

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 240 943
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87104930.0

(51) Int. Cl. 4: **C23C 22/60**

(22) Anmeldetag: 02.04.87

(30) Priorität: 08.04.86 GB 8608508

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.87 Patentblatt 87/42(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL SE(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)(72) Erfinder: **Higgins, George**
31 Frances Road
Windsor, Berks(GB)(74) Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)(54) **Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Zink- oder Zinklegierungsoberflächen.**

(57) Bei einem Verfahren zum Erzeugen von Konversionsüberzügen auf Zink-oder Zinklegierungsoberflächen mittels wäßriger Lösungen, die einen Gehalt an Ionen mehrwertiger Metalle und an Komplexbildner aufweisen und deren pH-Wert größer als 11 ist, bringt man zwecks Verbesserung der Eigenschaften der Konversionsüberzüge und insbesondere der Applikationsbedingungen die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt, die Chrom-III-ionen und Ionen mindestens zweier weiterer mehrwertiger Metalle, vorzugsweise Eisen-III-ionen sowie Kobalt-und/oder Nickelionen enthält.

Die Gesamtmenge an Ionen mehrwertiger Metalle sollte 0,3 bis 3 g/l, vorzugsweise 0,4 bis 1 g/l, betragen. Als Komplexbildner sind Gluconsäure und Hexahydroxiheptansäure bzw. deren Salze besonders geeignet.

EP 0 240 943 A2

Verfahren zur Erzeugung von Konversionsüberzügen auf Zink-oder Zinklegierungsflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von Konversionsüberzügen auf Zink-oder Zinklegierungsflächen mittels wäßriger Lösungen, die einen Gehalt an Ionen mehrwertiger Metalle und an Komplexbildner in genügender Menge, um die Ionen der mehrwertigen Metalle in Lösung zu halten, aufweisen und deren pH-Wert größer als 11 ist.

5 Ein derartiges Verfahren ist aus der DE - C - 15 21 854 bekannt. Dabei kommen Lösungen zum Einsatz, die ein oder mehrere der Metalle Magnesium, Cadmium, Aluminium, Zinn, Titan, Antimon, Molybdän, Chrom, Cer, Wolfram, Mangan, Kobalt, Eisen und Nickel enthalten. Als besonders geeignet sind Lösungen beschrieben, die Kobalt-oder Eisen-III-Ionen sowie mindestens ein weiteres sogenanntes Nichtalkalimetall enthalten. Die Kationenkombination Eisen-III und Kobalt ist in den Vordergrund gestellt.

10 Obgleich das bekannte Verfahren zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich Korrosionsschutz und Lackhaftung erzielen läßt, besteht die Aufgabe der Erfindung darin, diese Eigenschaften der erzeugten Konversionsüberzüge zu verbessern und zugleich die Konzentration der Behandlungslösung und/oder ihre Applikationstemperatur zu verringern.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung 15 derart ausgestaltet wird, daß man die Oberfläche mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Chrom-III-Ionen und Ionen mindestens zweier weiterer mehrwertiger Metalle enthält.

Die außer Chrom-III-Ionen weiterhin in der wäßrigen Lösung eingesetzten Kationen mehrwertiger Metalle können von der vorgenannten Art sein. Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt zu bringen, die als weitere Ionen mehrwertiger Metalle Eisen- 20 III-Ionen sowie Kobalt-und/oder Nickelionen enthält.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Komplexbildner sind organische Chelatbildner der verschiedensten Gruppen, wie z.B. Dicarbonsäuren (Malonsäure, Fumarsäure usw.); Aminosäuren (z.B. Glycin); Hydroxycarbonsäuren (Zitronensäure, Glukonsäure, Milchsäure usw.); Hydroxyaldehyde (z.B. Acetylaceton); aliphatische Polyalkohole (z.B. Sorbit, 1,2-Äthandiol); aromatische Carbonsäuren (z.B. Salicylsäure, 25 Phthalsäure); Aminocarbonsäuren (z.B. Äthylendiamintetraessigsäure); auch andere Verbindungen, wie beispielsweise Methanphosphonsäurediäthanolamid oder Salze von niedrigmolekularen Ligninsulfonsäuren, die bei der Zellstoffgewinnung anfallen, brauchbar. Die Menge an komplexbildendem Mittel, die anwesend sein muß, ist die Menge, die mindestens ausreichend ist, um die vorhandenen Ionen mehrwertiger Metalle vollständig komplex zu binden. Wenn somit der Gehalt an mehrwertigen Metallionen in der Lösung ansteigt, 30 muß der Gehalt an komplexbildendem Mittel ebenfalls erhöht werden. Da zunehmende Mengen bestimmter komplexbildender Mittel, die ihrer Natur nach sauer sind, die wirksame Alkalinität der Lösung herabsetzen können, werden vorzugsweise komplexbildende Mittel in Form der Neutralsalze, insbesondere der Alkalimetallsalze, verwendet. Es wurde festgestellt, daß überschüssige, über die zur Komplexbildung benötigten Mengen an Komplexbildner hinaus keinen Vorteil erbringen.

