

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 926**

51 Int. Cl.:

C25D 11/36 (2006.01)

C23C 22/22 (2006.01)

C23C 22/18 (2006.01)

C23C 22/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2006 PCT/EP2006/004121**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2006 WO06122651**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2006 E 06742777 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 1888819**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de piezas de trabajo metálicas para moldeo en frío**

30 Prioridad:

19.05.2005 DE 102005023023

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.03.2020

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**NITTEL, KLAUS-DIETER;
SCHNEIDER, RALF y
LANG, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 749 926 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de piezas de trabajo metálicas para moldeo en frío

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de piezas de trabajo metálicas para moldeo en frío poniendo en contacto sus superficies metálicas con una solución acuosa de fosfatación con la formación de un recubrimiento de fosfato y luego recubriendo las superficies recubiertas con fosfato con al menos una capa de lubricante. Especialmente se refiere al recubrimiento de alambres, barras y otras formas comerciales, principalmente de materias primas de hierro y acero para el moldeo en frío.

10 Desde hace décadas se emplean procedimientos de fosfatación para la protección contra la corrosión, para incrementar la adherencia de los recubrimientos subsiguientes como, por ejemplo, una capa de laca y/o para mejorar el comportamiento de moldeo en frío. Habitualmente se usan para esto soluciones acuosas de fosfatación ricas en zinc. Por ejemplo, en la construcción de automóviles se tratan previamente carrocerías con medios de fosfatación de zinc-manganeso-níquel de alto valor que aseguran una protección anticorrosiva muy alta y una adherencia de la laca muy alta antes de que se aplique el sistema de laca.

15 El moldeo en frío con sistemas de capa de separación, esencialmente de dos capas, como, por ejemplo, a base de fosfato y jabón puede usarse principalmente para el moldeo en frío de cintas, láminas, cazoletas, generalmente en forma de discos cilíndricos, por ejemplo, cuerpos isométricos y barras cortas, alambres, tubos, barras y/o piezas individuales moldeadas de forma compleja. Principalmente se emplea para piezas de trabajo de hierro y acero, incluidos aceros de alta aleación como, por ejemplo, aceros inoxidable, pero hasta cierto punto incluso para aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de magnesio, titanio, aleaciones de titanio, zinc y aleaciones de zinc. Estos procedimientos también son adecuados fundamentalmente para otras piezas de trabajo metálicas.

20 El moldeo en frío puede ser en principio a) embutición por deslizamiento como, por ejemplo, una embutición de alambre o una embutición de tubo, d) un moldeo masivo en frío como, por ejemplo, extrusión en frío, recalcado en frío o una embutición de estiramiento o c) una embutición profunda.

25 La embutición de alambre se efectúa sobre alambres, perfiles y/o barras, principalmente de materiales de hierro y de acero, ocasionalmente de materiales ricos en aluminio o titanio. Embutir alambre se usa, por ejemplo, para embutir alambres con bajo contenido de carbono como, por ejemplo, alambres por recalcado en frío o alambres con alto contenido de carbono tales como, por ejemplo, alambres de resortes a diámetros esencialmente más pequeños y, de manera correspondiente, a longitudes esencialmente más grandes.

30 En la embutición de tubos, los tubos se estiran en longitud y en tal caso se reducen en sus diámetros y espesores de pared.

35 En la extrusión en frío, los cuerpos sólidos se presan para obtener cuerpos sólidos con una geometría modificada, donde se modifican esencialmente las longitudes, los espesores de paredes y los diámetros de los componentes metálicos a moldearse. En este caso, durante una embutición de estiramiento subsiguiente, las cazoletas pueden re-moldearse en cuerpos huecos, los cuales, en dado caso, pueden seguir extendiéndose en su longitud. Se fabrican principalmente piezas pequeñas para engranajes, mecanismos de dirección, motores y bombas.

40 En el caso de recalcado en frío, los alambres, perfiles o barras se llevan a su forma habitual en gran medida o completamente mediante recalcado después de recortar a una longitud determinada. En tal caso se re-moldean principalmente para obtener tuercas, remaches o tornillos.

45 En la embutición de estiramiento los cuerpos huecos oblongos pueden extenderse por un factor frecuentemente de alrededor de 4 y reducirse de manera correspondiente en su sección transversal y los diámetros y espesores de pared. Los cuerpos huecos correspondientes pueden usarse como botes, casquillos o tubos.

50 En la embutición profunda el espesor de pared del componente metálico que va a moldearse permanece sin cambios o esencialmente sin cambios. En la embutición profunda se cortan cintas y las secciones de chapas o las chapas, por ejemplo, se transforman en ollas para cocina, tanques de aceite o lavabos.

El alambre de recalcado en frío presenta habitualmente contenidos de carbono en el intervalo de 0,05 a 0,45 % en peso y sirve, entre otras cosas para fabricar tuercas, remaches o tornillos. Habitualmente se realiza una embutición previa y se recuece. Luego, en general se pone en contacto un recubrimiento a base de fosfato de zinc, sal portadora de lubricante o hidróxido de calcio y, a continuación, una capa a base de un jabón metálico. El alambre recalcado en frío cubierto de esta manera se somete luego a embutición en el troquel de embutición de calibración, se dobla (se corta) y se recalca en frío. El recubrimiento se efectúa habitualmente en inmersión o en procedimiento continuo por un baño. Después de recalcar, pueden incorporarse roscados a los tornillos que van a fabricarse por medio de corte o de laminado.

Las sales portadoras de lubricantes, el hidróxido de calcio o los fosfatos, principalmente a base de fosfato de zinc, pueden aplicarse como una primera capa sobre las superficies de las piezas de trabajo metálicas que van a re-

moldearse. Sin embargo, estos recubrimientos necesitan una capa de lubricante incluso en caso de requisitos ligeramente elevados para poder emplear las piezas de trabajo recubiertas de esa manera para el re-moldeo en frío.

5 Las sales de soporte de lubricante son sales a base de boratos, carbonatos o/y sulfatos que principalmente contienen al menos un compuesto seleccionado de boratos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalino o de calcio, sulfatos de metal alcalino y aditivos como, por ejemplo, a base de jabones o/y espesantes. Los compuestos de boro aseguran ante todo ciertas propiedades lubricantes.

10 Sin embargo, las sales portadoras de lubricante o el hidróxido de calcio no satisfacen los requisitos técnicos más altos para alambres recubiertos, recalcados en frío. Entonces, se recomienda la aplicación de fosfato de zinc. Un prerrequisito obligatorio para fosfatar con zinc es un tratamiento de las aguas residuales que se generan, principalmente mediante precipitación, por ejemplo, en forma de hidróxido de zinc y eliminación del lodo, lo cual asegura que se cumplan los bajos valores límites legales para zinc en agua residual. En tal caso es irrelevante si la aplicación del recubrimiento con fosfato de zinc se aplica sin corriente mediante una reacción química o de modo electrolítico con ayuda de corriente. Si se deposita de modo electrolítico un recubrimiento de fosfato de zinc sobre alambre recalcado en frío, esto puede efectuarse solamente en proceso continuo. Una deposición sin corriente se efectúa preferentemente en inmersión o de manera continua. Sin embargo, la fosfatación electrolítica hasta ahora casi no tiene importancia industrial.

20 Una propiedad particular del recubrimiento con fosfato de zinc es que el fosfato de zinc al contacto con soluciones acuosas calientes que contienen estearato de sodio se convierte, al menos parcialmente, en estearato de zinc y un fosfato de sodio hidrosoluble, el cual frecuentemente es eliminado, al menos parcialmente, por lavado. Esta capa de estearato de zinc crece firmemente de manera conjunta con el recubrimiento de fosfato de zinc y es un lubricante particularmente bueno que soporta la embutición de alambre y el recalcado en frío. En este caso, a partir de las dos capas de recubrimiento se forma frecuentemente un sistema de recubrimiento esencialmente de tres capas, el cual muestra en muchos casos transiciones fluidas de una capa a la siguiente capa, en cuyo caso a una capa rica en fosfato de zinc sigue primero de manera predominante una capa que contiene estearato de zinc y en la parte superior de manera predominante una capa que contiene estearato de sodio. Las dos capas superiores pueden variar en amplios intervalos en su espesor de capa. Su proporción de espesor de capa varía frecuentemente en una relación de 9 : 1 a 1 : 9.

30 Alambre de medio o alto contenido de carbono que frecuentemente presenta un contenido de carbono en el intervalo de 0,5 a 1,0 % en peso, habitualmente se recuece después de la embutición sobre el llamado troquel de pre-embutición y se enfría en un baño de plomo (llamado patentado). Los residuos de plomo pueden retirarse en un baño de decapado. El haz de alambres se aísla en hilos de alambre individuales. Estos hilos de alambre se recubren de acuerdo con el patentado habitualmente con fosfato de zinc. El procedimiento se efectúa como un procedimiento continuo.

35 La fosfatación con zinc de un alambre de este tipo puede efectuarse sin corriente o de modo electrolítico. Esto requiere de manera obligatoria, como cualquier fosfatación con zinc, un tratamiento de agua residual. Ha habido numerosos experimentos para reemplazar el recubrimiento fosfato de zinc por recubrimientos con las llamadas sales portadoras de lubricante. Las sales portadoras de lubricante son mezclas de boratos, carbonatos o/y sulfatos, principalmente de al menos un compuesto seleccionado de boratos de metal alcalino y alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalino o de calcio, sulfato de metal alcalino y aditivos como, por ejemplo, a base de jabones o espesantes. En o con sus soluciones acuosas pueden aplicarse recubrimientos, por ejemplo, mediante inmersión, en cuyo caso estos recubrimientos pueden secarse luego, a continuación, o pueden secarse debido a la temperatura propia de las piezas de trabajo calientes. Por la capacidad limitada de desempeño con respecto a la velocidad de embutición en el caso de embutición de alambre, las mezclas libres de fosfato han mostrado buenos resultados sólo de manera limitada, aparte de algunas pocas excepciones.

45 Debido a los riesgos toxicológicos y ecológicos asociados principalmente con los procedimientos que contienen cromo, aunque también con los procedimientos que contienen níquel, se han buscado procedimientos alternativos ya desde hace muchos años. No obstante, repetidamente se ha encontrado que para muchas aplicaciones los procedimientos completamente libres de cromato o completamente libres de níquel no cumplen el 100% del espectro de desempeño, uno con la seguridad deseada. Luego, se intenta mantener los contenidos de cromato y de níquel tan bajos como sea posible y tanto como sea posible reemplazar Cr^{6+} por Cr^{3+} . A pesar de muchos años de investigación y desarrollo, no se ha logrado fosfatar sin níquel sin restricciones ostensibles de calidad para aplicaciones multi-metálicas, como en las carrocerías en cuyo caso, en Europa, normalmente las superficies metálicas de aceros, de aceros galvanizados y aluminio o aleaciones de aluminio se tratan previamente en el mismo baño. Sin embargo, puesto que los contenidos de níquel, incluso si son comparativamente bajos, se clasifican ahora como más serios y riesgosos desde el punto de vista toxicológico y ecológico que antes, se plantea ahora la cuestión de si puede lograrse una protección anticorrosiva equivalente con otros procedimientos químicos.

55 Pero incluso los contenidos de zinc ya no son considerados favorables puesto que el agua residual y los lodos que contienen zinc en el futuro tendrán que tratarse y eliminarse a un coste incluso mayor.

La publicación US 6,346,186 protege un procedimiento para la fosfatación electroquímica de superficies metálicas antes del re- moldeo en frío, en el cual la solución de electrolito contiene respectivamente 0,5 a 100 g/l de Ca y Zn,

así como 5 a 100 g/l de PO₄ y opcionalmente nitrato, clorato, fluoruro o cloruro. La publicación WO 00/15879 A1 se refiere a un procedimiento para formar una película lubricante para el tratamiento inferior de un sustrato metálico en el cual se forma una capa de fosfato de manera electrolítica con una solución acuosa de fosfato de zinc. La publicación DE 25 05 836 A1 enseña un procedimiento para facilitar el re-moldeo en frío de aceros aleados inoxidables, en los cuales las superficies metálicas se proveen de una capa de fosfato la cual se genera de modo electrolítico con una solución acuosa ácida de fosfatación la cual contiene un compuesto quelato. La publicación EP 0 324 395 A1 describe un procedimiento sin corriente para fosfatar superficies metálicas para el re-moldeo en frío en el cual se aplica fosfato de CaZn.

