

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 327 153 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **04.08.93**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 22/36, C23C 22/78, C23C 22/13**

21 Anmeldenummer: **89200142.1**

22 Anmeldetag: **24.01.89**

54 **Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf Metallen.**

30 Priorität: **03.02.88 DE 3803068**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.89 Patentblatt 89/32

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
04.08.93 Patentblatt 93/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 186 823 EP-A- 0 269 138
FR-A- 1 469 134 FR-A- 2 235 203
US-A- 3 355 330 US-A- 3 939 014

73 Patentinhaber: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Postfach 10 15 01, Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt/M.1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES IT

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

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE FR

72 Erfinder: **Gehmecker, Horst, Dr.**
Neckarring 47
W-6080 Gross-Gerau 2(DE)
Erfinder: **Rausch, Werner, Dr.**
Ursemerstrasse 43
W-6370 Oberursel 6(DE)
Erfinder: **Jörns, Peter**
Friedrichstrasse 55
W-6000 Frankfurt am Main(DE)

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

EP 0 327 153 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen- oder Stahloberflächen aufweisenden Einzelteilen aus Metall mittels wäßriger Phosphatierungslösungen, die Zink-, Phosphat-, Nitrat-, Fluorid-, Nickel-, Kupfer- und autokatalytisch gebildete Nitritionen enthalten sowie praktisch frei von Eisen II-Ionen sind.

Es ist bekannt, mindestens teilweise Stahl- oder Eisenoberflächen aufweisende Werkstücke, beispielsweise Einzelteile, wie Luftfiltergehäuse, tiefgezogene Bremsenteile, Fahrzeugräder sowie weitere Automobilzubehöerteile, mit Zinkphosphatüberzügen zu versehen. Hierzu dienen u.a. Phosphatierungslösungen, die neben Zink- und Phosphationen Nitrationen als Beschleuniger enthalten. Derartige Phosphatierungslösungen arbeiten üblicherweise "auf der Eisenseite", d.h. während des Einsatzes reichert sich durch den Beizangriff von der Eisen- oder Stahloberfläche gelöstes Eisen in der Lösung an. Um den Gehalt an Eisen II-Ionen unterhalb der Grenze zu halten, bei der eine Beeinträchtigung der Qualität des Phosphatüberzuges aufzutreten beginnt, ist es bekannt, beispielsweise gezielt Chlorat zuzudosieren, so daß die Eisen II-Konzentration im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.% gehalten wird (EP-B-0 045 110).

Eine andere Art von Zinkphosphatverfahren, die in der Regel mit hohen Nitratgehalten und bei höheren Temperaturen arbeiten, zeichnet sich dadurch aus, daß die im Einsatz befindlichen Phosphatierungslösungen praktisch frei von Eisen II-Ionen sind. Bei ihnen bildet sich autokatalytisch Nitrit, das die Eisen II-Ionen in Eisen III-Ionen überführt, die ihrerseits mit Phosphationen schwerlösliches Eisenphosphat bilden (DE-A-25 40 684).

Ein ebenfalls autokatalytisch Nitrit bildendes Tauchverfahren auf Basis Zinkphosphat ist in FR-A-2 235 203 beschrieben. Neben Zink und P_2O_5 in Mengen von 4 bis 20 g/l bzw. 3 bis 20 g/l enthalten die dabei zur Anwendung kommenden Lösungen noch 20 bis 50 g/l Nitrat, 0,001 bis 0,5 g/l Nickel, 0,001 bis 0,050 g/l Kupfer, 0,1 bis 2,0 g/l Fluorid und 0,01 bis 0,5 g/l Nitrit. Das Gewichtsverhältnis von freiem P_2O_5 zu Gesamt- P_2O_5 soll (0,30 bis 0,65) : 1, die Anwendungstemperatur 50 bis 80 °C betragen.

Den Verfahren gemäß EP-B-45 110 und DE-A-2 540 684 ist gemeinsam, daß die Ausbildung des Phosphatüberzuges mit 5 bis 15 min. eine vergleichsweise lange Behandlungsdauer erfordert. Beim Verfahren gemäß FR-A-2 235 203 ist zwar angegeben, daß z. B. bei Drahtdurchlaufanlagen eine Kontaktzeit zwischen Phosphatierungslösung und Werkstückoberfläche von 10 sec. ausreichend ist. Die Dauer der Tauchbehandlung wird jedoch

mit 1 bis 10 min. als Normalfall bezeichnet, so daß letztlich auch hierbei die Behandlungszeit vergleichsweise lang ist.

