

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 214 571  
B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**18.01.89**

(51)

Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 23 C 22/24, C 23 C 22/30,  
C 23 C 22/33**

(21)

Anmeldenummer: **86111976.6**

(22)

Anmeldetag: **29.08.86**

(54)

**Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Zink und/oder Zinklegierungen.**

(30)

Priorität: **05.09.85 JP 194940/85**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.03.87 Patentblatt 87/12**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**18.01.89 Patentblatt 89/3**

(84)

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

(56)

Entgegenhaltungen:  
**FR-A-2 550 551**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined  
applications, C Field, Vol. 6, Nr. 106, 16. Juni 1982 THE  
PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 69 C  
108  
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined  
applications, C Field, Vol. 6, Nr. 98, 8. Juni 1982 THE  
PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 109 C  
106**

(73)

Patentinhaber: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.,  
15-1, 1-Chome, Nihonbashi, Chuo-ku Tokyo 103 (JP)**

(72)

Erfinder: **Saeki, Kenshi, Nihon Parkerizing Co., Ltd.  
No. 15-1, 1-Chome, Nihonbashi Chuo-ku Tokyo (JP)  
Erfinder: Oyama, Kazuyuki, Nihon Parkerizing Co., Ltd.  
No. 15-1, 1-Chome, Nihonbashi Chuo-ku Tokyo (JP)  
Erfinder: Kawasaki, Iwao, Nihon Parkerizing Co., Ltd.  
No. 15-1, 1-Chome, Nihonbashi Chuo-ku Tokyo (JP)**

(74)

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

**EP O 214 571 B1**

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

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen mittels wässriger saurer Chromatierungslösungen, die Chrom-VI, Chrom-III und Phosphat enthalten.

Bei der Erzeugung von Konversionsschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe von Chromatierungslösungen erlangen sogenannte Auftrockenverfahren, d.h. Verfahren, bei denen die Chromatierungslösung ohne Wasserspülung bei Umgebungstemperatur oder insbesondere erhöhter Temperatur aufgetrocknet wird, zunehmend an Bedeutung. Der Vorzug derartiger Verfahren liegt insbesondere darin, dass kein Spülwasser anfällt und dass die so erhaltenen Konversionsschichten einen hervorragenden Korrosionswiderstand vermitteln. Ein weiterer Vorteil ist dadurch gegeben, dass sich die Behandlungslösungen z.B. durch Eintrag von Zink oder Reduktion von Chrom-VI zu Chrom-III weniger stark verändern als diejenigen, bei denen die Ausbildung der Konversionsschicht in ständigem Kontakt mit der Lösung erfolgt.

Dennoch lässt es sich auch bei Auftrockenverfahren nicht gänzlich vermeiden, dass z.B. durch den Vorgang des Abquetschens überschüssiger Behandlungslösung von der Metalloberfläche Ionen aus der Metalloberfläche in die Lösung gelangen. In gleicher Weise findet auch eine gewisse Anreicherung von durch Reduktion gebildeten Chrom-III-Ionen statt.

Die Folge der vorstehend geschilderten Effekte ist, dass mit zunehmender Alterung der Chromatierungslösung die hiermit erzeugen Konversionsschichten nicht mehr die Qualität besitzen, die anfänglich mit einer frischen Chromatierungslösung erhalten wurde. Ein Neuansatz des Behandlungsbades in gewissen zeitlichen Abständen ist daher unvermeidlich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen bereitzustellen, dessen Chromatierungslösung eine längere Standzeit besitzt, das zu hervorragenden Konversionsschichten hinsichtlich Korrosionsschutz und Haftvermittlung für einen gegebenenfalls anschliessend aufgetragenen Lack führt und das dennoch einfach in der Durchführung ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, dass man die Metalloberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, die

10	bis 100 g/l	Chromsäure (ber. als $\text{CrO}_3$ )
1	bis 21 g/l	Chrom-Ionen (ber. als Cr)
0,1	bis 4 g/l	Phosphationen (ber. als $\text{PO}_4$ )
		und
0,1	bis 4 g/l	Fluorozirkonationen (ber. als $\text{ZrF}_6$ )

enthält, in der das Gewichtsverhältnis

von Chrom-VI: Chrom-III	auf (1,5 bis 5) : 1
von Chromsäure: Fluorozirkonat	auf (5 bis 100) : 1
und	
von Phosphat: Fluorozirkonat	auf (0,5 bis 2) : 1

eingestellt ist und man die Chromatierungslösung anschliessend aufdrocknet.

Das Verfahren ist zur Behandlung von Werkstücken geeignet, die aus massivem Zink bzw. massiven Zinklegierungen beschichtet sind, z.B. verzinktes Stahlblech oder -band.