Por lo tanto, el objetivo consistió en proponer un procedimiento de fosfatación que en lo posible estuviera libre de metales pesados o que contuviera esencialmente sólo cationes metálicos comparativamente ecológicos. Este procedimiento debería poder aplicarse de modo tan sencillo y económico como fuese posible.

Además, el objetivo consistía en proponer un procedimiento de recubrimiento con sales inorgánicas, principalmente para productos de la embutición de alambre y del re-moldeo masivo en frío que presentara las siguientes propiedades:

- aplicación de una solución o suspensión acuosa,

- libertad en gran medida de cationes que hicieran obligatorio un tratamiento de aguas residuales o que requirieran una alta complejidad en el tratamiento o eliminación como en el caso de la fosfatación con zinc,

- mejores propiedades de separación del sistema de capas durante el re-moldeo en frío que en el caso de las sales portadoras de lubricante que contienen borato, carbonato o/y sulfato hasta ahora conocidas, para separar de manera segura el molde o troquel y la pieza de trabajo,

- capacidad de la capa de fosfato aplicada de reaccionar al menos parcialmente al contacto con una solución acuosa caliente de estearato de sodio para formar un jabón metálico correspondiente con buena lubricación, donde esta reacción debería efectuarse de una manera análoga a la reacción donde el fosfato de zinc más el estearato de sodio da lugar a estearato de zinc más fosfato de sodio, y

- propiedades de capa y comportamiento del sistema de capas para moldeo en frío comparables con aquellos de los recubrimientos con fosfato de zinc.

Los experimentos han mostrado que los fosfatos de metales alcalino-térreos y de manganeso tienen propiedades interesantes de lubricación y separación. Principalmente se ha encontrado que los fosfatos neutros y ácidos de metal alcalinotérreo y manganeso presentan principalmente estas propiedades. Además, ahora se ha determinado que estos fosfatos o mezclas de los mismos pueden hacerse reaccionar con soluciones acuosas calientes de estearato de sodio o/y de potasio para formar estearatos correspondientes con muy buenas propiedades de lubricación.

Los fosfatos comerciales de calcio, magnesio y manganeso son sales cristalinas relativamente gruesas, hidrosolubles. Se ha encontrado que cuando se aplican suspensiones acuosas preparadas con estos fosfatos comerciales se secan capas bastante ásperas. Los coeficientes de fricción de estas capas ásperas se encontraban bien por encima de aquellos de las capas de fosfato de zinc y, por lo tanto, no pudieron usarse para moldeo en frío. La resistencia adhesiva de estas capas de fosfato era limitada y, en adición, los componentes de cristales más gruesos no reaccionaron del todo o reaccionaron solamente de una manera muy limitada para formar el correspondiente estearato de metal. Se ha mostrado, no obstante, que las propiedades de aplicación industrial de estos fosfatos pueden modificarse de manera muy positiva mediante molienda fina o súper-fina: si estos polvos de fosfato se molieron a tamaño de partícula $\leq 30 \mu\text{m}$, lo cual generalmente corresponde a tamaño de partícula promedio de $<10 \mu\text{m}$, los coeficientes de fricción medidos de las piezas de trabajo fosfatadas con estos descendieron en proximidad de los coeficientes de fricción tal como fueron determinados con un recubrimiento de fosfato de zinc típico. Esto mejoró ostensiblemente la resistencia adhesiva de los recubrimientos de fosfato de grano fino secados y su capacidad de reaccionar para formar las capas correspondientes de estearato de metal.

Una molienda más fuerte de los polvos de fosfato no es apropiada con frecuencia debido a los costes de inversión y de tratamiento para un equipo de molienda adecuado, incluso una succión. También se ha encontrado que el manejo de tales polvos finos puede ser preocupante desde el punto de vista de la higiene del trabajo. Por esto se buscaron nuevas formas de aplicar fosfato a superficies metálicas de una forma tan finamente dispersada como fuera posible.

Se encontrado ahora que, al contrario de las expectativas más tempranas, los fosfatos de calcio, magnesio y manganeso muy finamente divididos pueden precipitarse fácilmente de manera electrolítica a partir de soluciones acuosas ácidas de modo que estos fosfatos pueden reaccionar bien con soluciones que contienen estearato a base de metal(es) alcalino(s) tales como, por ejemplo, sodio o/y potasio para formar los correspondientes estearatos de metal alcalinotérreo o manganeso.

El objetivo se logra con un procedimiento para preparar piezas de trabajo para moldeo en frío poniendo en contacto las superficies metálicas de las mismas con una solución acuosa ácida de fosfatado para formar al menos un recubrimiento de fosfato y luego recubriendo las superficies recubiertas con fosfato con al menos un lubricante para formar al menos una película lubricante, caracterizado porque la solución de fosfatado contiene al menos 5 g/l de

compuestos de calcio, magnesio o/y manganeso, incluidos sus iones, calculada como calcio, magnesio y manganeso, así como fosfato y en este caso contiene

a) 5 a 65 g/l de Ca y 0 a 20 g/l de Mg o/y Mn o

b) 5 a 50 g/l de Mg y 0 a 20 g/l de Ca o/y Mn o

5 c) 5 a 80 g/l de Mn y 0 a 20 g/l de Ca o/y Mg,

porque los contenidos en suma de todos los otros cationes seleccionados de cationes del grupo principal 2 y de los subgrupos 1, 2 y 5 a 8 del sistema periódico de los elementos químicos son, además de calcio, magnesio o/y manganeso, inferiores a 0,5 g/l; porque una solución de fosfatación que contiene metal alcalinotérreo es libre de fluoruro y de fluoruro complejo y porque se fosfata de manera electrolítica con una densidad de corriente en el intervalo de 1 a 200 A/dm², en cuyo caso se forma una capa de fosfato con un peso de capa en el intervalo de 2 a 40 g/m².

10

El objetivo también se logra con una pieza de trabajo metálica y su uso de modo correspondiente a la reivindicación 22 o 23.

Las piezas de trabajo metálicas frecuentemente se decapan, se desengrasan, se limpian, se enjuagan, se restriegan mecánicamente mediante doblado, por ejemplo, se pulen, se pelan, se cepillan, se someten a granallado abrasivo o/y se recuecen

15

La solución de fosfatación es habitualmente una solución acuosa. En formas individuales de realización puede ser una suspensión si, por ejemplo, tienen un contenido de producto precipitado o/y un aditivo en forma de partículas muy finas.

El concentrado que también es una solución de fosfatación y con el cual puede prepararse la solución de fosfatación para el baño, en muchos casos está más enriquecido con las sustancias correspondientes, en un factor en el intervalo de 1,2 a 15, con frecuencia en un factor en el intervalo de 2 a 8, que la composición correspondiente del baño (el baño). El baño puede prepararse a partir del concentrado diluyendo con agua y, dado el caso, incluso adicionando al menos otro aditivo como, por ejemplo, NaOH o/y clorato, que de preferencia se adicionan en forma individual al principio al baño para adaptar la solución de fosfatación.

20

La expresión "esencialmente sólo" para el contenido de cationes se refiere a los contenidos de otros cationes distintos de calcio, magnesio y manganeso que no perjudican esencialmente los otros tratamientos y transformaciones, lo cual puede depender, no obstante, de las condiciones individuales. Tales contenidos en suma de todos los otros cationes son inferiores a 0,5 g/l, de preferencia inferiores a 0,3 g/l o incluso inferiores a 0,1 g/l. A manera de ejemplo, incluso pequeños contenidos de zinc pueden molestar si al mismo tiempo se presenta un cierto contenido de cloruro, por ejemplo, de más de 100 ppm de cloruro, puesto que en algunas circunstancias esto puede conducir a un pequeño contenido de zinc elemental en el recubrimiento, el cual no puede hacerse reaccionar con el jabón de sodio y el cual, en el moldeo en frío, puede luego conducir a la corrosión del sustrato recubierto que se está moldeando con el molde y a un fallo en la secuencia de producción que puede subsanarse sólo de manera costosa. El níquel puede lixivarse fácilmente de algunas aleaciones de hierro, principalmente de aceros inoxidable. En la parte tica industrial los contenidos de cromo, níquel, zinc y otros metales pesados pueden provenir ante todo de impurezas en los materiales de sustrato, la superficie de sustrato y los aditivos químicos empleados, de los contenedores y tuberías debido a la acción de la corrosión, por arrastre desde etapas procedimentales anteriores y durante el retorno de soluciones recicladas.

25

30

35

Las soluciones de fosfatación según la invención para la deposición electrolítica de fosfato de calcio, magnesio o/y manganeso pueden tener preferiblemente la siguiente composición:

40

una tal solución de fosfatación contiene al menos 5 g/l de iones de calcio, magnesio o/y manganeso, ácido fosfórico y opcionalmente también al menos otro ácido inorgánico o/y orgánico tal como, por ejemplo, ácido nítrico, ácido acético o/y ácido cítrico. En principio el catión puede incorporarse con cualquier ácido que forma una sal hidrosoluble o/y con cualquier agente formador de complejos. Además de los ácidos inorgánicos citados, principalmente también pueden usarse al menos un ácido orgánico monocarboxílico, dicarboxílico o/y tricarboxílico, al menos un ácido fosfórico o/y al menos una de las sales y ésteres de los mismos. Con millones de calcio, magnesio o/y manganeso, este o estos ácido(s) forma(n) al menos un compuesto hidrosoluble. Al adicionar, por ejemplo, al menos un ácido carboxílico adecuado, la cantidad de ácido nítrico puede reducirse a cero puesto que el contenido de calcio, magnesio o/y manganeso forma un enlace coordinado de esta manera y puede disolverse en agua. La solución de fosfatación contiene de manera preferente 5 a 200 g/l de compuestos de calcio, magnesio o/y manganeso incluidos sus iones, calculado como calcio, magnesio y manganeso que pueden estar presentes principalmente en forma de iones, de manera particularmente preferida 5 a 150 g/l, de modo muy particularmente preferido 5 a 100 g/l, principalmente 6 a 70 g/l, ante todo 10 a 40 g/l. La solución de fosfatación contiene fosfato, así como a) 5 a 65 g/l de Ca y 0 a 20 g/l de Mg o/y Mn o b) 5 a 50 g/l de Mg y 0 a 20 g/l de Ca o/y Mn o c) 5 a 80 g/l de Mn y 0 a 20 g/l de Ca o/y Mg. En a), b) o c), el contenido del primer catión puede encontrarse principalmente en el intervalo de 12 a 40 g/l. En a), b) o c), el contenido del segundo y el tercer catión puede ser principalmente de 1 a 12 g/l para el segundo catión y de 0 o 0,1 a 8 g/l para el tercer catión. Si el contenido de calcio, magnesio y manganeso es demasiado bajo, puede formarse un

45

50

55

recubrimiento de fosfato demasiado pequeño o incluso puede no formarse un recubrimiento de fosfato. Si el contenido de calcio, magnesio y manganeso es demasiado alto, puede disminuirse la calidad de capa del recubrimiento de fosfato. Esto puede llevar principalmente a precipitaciones en el baño.

- 5 Adicionalmente, la solución de fosfatación también puede contener otros metales alcalino-térreos tales como, por ejemplo, estroncio o/y bario, pero principalmente iones de metales alcalinos como, por ejemplo, sodio, potasio o/y amonio, ante todo para ajustar el valor S, para incrementar el valor de pH y para mejorar la estabilidad en frío. De preferencia, el contenido de metales alcalinos, incluido amonio, principalmente en forma de iones, ante todo seleccionados del grupo compuesto por sodio, potasio y amonio en la solución de fosfatación se encuentra en el intervalo de 0,05 a 75 g/l, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 0,08 a 50 g/l, principalmente en el intervalo de 0,1 a 30 g/l, ante todo en el intervalo de 0,2 a 20 g/l, proporcionalmente calculado como el respectivo metal alcalino o como amonio. El contenido de estos compuestos y iones en muchas formas de realización depende de si y en qué cantidad ha sido agregado respectivamente al menos un acelerante o/y al menos una sustancia que influye en el valor de pH de la solución de fosfatación, o bien ha vuelto al baño como un contenido en agua o, en un procedimiento de reciclaje, agua con un contenido de compuestos/iones de este tipo.
- 15 Los aditivos o impurezas conocidos de la fosfatación con zinc tales como, por ejemplo, níquel, cobalto o/y cobre no interfieren con el procedimiento de recubrimiento en bajos contenidos correspondientes, pero por razones ambientales tales como, por ejemplo, el tratamiento obligatorio de agua residual, preferiblemente se evitan en gran medida o completamente.