35 Besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn als Komplexbildner Glukonsäure, insbesondere aber Hexahydroxiheptansäure bzw. deren Salze, eingesetzt werden.

Es hat sich gezeigt, daß es nachteilig sein kann, wenn sämtliche Metallionen als Salze anorganischer Säuren, beispielsweise in Form ihrer Nitrate, in die wäßrige Lösung eingebracht werden. In der Regel ist es 40 zweckmäßiger, die Ionen wenigstens eines mehrwertigen Metalles als Salz einer organischen Säure zuzufügen oder aber die Lösung mit organischer Säure zu versetzen. Hierbei kann die organische Säure selbst Komplexbildner sein. Besonders zweckmäßig vom Standpunkt sowohl der Kosten als auch der Wirksamkeit ist es, als organische Säure Ameisensäure, insbesondere Essigsäure, einzusetzen. Die vorteilhafteste Ausführungsform der Erfindung besteht darin, Chrom als Chromacetat und die Ionen der anderen mehrwertigen Metalle als Nitrate oder andere anorganische Salze zuzusetzen.

45 Obwohl es vorzuziehen ist, die Ionen der mehrwertigen Metalle als Kationen einzubringen, können auch diejenigen Metalle, die in der Lage sind, Anionen zu bilden, in dieser Form zugegeben werden.

Die wäßrige Lösung muß einen pH-Wert oberhalb 11 aufweisen. Beste Ergebnisse werden im pH-Bereich von 12,2 bis 13,3 erzielt.

Die Einstellung des pH-Wertes kann z.B. durch Triethanolamin, Alkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkali- 50 phosphate, Alkaliborate, Alkalisilikate, Alkalipolyphosphate, Alkalipyrophosphate oder Mischungen hiervon erfolgen. Am vorteilhaftesten sind jedoch Alkalihydroxide, speziell Natriumhydroxid. Die zur Einstellung des pH-Wertes erforderliche Menge liegt üblicherweise zwischen 5 und 35 g/l.

Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt, die Ionen der mehrwertigen Metalle in einer Gesamtmenge von 0,3 bis 3 g/l, vorzugsweise von 0,4 bis 1 g/l, enthält.

Die Menge des oder der Komplexbildner(s) richtet sich nach dem Gehalt der Lösung an Ionen der mehrwertigen Metalle. Sie muß ausreichen, um die genannten Ionen in Lösung zu halten. Gemäß einer weiteren zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt, die Komplexbildner in einer Menge von 0,05 bis 10 g/l, vorzugsweise von 1 bis 5 g/l (bezogen auf das Natriumsalz der Hexahydroxiheptansäure), enthält. Bei Verwendung anderer Komplexbildner sind äquivalente Mengen vorteilhaft.

Gemäß weiterer vorteilhafter Ausführungsformen der Erfindung bringt man die Metalloberfläche in Kontakt mit einer Lösung, die Chrom-III-Ionen in einer Menge von 0,04 bis 0,4 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 g/l, enthält, sofern Ferriionen eingesetzt werden, mit einer Lösung, die diese Ionen in einer Menge von 0,1 bis 0,3 g/l enthält, und, sofern sie einen Kobalt-und/oder Nickelionengehalt aufweisen, mit einer Lösung, die diese Ionen in einer Menge von 0,15 bis 0,4 g/l enthält.

Falls die Zugabe von organischer Säure bzw. Salzen hiervon, insbesondere Essigsäure oder Acetat, vorgesehen ist, sollte die Menge derart bemessen werden, daß 15 bis 60 %, vorzugsweise 20 bis 40 %, der gesamten Metallionen ein entsprechendes Anion zugeordnet ist.

Die Behandlung der Zink-oder Zinklegierungsoberflächen erfolgt nach konventioneller Technik, z.B. durch Tauchen, insbesondere aber durch Spritzen. Obgleich die Behandlungstemperatur prinzipiell bis 90°C reichen kann, wird vorzugsweise bei einer Temperatur unter 60°C, insbesondere unter 50°C, aber oberhalb 20°C, gearbeitet. Ein besonderer Vorzug der Erfindung liegt darin, daß es möglich ist, sehr gute Ergebnisse bei einer Behandlungstemperatur von 20 bis 35°C, insbesondere bei etwa 25°C, zu erzielen.

Die Behandlungsdauer liegt in der Regel bei 2 bis 60 sec, vorzugsweise bei 5 bis 30 sec. Im allgemeinen gilt, daß Lösungen mit geringerer Metallionenkonzentration höhere Temperaturen und längere Behandlungszeiten verlangen als solche mit höheren Metallionenkonzentrationen.

Die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommende Lösung ist üblicherweise frei von Chromationen. Obgleich auch sonst zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden können, kann es aber von Vorteil sein, mit einer Chromationen enthaltenden Lösung, zweckmäßigerweise nach Wasserspülung nachzubehandeln.