Zum Ansatz der Chromatierungslösung wird Chromsäure in einfachster Weise als solche eingebracht. Die Chrom-III-Ionen können über geeignete Salze, mit besonderem Vorteil jedoch durch Reduktion von Chrom-VI mittels z.B. Oxalsäure, Tanninsäure, Stärke, Alkohol, Hydrazin oder Zitronensäure, zugeführt werden. Der Phosphatgehalt kann durch Zugabe von Phosphorsäure, Ammonphosphat und dergl. eingestellt werden. Die Bemessung der Fluorozirkonatgehaltes kann durch Eintrag von Ammoniumhexafluorozirkonat oder der freien Säure erfolgen.

Bei der Zugabe der Badbestandteile sollte darauf geachtet werden, dass ein Eintrag von Alkaliionen möglichst unterbleibt.

Die Konzentrationen der wirksamen Bestandteile der Chromatierungslösung sind insofern kritisch, als bei einer Chromsäurekonzentration unter 10 g/l die erzeugten Konversionsschichten nicht die erforderliche Qualität besitzen, bei einer Konzentration über 100 g/l infolge eines zu hohen Schichtgewichtes die Lackhaftung sinkt. Bei Chromkonzentrationen unter 1 g/l lässt insbesondere der Korrosionsschutz nach. Auch ist festzustellen, dass dann nur bestimmte Lacke aufgebracht werden können, d.h. die sonst gegebene universelle Art der Lackierung geht teilweise verloren. Bei Konzentrationen über 21 g/l bereitet es Schwierigkeiten, die Bildung von Niederschlägen in der Chromatierungslösung zu vermeiden.

Das Phosphat, das mit in die Konversionsschicht eingebaut wird, ist insbesondere für das gleichmässige Aussehen der Konversionsschicht und die hervorragende Haftvermittlung für einen anschliessend aufgetragenen Lack verantwortlich. Sofern dessen Konzentration unter 0,1 g/l liegt, sind die vorgenannten Effekte nur in geringem Masse vorhanden. Bei Konzentrationen über 4 g/l nimmt der Anteil des Phosphates in der Konversionsschicht stark zu, was mit einem verminderten Korrosionswiderstand verbunden ist. Das Fluorozirkonat-Ion intensiviert den Beizangriff auf der Zinkoberfläche. Seine Fähigkeit, Metallionen komplex zu binden, dürfte massgeblich für die Erhöhung der Standzeit der Chromatierungslösung bzw. für deren Fähigkeit, über einen längeren Zeitraum Konversionsschichten von hervorragender Qualität zu bilden, sein. Bei Konzentrationen unter 0,1 g/l ist diese Wirkung nicht hinreichend ausgeprägt, bei Konzentrationen über 4 g/l ist der Beizangriff auf die Zinkoberfläche sehr stark. Dadurch gelangen zu grosse Zinkmengen in die Chromatierungslösung, wodurch der Vorteil der erhöhten Standzeit verlorengeht.

Das Gewichtsverhältnis Chrom-VI: Chrom-III bestimmt ebenfalls die Gleichmässigkeit der erzeugten Konversionsschichten, ist aber auch für die hohe Standzeit der Chromatierungslösung und die universelle Art der Lackierung verantwortlich. Beim Verlassen des Bereiches sind diese Vorzüge nicht mehr gegeben. Auch die Gewichtsverhältnisse von Chrom-

säure: Fluorozirkonat und von Phosphat: Fluorozirkonat sind insofern kritisch, als beim Verlassen der Bemessungsregel die günstigen Ergebnisse hinsichtlich Korrosionswiderstand, Haftvermittlung und universeller Lackierbarkeit verlorengehen.

Besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn man entsprechend einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung die Metalloberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Chromsäure: Fluorozirkonat auf (10 bis 40) : 1 eingestellt ist.

Der Korrosionswiderstand und die Haftvermittlung der mit dem erfindungsgemässen Verfahren erzeugten Konversionsschicht lassen sich weiter verbessern, wenn entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt gebracht wird, die zusätzlich 0,1 bis 200 g/l Silikat bzw. Kieselsäure enthält. Bei geringeren Gehalten ist die erzielte Verbesserung nur sehr geringfügig, bei höheren Gehalten steigt das Schichtgewicht beträchtlich an, wodurch die Lackhaftung verringert wird. Die besten Resultate werden erzielt, wenn man gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung die Metalloberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Chromsäure: Kieselsäure auf (10 bis 0,5) : 1 eingestellt ist.

