

(19)



(11)

EP 2 708 620 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

19.03.2014 Patentblatt 2014/12

(51) Int Cl.:

C23C 22/46 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **12006407.6**

(22) Anmeldetag: **12.09.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

(71) Anmelder: **Anjo Oberflächentechnik GmbH
65468 Trebur (DE)**

(72) Erfinder:

- **Klos, Klaus-Peter, Dr.
65468 Trebur (DE)**
- **Klos, Johannes Dr.
65462 Ginsheim (DE)**

(74) Vertreter: **Hering, Hartmut
Patentanwälte
Berendt, Leyh & Hering
Innere Wiener Strasse 20
81667 München (DE)**

(54) **Zusammensetzung und Anwendungslösung zum Passivieren von Zink und seinen Legierungen**

(57) Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung und eine Anwendungslösung zum Passivieren von Oberflächen aus Zink und seinen Legierungen. Insbesondere

betrifft die Erfindung ein Mittel, das bei dreiwertigen Passivierungen zugegeben wird.

EP 2 708 620 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung und eine Anwendungslösung zum Passivieren von Oberflächen aus Zink und seinen Legierungen. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Mittel, das bei dreiwertigen Passivierungen zugegeben wird.

[0002] Oberflächen aus Zink, Cadmium und deren Legierungen werden durch die Behandlung mit chromhaltigen Lösungen korrosionsfester gemacht. Je nach Zusammensetzung dieser Lösungen entstehen dabei blaue, gelbe, schwarze oder olivfarbene Oberflächen, die sich sowohl im optischen Eindruck als auch im Korrosionsschutz unterscheiden. Insbesondere ergeben Blaupassivierungen zusammen mit einem wirksamen Korrosionsschutz eine leicht blaue Oberfläche.

[0003] Ein Maß für den Korrosionsschutz dieser Chromatierungen liefert der Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227. Dabei wird ein beschichtetes und passiviertes Teil bei 35°C und 100% Luftfeuchtigkeit einem 5%igen Natriumchloridnebel ausgesetzt. Gemessen wird die Zeit, die benötigt wird, 5 bis 10% der Fläche zu Weißrost zu oxidieren.

[0004] Zur Korrosionsmessung kann auch ein elektrochemisches Verfahren (Potentiostat/Galvanostat) verwendet werden. Bei diesem Verfahren (Tafel-Plot) wird eine Probe in einen Elektrolyten getaucht und die Strom-Spannungskurve um das Gleichgewichtspotential herum gegen eine Platinelektrode unter Verwendung einer Referenzelektrode gemessen. Daraus lassen sich letztendlich Abtragungswerte in mpy (microinch per year) errechnen. Je kleiner diese Werte sind, um so besser ist der Korrosionsschutz. Als Leitelektrolyt dient eine Lösung aus 50 g/l NaCl, 10 ml/l Phosphorsäure (85%), die mit NaOH auf pH=6,0 eingestellt wird.

Dieses Verfahren hat gegenüber dem Salzsprühtest den Vorteil, daß es in sehr kurzer Zeit (ca. 15 min) eine Information über den entsprechenden Korrosionsschutz gibt.

[0005] Auch die DE 38 12 076 A1 beschreibt ein Verfahren zur Blauchromatierung unter Verwendung einer sauren Passivierungslösung, die Chrom(III) als alleinige Quelle ans Chromionen sowie Nitrationen, Fluorid und Salz- oder Salpetersäure zur Einstellung des pH-Wertes enthält. In den Bädern ist stets ein unspezifisches Leition aus Gruppe Nitrat, Sulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid oder Iodid in hoher Konzentration enthalten. Nachteilig an dieser Passivierungslösung ist, daß der erzielte Korrosionsschutz relativ schwach ist. Außerdem sind zahlreiche, verschiedene Zusätze und Leitionen (Halogenide und Phosphat) in der Passivierungslösung enthalten, die in unspezifischer Weise die Reaktion beeinflussen.

[0006] In der EP 0 479 289 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Phosphorsäure und Flußsäure in einem bestimmten Verhältnis in der Lösung vorliegen, die die Schutz der Passivierungsschicht Schutz gegenüber Alkalien verbessern.