- 20 El contenido de fosfato en la solución de fosfatación, calculado como PO_4 en el intervalo de 2 a 500 g/l como PO_4 , principalmente como iones fosfato, de modo particularmente preferido en el intervalo de 4 a 320 g/l, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 8 a 200 g/l, principalmente en el intervalo de 12 a 120 g/l, ante todo en el intervalo de 20 a 80 g/l. Si el contenido de fosfato es demasiado bajo, puede formarse un recubrimiento de fosfato demasiado pequeño o incluso puede no formarse un recubrimiento de fosfato. Si el contenido de fosfato es demasiado alto, esto no molesta o puede reducir la calidad de capa del recubrimiento de fosfato. En algunas condiciones y casos de un contenido de fosfato demasiado alto, el recubrimiento de fosfato puede volverse poroso-esponja y puede llegarse a precipitaciones en el baño. El contenido de fosfato, en comparación con el contenido de cationes, se encuentra preferentemente por encima del nivel estequiométrico.

- 30 El contenido de nitrato en la solución de fosfatación es preferentemente 0 o cercano a 0 g/l o se encuentra en el intervalo de 1 a 600 g/l, principalmente en forma de iones nitrato, de modo particularmente preferido en el intervalo de 4 a 450 g/l, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 8 a 300 g/l, principalmente en el intervalo de 16 a 200 g/l, ante todo en el intervalo de 30 a 120 g/l. Si la solución de fosfatación no contiene nitrato, o contiene muy poco, es más favorable para el agua residual. Un contenido más bajo o mediano de nitrato puede tener un efecto acelerante en la fosfatación electrolítica y, por lo tanto, puede ser ventajoso. Un contenido de nitrato demasiado bajo o demasiado alto en la solución de fosfatación no tiene influencia esencial en el procedimiento de fosfatación electrolítica y la calidad del recubrimiento de fosfato.

- 40 El contenido en la solución de fosfatación de al menos una sustancia seleccionada de ácidos orgánicos, sales y ésteres de los mismos, seleccionados principalmente de ácidos mono-, di- y dicarboxílicos y sales y ésteres de los mismos, tales como, por ejemplo, a base de ácido cítrico, ácido glucónico o/y ácido láctico, y de ácidos fosfóricos, sales y ésteres de los mismos, seleccionados principalmente de ácidos fosfónicos y difosfónicos orgánicos, sales y ésteres de los mismos, incluidos sus aniones, es preferentemente de cero o cercano a cero o se encuentra en el intervalo de 0,1 a 200 g/l, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1 a 150 g/l, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 3 a 100 g/l, principalmente en el intervalo de 6 a 70 g/l, ante todo en el intervalo de 10 a 40 g/l. Actúan principalmente como formadores de complejos. Los formadores de complejos generalmente no muestran un efecto si todos los cationes se encuentran ya disueltos en el agua. Esto se requieren si un contenido de cationes en una composición determinada no puede convertirse por ningún otro medio en una forma hidrosoluble. Un contenido demasiado bajo o demasiado alto de agente formador de complejos en la solución de fosfatación no tiene una influencia esencial en la fosfatación ni en la calidad del recubrimiento de fosfato.

El contenido completo de cationes se adiciona preferentemente en forma de nitratos o/y otras sales hidrosolubles de modo que no se requiera una adición de formador(es) de complejos.

- 50 La solución de fosfatación contiene preferentemente en calidad de acelerante al menos una sustancia seleccionada de sustancias a base de clorato, guanidina, hidroxilamina, nitrito, sulfonato de nitrobenzono, perborato, peróxido, ácido peroxisulfúrico y otros acelerantes que contienen grupos nitro. El contenido de acelerantes en la solución de fosfatación distintos de nitrato tales como, por ejemplo, a base de sulfonato de nitrobenzono (por ejemplo, SNBS = sulfonato de nitrobenzono-sodio), clorato, hidroxilamina, nitrito, guanidina como, por ejemplo, nitroguanidina, perborato, peróxido, ácido peroxisulfúrico y otros acelerantes que contienen nitrógeno es preferentemente de cero, cercano a cero o se encuentra en el intervalo de 0,1 a 100 g/l, como compuestos o/y iones, calculado como el anión correspondiente. El contenido de acelerantes distintos de nitrato en la solución de fosfatación se encuentra de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,01 a 150 g/l, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 0,1 a 100 g/l, principalmente en el intervalo de 0,3 a 70 g/l, ante todo en el intervalo de 0,5 a 35 g/l. Los experimentos han mostrado que una adición de al menos un acelerante es útil y ventajosa en muchas formas de realización,

- principalmente una adición de al menos un acelerante que contienen nitrógeno. Originalmente se esperaba que los acelerantes incrementaran esencialmente sólo la velocidad de formación de película y tuvieran, por lo tanto, un efecto más débil que en la fosfatación convencional sin corriente. Sin embargo, se estableció que el efecto acelerante de los acelerantes que incluyen nitrato en el procedimiento de fosfatación en la fosfatación electrolítica en general no es inferior que en la fosfatación convencional sin corriente y que los diversos acelerantes difieren ostensiblemente en sus efectos principalmente sobre las propiedades de película.
- El contenido de clorato en la solución de fosfatación es de cero, cercano a cero o se encuentra en el intervalo de 1 a 100 g/l de iones ClO_3^- , de modo particularmente preferido 2 a 80 g/l, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 3 a 60 g/l, ante todo en el intervalo de 5 a 35 g/l. El clorato puede tener un efecto acelerante particularmente fuerte en comparación con otros acelerantes y puede ayudar a formar recubrimientos de fosfato de grano ostensiblemente más fino.
- El contenido de compuestos a base de guanidina en la solución de fosfatación, tales como, por ejemplo, nitroguanidina es preferentemente de cero, cercano a cero o se encuentra en el intervalo de 0,1 a 10 g/l calculado como nitroguanidina, de modo particularmente preferido 0,2 a 8 g/l, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 0,3 a 6 g/l, ante todo en el intervalo de 0,5 a 3 g/l. Con respecto a su contenido, un compuesto de guanidina como nitroguanidina puede tener un efecto fuertemente acelerante en comparación con otros acelerantes y nitrato, pero en tal caso no emite oxígeno y frecuentemente conduce a recubrimientos de fosfato de grano fino que tienen una resistencia adhesiva particularmente buena.
- El contenido de sulfonato de nitrobenzoceno en la solución de fosfatación es preferentemente cero, cercano a cero o se encuentra en el intervalo de 0,1 a 10 g/l calculado como anión correspondiente, de modo particularmente preferido 0,2 a 8 g/l, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 0,3 a 6 g/l, ante todo en el intervalo de 0,5 a 3 g/l. Con respecto a su contenido, el sulfonato de nitrobenzoceno puede tener un efecto acelerante fuerte en comparación con otros acelerantes y frecuentemente conduce a recubrimientos de fosfato de grano fino que tienen una buena resistencia adhesiva.
- El contenido de borato en la solución de fosfatación es preferentemente de cero, cercano a cero o se encuentra en el intervalo de 0,1 a 70 g/l de iones BO_3^- , de modo particularmente preferido 0,5 a 50 g/l, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 1 a 40 g/l, ante todo en el intervalo de 2 a 20 g/l. El borato puede tener un efecto acelerante fuerte en comparación con otros acelerantes y puede ayudar a la formación de recubrimientos de fosfato de grano fino.
- En algunas formas de realización, la solución de fosfatación se encuentra preferiblemente libre o esencialmente libre de borato o también tiene, además de un contenido de borato comparativamente pequeño, un contenido de fosfato comparativamente grande.
- El contenido de fluoruro y de fluoruro complejo en una solución de fosfatación que contiene metal alcalinotérreo es preferentemente de cero, ya que estos contenidos conducen frecuentemente a precipitaciones. El contenido de fluoruro o/y fluoruro complejo en una solución de fosfatación libre de metal alcalinotérreo se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5 g/l, en cuyo caso estos contenidos pueden provocar un decapado.
- La solución de fosfatación contiene de modo particularmente preferido los siguientes contenidos:
- 5 a 60 g/l de Ca, Mg o/y Mn,
 - 0 a 25 g/l de metal(es) alcalino(s) o/y NH_4 ,
 - 8 a 100 g/l de PO_4 ,
 - 5 a 240 g/l de nitrato o/y acelerante(s), así como
 - 0 a 50 g/l de formador(es) de complejos.
- La solución de fosfatación contiene de modo muy particularmente preferido los siguientes contenidos:
- 8 a 50 g/l de Ca, Mg o/y Mn,
 - 0 a 20 g/l de metal(es) alcalinos o/y NH_4 ,
 - 12 a 80 g/l de PO_4 ,
 - 12 a 210 g/l de nitrato o/y acelerante(s), así como
 - 0 a 40 g/l de formador(es) de complejos.
- La solución de fosfatación contiene principalmente los siguientes contenidos:
- 10 a 40 g/l de Ca, Mg o/y Mn,

ES 2 749 926 T3

0 a 15 g/l de metal(es) alcalinos o/y NH_4 ,
16 a 65 g/l PO_4 ,
18 a 180 g/l de nitrato o/y acelerante(s), así como
0 a 32 g/l de formador(es) de complejos.

5 El valor de pH de la solución de fosfatación se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 a 6, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1,2 a 4, con frecuencia en el intervalo de 1,5 a 3. Para adaptar el valor de pH puede adicionarse fundamentalmente cualquier sustancia adecuada; principalmente son adecuados, por una parte, por ejemplo, por ejemplo, una solución alcalina como NaOH o NH_4OH y, por otra parte, por ejemplo, ácido fosfórico o/y ácido nítrico. Si el valor de pH demasiado bajo, la velocidad de deposición al fosfatar se disminuye ostensiblemente y, dado el caso, no se deposita fosfato. En el caso de un valor de pH demasiado alto, puede formarse un recubrimiento de fosfato poroso-esponjoso pueden presentarse precipitaciones de fosfato en el baño. Los recubrimientos de fosfato porosos-esponjosos no sólo son cerrados de manera incompleta, sino que frecuentemente también pueden borrarse y, por lo tanto, no pueden usarse debido a la resistencia adhesiva deficiente (= deficiente resistencia a la abrasión).

10 El valor de ácido total (TA) de una solución de fosfatación se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 a 200 puntos, de modo particularmente preferido en el intervalo de 30 a 120 puntos, principalmente en 70 a 100 puntos. El valor de ácido total de Fischer (TAF) se encuentra preferentemente en el intervalo de 6 a 100 puntos, de modo particularmente preferido en el intervalo de 7 a 70 o de 8 a 60 puntos, principalmente en 35 a 55 puntos. El valor del ácido libre (FA) es preferentemente de 1 a 50 puntos, de modo particularmente preferido 2 a 40 puntos, principalmente 4 a 20 puntos. La relación entre el ácido libre y el valor del ácido total según Fischer, es decir el cociente de los contenidos de ácido fosfórico libre y enlazado, calculado como P_2O_5 , el llamado valor S, se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,15 a 0,6, de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,2 a 0,4.

15 Para ajustar el valor S puede utilizarse, por ejemplo, una adición de al menos una sustancia básica como, por ejemplo, NaOH, KOH, una amina o amoniaco, principalmente en forma de una solución acuosa a la solución de fosfatación.

20 La cantidad de puntos del ácido total se determina en este caso titulando 10 ml de la solución de fosfatación después de diluirse con agua a aproximadamente 50 ml usando fenolftaleína como indicador hasta el cambio de color de incoloro a rojo. La cantidad de ml de sosa cáustica de 0,1 N consumida para esto da lugar a la cantidad de puntos del ácido total. Otros indicadores adecuados para la titulación son timolftaleína y orto-cresolftaleína.

25 La cantidad de puntos para el ácido libre en una solución de fosfatación se determina de la manera correspondiente usando amarillo de dimetilo en calidad de indicador y titulando hasta que la solución cambia de color de rosa a amarillo.

30 El valor S se define como la relación entre P_2O_5 libre y el contenido total de P_2O_5 y puede determinarse como relación entre la cantidad de puntos del ácido libre y la cantidad de puntos del ácido total Fischer. El ácido total Fischer se determina usando la muestra titulada para titulación del ácido libre y adicionando a este 25 ml de solución al 30% de oxalato de potasio y aproximadamente 15 gotas de fenolftaleína, en cuyo caso el aparato de titulación se ajusta a cero, por lo cual se sustrae la cantidad de puntos del ácido libre y se titula hasta el cambio de color de amarillo a rojo. La cantidad de ml de solución de hidróxido de sodio de 0,1 N consumida para este fin da lugar a la cantidad de puntos del ácido total Fischer.