In der Praxis sind Behandlungszeiten von 5 bis 15 min. oder aber von ca. 1 bis 10 min. jedoch häufig nur mit vergleichsweise großem apparativen Aufwand realisierbar, d. h. es wäre wünschenswert, Verfahren, die in kürzerer Zeit durchführbar sind, zur Verfügung zu haben. Dies ist insbesondere dann wünschenswert, wenn die Oberflächenbehandlung in vorgegebene Fertigungsabläufe, die bei der Behandlung von Einzelteilen, z. B. der vorgenannten Art, von Bedeutung sind, integriert werden soll.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen- oder Stahloberflächen aufweisenden Einzelteilen bereitzustellen, das den Nachteil der langen Behandlungsdauer nicht aufweist, sondern in kurzer Zeit zu Phosphatüberzügen führt, die dennoch von hoher Qualität sind.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung in der weise ausgestaltet wird, daß man die Einzelteile bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C für die Dauer von 3 bis 30 sec. mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt bringt, die

10 bis 80 g/l Zink

12 bis 80 g/l Phosphat (ber. als P_2O_5)

40 bis 150 g/l Nitrat sowie zusätzlich

0,1 bis 5 g/l Fluorid

0,01 bis 10 g/l Nickel

0,001 bis 0,1 g/l Kupfer

enthält, in der das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure auf (0,1 bis 0,3):1 eingestellt ist und die mindestens 80 Punkte Gesamtsäure aufweist.

Obgleich - wie oben dargelegt - Nitrit autokatalytisch gebildet wird, kann es in der Startphase des Verfahrens erforderlich sein, der Phosphatierungslösung Nitrit, beispielsweise in einer Menge von 0,03 bis 0,2 g/l, zuzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient insbesondere der Behandlung von Einzelteilen, deren Eisen- oder Stahloberfläche Legierungszusätze bis maximal 5 Gew.% aufweist.

Die einzelnen Komponenten der Phosphatierungslösung, wie Zink, Phosphat, Nitrat usw., werden meist, wie in der Phosphatiertechnik üblich, gemeinsam als saures Phosphatierkonzentrat vorgelöst und in dieser Form in die Phosphatierungslösung eingebracht. Die Bemessung der einzelnen Bestandteile erfolgt in der Weise, daß die geforderten Konzentrationsbereiche in der Phosphatierungslösung resultieren. Um das notwendige Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure einzustellen, müssen ggf. weitere Kationen aus der Alkali- und/oder Ammoniumgruppe mitverwendet werden. Ggf. kann auch Zinkoxid und/oder Zinkcarbonat,

die der Phosphatierungslösung in Pulverform oder als wäßrige Aufschlämmung zugegeben werden, verwendet werden. Zur Ermittlung der Freien Säure bzw. Gesamtsäure werden jeweils 10 ml Badprobe mit n/10 NaOH gegen den ersten bzw. zweiten Umschlag der Phosphorsäure titriert, wobei als Indikator z.B. der Farbumschlag von Dimethylgelb (Freie Säure) bzw. Phenolphthalein (Gesamtsäure) dient. Die verbrauchten ml an n/10 NaOH entsprechen der Freien Säure bzw. der Gesamtsäure in Punkten.

Der Gehalt an Nitritpunkten wird in der Regel nach der Saccharometermethode bestimmt. Hierzu werden 50 ml Badlösung mit 2 bis 5 g Sulfaminsäure versetzt. Die dabei gebildete Gasmenge in ml ist gleich der Punktzahl. Ein Gas-Punkt entspricht einem Gehalt von 46 mg/l NO₂ in der Phosphatierungslösung.

Der Kontakt der Einzelteile mit der Phosphatierungslösung erfolgt vorzugsweise im Tauchen oder Fluten.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge besitzen - je nach Badzusammensetzung, Behandlungszeit und Behandlungstemperatur - ein Schichtgewicht von 2,0 bis 10 g/m².