[0007] Für die Blaupassivierung ist beispielsweise aus der US 4 263 059 A sowie aus der DE 30 38 699 A ein saures chromhaltiges Passivierungsbad bekannt, das neben einer "blauen Lösung" aus dreiwertigem Chrom und einer Säure, wie Ameisen-, Essig- oder Propionsäure oder Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Fluorwasserstoffsäure ein Fluorid enthält, welche aus einer "grünen Lösung" aus sechswertigem Chrom, z.B. Chromtrioxid, Alkalimetallchromat oder -dichromat und einem Reduktionsmittel, wie einem Aldehyd oder Alkohol oder einem Alkalimetalsulfit, -bisulfit, -metasulfit, -iodid, Wasserstoffperoxid, Schwefeldioxid oder einem Eisen-II-salz gebildet wird.

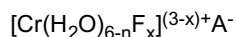
[0008] Durch das Vorhandensein von giftigen Chrom(VI)-Verbindungen in den Passivierungslösungen ist es jedoch möglich, daß Chrom(VI) in die Passivierungsschicht eingebaut wird, was insbesondere bei Verwendung solcher Schichten in der Lebensmittelindustrie zu Dermatitiserkrankungen führen kann. Die Handhabung der Lösungen im Betrieb sowie die Abwasserbehandlung zur Entgiftung von Passivierungsresten bzw. der Spülwässer bereiten große Probleme und Kosten. Außerdem verbrauchen sich derartige Lösungen sehr schnell und können nur begrenzt regeneriert und erneuert werden. Durch die ständige Erneuerung und Entsorgung entstehen enorme Kosten.

[0009] Aus Umweltschutzgründen und mit der Einführung der Altkaroverordnung (ELV) werden aber hauptsächlich nur noch dreiwertige Passivierungen mit Chrom(III)-Verbindungen verwendet. Diese haben jedoch folgende Nachteile:

- Der Korrosionsschutz ist deutlich geringer und liegt in der Größenordnung von 6 Stunden auf 10% Weißrost.
- Durch das Vorhandensein von Oxidationsmitteln kann nicht davon ausgegangen werden, daß die erzeugten Schichten tatsächlich frei von Chrom(VI)-Verbindungen sind.
- Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes werden beispielsweise Kobaltverbindungen zugesetzt, wie sie in der DE 196 38 176 A1 und der DE 297 23 891 U1 beschrieben werden.
- Die Verwendung von Kobaltverbindungen ist jedoch nicht unproblematisch, da es sich bei diesen Verbindungen um äußerst giftige Substanzen handelt, so wird Kobaltsulfat als krebserregende Substanz eingeordnet, die toxisch auf Nieren, Herz und Bauchspeicheldrüse wirken kann. Die Entsorgung von Kobaltverbindungen ist ebenfalls problematisch, da diese nicht in Gewässer, Abwasser oder ins Erdreich gelangen sollten.
- Des weiteren bilden Kobalt(II)- und Kobalt(III)-Verbindungen sehr stabile Komplexe, wodurch die Abwasserbehandlung enorm erschwert wird.

[0010] In den letzten Jahren wurden viele Versuche unternommen, die hochgiftigen Chrom(VI)- und Kobaltverbindun-

gen zu ersetzen. Dies wurde durch den Einsatz von löslichen Chrom(III)-Oxalat-Komplexen teilweise erreicht, wie in der DE 41 35 524 A1 beschrieben wird. In der oben genannten DE 38 12 076 A wird ein saures chrom(III)-haltiges und fluoridhaltiges Passivierungsbad beschrieben, daß eine oder mehrere Komplexverbindungen der allgemeinen Formel:



enthält.

Als Nachteil hat sich aber erwiesen, daß der durch diese Komplexe erreichte Korrosionsschutz jedoch noch nicht ausreichend ist. Erst durch Verwendung von Kobaltverbindungen in diesen Lösungen können die Anforderungen, die an den Korrosionsschutz gestellt werden, erreicht werden.

