

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89106447.9**

51 Int. Cl.4: **C23C 22/34**

22 Anmeldetag: **11.04.89**

30 Priorität: **12.04.88 DE 3812076**
 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.10.89 Patentblatt 89/42
 84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **UNILEVER NV**
Burgemeester s'Jacobplein 1 P.O. Box 760
NL-3000 DK Rotterdam(NL)

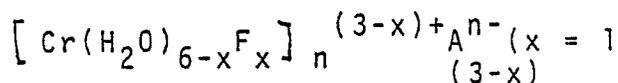
Anmelder: **UNILEVER PLC**
Unilever House Blackfriars
London EC4P 4BQ(GB)

72 Erfinder: **Klos, Klaus-Peter**
Am Mittelpfad 26
D-6097 Trebur 2(DE)
 Erfinder: **Lindemann, Karl-Heinz**
Untergasse 45
D-6097 Trebur 2(DE)
 Erfinder: **Birnstiel, Willi**
Bergstrasse 95
D-6102 Pfungstadt(DE)

74 Vertreter: **Berendt, Thomas, Dr.rer.nat.**
Dipl.-Chem. et al
Patentanwälte Dr.rer.nat. Dipl.-Chem. Th.
Berendt Dr.Ing. Hans Leyh Dipl.-Ing. Hartmut
Hering Innere Wiener Strasse 20
D-8000 München 80(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung eines sauren chrom-(III)-haltigen und fluoridhaltigen Passivierungsbades für Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen und Cadmium.**

57 Ein saures chrom-(III)-haltiges und fluoridhaltiges Passivierungsbad für Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen und Cadmium wird durch Mischen von 20 -200 g/l eines löslichen Chrom-(III)-Verbindung, 20 bis 600 g/l eines löslichen Nitrats, 5 bis 100 g/l eines Fluorids und eines Sulfat- Phosphat- Chlorid-, Bromid-, Fluorid- oder Jodid-Anion. Zugabe von Salz- oder Salpetersäure bis zum pH-Wert von 1 ,8 bis 2,2 und Erhitzen auf über 60 ° C oder Zusetzen eines Katalysators hergestellt, wobei die Nitratmenge größer als die Chrom-(III)-Konzentration ist. Es enthält eine oder mehrere Komplexverbindung(en) der Formel (1):



bis 3, n = Wertigkeit von A und A = Nitrat, Sulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid und Jodid).

EP 0 337 411 A2

Verfahren zur Herstellung eines sauren chrom-(III)-haltigen und fluoridhaltigen Passivierungs-bades für Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen und Cadmium.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines sauren chromhaltigen und fluoridhaltigen Passivierungs-bades für Zink- oder Cadmiumoberflächen.

Es ist z.B. aus der US-PS 4 263 059 bzw. der DE-OS 30 38 699 ein saures chromhaltiges Passivierungsbad für Zink- oder Cadmiumoberflächen bekannt, das neben einer "blauen Lösung" aus
 5 dreiwertigem Chrom und einer Säure, wie Ameisen-, Essig- oder Propionsäure oder Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Fluorwasserstoffsäure ein Fluorid enthält mit einer "grünen Lösung" aus sechswertigem Chrom, z.B. Chromtrioxid, Alkalimetallchromat und -dichromat und einem Reduktionsmittel, wie ein Aldehyd oder Alkohol oder einem Alkalimetallsulfit, -bisulfit, -metabisulfit, -jodid, Wasserstoffperoxid, Schwefeldioxid oder einem Eisen-II-Salz gebildet wird.

10 Hierdurch werden Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen, galvanisch oder durch Feuerverzinkung auf Eisen oder Stahl aufgebrachte Zinkschichten oder Cadmiumoberflächen korrosionsfester gemacht, was durch eine Färbung angezeigt wird, die von blau über schwarz und gelb bis zu oliv reicht und auch für Dekorationszwecke Anwendung findet. Insbesondere wird durch eine solche Passivierung z.B. die sogenannte Blaupassivierung, d.h. die Erzeugung einer leicht blauen, sehr dünnen Passivierungsschicht mit
 15 gutem dekorativen Aussehen, eine Bildung der Zinkkorrosionsprodukte auch "Weißrost" genannt, stark verzögert.

Ein Maß für den Korrosionsschutz dieser Chromatierungen liefert der Salzsprühtest nach DIN 50021. Dabei wird ein zinkbeschichtetes und passiviertes Teil bei 40 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit einem 5%igen Natriumchloridnebel ausgesetzt. Angegeben wird dann die Zeit, die benötigt wird, 5 - 10% der Fläche zu
 20 Weißrost zu oxidieren.

Bei der Blaupassivierung sollte der Korrosionsschutz nach DIN 50021 bei 20 bis 24 h liegen.