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die

- 30 bis 60 g/l Zink
- 30 bis 50 g/l Phosphat (ber. als P₂O₅)
- 65 bis 100 g/l Nitrat
- 0,5 bis 3,0 g/l Fluorid
- 0,02 bis 0,5 g/l Nickel und
- 0,001 bis 0,1 g/l Kupfer

enthält.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Phosphatüberzuges kann erhöht werden, wenn entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausbildung der Erfindung die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt gebracht werden, die weitere beschleunigend wirkende Zusätze enthalten. Derartige beschleunigend wirkende Zusätze können beispielsweise Chlorat, Bromat, Peroxid, m-Nitrobenzolsulfonat, Nitrophenol oder Kombinationen hiervon sein.

Eine weitere Verbesserung der Eigenschaften des Phosphatüberzuges ist erzielbar, wenn entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt gebracht werden, die zusätzliche 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise 1 bis 5 g/l, Mangan enthält.

Zur Erreichung niedriger Überzugsgewichte ist es entsprechend einer weiteren zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung vorteilhaft, die Einzelteile mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich 0,05 bis 3 g/l Weinsäure

und/oder Zitronensäure enthält. Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Einzelteile vor der Phosphatierung zu reinigen, ggf. von Rost, Zunder und Phosphatschicht zu befreien und zu aktivieren sowie nach der Phosphatierung mit einer Nachspüllösung zu passivieren, wobei jeder der Verfahrensschritte während einer Dauer von 3 bis 30 sec durchgeführt wird.

In diesem Zusammenhang hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zur Reinigung mit einer alkalischen Reinigerlösung einer Temperatur im Bereich zwischen 60 und 100 °C und einer Konzentration im Bereich von 20 bis 200 g/l zu arbeiten. Besonders günstige Reiniger sind solche auf Basis Natriumhydroxid, Glukonat, Phosphat mit einem zusätzlichen Gehalt von Carbonat, Silikat und Borat sowie Tensid. Der Einsatz des Reinigers erfolgt vorzugsweise im Spritzen.

Für die ggf. erforderliche Befreiung der Metalloberfläche von Rost, Zunder und Phosphatschichten haben sich Schwefelsäure- oder Phosphorsäurelösungen einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C und einer Konzentration im Bereich von 5 bis 50 Gew.% als vorteilhaft erwiesen. Entsprechend einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung wird eine Schwefel- oder Phosphorsäure eingesetzt, die zusätzlich Eisen II- und/oder Eisen III-Ionen in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 50 g/l enthält. Bei Anwendung derartiger Beizlösungen ist das erzielte Resultat besonders günstig.

Im Anschluß an eine evtl. Entfernung von Rost, Zunder und Phosphatschichten empfiehlt es sich, die Einzelteile mit einer Lösung in Kontakt zu bringen, die die gleichen Säuren, jedoch in Konzentrationen im Bereich von 0,3 bis 3 Gew.% enthält, und eine Temperatur von lediglich 20 bis 50 °C besitzt. Dadurch werden die nach dem Ausheben aus der Beizlösung auf den Metalloberflächen durch Antrocknung gebildeten Metallsalze leicht wieder in Lösung gebracht. Eine erneute Bildung derartiger Antrocknungen aus der sauren Spüllösung wird durch die im Vergleich zum Beizbad deutlich niedrigere Badtemperatur wirksam vermieden.

Obgleich nicht zwingend erforderlich ist es doch vorteilhaft, die Einzelteile zwecks Ausbildung eines feinkristallinen Phosphatüberzuges in an sich bekannter Weise mit einer Dispersion, die eine wäßrige Aufschlämmung von Titanphosphat darstellt und ggf. zusätzlich kondensierte Phosphate enthält, zu aktivieren.

Nach der Phosphatierbehandlung wird üblicherweise mit Wasser gespült, ggf. nachgespült und bei Bedarf getrocknet.