Schliesslich ist es zweckmässig, die Metalloberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt zu bringen, deren pH-Wert im Bereich von 0,6 bis 4 liegt.

Der Einsatz der Chromatierungslösung erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur, die etwa von Umgebungstemperatur bis 50°C reicht. Der Kontakt mit der aus Zink oder einer Zinklegierung bestehenden Oberfläche erfolgt am zweckmässigsten durch Rollenauftrag, Spritzen oder Tauchen. Eventuelle überschüssige Chromatierungslösung sollte möglichst unverzüglich, z.B. mittels Quetschrollen, entfernt werden. Hierdurch lässt sich in besonders einfacher Weise erreichen, dass ein bestimmtes und konstantes Schichtgewicht resultiert. Eine besonders günstige Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Metalloberfläche mit der Phosphatierungslösung derart in Kontakt zu bringen, dass nach dem Auftrocknen ein Schichtgewicht von 10 bis 200 mg/m<sup>2</sup>, vorzugsweise von 15 bis 100 mg/m<sup>2</sup> (ber. als Cr), resultiert.

Die z.B. unter Verwendung von Abquetschrollen entfernte überschüssige Chromatierungslösung kann dem Behandlungsbad wieder zugeführt und dadurch wiederverwendet werden.

Im Anschluss an die Applikation der Chromatierungslösung wird ohne Zwischenspülung getrocknet. Dies kann bei Umgebungstemperatur oder bei erhöhter Temperatur, z.B. im Umluftofen, erfolgen.

Bei sinnvoller Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens sind die Standzeit der Chromatierungslösung praktisch unbegrenzt und die erzeugten Konversionsschichten von hervorragender Qualität. Sinnvoll bedeutet hierbei zum einen, innerhalb des üblichen Verfahrensablaufes Entfetten/Reinigen, Wasserspülen, Applizieren der Chromatierungslösung und Trocknen durch gründliches Spülen Sorge

dafür zu tragen, dass möglichst wenig Verunreinigungen in die Chromatierungslösung gelangt. Zum anderen sollte beim In-Kontakt-Bringen mit der Chromatierungslösung darauf geachtet werden, dass möglichst keine überschüssige Chromatierungslösung aufgebracht wird oder — falls dies nicht gelingt — überschüssige Chromatierungslösung möglichst schnell entfernt wird, damit praktisch kein durch den Beizangriff gelöstes Zink bzw. gebildetes Chrom-III in die wieder zu entfernende Lösung gelangt. Sollte sich dennoch eine gewisse Anreicherung insbesondere von Zinkionen nicht vermeiden lassen, kann durch an sich bekannte Ionenaustauscher-Verfahren ein Überschuss entfernt werden.

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

#### Beispiele

Eingeölte Bleche aus feuerverzinktem Stahl wurden nach dem Verfahrensgang alkalische Entfettung, Wasserspülung, Abquetschen mit Rollen, Rollenauftrag der Chromatierungslösung bei Raumtemperatur und Trocknen behandelt. Die Zusammensetzungen der hierfür verwendeten Chromatierungslösungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben. Die mit sämtlichen Chromatierungslösungen erzeugten Schichtgewichte lagen bei 20 bis 25 mg/m<sup>2</sup> (ber. als Cr).

Tabelle 2 enthält Angaben über den mit den Konversionsschichten erzielten Korrosionswiderstand und die Lackhaftung. Dabei ist in Spalte 2 die nach 48- bzw. 72stündigem Salzsprühtest ermittelte Korrosion, bezogen auf die gesamte Fläche, in Prozent wiedergegeben. In der Spalte 3 sind die bezüglich der Lackhaftung erzielten Testergebnisse aufgeführt. Die Prüfbleche waren zu deren Ermittlung mit einem Melamin-Alkydlack von 25 µm Dicke versehen worden. Die Bewertung geschah durch Ermittlung der Lackentfernung nach dem Aufkleben und Abreißen eines Klebandes mit den Noten 5 bis 1. Hierbei bedeuten

- 5 keine Lackentfernung
- 4 Lackentfernung bis 10% der Gesamtfläche
- 3 Lackentfernung von 11 bis 30% der Gesamtfläche
- 2 Lackentfernung von 31 bis 50% der Gesamtfläche
- 1 Lackentfernung von 51% und mehr der gesamten Fläche.

Beim Gitterschnitt wird der Überzug zuvor mit einem Schneidegerät im Abstand von 1 mm bis zum metallischen Untergrund angeritzt, so dass ein Gitter mit mehreren im Winkel von 90° aufeinanderliegenden Ritzspuren entsteht. Im Erichsen-Test wird das Prüfblech zuvor durch Eindringen einer Kugel langsam verbeult, bis eine Wölbung mit einer Höhe von 7 mm entsteht. Bei der Schlagtieftiefung lässt man aus einer Höhe von 30 cm einen Fallkörper mit einem Gewicht von 1 kg und einem Stempeldurchmesser von 12,7 mm auf das Prüfblech fallen. Bewertet werden Ober- und Rückseite des verformten Bereiches.