Im Anschluß an die Nachbehandlung oder die Wasserspülung kann getrocknet und gegebenenfalls ein Lack oder anderer Überzug aufgebracht werden.

Sofern die zu behandelnde Metalloberfläche auch freiliegende Eisen-oder Stahlbereiche aufweist, kann es von Vorteil sein, an das erfindungsgemäße Verfahren eine Phosphatierbehandlung mit Lösungen auf Basis Zinkphosphat oder Alkaliphosphat anzuschließen.

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

BEISPIELE

Es wurden zwei Behandlungslösungen angesetzt, die folgende Gehalte an wirksamen Bestandteilen aufwiesen:

5

Lösung 1:	Co ²⁺	0,2 g/l
	Cr ³⁺	0,2 g/l
	Fe ³⁺	0,2 g/l

10

Natriumsalz der	
Hexahydroxiheptansäure	2,2 g/l
NaOH	19,0 g/l

15

Lösung 2:	Co ²⁺	0,3 g/l
	Cr ³⁺	0,15 g/l
	Fe ³⁺	0,2 g/l

20

Natriumsalz der	
Hexahydroxiheptansäure	2,9 g/l
NaOH	25,0 g/l

25

Die Kobalt und Eisen-III-Ionen waren jeweils über ihre Nitrate, die Chrom-III-Ionen jeweils als Acetate eingebracht worden.

30

Feuerverzinkte Stahlbleche mit einer Zinkauflage von 275 g/m² und üblicher Oberflächenstruktur wurden gereinigt und für die Dauer von 20 sec bei 45°C mit Lösung I im Spritzen behandelt, mit Wasser gespült, mit Chromationen enthaltender Lösung nachbehandelt, getrocknet und mit einem Epoxy-Grundlack sowie einem Decklack aus fluoriertem Polyvinylfluorid (PVF₂) versehen.

35

Anschließend wurden die Bleche diagonal bis auf die Metalloberfläche angeritzt und für die Dauer von 1000 h dem Salzsprühtest gemäß ASTM B 117 ausgesetzt. Danach wurden Blasengröße und -dichte gemäß BS 3900 Teil H I bewertet. Es wurde weder eine Blasenbildung noch eine Lackablösung festgestellt. Es hatte sich lediglich eine geringe Menge Weißrost an den Ritzstellen gebildet.

40

Nach dem vorgenannten Verfahrensgang wurde eine zweite Partie Zinkblech behandelt, wobei Lösung 2 eingesetzt wurde. Die Behandlungstemperatur betrug hier 25°C, die Behandlungsdauer lag bei 2 bis 15 sec. Die nach der Salzsprühbehandlung erhaltenen Testergebnisse waren mit den vorgenannten gleich.

45

In Vergleichsversuchen, ebenfalls nach dem oben skizzierten Verfahrensgang, wurden weitere Partien Zinkbleche behandelt, wobei die Lösungen I und 2 frei von Chromionen waren. Der Gehalt an Natriumsalz der Hexahydroxiheptansäure war entsprechend verringert. Der Test zeigte mit Blasen bedeckte Bleche, wobei die Blasendichte 3 und die Blasengröße 3 waren. Außerdem war beginnende Ausbreitung von Weißrost von der Ritzstelle ab über das Testblech hinweg feststellbar.

Ansprüche

50

1. Verfahren zum Erzeugen von Konversionsüberzügen auf Zink-oder Zinklegierungsoberflächen mittels wäßriger Lösungen, die einen Gehalt an Ionen mehrwertiger Metalle und an Komplexbildner in genügender Menge, um die Ionen der mehrwertigen Metalle in Lösung zu halten, aufweisen und deren pH-Wert größer als 11 ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Chrom-III-Ionen und Ionen mindestens zweier weiterer mehrwertiger Metalle enthält.

55

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die als weitere Ionen mehrwertiger Metalle Eisen-III-Ionen sowie Kobalt-und/oder Nickelionen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die als Komplexbildner Gluconsäure, insbesondere aber Hexahydroxiheptansäure bzw. deren Salze, enthält.

5 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Ionen der mehrwertigen Metalle in einer Gesamtmenge von 0,3 bis 3 g/l, vorzugsweise von 0,4 bis 1 g/l, enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Komplexbildner in einer Menge von 0,05 bis 10 g/l, vorzugsweise von 1 bis 5 g/l (bezogen auf das Natriumsalz der Hexahydroxiheptansäure), enthält.

10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Chrom-III-Ionen in einer Menge von 0,04 bis 0,4 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 g/l, enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Eisen-III-Ionen in einer Menge von 0,1 bis 0,3 g/l enthält.

15 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Cobalt-und/oder Nickelionen in einer Menge von 0,15 bis 0,4 g/l enthält.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen bei einer Temperatur unter 60°C, vorzugsweise unter 50°C, aber oberhalb 20°C, mit der Lösung in Kontakt bringt.

20 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen für die Dauer von 2 bis 60 sec, vorzugsweise von 5 bis 30 sec, mit der Lösung in Kontakt bringt.

25

30

35

40

45

50

55