Zum Zweck der Verbesserung des Korrosionsschutzes sieht eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, die Einzelteile mit einer chromhaltigen oder chromfreien Nachspüllö-

sung zu passivieren. Ggf. kann auch mit einer Emulsion eines Korrosionsschutzöles nachbehandelt werden oder aber mit oder ohne Passivierung eine Lackierung erfolgen. Für den Fall, daß eine Kaltumformung beabsichtigt ist, kann auch eine Nachbehandlung mit einem Seifenbad erfolgen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge Verwendung finden, mit Vorteil einsetzbar. Besonders günstig ist jedoch das erfindungsgemäße Phosphatierverfahren bei der Verbesserung des Korrosionsschutzes im Falle einer anschließenden Lackierung.

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

BEISPIEL

Tiefgezogene Automobilzubehörteile aus Stahl der Qualität C15 wurden wie folgt behandelt:

Reinigen:

69 % NaOH

24 % Natriumglukonat

4 % Na-Hexametaphosphat

3 % Tensid

100 g/l, 90 - 95 °C, 10 sec Spritzen

Spülen:

Heißwasser, 80 - 90 °C, 10 sec Tauchen

Beizen/Entzundern:

20 % H₃PO₄, 90 - 95 °C,

10 sec Tauchen

Spülen:

Phosphorsäure 1%, Raumtemperatur, 10 sec Tauchen

Spülen:

Frischwasser, Raumtemperatur, 10 sec Tauchen

Aktivieren:

2 g/l Titanphosphat, 40 °C, 10 sec Tauchen

Phosphatieren:

44 g/l Zn

6,4 g/l Na

0,05 g/l Ni

0,008 g/l Cu

83 g/l NO₃

38 g/l P₂O₅

1,6 g/l F

Freie Säure:

29,5 Punkte

Gesamtsäure:

150 Punkte

Nitrit:

5 Punkte

85 °C, 10 sec Tauchen

Spülen:

Frischwasser, Raumtemperatur, 10 sec Tauchen

Nachspülen:

50 °C, 0,1 g/l Cr(VI), 10 sec Tauchen

Spülen:

Vollentsalztes Wasser, 10 sec Abbrausen, Raumtemperatur

Der nach diesem Arbeitsgang erzeugte Phosphatüberzug besaß ein Flächengewicht von 4 bis 5 g/m². Der Phosphatüberzug war gleichmäßig deckend und feinkristallin.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Phosphatüberzügen auf mindestens teilweise Eisen- oder Stahloberflächen aufweisenden Einzelteilen aus Metall mittels wäßriger Phosphatierlösungen, die Zink-, Phosphat-, Nitrat-, Fluorid-, Nickel-, Kupfer- und autokatalytisch gebildete Nitritionen enthalten sowie praktisch frei von Eisen II-Ionen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C für die Dauer von 3 bis 30 sec. mit einer Phosphatierlösung in Kontakt bringt, die
 - 10 bis 80 g/l Zink
 - 12 bis 80 g/l Phosphat (ber. als P₂O₅)
 - 40 bis 150 g/l Nitrat sowie zusätzlich
 - 0,1 bis 5 g/l Fluorid
 - 0,01 bis 10 g/l Nickel
 - 0,001 bis 0,1 g/l Kupfer
 enthält, in der das Verhältnis von Freier Säure zu Gesamtsäure auf (0,1 bis 0,3):1 eingestellt ist und die mindestens 80 Punkte Gesamtsäure aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Phosphatierlösung in Kontakt bringt, die
 - 30 bis 60 g/l Zink
 - 30 bis 50 g/l Phosphat (ber. als P₂O₅)
 - 65 bis 100 g/l Nitrat
 - 0,5 bis 3,0 g/l Fluorid
 - 0,02 bis 0,5 g/l Nickel und
 - 0,001 bis 0,1 g/l Kupfer
 enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Phosphatierlösung in Kontakt bringt, die weitere Beschleuniger enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Phosphatierlösung in Kontakt bringt, die zusätzlich 0,1 bis 10 g/l, vorzugsweise 1 bis 5 g/l, Mangan enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Phosphatierlösung in Kontakt bringt, die zusätzlich 0,05 bis 3 g/l Weinsäure