In Spalte 4 ist die Lackunterwanderung lackierter und mit einem Kreuzschnitt versehener Bleche nach

144stündiger Salzsprühbehandlung angegeben. Zur Bestimmung wurde im Bereich der Ritzstelle Klebeband aufgepresst und anschliessend abgeris-

sen. Die Zahlenangaben verstehen sich als von der Ritzstelle ausgehend nach einer Seite gemessen.

TABELLE 1

Bestandteil der der Chromatierungs-lösung g/l	Beispiel		Vergleichsbeispiel			
	1	2	1	2	3	4
CrO <sub>3</sub>	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6
Cr <sup>3+</sup> (erhalten durch Reduktion mit Ethanol)	1,8	1,8	-	1,8	1,8	-
PO <sub>4</sub> (Phosphorsäure)	0,9	0,9	-	0,9	-	0,9
ZrF <sub>6</sub> (F <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> )	0,7	0,7	-	-	0,7	0,7
SiO <sub>2</sub> (Kieselsäure-Aerosol)	-	9,0	-	-	-	-

TABELLE 2

Chromatierungs- lösung	Korrosion		Gitterschnitt- Test	Lackhaftung Ericksen- Tiefung	Schlagtiefung		Lackunter- wanderung (mm)
	48 h	72 h			Oberseite	Rückseite	
Beispiel							
1	0	5	4	3	2	1	1,1
2	0	2	5	5	5	4	0,9
Vergleichsbeispiel							
1	60	80	4	3	2	1	3,6
2	30	60	4	3	2	1	2,4
3	15	40	4	3	2	1	1,8
4	5	20	4	3	2	1	1,2

In einem weiteren Versuch wurde durch kontinuierliche Behandlung von Blech in den Chromatierungs-lösungen gemäss Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 der Grad der Zinkanreicherung und insbesondere deren Auswirkung auf den Korrosionswiderstand bei einer Salzsprühbehandlung von 48 bis 72 Stunden untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 niedergelegt.

TABELLE 3

Chromatierungs- lösung	Zinkgehalt in der Chromatierungs- lösung (g/l)	Korrosion	
		48 h	72 h
Beispiel 1	0	0	5
	1,0	0	5
	2,0	0	2
	3,0	2	5
	4,0	10	15
Vergleichs- beispiel 1	0	45	80
	0,5	70	100
	0,8	100	100
	1,2	100	100

Schliesslich wurde bei einem weiteren Versuch der Einfluss der Veränderung der wirksamen Badbestandteile auf den Chromgehalt in der Konversionsschicht und auf den Korrosionswiderstand bei der Salzsprühprüfung von 48 bzw. 72 Stunden Dauer untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.

TABELLE 4

Bestandteile der Chromatierungs-lösung (g/l)				Chromgehalt der Konver- sionsschicht (mg/m <sup>2</sup> )	Korrosion	
CrO <sub>3</sub>	Cr <sup>3+</sup>	PO <sub>4</sub>	ZrF <sub>6</sub>		48 h	72 h
8,6	1,2	0,6	0,5	15	2	10
12,6	1,8	0,9	0,7	22	0	5
18,9	2,7	1,3	1,1	33	0	5

Bei sämtlichen Prüfungen zeigte sich, dass die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erzeugten Konversionsschichten von hervorragender Qualität hinsichtlich Korrosionswiderstand und Haftvermittlung bei anschliessender Lackierung sind. Auch wird

deutlich, dass die innerhalb des erfindungsgemässen Verfahrens zum Einsatz kommenden Chromatierungslösungen einen beträchtlichen Zinkgehalt tolerieren, ohne dass damit eine wesentliche Verschlechterung des Korrosionswiderstandes verbunden wäre.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Konversions-schichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen mittels wässriger saurer Chromatierungslösungen, die Chrom-VI, Chrom-III und Phosphat enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, die