Durch das Vorhandensein von giftigen Chrom-(IV)-Verbindungen in den Passivierungslösungen des Standes der Technik ist es jedoch möglich, dass Chrom-(VI) in die Passivierungsschicht eingebaut wird, was insbesondere bei Verwendung solcher Schichten zu Dermatitiserkrankungen führen kann und auch aus
 25 diesem Grunde in Geräten der Nahrungsmittelindustrie bedenklich ist. Die Abwasserbehandlung zur Entgiftung von Passivierungslösungsresten bzw. bei Spülwässern bietet Probleme und die Lösungen verbrauchen sich schnell und können nur begrenzt nachgeschärft (regeneriert) werden, müssen vielmehr bald entsorgt werden. Vielmehr läßt der Korrosionsschutz nach kurzer Zeit, oft schon nach einem Tag, nach. Andere saure Lösungen, die Chrom-(III)-Ionen enthalten und neben diesen auch Oxidationsmittel (US-
 30 PS 4 171 231) und weitere Zusätze wie Silikate und/oder andere Metallionen (US-PS 4 384 902, 4 359 347, 4 367 099) oder Organophosphorverbindungen (US-PS 4 539 348) bzw. Carbonsäuren (US-PS 4 349 392) enthalten, haben zwar die Eigenschaft, dekorative Blau- bzw. Gelbpassivierungen zu bilden, die aber nicht nachträglich einfärbbar sind und deren Korrosionsverhalten in der Größenordnung von maximal 6 h auf 10% Weißrost nach DIN 50021 lag. Wegen des Vorhandenseins von Oxidationsmitteln sind die Schichten
 35 nicht frei von Chrom-(VI)-Verbindungen, die insbesondere auch bei der pH-Wert-Erhöhung im Sedimentationsbecken der Abwasserbehandlung entstehen und die Entgiftung erschweren.

Zwar sind aus J. Am. Chem. Soc. 74(1952) Seiten 3509 - 3512 Chrom-(III)-Fluor-Komplexe von Chrom-(III) bekannt, deren Bildung durch Zink beschleunigt wird, jedoch findet sich bei dieser Untersuchung von Gleichgewichtskonstanten kein Hinweis auf die Blaupassivierung von Zink bzw. verzinkten Eisenoberflächen,
 40 auf denen keine Chrommetallabscheidung erfolgt, sondern eine polymere Verbindung mit zweiwertigem Chrom abgeschieden wird.

Ferner wird durch saure Chromatierungslösungen bei verzinkten Eisengegenständen eine gewisse Menge Eisen der Lösung gelöst, wodurch nach einer gewissen Zeit derartige Lösungen, insbesondere wenn sie Cr^{3+} enthalten, unbrauchbar werden. Insbesondere ist dies der Fall bei Gegenständen, die aus
 45 geometrischen Gründen keine ganz geschlossene Zinkschicht aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist die Vermeidung der genannten Nachteile durch Schaffung eines sauren, chromhaltigen Passivierungs-bades, das nur Chrom-(III)-verbindungen, aber keine Oxidationsmittel und keine starken Komplexbilder enthält, das eine lange Standzeit hat, einfärbbare Passivierungen erzeugt und erlaubt, organische Polymere auf die erzeugte Passivierungsschicht besser adsorbieren zu lassen sowie
 50 nicht durch eventuell im Bad gelöstes Eisen unbrauchbar wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung eines sauren, chrom-(III)-haltigen und fluoridhaltigen Passivierungs-bades für Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen und Cadmium durch Mischen von
 20 bis 200 g/l einer löslichen Chrom-(III)-Verbindung

20 bis 600 g/l eines löslichen Nitrats (Gesamtnitrat)

5 bis 100 g/l eines Fluorids

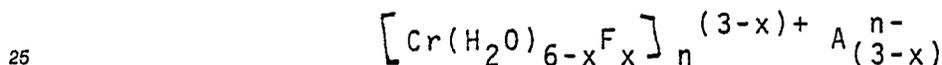
und einer Säure gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Säure Salz- oder Sapetersäure bis zu einem pH-Wert 1,8 bis 2,2 zugesetzt wird, daß ein Anion aus der Gruppe, ausgewählt aus Nitrat, Sulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid, und Jodid zugesetzt wird, daß das lösliche Nitrat in einer Konzentration in g/l zugesetzt wird, die größer als die Chrom-(III)-Konzentration ist, dass das Gemisch entweder auf 60 °C erwärmt oder mit einem Katalysator oberhalb 15 °C behandelt wird und daß das erhaltene Konzentrat gegebenenfalls auf eine Anwendungskonzentration von 2 bis 20 Gew.-% in Wasser gebracht wird.