35 La temperatura de aplicación a la cual se usa la solución de fosfatación se encuentra de preferencia aproximadamente a temperatura ambiente o principalmente en el intervalo de 10 °C a 95 °C. Particularmente se prefiere un intervalo de temperatura de 15 a 40 °C. Si la temperatura al fosfatar es demasiado alta, pueden darse recubrimientos de fosfato cerrados de modo no uniforme e incompleto. Si la temperatura al fosfatar es demasiado baja, por encima de la temperatura de congelamiento habitualmente no se presentan problemas.

40 El tiempo de tratamiento, principalmente el tiempo en el cual se hace la fosfatación de modo electrolítico (en el procedimiento continuo opcionalmente para la sección respectiva de producto de un producto largo) es preferentemente de 0,1 a 200 s o 1 a 180 s, de modo particularmente preferido de 0,2 a 20 o 3 a 10 s principalmente para alambres o bien de 5 a 100 s principalmente para piezas de trabajo que tienen un área de superficie más grande en comparación con un alambre, tal como para cazoletas o/y barras. Para piezas de trabajo grandes, en particular para piezas de trabajo largas o continuas, es adecuado el contacto por medio de una cama con clavos, sobre la cual puede soportarse la pieza de trabajo en puntos individuales y puede hacerse contacto eléctrico de esta manera.

45 La intensidad de corriente depende del tamaño de la o de las superficies metálicas que van a recubrirse y frecuentemente se encuentra en el intervalo de 50 a 5000 A, 80 a 3000 A o 100 a 1000 A para cada alambre individual en una planta continua y frecuentemente en el intervalo de 1 a 100 A para cada cazoleta o barra individual; es decir, generalmente en el intervalo de 1 a 1000 A por componente.

50 La tensión resulta automáticamente de la intensidad de corriente aplicada o densidad de corriente. La densidad de corriente (en gran medida independiente de las fracciones de corriente directa o/y de la corriente alterna) se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 a 200 A/dm², de 1 a 140 A/dm², de 1 a 80 A/dm² o de 1 y 40 A/dm², de modo muy

particularmente preferido en el intervalo de 5 a 260 A/dm² o de 5 y 25 A/dm². La tensión se encuentra frecuentemente, dependiendo principalmente del tamaño de la planta y del tipo de los contactos, en el intervalo de 0,1 a 50 V, principalmente en el intervalo de 1 a 20 V.

5 Como corriente para la fosfatación electrolítica puede emplearse una corriente directa o una corriente alterna o una superposición de corriente directa y corriente alterna. De preferencia se usa corriente directa o una superposición de corriente directa y corriente alterna para la fosfatación electrolítica. La corriente directa puede tener de preferencia una amplitud en el intervalo de 2 a 25 A/dm², de modo particularmente preferido en el intervalo de 1 a 10 A/dm², principalmente en el intervalo de 5 a 30 A/dm². La corriente alterna puede tener de preferencia una frecuencia en el intervalo de 0,1 a 100 Hz, de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,5 a 10 Hz. La corriente alterna puede presentar preferentemente una amplitud en el intervalo de 0,5 a 30 A/dm², de modo particularmente preferido en el intervalo de 1 a 20 A/dm², de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 1,5 a 15 A/dm², principalmente en el intervalo de 2 a 8 A/dm².

15 En el caso de una superposición de corriente directa y corriente alterna, pueden combinarse las condiciones eléctricas antes mencionadas. En el caso de una superposición de corriente directa de corriente alterna, la proporción de la fracción de corriente directa a la fracción de corriente alterna puede variar en límites amplios tal como las condiciones eléctricas antes mencionadas. De preferencia, la proporción de la fracción de corriente directa a la fracción de corriente alterna se mantiene en el intervalo de 20 : 1 a 1 : 10, de modo particularmente preferido en el intervalo de 12 : 1 a 1 : 4, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 8 : 1 a 1 : 2, ante todo en el intervalo de 6 : 1 a 1 : 1, con respecto a las fracciones medidas en A/dm².

20 El sustrato que va a recubrirse se conecta en este caso en calidad de cátodo. Sin embargo, si el sustrato que va a recubrirse se conecta en calidad de ánodo, en ciertas circunstancias ocurre solamente un efecto de decapado, pero opcionalmente no se forma un recubrimiento que sea fácilmente reconocible.

25 La sujeción del sustrato metálico que es capaz de contactarse o que está contactada y va a recubrirse, tal como, por ejemplo, de un alambre, la cual se emplea frecuentemente encima del baño, puede componerse de materiales metálicos, conductores eléctricos cualesquiera, de preferencia de un material de hierro o de cobre. Sirve como cátodo y conecta el sustrato en calidad de cátodo. El flujo de corriente entre el cátodo y el ánodo se efectúa a través de la solución de fosfatación que es buena conductora de electricidad.

30 El ánodo que es capaz de contactarse o está contactado se emplea de manera predominante o completamente en la solución de fosfatación del baño y se compone de preferencia de un material metálico que conduce electricidad, el cual, si se disuelve en la solución de fosfatación y opcionalmente se acumula, en ciertas circunstancias incluso en forma de lodo, no perjudica la solución de fosfatación ni la fosfatación electrolítica. Por lo tanto, fundamentalmente también son posibles materiales de hierro que se disuelven lentamente en el baño y forman un lodo rico en fosfato de hierro. De preferencia, el ánodo consiste en un material que no es soluble o es poco soluble en la solución de baño como a base de titanio, por ejemplo, el cual principalmente debido a su conductividad y eventualmente ligera solubilidad en la solución de baño también puede recubrirse con un metal noble del 8º subgrupo del sistema periódico de los elementos químicos.

35 Si el objeto metálico a recubrirse se conecta en calidad de cátodo y se recubre de modo electrolítico, hay poco o ningún ataque por corrosión en la solución ácida de fosfatación, a diferencia del procedimiento sin corriente. Al usar ánodos de hierro, no obstante, se ha mostrado una acumulación de hierro en el baño. Esta acumulación fue en ciertas circunstancias hasta de 10 g/l de Fe²⁺. Estas cantidades no causaron problemas. Cantidades más grandes de Fe²⁺ pueden precipitarse por la adición del al menos un agente oxidante tal como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, clorato de sodio o/y oxígeno del aire. Al usar, por ejemplo, ánodos de titanio platinados, se suprimen la acumulación de hierro en el baño. El uso de un agente oxidante adecuado es frecuentemente ventajoso porque el tiempo de tratamiento puede disminuirse de esta manera ya que el hidrógeno resultante durante la reacción electroquímica se oxida inmediatamente en iones H⁺ y, por lo tanto, el hidrógeno gaseoso que frecuentemente se acumula en burbujas en la superficie ya no puede bloquear el recubrimiento de la superficie.

40 Bajo un microscopio electrónico de barrido, los recubrimientos de fosfato generados según la invención (a diferencia de los recubrimientos de fosfato comparables químicamente, depositados sin corriente) frecuentemente no muestran las formas cristalinas típicas, sino que, por una parte, tienen formaciones similares a las partículas que con frecuencia se abren en el centro como secciones cortas de mangueras y se ven como si se hubieran formado alrededor de una burbuja de hidrógeno fina. Estas formaciones presentan frecuentemente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 a 8 µm. En este caso se logró hacer las burbujas de hidrógeno más finas adicionando un acelerante determinado como, por ejemplo, nitroguanidina; por otra parte, se logró evitar completamente adicionando un agente de reducción como, por ejemplo, a base de un ácido inorgánico u orgánico, sus sales o/y ésteres, de modo que los recubrimientos de fosfato no tuvieran una apariencia demasiado particular. Por otra parte, hay algunas películas de fosfato que también pueden reconocerse por las formaciones similares a partículas, las cuales en algunos casos parecen reventadas parcialmente. Particularmente se prefiere agregar a la solución de fosfatación un agente reductor de preferencia en el intervalo de 0,1 a 15 g/l, el cual no forma compuestos de difícil disolución con calcio, magnesio o/y manganeso en el intervalo de pH entre 1 y 3 para influenciar, principalmente homogeneizar, la morfología del recubrimiento de fosfato. En los recubrimientos de fosfato de homogeneidad deficiente que se encuentran

insuficientemente cerrados, parcialmente pueden distinguirse diferencias ostensibles en la formación del recubrimiento de fosfato en diferentes regiones de la muestra. Por lo tanto, todos los recubrimientos de fosfato según la invención se diferencian de manera significativa de los recubrimientos de fosfato depositados sin corriente.

5 Como componente principal de los recubrimientos de fosfato depositados de modo electrolítico, ricos en calcio, por medio de rayos X se detectó brushita, pero no apatita. Las soluciones de fosfatación ricas en calcio no produjeron en absoluto un recubrimiento mediante el procedimiento sin corriente. El componente principal de los recubrimientos de fosfato ricos en magnesio o/y ricos en manganeso, generados de modo electrolítico, no pudo detectarse por medio de rayos X incluso sobre recubrimientos gruesos, sino que parecía ser amorfo con rayos X, a diferencia del caso de los recubrimientos de fosfato depositados sin corriente.

10 Para la deposición del recubrimiento de fosfato según la invención, el sustrato metálico tal como, por ejemplo, un alambre o varios alambres aislados uno de otro y en contacto por separado, se conecta en calidad de cátodo, se introduce al baño con la solución de fosfatación y se recubre de modo electrolítico usando corriente. Una vez se ha apagado la corriente, el sustrato recubierto puede retirarse del baño. Como alternativa, en procedimientos continuos el sustrato recubierto puede transportarse a secciones de baño, y retirarse allí, en las cuales no hay flujo de corriente significativo o no hay flujo de corriente en lo absoluto y, por lo tanto, no tiene lugar un recubrimiento electrolítico significativo o no tiene lugar un recubrimiento electrolítico en absoluto en el baño.

15 Sin embargo, se ha mostrado que los recubrimientos de fosfato según la invención antes del recubrimiento con al menos un lubricante o con al menos una composición lubricante sobre alambres en caso de pesos de capa de más de 18 g/m² frecuentemente tienen menos resistencia adhesiva. Los recubrimientos sobre alambres de menos de 2,5 g/m² frecuentemente tienen un efecto de separación limitado en el sistema de capa entre el alambre y el molde debido a que la capa es demasiado delgada, de modo que en el moldeo en frío el cable y el molde pueden soldarse en frío fácilmente lo cual causa estriación, ruptura del alambre, separación mecánica del residuo de alambre soldado del molde o/y daño al molde. El intervalo de peso de capa particularmente preferido en alambres se encuentra generalmente entre 3 y 10 g/m².

20 Los pesos de capa obtenidos de los recubrimientos de fosfato para un alambre se encuentran de preferencia en el intervalo de 2 y 20 g/m², principalmente en el intervalo de 2 a 15 g/m², y para un sustrato metálico de gran superficie en comparación con un alambre en el intervalo de 2 y 40 g/m². El peso de capa resulta como una función de la densidad de corriente y el tiempo de tratamiento.

25 En el caso de extrusión en frío, por ejemplo, de cazoletas, el peso de capa preferido del recubrimiento de fosfato antes del recubrimiento con al menos un lubricante o con al menos una composición lubricante, se encuentra en el intervalo de 2 a 40 g/m², principalmente en el intervalo de 5 a 30 g/m², ante todo en el intervalo de 8 a 20 g/m².

30 En el caso de sustratos metálicos que tienen un área de superficie comparativamente grande, el peso de capa del recubrimiento de fosfato se encuentra en el intervalo de 2 a 40 g/m², de modo particularmente preferido en el intervalo de 5 a 40 g/m², de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 2 a 20 g/m² o de 8 a 40 g/m². En un experimento de media hora con recubrimiento continuo en gran medida de manera correspondiente al ejemplo comparativo 27, se logró un recubrimiento de más de 200 g/m² el cual se volvió esponjoso o/y quebradizo.

35 En total, el peso de recubrimiento del recubrimiento de fosfato antes de la aplicación de lubricante(s) puede estar preferiblemente en el intervalo de 2 a 40 g/m², de modo particularmente preferido en el intervalo de 2 a 40 g/m². El recubrimiento de fosfato tiene frecuentemente un grosor en el intervalo de 0,5 a 40 µm, muchas veces en el intervalo de 1 a 30 µm.