10 bis 100 g/l Chromsäure (ber. als  $\text{CrO}_3$ )  
1 bis 21 g/l Chrom-Ionen (ber. als Cr)  
0,1 bis 4 g/l Phosphationen (ber. als  $\text{PO}_4$ )  
und  
0,1 bis 4 g/l Fluorozirkonationen (ber. als  $\text{ZrF}_6$ )

enthält, in der das Gewichtsverhältnis

von Chrom-VI: Chrom-III auf (1,5 bis 5) : 1  
von Chromsäure: Fluorozirkonat auf (5 bis 100) : 1  
und  
von Phosphat: Fluorozirkonat auf (0,5 bis 2) : 1

eingestellt ist und man die Chromatierungslösung anschliessend auftröcknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Chromsäure: Fluorozirkonat auf (10 bis 40) : 1 eingestellt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich 0,1 bis 200 g/l Silikat bzw. Kieselsäure enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Chromsäure: Kieselsäure (10 bis 0,5) : 1 ist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, deren pH-Wert im Bereich von 0,6 bis 4 liegt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalloberfläche mit der Chromatierungslösung derart in Kontakt bringt, dass nach dem Auftrocknen ein Schichtgewicht von 10 bis 200  $\text{mg/m}^2$ , vorzugsweise von 15 bis 100  $\text{mg/m}^2$  (ber. als Cr), resultiert.

### Claims

1. Process for forming conversion coatings on surfaces of zinc or zinc alloys by means of aqueous

acidic chromating solutions containing chromium-VI, chromium-III and phosphate characterized in that the surface is brought in contact with a chromating solution, which contains

10 to 100 g/l chromic acid (calc. as  $\text{CrO}_3$ )  
1 to 21 g/l chromium ions (calc. as Cr)  
0,1 to 4 g/l phosphate ions (calc. as  $\text{PO}_4$ )  
0,1 to 4 g/l fluorozirconate ions (calc. as  $\text{ZrF}_6$ )

in which the weight ratio is adjusted

of chromium-VI: Chromium-III to (1,5 to 5) : 1  
of chromic acid: fluorozirconate to (5 to 100) : 1  
of phosphate: fluorozirconate to (0,5 to 2) : 1

and thereafter the chromating solution is dried in situ.

2. Process according to claim 1, characterized in that the metal surface is brought in contact with a solution, in which the weight ratio of chromic acid: fluorozirconate is adjusted to (10 to 40) : 1.

3. Process according to claims 1 or 2, characterized in that the metal surface is brought in contact with a solution, which contains additionally 0,1 to 200 g/l silicate or silicic acid.

4. Process according to claim 3, characterized in that the metal surface is brought in contact with a solution, in which the weight ratio of chromic acid: silicic acid is adjusted to (10 to 0,5) : 1.

5. Process according to one or more of the claims 1 to 4, characterized in that the metal surface is brought in contact with a solution having a pH-value in the range of 0,6 to 4.

6. Process according to one or more of the claims 1 to 5, characterized in that the metal surface is brought in contact with a solution in such a way, that after drying in situ a coating weight of 10 to 200  $\text{mg/m}^2$ , preferably of 15 to 100  $\text{mg/m}^2$  (calc. as Cr) is obtained.

### Revendications

1. Procédé de production de couches de conversion sur des surfaces de zinc ou d'alliages de zinc au moyen de solutions de chromatage acides aqueuses qui contiennent du chrome-VI, du chrome-III et du phosphate, caractérisé en ce qu'on amène la surface en contact avec une solution de chromatage qui contient

10 à 100 g/l d'acide chromique (calc. en  $\text{CrO}_3$ )  
1 à 21 g/l d'ions chrome (calc. en Cr)  
0,1 à 4 g/l d'ions phosphate (calc. en  $\text{PO}_4$ ) et  
0,1 à 4 g/l d'ions fluorozirconate (calc. en  $\text{ZrF}_6$ ),

dans laquelle on ajuste le rapport pondéral

du chrome-VI au chrome-III à (1,5 à 5) : 1  
de l'acide chromique à (5 à 100) : 1 et  
au fluorozirconate à (0,5 à 2) : 1

puis on sèche la solution de chromatage.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on amène la surface en contact avec une solution de chromatage dans laquelle le rapport pondéral acide chromique : fluorozirconate est ajusté à (10 à 40) : 1.

3. Procédé suivant les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on amène la surface en contact avec une solution de chromatage qui contient en outre 0,1 à 200 g/l de silicate ou d'acide silicique.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on amène la surface en contact avec une solution de chromatage dans laquelle le rapport pon-

déral acide chromique : acide silicique est de (10 : 0,5) : 1.

5. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on amène la surface en contact avec une solution de chromatage dont le pH est dans le domaine de 0,6 à 4.

6. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on amène la surface métallique en contact avec la solution de chromatage de telle sorte qu'il en résulte après séchage un poids de couche de 10 à 200 mg/m<sup>2</sup>, de préférence de 15 à 100 mg/m<sup>2</sup> (calc. en Cr).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

6