals 1 : (0.2 to 6).

5. Process according to claim 1, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating bath, which is replenished according to a weight ratio of  $P_2O_5$  : Zn :  $NO_3$  :  $ClO_3$  = 1 : (0.36 to 0.80) : (0.10 to 0.60) : (0.15 to 0.60) and of free  $P_2O_5$  : total  $P_2O_5$  = (0.20 to 0.70) : 1.

6. Process according to any of claims 1 to 4, characterized in that the metal surfaces are contacted with a phosphating bath, which contains 5 to 1000 mg/l Ni ions and/or 1 to 50 mg/l Cu ions.

## Revendications

1. Procédé de fabrication de revêtements de phosphate sur des surfaces métalliques, en particulier de fer et d'acier, à 35 à 98°C par le procédé d'immersion ou d'arrosage, avec une solution aqueuse, acide, de phosphate de zinc contenant comme accélérateur du chlorate, et les cas échéant du nitrate, qui contient au moins 6 g/l de zinc, au moins 5 g/l de  $P_2O_5$ , au moins 1,0 g/l d'accélérateur (calculé en  $ClO_3$ ), qui présente un nombre de points d'acidité totale d'au moins 20 et dans laquelle le rapport pondéral  $P_2O_5$  libre :  $P_2O_5$  total = (0,2 à 0,6) : 1, caractérisé en ce qu'on met en contact les surfaces métalliques avec un bain de phosphatation dans lequel le rapport pondéral  $P_2O_5$  : Zn :  $ClO_3$  = 1 : (0,5 à 4,0) : (0,01 à 1,0) et qui contient en outre de 1 à 50 g/l d'ions sulfate.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en contact les surfaces métalliques avec un bain de phosphatation dans lequel la teneur en chlorate est jusqu'à 5 g/l, de préférence de 0,2 à 2 g/l (calculée en  $ClO_3$ ).

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on met en contact les surfaces métalliques avec un bain de phosphatation qui contient de 5 à 20 g/l d'ions sulfate.

4. Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on met en contact les surfaces métalliques avec un bain de phosphatation dans lequel le rapport pondéral  $P_2O_5$  :  $NO_3$  = 1 : (0,2 à 6).

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en contact les surfaces métalliques avec un bain de phosphatation qui est enrichi conformément à un rapport pondéral  $P_2O_5$  : Zn :  $NO_3$  :  $ClO_3$  = 1 : (0,36 à 0,80) : (0,10 à 0,60) : (0,15 à 0,60) ainsi que  $P_2O_5$  libre :  $P_2O_5$  total = (0,20 à 0,70) : 1.

6. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on met en contact les surfaces métalliques avec un bain de phosphatation qui contient de 5 à 1.000 mg/l d'ions Ni et/ou de 1 à 50 mg/l d'ions Cu.

45

50

55

60

65

4