Al menos un lubricante o al menos una composición lubricante que tiene al menos una sustancia seleccionadas de jabones, aceites, polímeros orgánicos y ceras se aplica preferiblemente a este recubrimiento de fosfato en al menos una capa.

40 En calidad de lubricantes o composiciones lubricantes se emplean generalmente los siguientes, los cuales presentan respectivamente al menos una de las sustancias mencionadas a continuación, opcionalmente también en combinación entre sí:

1. Jabones de metal a base de metal alcalino que son hidrosolubles y son capaces de reaccionar químicamente al menos parcialmente con los fosfatos en el recubrimiento de fosfato y que se aplican preferiblemente en forma líquida, principalmente como jabón de sodio,

50 2. Jabones de metal a base de metal alcalinotérreo, principalmente como jabones de aluminio, calcio o/y zinc que son hidrosolubles y casi no pueden reaccionar, o no reaccionan, químicamente con los fosfatos del recubrimiento de fosfato y, por esto, de preferencia se presentan en forma de polvo o en forma de una pasta,

3. Aceites,

55 4. Polímeros orgánicos blandos/y reactivos que tal como, por ejemplo, determinados polímeros orgánicos a base de (met)acrilato o/y polietileno presentan propiedades lubricantes y

5. Ceras tales como, por ejemplo, ceras cristalinas que pueden mezclarse opcionalmente en cada caso con al menos un jabón metálico, un fosilicato, un aditivo y un producto elevador de viscosidad de la solución o de la suspensión como, por ejemplo, almidón.

5 Estos lubricantes o composiciones lubricantes pueden usarse en el procedimiento según la invención a continuación de la fosfatación. Los lubricantes o composiciones lubricantes en Estado líquido pueden aplicarse a las piezas de trabajo mediante inmersión en un baño, por ejemplo. Los lubricantes o composiciones lubricantes pulverulentos o pastosos se presentan de preferencia en un reductor de engranajes de una hilera de trefilado a través de los cuales puede extrudirse un alambre, por ejemplo, y en tal caso recubrirse.

10 Al menos una capa de lubricante puede aplicarse a continuación al menos un recubrimiento de fosfato, de preferencia en un grosor en el intervalo de 1 a 40 μm , de modo particularmente preferido en el intervalo de 2 a 30 μm , generalmente con un peso de capa en el intervalo de 1 a 40 g/m^2 , con frecuencia con un peso de capa en el intervalo de 3 a 30 g/m^2 , parcialmente con un peso de capa en el intervalo de 5 a 18 g/m^2 . Al usar una solución o suspensión que contiene estearato reactivo, como en el caso de muchos alambres, resulta aquí un sistema de capas que conjuntamente con el recubrimiento de fosfato tiene una estructura esencialmente de tres capas y generalmente es más o menos no uniforme. Al usar una mezcla que contiene estearato no reactivo, principalmente en forma de polvo o de una pasta, por el contrario, resulta un sistema de capas que conjuntamente con el recubrimiento de fosfato tiene una estructura esencialmente de dos capas y frecuentemente, en gran medida, es uniforme. En total, este paquete de capas presenta de preferencia un grosor en el intervalo de 2 a 100 μm , de modo particularmente preferido en el intervalo de 4 a 75 μm , de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 6 a 50 μm , principalmente en el intervalo de 8 a 25 μm . El recubrimiento de fosfato químicamente transformado de modo al menos parcial y la al menos una capa lubricante transformada de manera química, dado el caso de manera parcial, presentan juntos con frecuencia un peso de capa en el intervalo de 2 a 100 g/m^2 . Las piezas de trabajo metálicas recubiertas de este modo pueden después moldearse en frío.

25 Si el sustrato metálico antes de la fosfatación electrolítica sin corriente se encuentra en una solución de fosfatación, habitualmente ocurre solamente una corrosión o casi sólo una corrosión, pero no una deposición de capa más grande. Si el baño con el sustrato recubierto se mantiene sin corriente después de la fosfatación electrolítica, luego un recubrimiento de fosfato en muchos casos puede solubilizarse o disolverse de nuevo químicamente, de manera lenta.

30 El pretratamiento de los sustratos metálicos, en particular de alambres, cazoletas o barras, antes de la deposición electrolítica de fosfato comprende ventajosamente restregar mecánicamente, limpiar con álcali o/y decapar, en cuyo caso por lo general se selecciona al menos una etapa de enjuague con agua entre o después de cada etapa procedimental acuosa.

35 En general se requiere una capa lubricante sobre el recubrimiento de fosfato para el moldeo en frío de sustratos metálicos. Estas capas se aplican habitualmente por separado, de manera sucesiva, pero pueden también pasar de manera fluida una a la otra después de una reacción química, por ejemplo, con jabones líquidos reactivos. La reacción química más vigorosa de jabones metálico reactivos requiere un cierto contenido de agua y temperaturas elevadas, preferiblemente en el intervalo de 50 a 98 $^{\circ}\text{C}$. Por lo tanto, con jabones pulverulentos o pastosos generalmente no tiene lugar una reacción química, o tiene lugar una reacción química sólo muy pequeña. Los jabones pulverulentos o pastosos son, por lo tanto, generalmente a base de estearato de calcio.

40 Los recubrimientos de fosfato tienen que combinarse con una capa lubricante adecuada para moldeo en frío. Estos son generalmente estearato de sodio en forma líquida o pulverulenta o/y estearato de calcio en forma de polvo, los cuales pueden almacenarse principalmente en el reductor de engranajes de una hilera de trefilado (die box) y aplicarse allí durante el procedimiento de embutición.

45 La capa lubricante habitualmente se presenta en forma de polvo o de pasta, por ejemplo, como jabón de embutición (jabón en polvo) en el reductor de engranajes de una hilera de trefilado o se almacena como solución reactiva de jabón o suspensión de jabón en un baño con temperatura controlada. Cuando la pieza de trabajo metálica fosfatada se hace pasar a través del baño calentado, se aplica el jabón líquido reactivo por lo cual se produce una reacción química con el recubrimiento de fosfato.

50 La o las capas lubricantes aplicadas tiene o tienen preferentemente un peso de capa en el intervalo de 1 a 50 g/m^2 , de modo particularmente preferido en el intervalo de 3 a 35 g/m^2 , de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 5 a 20 g/m^2 . La capa o las capas de lubricante tiene/tienen luego frecuentemente un grosor en el intervalo de 1 a 50 μm , con frecuencia un grosor en el intervalo de 3 a 35 μm , parcialmente un grosor en el intervalo de 5 a 20 μm .

55 Una solución o una suspensión adecuada para el post-tratamiento de las superficies de la pieza de trabajo fosfatada principalmente mediante inmersión contiene de manera preferida 2 a 100 g/l de estearato de amonio, sodio, potasio, aluminio o/y zinc o mezclas de al menos uno de estos estearatos con al menos otra sustancia, así como opcionalmente una adición de al menos un formador de complejos que es capaz de formar complejos con aluminio/calcio/magnesio/manganeso/zinc de los recubrimientos de fosfato ricos en aluminio/calcio/magnesio/manganeso/zinc. Éstos pueden ser, por ejemplo, adiciones de citrato de sodio o/y gluconato de sodio. Sin embargo, el estearato de amonio no puede hacerse reaccionar habitualmente de manera química con

los fosfatos. El valor de pH de tales soluciones se encuentra de preferencia en el intervalo entre 9 y 12. El jabón líquido reactivo se aplica principalmente a una temperatura en el intervalo de 60 a 90 °C.

5 En muchos casos es ventajoso no hacer reaccionar el al menos un compuesto de estearato de modo estequiométrico, sino en lugar de esto ajustarlo de modo que sea ligeramente híper-alcalino con el fin de mejorar el ataque hidrolítico sobre el fosfato de calcio/magnesio/manganeso. De preferencia, tiene un valor de pH en el intervalo de 9 a 12,5.

El moldeo en frío puede ser a) una embutición por deslizamiento como, por ejemplo, embutición de alambre o embutición de tubo, b) re-moldeo masivo en frío como, por ejemplo, extrusión en frío, recalcado en frío o embutición de estiramiento o c) una embutición profunda.

10 Las piezas de trabajo metálicas recubiertas de esta manera preferentemente se moldean en frío y luego opcionalmente se recuecen, se rectifican, se someten a lepeado, se pulen, se limpian, se enjuagan, se recubren con al menos un metal, por ejemplo, mediante galvanizado con bronce, con cromo, cobre, níquel, zinc sin corriente, por electrodeposición O/y con un material fundido, se recubren con al menos una composición de pretratamiento o/y pasivación, se recubren con al menos una composición orgánica tal como, por ejemplo, un imprimador, una pintura, un adhesivo o/y un plástico tal como, por ejemplo, a base de PBS o/y se tratan para hacer un componente composite.

15 Contrario a las expectativas iniciales, la fosfatación electrolítica con una solución de fosfatación que contiene calcio, magnesio o/y manganeso no solamente liberó hidrógeno, sino que también depositó un recubrimiento de fosfato.

20 Estos recubrimientos de fosfato han demostrado incluso con frecuencia ser de muy alta calidad. Frecuentemente tienen una apariencia muy uniforme, atractiva, frecuentemente similar a una capa de pintura mate, principalmente cuando existe un contenido elevado de manganeso. Esto es porque frecuentemente son de grano más fino, más lisos y más atractivos que un recubrimiento de fosfato convencional producido sin corriente.

25 De manera sorprendente ahora se ha encontrado que las condiciones y resultados entre el recubrimiento sin corriente y el electrolítico son significativamente diferentes. Por ejemplo, los recubrimientos de fosfato depositados de modo electrolítico en comparación con los recubrimientos generados sin corriente son ostensiblemente diferentes y en tal caso generalmente de cristalinidad más baja; es decir, con frecuencia sin una formación ostensible de formas cristalinas en el recubrimiento. La fosfatación electrolítica también pudo efectuarse a temperatura ambiente, mientras que la fosfatación sin corriente comparable por lo regular se requiere temperaturas ostensiblemente de más de 40 °C. El valor de pH para el recubrimiento electrolítico en comparación con el recubrimiento sin corriente en algunas formas de realización también ha de disminuirse de manera mínima para obtener una deposición de capa.

30 De manera sorprendente se ha encontrado ahora que la estabilidad de fases de los recubrimientos producidos de modo electrolítico y su color o la formación de un recubrimiento difieren significativamente de recubrimientos se han sido generados sin corriente.

De manera sorprendente, la formación electrolítica del recubrimiento de fosfato se efectúa con velocidad ostensiblemente superior que en el procedimiento sin corriente.

35 Principalmente boquillas como, por ejemplo, boquillas de inyección, componentes de motor y algunas partes de armas se someten a empleo de rozamiento dinámico. Para este propósito son adecuados principalmente recubrimiento de fosfato con un contenido elevado de manganeso.

40 Aparte de eso, se estableció de manera sorprendente que, principalmente en caso de piezas de trabajo largas como alambres, barras y bandas, es ventajoso un incremento en la densidad de corriente a valores de varios cientos de A/dm² o/y de la intensidad de corriente a fin de impedir tener que incrementar excesivamente el tamaño de la planta requerido, particularmente a altas velocidades de paso como, por ejemplo, de 30 a 120 m/min. De manera sorprendente, incluso con velocidades de paso muy altas, tiempos de recubrimiento muy breves y con altas intensidades de corriente se obtuvieron buenos recubrimientos (ejemplos 26 y 27).

45 Las piezas de trabajo metálicas, principalmente también bandas o chapas, que se recubren con al menos un recubrimiento de fosfato, pueden usarse a continuación principalmente para moldeo en frío o/y para empleo de rozamiento dinámico. Dado el caso, antes o/y después de al menos un moldeo en frío respectivamente puede aplicarse al menos un recubrimiento esencialmente orgánico.

Ejemplos y ejemplos comparativos

Los ejemplos descritos a continuación han de explicar más detalladamente, a manera de ejemplo, el objeto de la invención, sin restringirlo.

50 Serie experimental 1 en secciones cortas de alambre recalcado en frío:

Se prepararon soluciones de fosfatación con composiciones de baño de manera correspondiente a la tabla 1 diluyendo ácido fosfórico concentrado con agua y añadiendo luego los iones de metal alcalinotérreo o de manganeso en forma de nitratos hidrosolubles. El contenido entero de nitrato vino de estas sales. Los acelerantes se añadieron luego (clorato, nitroguanidina, etc.). Finalmente se ajustó el valor de pH a valores de 1,9 o 2,0 agregando sosa cáustica.