und/oder Zitronensäure enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile vor der Phosphatierung reinigt, ggf. von Rost, Zunder und Phosphatschichten befreit, aktiviert und nach der Phosphatierung mit einer Nachspüllösung passiviert, wobei jeder dieser Verfahrensschritte während einer Dauer von 3 bis 30 sec. durchgeführt wird. 5 10
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile zur Reinigung mit einer alkalischen Reinigerlösung einer Temperatur im Bereich zwischen 60 und 100 °C und einer Konzentration im Bereich von 20 bis 200 g/l in Kontakt bringt. 15
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Schwefelsäurelösung oder Phosphorsäurelösung einer Temperatur im Bereich von 60 bis 100 °C und einer Konzentration im Bereich von 5 bis 50 Gew.% in Kontakt bringt. 20
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Schwefel- oder Phosphorsäurelösung in Kontakt bringt, die zusätzlich Eisen II- und/oder Eisen III-Ionen einer Konzentration im Bereich von 1 bis 50 g/l enthält. 30
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile im Anschluß an die Behandlung mit Schwefel- oder Phosphorsäurelösung mit einer Lösung in Kontakt bringt, die die gleichen Säuren in einer Konzentration im Bereich von 0,3 bis 3 Gew.% enthält und eine Temperatur von 20 bis 50 °C besitzt. 40
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile mit einer Dispersion, die eine wäßrige Aufschlämmung von Titanphosphat darstellt und ggf. zusätzlich kondensierte Phosphate enthält, aktiviert. 45
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einzelteile nach Aufbringung des Phosphatüberzuges mit einer chromhaltigen oder chromfreien Nachspüllösung passiviert. 50 55

Claims

1. A process of forming phosphate coatings on individual parts consisting of metal and at least a part of their surfaces consist of iron or steel, wherein aqueous phosphating solutions are employed, which contain zinc ions, phosphate ions, nitrate ions, fluoride ions, nickel ions, copper ions and autocatalytically formed nitrite ions and are virtually free of iron(II) ions, characterized in that the individual parts are contacted at a temperature in the range from 60 to 100 °C for 3 to 30 seconds with a phosphating solution which contains
10 to 80 g/l zinc
12 to 80 g/l phosphate (calculated as P₂O₅)
40 to 150 g/l nitrate and, in addition
0.1 to 5 g/l fluoride
0.01 to 10 g/l nickel
0.001 to 0.1 g/l copper
and in which the ratio of free acid to total acid has been adjusted to (0.1 to 0.3):1 and which contains at least 80 points of total acid.
2. A process according to claim 1, characterized in that the individual parts are contacted with a phosphating solution which contains
30 to 60 g/l zinc
30 to 50 g/l phosphate (calculated as P₂O₅)
65 to 100 g/l nitrate
0.5 to 3,0 g/l fluoride
0.02 to 0.5 g/l nickel and
0.001 to 0.1 g/l copper.
3. A process according to claim 1 or 2, characterized in that the individual parts are contacted with a phosphating solution which contains additional accelerators.
4. A process according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the individual parts are contacted with a phosphating solution which additionally contains 0.1 to 10 g/l preferably 1 to 5 g/l, manganese.
5. A process according to claim 1, 2, 3 or 4, characterized in that the individual parts are contacted with a phosphating solution which additionally contains 0.05 to 3 g/l tartaric acid and/or citric acid.
6. A process according to any of claims 1 to 5, characterized in that the individual parts before being phosphated are cleaned and are optionally treated for a removal of rust, scale and phosphate layers and are activated and when they have been phosphated are passivated with an afterrinse solution and each of said

process steps is carried out for 3 to 30 seconds.

7. A process according to claim 6, characterized in that the individual parts are cleaned in that they are contacted with an alkaline cleaning solution which is at a temperature in the range between 60 and 100 °C and has a concentration in the range from 20 to 200 g/l. 5
8. A process according to claim 6 or 7, characterized in that the individual parts are contacted with a sulfuric acid solution or a phosphoric acid solution which is at a temperature in the range from 60 to 100 °C and has a concentration in the range from 5 to 50 % by weight. 10
9. A process according to claim 8, characterized in that the individual parts are contacted with a sulfuric acid solution or a phosphoric acid solution which in addition contains iron(II) and/or iron(III) ions in a concentration in the range from 1 to 50 g/l. 15
10. A process according to claim 8 or 9, characterized in that after the treatment with the sulfuric acid solution or phosphoric acid solution the individual parts are contacted with a solution which contains the same acids in a concentration in the range from 0.3 to 3 % by weight and is at a temperature from 20 to 50 °C. 20
11. A process according to any of claims 1 to 10, characterized in that the individual parts are activated with a dispersion which consists of an aqueous slurry of titanium phosphate and optionally contains also condensed phosphates. 25
12. A process according to any of claims 1 to 11, characterized in that the individual parts to which the phosphate coating has been applied are passivated with an afterrinse solution which contains chromium or is free of chromium. 30