Ferner ist das Bad im Falle des Vorhandenseins von Eisen dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen sauren, mit Cr^{3+} beladenen Ionenaustauscher und/oder ein Mittel zum Unlöslichmachen von Fe^{3+} -Ionen in einer Menge von 0,1 bis 100 g/l enthält.

Es wurde nun gefunden, dass das Bad besonders schnell wirksam ist, wenn es von der Anwendung auf mindestens 60 °C erwärmt oder mit einem Katalysator oberhalb 15 °C behandelt worden ist. Diese Behandlung wird vorteilhaft mit dem Badkonzentrat vor der Verdünnung auf Anwendungskonzentration durchgeführt.

Die Behandlung mit einem Katalysator, insbesondere mit Aktivkohle bei 15 °C oder darüber, z.B. bei Raumtemperatur (20 - 25 °C) oder das kurzzeitige Erhitzen z.B. 30 sec. bis 15 min. auf mindestens 60 bis 80 °C, scheint die Bildung der stabileren Chrom-(III)-Komplexe zu fördern, was über rasch ist, dass bei Raumtemperatur lediglich die Hexahydrat-Komplexe des Chroms stabil sind, diese aber zur Passivierung unbrauchbar sind.

In den erfindungsgemäß hergestellten Passivierungsbädern liegen Komplexe der allgemeinen Formel



vor, worin $x = 1 - 3$ (Anzahl der Fluoridionen) $n =$ Wertigkeit des Anions A und A = Nitrat, Sulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid und Jodid, was durch Leitfähigkeitsmessungen an der Fluorid-Elektrode bestimmt werden kann.

Erfindungsgemäß bevorzugte Passivierungsbäder enthalten folgenden Mengen in einem Konzentrat, das üblicherweise in einer Konzentration von 2 bis 20 Gew.-% in Wasser angewendet wird:

20 - 200 g/l Chrom-(III)-verbindung, z.B. als Chromchlorid oder Chromnitrat,

20 - 600 g/l lösliches Nitrat, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumnitrat,

5 - 100 g/l Fluorid, z.B. Natrium-, Kalium-, Ammoniumfluorid

Salz- oder Salpetersäure bis zu einem pH-Wert 1,8 bis 2,2.

Aus diesem Konzentrat hergestellte Passivierungsbäder zeigen Korrosionsschutzwerte einer Blaupassivierung nach DIN 50021 von 44 bis 50 h, eine Einfärbbarkeit der Schichten und ein gutes Aufziehen organischer Polymere auf die Schichten.

Beispiel 1

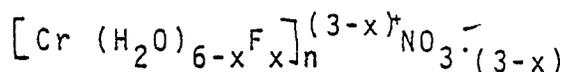
Es wurde ein Konzentrat folgender Zusammensetzung hergestellt:

50 g/l Chrom-(III)-chlorid

125 g/l Natriumnitrat

50 g/l Natriumfluorid

Das Konzentrat wurde auch 65 °C erwärmt. Es enthielt Komplexe der Formel



Das Bad wurde mit Wasser im Gew.-Verhältnis 1 : 10 gemischt und mit Salpetersäure auf den pH-Wert 2,0 eingestellt. Mit diesem Bad wurden feuerverzinkte Eisenstangen von 2 cm Durchmesser und 20 cm Länge blaupassiviert. Nach 3 sec wurden die Stangen aus dem Bad genommen und auf Korrosionsverhalten nach DIN 50021 geprüft. Der Korrosionsschutzwert betrug 48 h.

Durch Zugabe von 50 g/l Acetylaceton wurde die Haltbarkeit des Bades um den Faktor 10 verlängert.

Beispiel 2

5

Ein Bad wurde aus

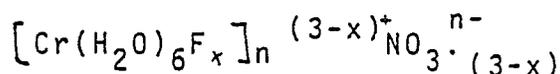
60 g/l Cr(NO₃)₃ · 9H₂O

100 g/l NaNO₃

40 g/l NaF NHO₃ ad pH 2,1

10 und ohne Erhitzen, aber durch Behandeln 10 min mit gekörnter Aktivkohle in einem porösen Säckchen hergestellt und nach Mischen mit Wasser im Gew.-Verhältnis 1 : 12 für den gleichen Versuch verwendet. Es enthielt Komplexe der Formel

15



20

Es wurde der gleiche Korrosionsschutzwert erhalten. Im Vergleichsversuch auf einer normalen Blauchromatierung (handelsüblich) wurden folgende Ergebnisse erhalten: mit

Cr VI (handelsüblich) : 15 mg Cr/m² Zink; 24^h Korrosionsschutz

Cr III (erfindungsgemäß) : 30 mg Cr/m² Zink; 48^h Korrosionsschutz.

Die Haltbarkeit des Bades wurde um den Faktor 5 durch Zugabe von 20 g/l Salicylsäure verlängert.