Para la medición del valor de pH se usó un electrodo estándar, incluso si este operaba de manera comparativamente inexacta en el intervalo bajo del valor de pH. Los experimentos se realizaron a una temperatura aproximada de 20 °C.

5 Para los experimentos de recubrimiento se usó un alambre individual recalcado en frío de acero 19MnB4 de 5,7 mm de diámetro el cual había sido limpiado primero mediante limpieza alcalina y enjuague, seguido de decapado en ácido diluido y mediante enjuague.

10 El alambre de acero recalcado en frío, limpiado, fue introducido verticalmente en el centro de un vaso con una capacidad de 1 litro y sujetado en un sujetador por encima del nivel de agua de la solución de fosfatación en el paso, se mantuvo en el sitio y se puso en contacto eléctrico. De manera simétrica al alambre es soportado verticalmente, un ánodo de titanio platinado sustancialmente cilíndrico, conectado a suministro de electricidad, se mantuvo una distancia de aproximadamente 1 cm del alambre. El ánodo llegó justo hasta un poco por debajo del nivel de agua. El alambre era de preferencia casi exactamente tan largo como la longitud del ánodo sumergido en la solución. Si la longitud del alambre sumergido en la solución era significativamente más corta que aquella del ánodo de titanio, la deposición de fosfato era más grande en la parte más inferior del alambre que en las otras secciones del alambre, tal como era claramente visible por el cambio de color. Si la longitud del alambre sumergido en la solución era significativamente más larga que aquella del ánodo de titanio, se depositaba poco o ningún fosfato en la parte más baja del alambre, tal como era visible claramente por el cambio de color. El color del recubrimiento depende, por una parte, del grosor de capa y, por otra parte, de la composición química del recubrimiento.

15 El alambre se conectó en calidad de cátodo, se introdujo verticalmente en el vaso con la solución de fosfatación y luego se aplicó corriente inmediatamente. Después del tiempo de tratamiento que representa el tiempo durante el cual se aplica la corriente, la corriente se desconectó y el alambre se retiró inmediatamente, se enjuagó y se secó con aire comprimido. Si, no obstante, el ánodo de titanio se conectó en calidad de cátodo y el alambre en calidad de ánodo, hubo sólo un efecto de decapado, sin un recubrimiento fácilmente reconocible.

20 Si sólo se aplicó corriente alterna para el procedimiento de recubrimiento electrolítico, entonces ocurrió poca o ninguna deposición. La fracción que fue depositada se disolvió nuevamente de manera obvia de inmediato. Si sólo se aplicó corriente directa para el procedimiento de recubrimiento electrolítico, entonces se produjeron recubrimientos suficientemente buenos a muy buenos. Si se aplicaron corriente directa y corriente alterna de manera simultánea para el procedimiento de recubrimiento electrolítico, principalmente mediante superposición de los dos tipos de corriente, entonces se produjeron recubrimientos buenos a muy buenos, los cuales, sin embargo, tenían más bien un grano más fino que en el caso de aquellos formados por solo corriente directa. Una fracción de corriente directa en la cual la densidad de corriente de la fracción de corriente directa es de aproximadamente una a dos veces y media más grande que la densidad de corriente (amplitud) de la fracción de corriente alterna, por ejemplo, fracción de corriente directa de 6, 8, 10, 12, 14 o 16 A combinada con, por ejemplo, fracción de corriente alterna de 5, 6, 7 o 8 A ha demostrado ser particularmente exitosa. El recorte de las fracciones de fase de la fracción de corriente alterna no tiene un efecto muy fuerte. Si la frecuencia fue variada en conexión con los experimentos que se realizaron, no tuvo influencia significativa en el resultado de recubrimiento.

25 Si se agregó ácido clorhídrico o/y fluoruro complejo a la solución de fosfatación, resultaron precipitaciones en soluciones ricas en calcio y magnesio.

30 De manera sorprendente se encontró que la estabilidad de fase de los recubrimientos producidos de modo electrolítico y su color o la formación morfológica de un recubrimiento difiere de manera significativa de los recubrimientos producidos sin corriente. Ninguna de las muestras fosfatadas según la invención mostró un efecto de decapado, a diferencia del caso con las muestras fosfatadas sin corriente. De manera sorprendente se determinó que brushita, $\text{CaH}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, era el componente principal de las capas de fosfato generadas de modo electrolítico, ricas en calcio, aunque no se determinó ningún orto fosfato de calcio como, por ejemplo, una apatita, mientras que en el procedimiento sin corriente no se formó ningún recubrimiento y sólo se presentó un efecto de decapado. La brushita es más ventajosa que una apatita tal como, por ejemplo, hidroxilo apatita, puesto que la brushita es menos resistente a alcalino y puede hacerse reaccionar químicamente con jabones alcalinos de manera más fácil que una apatita. El componente principal de la capa de fosfato producido de modo electrolítico, rico en magnesio, no pudo detectarse mediante rayos X incluso en recubrimientos gruesos; en lugar de esto, a diferencia del caso con recubrimientos de fosfato depositado sin corriente, parece ser amorfo a rayos X. El principal componente de los recubrimientos de fosfato producido de modo electrolítico o ricos en manganeso tampoco no pudieron identificarse mediante rayos X e igualmente parece ser amorfo a rayos X. La tabla 1 muestra las composiciones de los baños de tratamiento, las condiciones de deposición y los resultados de recubrimiento. Se logró un alto nivel de confiabilidad de procedimiento con los recubrimientos de fosfato ricos en calcio y manganeso.

35 Tabla 1: Composición de los baños de tratamiento, condiciones de deposición y resultados de recubrimiento. El ejemplo B27 en la tabla 1 no es según la invención

Adiciones en g/l	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	VB12
PO ₄	39,0	39,0	43,3	19,5	49,9	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	9,7

ES 2 749 926 T3

P ₂ O ₅	29,3	29,3	31,5	14,7	37,5	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	7,3
Ca	22,0	22,0	15,8	11,0	32,2	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	11,1	5,5
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	11,1	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻	68,2	68,2	47,3	34,1	99,8	68,2	68,2	68,2	68,2	93,7	85,1	17,0
ClO ₃ ⁻	26,7	-	-	13,2	-	-	-	-	-	-	-	6,3
Citrato	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitroguanidina	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	1-0
Sulfato de hidroxilamina	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
SNBS	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Perborato de Na NaBO ₃ ·4H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	8,7	-	-	-
pH	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,6
Densidad de la solución g/cm ³	1,10	1,08	1,05	1,05	1,13	1,08	1,08	1,08	1,08	1,10	1,114	1,03
FS	11,20	16,80	11,90	5,90	11,10	11,70	12,10	11,90	11,10	10,40	7,60	1,90
GSF	42,20	37,40	44,90	21,00	57,00	45,20	46,00	45,60	42,00	44,10	42,20	11,40
GS	81,1	76,0	76,6	42,0	115,0	78,0	82,0	80,4	81,3	84,2	84,7	21,8
Valor S	0,25	0,45	0,28	0,28	0,19	0,26	0,26	0,26	0,24	0,24	0,18	0,17

Condiciones de deposición	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	VB12
Tensión media V	4	4,5	4	6,5	3,5	5,5	5,5	4,5	4	4,5	4,5	7
Fracción de corriente alterna A/dm ²	5	3	5	-	-	6,5	-	-	-	10	-	-
Frecuencia Hz	1	1,5	1	-	-	1	-	-	-	1	-	-
Fracción de corriente directa A/dm ²	10,0	10,9	10,0	13,4	13,0	13,0	16,0	7,3	13,5	19,1	14,6	11,4
Tiempo de tratamiento s	10	10	5	10	5	10	5	10	5	5	5	10

ES 2 749 926 T3

Condiciones de deposición	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	VB12
Color del recubrimiento	blanco	Gris claro	gris	blanco	Blanco – gris claro	blanco	Gris claro	gris	gris	gris	gris	gris
Calidad de capa visual	Muy bien	bien	medio	bien	bien	bien	Medio	bien	bien	bien	bien	mal
Resistencia adhesiva de la capa	medio	bien	bien	bien	bien	Muy bien	bien	medio	bien	bien	bien	bien
Peso de la capa g/m ²	10,3	5,9	4,3	7,6	5,0	10,0	6,1	4,2	4,1	6,6	4,6	1,0
Velocidad de deposición a 1 A/dm ² durante 1 min	4,4	3,3	3,1	3,4	4,6	4,0	3,7	3,4	4,0	4,1	3,8	0,5

Adiciones en g/l	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24
PO ₄	39,0	19,5	39,0	19,5	19,5	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0
P ₂ O ₅	29,3	14,6	29,3	29,3	14,7	29,3	29,3	29,3	29,3	29,2	29,3	29,3
Ca	-	-	11,0	-	-	-	-	-	-	-	22,0	22,0
Mg	31,5	15,7	-	11,6	-	-	-	-	-	31,5	-	-
Mn	-	-	11,2	11,2	15,1	30,2	50,0	50,0	30,2	-	-	-
NO ₃ ⁻	160,6	80,3	59,3	84,7	34,1	68,2	112,9	112,9	68,2	160,6	68,2	68,2
ClO ₃ ⁻	-	-	26,4	-	-	-	-	-	-	26,7	26,7	10,0
Citrato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitroguanidina	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	1,0	1,0
Sulfato de hidroxilamina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SNBS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Perborato de Na NaBO ₃ ·4H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ ZrF ₆	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-
Ácido heterocíclico	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	-
pH	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,0	1,5	1,5	2,0	1,5	2,0	2,0
Densidad de la solución g/cm ³	1,17	1,05	1,12	1,11	1,05	1,12	1,16	1,16	1,12	1,18	1,0	1,10

ES 2 749 926 T3

FS	9,2	7,2	11,8	7,5	5,5	10,0	11,2	11,2	8,6	9,3	11,8	11,8
GSF	41,6	22,5	44,0	448,0	22,2	45,0	42,4	42,4	43,6	40,5	43,5	43,5
GS	80	50	89	80	49	80	170	170	91	81	92	92
Valor S	0,22	0,32	0,27	0,16	0,25	0,22	0,26	0,26	0,20	0,23	0,27	0,27

Condiciones de deposición	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24
Tensión media V	6,5	6,0	5,0	5,0	5,0	6,0	5,0	5,0	5,5	6,5	5,0	4,0
Fracción de corriente alterna A/dm ²	-	-	-	-	-	-	-	7,3	-	-	-	-
Frecuencia Hz	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
Fracción de corriente directa A/dm ²	21,0	11,5	13,7	5,7	12,2	17,0	14,6	14,6	13,5	12,0	12,0	6,3
Tiempo de tratamientos	20	30	5	10	10	15	10	10	10	30	5	10
Color del recubrimiento	Blanco	Gris claro	Blanco – gris claro	Gris	Blanco	Blanco	Blanco – gris claro	Blanco – gris claro	Blanco	Blanco	Blanco – gris claro	Gris
Calidad de capa visual	media	media	bien	Media	Muy bien	Muy bien	bien	bien	Muy bien	media	bien	bien
Resistencia adhesiva de la capa	bien	bien	bien	bien	bien	bien	Muy bien	Muy bien	Muy bien	media	bien	Muy bien
Peso de la capa g/m ²	9,9	5,4	4,8	4,4	7,4	7,7	7,4	7,5	8,8	6,0	5,8	4,8
Velocidad de deposición a 1 A/dm ² durante 1 min	1,4	0,9	4,2	4,6	3,6	2,9	3,0	3,1	3,9	1,1	4,5	4,6

Adiciones en g/l	B25	B26	B27	VB28	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6
PO ₄	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	39,0	179	179
P ₂ O ₅	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	135	135
Ca	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	-	-	11,1	74,8	74,8

ES 2 749 926 T3

Mg	-	-	-	-	-	29,3	-	11,1	- Zn:45	- Zn:45
Mn	-	-	-	-	-	-	30,2	-	-	-
NO ₃ ⁻	68,2	68,2	68,2	68,2	68,2	159,6	68,3	85,1	236	236
ClO ₃ ⁻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Citrato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitroguanidina	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-	-	-
Sulfato de hidroxilamina	-	-	-	-	-	-33-34	-	-	-	-
SNBS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Perborato de Na NaBO ₃ ·4H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ ZrF ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido heterocíclico	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	2,0	1,8	1,8	1,8	1,9	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0
Densidad de la solución g/cm ³	1,08	1,10	1,10	1,10	1,08	1,17	1,12	1,11	1,37	1,37
FS	10,5	12,0	12,0	12,0	16,8	9,2	10,0	7,6	9,4	9,4
GSF	48,2	44,4	44,4	44,4	37,4	41,6	45,0	42,2	34,4	34,4
GS	81	95	95	95	76	80	80	85	74	74
Valor S	0,22	0,29	0,29	0,29	0,45	0,22	0,22	0,18	0,27	0,27