Revendications

1. Procédé de formation de revêtements de phosphate sur des pièces métalliques détachées comportant au moins partiellement des surfaces de fer ou d'acier, au moyen de solutions aqueuses de phosphatation, qui contiennent des ions zinc, phosphate, nitrate, fluorure, nickel, cuivre et, formés par autocatalyse, nitrites et qui sont pratiquement exemptes d'ions fer II, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les pièces à une température de l'ordre de 60 à 100 °C pendant une durée de 3 à 30 secondes. 35

des en contact avec une solution de phosphatation, qui contient
de 10 à 80 g de zinc/l
de 12 à 80 g de phosphate (exprimés en P₂O₅)/l
de 40 à 150 g de nitrate/l ainsi qu'en plus
de 0,1 à 5 g de fluorure/l
de 0,01 à 10 g de nickel/l
de 0,001 à 0,1g de cuivre/l
le rapport de l'acidité libre à l'acidité totale étant réglé à (0,1 à 0,3):1 et l'acidité totale étant d'au moins 80 points. 40

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les pièces détachées en contact avec une solution de phosphatation, qui contient
de 30 à 60 g de zinc/l
de 30 à 50 g de phosphate (exprimés en P₂O₅)/l
de 65 à 100 g de nitrate/l
de 0,5 à 3,0 g de fluorure/l
de 0,02 à 0,5 g de nickel/l et
de 0,001 à 0,1g de cuivre/l. 45
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les pièces détachées en contact avec une solution de phosphatation qui contient des accélérateurs supplémentaires. 50
4. Procédé suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les pièces détachées en contact avec une solution de phosphatation qui contient, en outre, de 0,1 à 10 g et, de préférence, de 1 à 5 g de manganèse/l. 55
5. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3 ou 4, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les pièces détachées en contact avec une solution de phosphatation qui contient, en outre, de 0,05 à 3 g d'acide tartrique et/ou d'acide citrique/l. 60
6. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à nettoyer les pièces détachées avant la phosphatation, à les débarrasser, le cas échéant, de la rouille, de la calamine et des couches de phosphate, à les activer et, après la phosphatation, à les passer par une solution de post-rinçage, chacun des stades du procédé étant effectué pendant une durée de 3 à 30 secondes. 65

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'il consiste, pour le nettoyage, à mettre les pièces détachées en contact avec une solution alcaline de nettoyage ayant une température de l'ordre de 60 et 100 °C et une concentration de l'ordre de 20 à 200 g/l. 5
8. Procédé suivant la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les pièces détachées en contact avec une solution d'acide sulfurique ou une solution d'acide phosphorique d'une température de 60 à 100 °C et d'une concentration de l'ordre de 5 à 50 % en poids. 10
9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les pièces détachées en contact avec une solution d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique, qui contient en outre des ions de fer-II et/ou de fer-III en une concentration de l'ordre de 1 à 50 g/l. 15 20
10. Procédé suivant la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les pièces détachées, après le traitement par la solution d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique, en contact avec une solution qui contient les mêmes acides en une concentration de l'ordre de 0,3 à 3 % en poids et qui a une température de 20 à 50 °C. 25 30
11. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il consiste à activer les pièces détachées par une dispersion qui est constituée d'une dispersion aqueuse de phosphate de titane et qui contient, le cas échéant, en plus des phosphates condensés. 35 40
12. Procédé suivant l'une ou plusieurs des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il consiste à passiver les pièces détachées après l'apport du revêtement de phosphate par une solution de post-rinçage contenant du chrome ou exempte de chrome. 45

50

55