25

Beispiel 3

Es wurde ein Bad gemäß Beispiel 1 mit einem stark sauren Ionenaustauscher, der mit einer 3 M Chrom-(III)-Nitratlösung beladen worden war, in einem Bad mit 1,0 g/l Fe³⁺-Gehalt eingesetzt. Zum Vergleich wurde das gleiche Bad ohne Ionenaustauscher verwendet.

30

Das Bad mit dem Ionenaustauscher ergab eine einwandfreie Blaupassivierung, während das Vergleichsbad nach kurzer Zeit unbrauchbar war. Eine Zugabe von 10 g/l Fumarsäure erhöht die Lebensdauer des Bades um Faktor 5.

35

Beispiel 4

Es wurden vier Lösungen aus je 100 ml einer 10%igen Passivierungslösung nach Beispiel 1 angesetzt (pH 1,6) und mit den in der Tabelle angegebenen Mengen eines Gemisches aus Alkylaminen und Amiden mit 5 - 12 C-Atomen versetzt. Es wurde 1mm dickes Eisenblech mit einer Fläche von 1 dm² eingelegt. Nach 12 Stunden wurden die Eisengehalte der Lösungen analytisch durch Atomadsorptionspektrometrie bestimmt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten, die die Abhängigkeit des Eisengehalts der Passivierungslösung von der Menge zugesetzten Inhibitor, d.h. Mittel zum Unlöslichmachen der gelösten Fe³⁺-Ionen zeigen. Der Zusatz von 1g/l Inhibitor ergab praktisch einen nur geringen Unterschied hinsichtlich Farbe und Korrosionsschutz gegenüber der Passivierungslösung ohne Inhibitor.

45

Tabelle

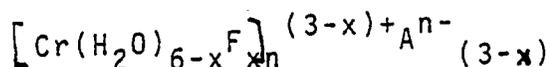
50

Passivierungslösung	ppm / 1 Fe
ohne Inhibitor	1000
+ 1 g/L "	250
+ 5 g/l "	60
+ 10 g/l "	30

55

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines sauren chrom-(III)-haltigen und fluoridhaltigen Passivierungsbades für Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen und Cadmium durch Mischen von
- 5 20 bis 200 g/l einer löslichen Chrom-(III)-Verbindung
20 bis 600 g/l eines löslichen Nitrats (Gesamtnitrat)
5 bis 100 g/l eines Fluorids und einer Säure
dadurch gekennzeichnet, daß als Säure Salz- oder Salpetersäure bis zu einem pH-Wert 1,8 bis 2,2 zugesetzt wird, daß ein Anion aus der Gruppe, ausgewählt aus Nitrat, Sulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid,
- 10 Fluorid, und Jodid zugesetzt wird, daß das lösliche Nitrat in einer Konzentration in g/l zugesetzt wird, die größer als die Chrom-(III)-Konzentration ist, daß das Gemisch entweder auf 60 °C erwärmt oder mit einem Katalysator oberhalb 15 °C behandelt wird und daß das erhaltene Konzentrat gegebenenfalls auf eine Anwendungskonzentration von 2 bis 20 Gew.-% in Wasser gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als lösliches Nitrat ein Alkalimetall-,
15 Erdalkalimetall- oder Ammoniumnitrat verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zusätzlich einen sauren, mit Cr^{3+} beladenen Ionenaustauscher und/oder ein Mittel zum Unlöslichmachen von Fe^{3+} -Ionen in einer Menge von 0,1 bis 100 g/l zusetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mittel zum Unlöslichmachen von
20 Fe^{3+} -Ionen ausgewählt ist aus der Gruppe Acetylaceton, Fumarsäure, Gluconsäure, Oxalsäure, Milchsäure, cyclische und alicyclische, primäre oder sekundäre Amine, Aminosäuren und Amide mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, die mit Fe^{3+} -Ionen in Wasser schwerlösliche bzw. unlösliche Verbindungen bilden.
5. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß folgende Bestandteile verwendet werden:
- 25 50 g/l Chrom-(III)-chlorid
125 g/l Natriumnitrat
50 g/l Natriumfluorid Salpetersäure bis zu einem pH-Wert 2.0
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Aktivkohle als Katalysator verwendet wird.
- 30 7. Saures Chrom-(III)-haltiges Passivierungsbad, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine oder mehrere Komplexverbindung der Formel (I):



- enthält, worin x eine ganze Zahl von 1 bis 3, n = Wertigkeit von A und A ein Anion der Gruppe, ausgewählt aus Nitrat, Sulfat, Phosphat, Chlorid Bromid, Fluorid und Jodid ist, sowie einen sauren, mit Cr^{3+} beladenen
40 Ionenaustauscher und/oder ein Mittel zum Unlöslichmachen von Fe^{3+} -Ionen in einer Menge von 0,1 bis 100 g/l enthält.

45

50

55