Condiciones de deposición	B25	B26	B27	VB28	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6
Tensión media V	5,0	10,0	15,0	5,0	-	-	-	-	4	5 - 15
Fracción de corriente alterna A/dm ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Frecuencia Hz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fracción de corriente directa A/dm ²	16,0	130,0	260,0	8,5	-	-	-	-	4,1	3,7
Tiempo de tratamiento s	5	0,8	0,25	900	120	120	120	120	120	120
Color del recubrimiento	blanco	gris	gris	Amarillento - gris	-	-	-	-	gris	Gris oscuro
Calidad de capa visual	Muy bien	bien	bien	Casi bien					Manchado, media	Mal *)

ES 2 749 926 T3

Condiciones de deposición	B25	B26	B27	VB28	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6
Resistencia adhesiva de la capa	bien	bien	Muy bien	Casi bien	No hay deposición de un recubrimiento, puesto que sin corriente				bien	Casi bien
Peso de la capa g/m ²	6,5	6,5	5,0	138,7	0	0	0	0	6,8	4,6
Velocidad de deposición a 1 A/dm ² durante 1 min	4,9	3,8	5,8	1,1	-	-	-	-	1,6	0,6

*) Deposición de fosfato de Ca y de Zn metálico negro ya a temperatura ligeramente elevada: recubrimiento con efecto polvoriento

- 5 En el ejemplo B26 y en el ejemplo comparativo B27 se ensayaron recubrimientos más rápidos. De manera sorprendente, estos experimentos produjeron buenos recubrimientos de modo que las plantas, por ejemplo, para la fosfatación de alambre pueden mantenerse correspondientemente cortas y no tienen que ser largas, por ejemplo, de 8 a 10 m, ya que un recubrimiento no tiene que efectuarse durante, por ejemplo, 5 s, sino que también entrega buenos resultados incluso durante una fracción de 1 s. En el ejemplo comparativo VB 28 debió determinarse cuáles tiempos de recubrimiento son fundamentalmente posibles y cuáles propiedades resultan en este caso. En este caso se
- 10 encontró que en las condiciones seleccionadas es posible un recubrimiento casi bueno por una duración hasta de 1500 s; aunque el recubrimiento puede continuar más allá de este tiempo, cuanto más gruesos son los recubrimientos, mayor es la probabilidad de que parte del recubrimiento se pele fácilmente del sustrato metálico y sea más grande proporcionalmente el efecto. El experimento fue terminado a 3200 s. Por encima de alrededor de 800 s el recubrimiento comenzó a volverse ligeramente esponjoso.
- 15 Es diferente en el caso de una fosfatación electrolítica, por ejemplo, en el sistema Ca - Zn, que en los ejemplos comparativos 5 (20 °C) y 6 (40 °C). El zinc metálico que puede depositarse en cantidades significativas incluso a temperaturas ligeramente elevadas a partir de al menos 40 °C, da al recubrimiento de fosfato un color oscuro a negro. Eventualmente, incluso por debajo de 40 °C se deposita zinc en menor medida. El zinc metálico presenta molestias
- 20 en el recubrimiento formado ya que el punto de fusión del zinc es ostensiblemente más bajo que el del fosfato y ya que durante el moldeo en frío puede ocurrir, por ejemplo, en la ranura de embutición la soldadura en frío del zinc con la hilera de trefilado o/y la pieza de trabajo. Estas soldaduras en frío conducen luego fácilmente, por ejemplo, a muescas sobre la pieza de trabajo y la hilera de trefilado de modo que la pieza de trabajo tiene que rechazarse y la hilera de trefilado tiene que volver a unirse antes de que pueda emplearse nuevamente.
- 25 Tal como se esperaba, a pesar de los valores de pH muy bajos, en la medida en que fue efectiva casi solamente o solamente una fosfatación electrolítica, no se mostró un efecto de decapado significativo debido a la polarización y, por lo tanto, no hubo una acumulación visible en la solución de fosfatación de los cationes lixiviados de la superficie del sustrato tales como, por ejemplo, hierro. Por lo tanto, no se presentó o prácticamente no se presentó una formación del lodo, lo cual reduce drásticamente los costes para la eliminación del lodo. Además, los recubrimientos de fosfato depositado de manera electrolítica en comparación con los recubrimientos de fosfato generado sin corriente de manera
- 30 sorprendente tuvieron granos particularmente finos o amorfos. Los recubrimientos de fosfato generado según la invención tienen en este caso, de manera sorprendente, granos finos con frecuencia, de manera uniforme y nivelada, de manera que tienen una apariencia recubierta con una laca mate, mientras que los recubrimientos de fosfato generados sin corriente siempre se ven un poco más ásperos y con frecuencia menos uniformes debido a las diferencias en los tonos grises.
- 35 La calidad capa evaluada aquí se refiere a una evaluación visual de la capa en términos de impresión visual general, homogeneidad y grado de cobertura (cerrada o incompletamente cerradas). La calidad de capa fue evaluada como muy buena si el recubrimiento de fosfato se veía "atractivo", uniforme cerrado a simple vista. Se consideró medianamente bueno si mostraba ligeras diferencias de color que indicaran pesos de recubrimiento variados sobre el sustrato. La resistencia a la abrasión (= resistencia adhesiva) fue determinada por separado.
- 40 En las composiciones de tipo diferente se encontró sorprendentemente que el calcio, el magnesio y el manganeso son en principio muy o incluso extremadamente adecuados como cationes para la fosfatación electrolítica en el moldeo en frío. Calcio y manganeso generalmente se desempeñan mejor que magnesio en calidad de cationes. Aunque magnesio produjo las mejores calidades de capa sin más intentos de optimización, también tiene que tenerse en

cuenta que como un metal pesado el manganeso tiene importancia más grande en términos de problemas ambientales que un catión de metal alcalinotérreo.

5 En el caso de soluciones de fosfatación ricas en calcio se agregó $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Las soluciones de fosfatación que contienen calcio mostraron que es posible operar exitosamente en amplias zonas químicas y eléctricas. La concentración de calcio y fosfato fue variada en amplios intervalos. En el ejemplo comparativo VB 12 se mostró que los contenidos de calcio y fosfato son demasiado bajos para poder depositar un recubrimiento adecuadamente grueso, completamente cerrado, incluso con altas densidades de corriente.

10 Además, la influencia de los acelerantes fue inesperadamente alta. Un contenido de clorato tuvo un efecto ligeramente negativo sobre la resistencia a la abrasión del recubrimiento de fosfato, pero por otra parte condujo a una deposición particularmente rápida y un recubrimiento de fosfato con granos particularmente finos. Recubrimientos de fosfato más gruesos pueden obtenerse normalmente con clorato antes que con otros aditivos en las mismas condiciones. Un contenido de borato igualmente tuvo un efecto ligeramente adverso sobre la resistencia a la abrasión del recubrimiento de fosfato, pero produjo un recubrimiento más bien de granos medios. Los acelerantes a base de guanidina, hidroxilamina o sulfonato de nitrobenzono produjeron una excelente calidad de capa, en cuyo caso la nitroguanidina demostró ser la más exitosa. Una adición de nitroguanidina incrementó la resistencia adhesiva de manera ostensible. Una combinación de clorato y nitroguanidina produjo con frecuencia muy buenos resultados. Una adición de sulfato de hidroxilamina o sulfonato de nitrobenzono igualmente mejoró ostensiblemente la resistencia adhesiva, pero condujo a una apariencia algo menos homogénea de los recubrimientos de fosfato. La adición de un agente reductor tal como, por ejemplo, un ácido orgánico heterocíclico a las soluciones de fosfatación ricas en calcio (B25) ha reducido evidentemente todavía más el desarrollo de burbujas de hidrógeno y a homogeneizado significativamente la morfología del recubrimiento de fosfato.

Un experimento de corto plazo adicionando agua de acueducto en lugar de agua desmineralizada no produjo ninguna diferencia. Una adición de manganeso a calcio no condujo resultados óptimos en el primer experimento (B 15), aunque indicó un alto potencial de optimización con modificaciones a las condiciones químicas y eléctricas.

25 Se adicionó $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a las soluciones de fosfatación ricas en magnesio. El valor S, generalmente muy bajo en estas soluciones, fue aumentado por la adición de ácido nítrico el cual redujo el valor de pH a valores de aproximadamente 1,5. Cuando se adicionó como el único o principal catión, magnesio mostró velocidades de deposición comparativamente bajas y algunas veces incluso demasiado bajas y algunas veces también recubrimientos de fosfato incompletamente cerrados, aunque su resistencia adhesiva fue siempre recientemente alta. La influencia del acelerante adicionado fue similar a aquella en las soluciones de fosfatación ricas en calcio, pero el efecto acelerante fue frecuentemente algo más pequeño. La adición de un agente oxidante casi no tuvo efecto; solamente la velocidad de deposición aumentó ligeramente, pero no condujo a capas más finas. Los recubrimientos de fosfato ricos en magnesio fueron blancos o grises y generalmente algo más oscuros que los recubrimientos comparables de fosfato ricos en calcio.

35 Además, se estableció en otros experimentos que una adición de ácido clorhídrico o/y al menos un fluoruro complejo tal como, por ejemplo, H_2ZrF_6 o/y H_2TlF_6 a soluciones de fosfatación ricas en calcio o/y magnesio condujo precipitación de los cationes, es decir, obviamente a precipitaciones de fluoruro de calcio o/y cloruro de magnesio

40 Se adicionó $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a soluciones de fosfatación ricas en manganeso. En estos experimentos se obtuvieron al primer intento las mejores calidades de capa los recubrimientos de fosfato de grano fino. Sin embargo, en el año se mostraron ligeras precipitaciones de un precipitado marrón, presumiblemente dióxido de manganeso, aunque no tuvieron un efecto adverso en el recubrimiento de fosfato. Las precipitaciones de compuestos de manganeso pudieron suprimirse completamente, no obstante, mediante la adición de un agente reductor tal como, por ejemplo, a base de un ácido orgánico tal como, por ejemplo, ácido sulfuroso y otros agentes reductores conocidos en principio, los cuales no forman compuestos de difícil disolución con calcio, magnesio o/y manganeso en el intervalo de valores de pH entre aproximadamente 1 y 3. De esta manera la solución de fosfato rica en manganeso también permaneció de un color rosa pálido y transparente durante un tiempo relativamente largo. A la inversa, un compuesto de manganeso puede precipitarse con la adición de un agente oxidante tal como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, clorato de sodio u oxígeno del aire. La influencia del acelerante adicionado ocurrió de una manera similar a aquella en las soluciones de fosfatación ricas en calcio, pero el efecto acelerante fue frecuentemente algo más pequeño. De manera sorprendente, los recubrimientos de fosfato de manganeso no son marrón, gris oscuro o negro como es el caso con la fosfatación sin corriente, sino que son blancos a blancos-grises; es decir grises si hay un contenido de magnesio adicional. Sin embargo, el análisis con rayos X del recubrimiento de fosfato de manganeso no pudo identificar una fase cristalina puesto que se encuentra presente evidentemente en forma amorfa a los rayos X.

Serie experimental 2 para la reacción del fosfato con jabones reactivos:

55 Se trataron cables recalificados en frío durante el mismo período de tiempo en las mismas condiciones con una solución de fosfatación ricas en calcio según el ejemplo 6 en la tabla 1 y luego se recubrieron con una solución de jabón que contenía estearato de sodio a 75 °C. La tabla 2 muestra las diferentes condiciones de saponificación y sus resultados. Los tres diferentes pesos de recubrimiento sobre el alambre saponificado pueden determinarse debido a la diferente solubilidad de los diversos estearatos y fosfatos en diferentes disolventes. Se desea un peso de capa de

estearato de calcio tan alto como sea posible sin que el recubrimiento de fosfato residual se vuelva demasiado delgado. Se encontró que, con un tiempo de saponificación de menos de 5 segundos, disminuyó la reacción de fosfato de calcio para formar estearato de calcio. De manera sorprendente es posible, por lo tanto, aplicar tiempos de saponificación
 5 gratamente breves de alrededor de 5 segundos, mientras que de otra manera frecuentemente tiempos de saponificación de alrededor de 10 minutos son habituales en plantas de inmersión. Por lo tanto, es posible operar bien principalmente con tiempo de saponificación en el intervalo de 4 a 20 s.

Tabla 2: Condiciones de tratamiento y resultados de reacción para fosfato de calcio hidrógeno con estearato de sodio

	Tiempo de fosfatación, s	Duración de saponificación, s	Peso de capa estearato de Na, g/m ²	Peso de capa estearato de Ca, g/m ²	Peso de capa fosfato residual, g/m ²
1	10	2	1,6	1,4	7,8
2	10	5	1,7	2,7	6,3
3	10	10	1,9	2,6	6,8
4	10	15	1,7	2,6	6,8

Serie experimental 3 para la embutición de alambres laminados:

10 En una tercera serie de experimentos, se depositaron recubrimientos de fosfato sobre secciones de alambre laminado de dos metros de largo con la solución de fosfatación según el ejemplo 1 en la tabla 1, correspondiente a las condiciones eléctricas citadas allí. Un alambre laminado con un contenido de carbono de 0,65% en peso fue usada como material de alambre que había sido tratado mediante decapado con ácido clorhídrico a 20 °C durante 15 minutos.

15 Las secciones de alambre se introdujeron brevemente en la solución de fosfatación y se recubrieron de modo electrolítico durante 10,8 y 5,5 segundos a 20 °C. Una vez más se usó un material de titanio recubierto con platino en calidad de ánodo. El peso del recubrimiento en el experimento 1 fue de 6,5 g/m² de fosfato de Ca, en el experimento 2 fue de 5,1 g/m² de fosfato de Ca y en el experimento 3 fue de 4,3 g/m² de fosfato de Ca. El recubrimiento de fosfato fue blanco, muy homogéneo, con resistencia adhesiva reciente y con una estructura de capa fina mente cristalina. El post-tratamiento de estos recubrimientos de fosfato se llevó a cabo en el experimento 1 con un jabón de sodio líquido reactivo mediante inmersión; en el experimento 2 mediante embutición con Gardolube® DP 9010, un jabón de sodio
 20 en forma de polvo de la Chemetall GmbH y en el experimento 3 mediante aplicación de un jabón de calcio no reactivo en forma de polvo. El recubrimiento de estearato tuvo respectivamente un peso de recubrimiento de aproximadamente 5 g/m².

25 En comparación con esto, en el experimento 4, se aplicó una solución de fosfatación de zinc comercial Gardobond® Z 3570 de la Chemetall GmbH a 90 °C sin corriente durante 20 segundos de tiempo de inmersión. Esto dio como resultado un peso de capa de 5,5 g/m². Este recubrimiento de fosfato fue tratado posteriormente con un jabón de sodio usual en el comercio Gardolube® L 6176 de la Chemetall GmbH mediante inmersión, lo cual dio lugar a un recubrimiento de estearato de zinc de 2,2 g/m².

30 Todas las secciones de alambre recubiertas con este sistema de recubrimiento fueron sometidos embutición en un solo molde de embutición en una gran máquina de embutición de alambre de laboratorio con velocidades de salida de hasta 1 metro por segundo. Después de la aplicación de una capa de lubricante, las secciones de alambre fosfatadas según la invención pudieron re-moldearse mediante embutición de deslizamiento también y tan rápido como aquellas con recubrimiento de fosfato de zinc.

35 Además, en el experimento comparativo 5, la misma solución de fosfatación de zinc fue aplicada primero en las mismas condiciones que en el experimento comparativo 4, seguido por un jabón de sodio en forma de polvo, Gardolube® DP 9010 de la Chemetall GmbH. Esto dio como resultado aquí un recubrimiento de fosfato de 5,5 g/m² y una capa de estearato de sodio aproximadamente de 10 g/m². El alambre laminado recubierto con este sistema de capa fue embutido seis veces en un molde de embutición múltiple de modo que se operó en gran medida en condiciones de producción. Se lograron condiciones y resultados de embutición igualmente buenos en total para los recubrimientos
 40 según la invención en comparación con la técnica anterior.

45 El programa de embutición proporcionado para una velocidad de embutición de 0,5 o 1 m/s para las secciones de alambre fosfatado y saponificado. En el experimento comparativo 4 el alambre laminado recubierto de 5,5 mm fue sometido a embutición en una calada a 4,8 mm con una reducción de 24% en la sección transversal. En el experimento comparativo 5, el alambre laminado de 5,5 mm fue sometido a embutición en 6 caladas a 4,8 mm, 4,2 mm, 3,7 mm, 3,2 mm, 2,9 mm y 2,5 mm. Esto corresponde a reducciones en la sección transversal de aproximadamente 24 %, 24 %, 23%, 22%, 21% y 21%.

5 El coeficiente de fricción fue caracterizado usando un instrumento RWMG 3031-C de la compañía Verzinkerei Rentrup GmbH, con el cual se midió la presión de contacto y el par de fuerzas entre un disco recubierto de manera correspondiente un disco no recubierto y se convirtió para dar el coeficiente de fricción. Las propiedades de fricción según el sustrato metálico, la condición de la superficie y el sistema de recubrimiento aplicado pudo ensayarse usando este instrumento. Dos especímenes, entre los cuales ha de determinarse el coeficiente de fricción, se prensan conjuntamente con una fuerza ajustable. Los dos especímenes se hacen rotar en direcciones opuestas alrededor de un eje para medir el par de fuerzas requerido. La relación entre la presión de contacto definida y el par de fuerzas medido da el coeficiente de fricción. El coeficiente de fricción caracteriza la fricción y la conducta de lubricación.

10 Tabla 3: pesos de capa determinados del recubrimiento de fosfato (SG) antes y después de la embutición de alambre (capa de fosfato residual) y coeficiente de fricción medidos en las muestras recubiertas con fosfato en comparación con embutición sencilla y con embutición múltiple con recubrimiento de fosfato de zinc de una capa generados sin corriente

Experimento No.	SG previamente g/m ²	SG después g/m ²	Coeficiente de fricción
Fosfatación - Ca: 1	6,5	4,5	0,18
Fosfatación - Ca: 2	5,1	3,8	0,20
Fosfatación - Ca: 3	4,3	2,9	0,19
Comparación: 4 – embutición sencilla con recubrimiento convencional de fosfato de zinc sin corriente	5,5	4,0	0,19
Comparación: 5 – embutición múltiple con recubrimiento convencional de fosfato de zinc sin corriente	5,5	1,1	0,19

15 En todos los casos según la invención se encontró que la cobertura de la superficie es suficientemente buena para una buena separación del molde y el alambre. Por lo tanto, los recubrimientos según la invención demostraron ser muy buena calidad y bien adecuados incluso para altas velocidades de embutición.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de piezas de trabajo metálicas para re-moldeo en frío poniendo en contacto sus superficies metálicas con una solución de fosfatación acuosa ácida con la formación de al menos un recubrimiento de fosfato y después recubriendo las superficies recubiertas de fosfato con al menos un lubricante con la formación de al menos una capa lubricante, caracterizado porque la solución de fosfatación contiene al menos 5 g/l de compuestos de calcio, magnesio o/y manganeso, incluidos sus iones, calculados como calcio, magnesio y manganeso, así como fosfato y en tal caso contiene
- 5 a) 5 a 65 g/l de Ca y 0 a 20 g/l de Mg o/y de Mn o
- b) 5 a 50 g/l de Mg y 0 a 20 g/l de Ca o/y de Mn o
- 10 c) 5 a 80 g/l de Mn y 0 a 20 g/l de Ca o/y de Mg,
- porque los contenidos en suma de todos los otros cationes seleccionados de cationes del 2º grupo principal y de los subgrupos 1º, 2º y 5º a 8º del sistema periódico de los elementos químicos, además de calcio, magnesio o/y manganeso, son de menos de 0,5 g/l, porque una solución de fosfatación que contiene metal alcalinotérreo se encuentra libre de cloruro y de fluoruro complejo y porque se fosfata de modo electrolítico con una densidad de corriente en el intervalo de 1 a 200 A/dm², en cuyo caso se forma una capa de fosfato con un peso de capa en el intervalo de 2 a 40 g/m².
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las piezas de trabajo metálicas se conectan en calidad de cátodo en la solución de fosfatación y se tratan con corriente directa o con una superposición de corriente directa y corriente alterna.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque las piezas de trabajo metálicas no se decapan casi no se decapan en la solución de fosfatación acuosa ácida.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las piezas de trabajo metálicas antes de fosfatar se decapan, se desengrasa, se limpian, se enjuagan, se restriegan mecánicamente, se pulen, se pelan, se cepillan, se someten a granallado abrasivo o/y se recuecen.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de fosfatación tiene un contenido de fosfato en el intervalo de 2 a 500 g/l calculado como PO₄.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de fosfatación tiene un contenido de metales alcalinos, incluido amonio, en el intervalo de 0,01 a 100 g/l.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de fosfatación tiene un contenido de al menos una sustancia seleccionadas de ácidos orgánicos, de ácidos fosfónicos y sus sales y ésteres en el intervalo de 0,1 a 200 g/l.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de fosfatación tiene un contenido de nitrato en el intervalo de 1 a 600 g/l.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de fosfatación en calidad de acelerante contiene al menos una sustancia seleccionadas de sustancias a base de clorato, guanidina, hidroxilamina, nitrito, sulfonatos de nitrobenzono, perborato, peróxido, ácido peroxi sulfúrico y otros acelerantes que contienen grupos nitro.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de fosfatación tiene un contenido de acelerantes, aparte de nitrato, en el intervalo de 0,1 a 100 g/l.
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de fosfatación tiene un contenido de compuestos a base de guanidina como, por ejemplo, nitroguanidina en el intervalo de 0,1 a 10 g/l calculado como nitroguanidina.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la solución de fosfatación se agrega un agente de red que no forma compuestos de difícil disolución en el intervalo de valores de pH entre 1 y 3 con calcio, magnesio o/y manganeso para influir en la morfología del recubrimiento de fosfato.
- 45 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la densidad de corriente durante la fosfatación electrolítica se encuentra en el intervalo de 1 y 40 A/dm².
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante la fosfatación electrolítica se opera con corriente directa o con una superposición de corriente directa y corriente alterna.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque durante la fosfatación electrolítica se opera con una superposición de corriente directa y corriente alterna, en la cual la relación de la fracción de corriente directa y la fracción de corriente alterna se mantiene en el intervalo de 20 : 1 a 1 : 10 con respecto a las fracciones medidas en A/dm².
- 5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sobre las superficies fosfatadas se aplica al menos un lubricante o al menos una composición de lubricantes que contiene al menos un lubricante.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se aplica al menos un lubricante o al menos una composición de lubricantes con al menos una sustancia seleccionadas de jabones, aceites, polímeros orgánicos y ceras.
- 10 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque en calidad de lubricante se aplica al menos un jabón que opcionalmente reacciona químicamente, al menos en parte, con el fosfato.
19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque el recubrimiento de fosfato convertido químicamente de manera opcional al menos en parte y la al menos una capa de lubricante convertido químicamente de manera opcional en parte presentan conjuntamente un peso de capa en el intervalo de 2 a 100 g/m².
- 15 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado porque las piezas de trabajo metálicas recubiertas de esta manera son re-moldeadas en frío y después, opcionalmente, se recuecen, se rectifican, se someten a lapeado, se pulen, se limpian, se enjuagan, se recubren con al menos un metal, se recubren con al menos una composición de pretratamiento o/y pasivación, se recubren con al menos una composición orgánica o/y se transforman en un componente composite.
- 20 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sobre las piezas de trabajo metálicas recubiertas de esta manera se aplica respectivamente al menos un recubrimiento esencialmente orgánico antes o/y después de al menos un moldeo en frío.
22. Piezas de trabajo metálica que se fabrica con al menos un recubrimiento de fosfato según una de las reivindicaciones 1 a 15 o está recubierta con al menos un recubrimiento de fosfato de este tipo y adicionalmente con al menos una capa de lubricante según una de las reivindicaciones 16 a 19.
- 25 23. Uso de piezas de trabajo metálicas que se fabrican con al menos un recubrimiento de fosfato según una de las reivindicaciones 1 a 15 o están recubiertas con al menos un recubrimiento de fosfato de este tipo y adicionalmente con al menos una capa de lubricante según una de las reivindicaciones 16 a 19, para el moldeo en frío o para empleo de rozamiento dinámico.