[0011] Darüber hinaus wurden unter anderem auch Untersuchungen mit Zinn(II)- und Zinn(IV)-Verbindungen durchgeführt, um die giftigen Kobaltverbindungen zu ersetzen. Diese sind in dem pH-Bereich der Passivierungen jedoch nicht sehr stabil und fallen auf Grund einer Hydrolysefällung als Hydroxide/Oxide aus.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Mittels zur Durchführung eines Verfahrens zur Passivierung von Oberflächen, mit dem sowohl die hochgiftigen Chrom(VI)-Verbindungen als auch die problematischen Kobaltverbindungen ersetzt werden können und die behandelten Oberflächen einen deutlich höheren Korrosionsschutz aufweisen, als mit den herkömmlichen Behandlungen.

[0013] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Zusammensetzung zur Passivierung von Zink und seinen Legierungen gelöst, für das eine Lösung aus Chrom(III)-Verbindung mit Zinn(II)- und/oder Zinn(IV)-verbindungen verwendet wird.

[0014] Erfindungsgemäß bevorzugte Zusammensetzungen für Passivierungsbäder enthalten folgende Verbindungen in Mengenbereichen von:

20 bis 400 g/l Chrom(III)-Verbindung, z.B. als Chromchlorid, Chromnitrat oder Chromsulfat,

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

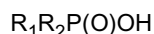
5 bis 200 g/l organische Säuren, z.B. Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Citronensäure, sowie Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure.

[0015] Diese Zusammensetzung wird vorzugsweise als Konzentrat eingesetzt, das üblicherweise in einer Konzentration von 10 bis 300 ml/l in Wasser verwendet wird. Diese Passivierungslösung wird dann üblicherweise auf einen pH von 1,8 bis 2,2 mit verdünnten Säuren oder Laugen eingestellt.

[0016] Dieser Passivierungslösung wird nun eine Aktivierungslösung bestehend aus 1 bis 200 g/l eines Zinnsalzes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinn(II)- und Zinn(IV)-Kationen, die mit einem Anion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxid, Oxid, Chlorid, Sulfat, Nitrat, Oxalat und Fluorid ein Salz bildet, zugegeben.

[0017] Die Aktivierungslösung kann zusätzlich 10 bis 700 g/l Phosphonsäure oder ihre Derivate enthalten. Die Phosphonsäure wird vorzugsweise zur Stabilisierung der Chrom(III)-Verbindungen und der Zinn(II)- oder Zinn(IV)-Salze eingesetzt.

[0018] Die erfindungsgemäß verwendeten Phosphonsäuren werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anorganischen oder organischen Phosphonsäuren der allgemeinen Formel



wobei R_1 , R_2 , identisch oder verschieden sein können und ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl, w-Carboxyl-Alkyl, Amino-tris-methyl, 1-Hydroxy-1-phosphonsäure-alkyl.

[0019] Beispielsweise werden 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylen)phosphonsäure, 2-Carboxyethylphosphonsäure verwendet.

[0020] Auch diese Aktivierungslösung wird vorzugsweise als Konzentrat eingesetzt, das üblicherweise in einer Konzentration von 0,5 bis 50 ml/l, vorzugsweise von 1 bis 30 ml/l im Passivierungsbad verwendet wird.

[0021] Das erfindungsgemäße Konzentrat zur Passivierung von Zink und seinen Legierungen besteht aus einem Passivierungskonzentrat in einer Konzentration von 10 bis 300 ml/l und einem Aktivierungskonzentrat in einer Konzentration von 0,5 bis 50 ml/l, vorzugsweise 1 bis 30 ml/l.

[0022] Im allgemeinen ist das Verhältnis von Passivierungskonzentrat zu Aktivierungskonzentrat 5:1. Je nach verwendeter Passivierung können auch andere Konzentrationsverhältnisse zur Anwendung kommen, im Falle von ZnNi und einer Transparentpassivierung ist das Verhältnis 50:1.

[0023] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Zinn(II)- und Zinn(IV)-Verbindungen durch die Zugabe von Phosphonsäure und ihren Derivaten stabilisiert werden, darüber hinaus werden die verwendeten Chrom(III)-Komplexe nicht zerstört, beispielsweise durch einen Ligandenaustausch. Vielmehr werden nur die Zinnsalze durch die Phosphonsäure komplexiert. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Kaliumstannat bei den Zinn(IV)-Salzen er-

wiesen. Wenn Zinn(II)-Salze zur Anwendung kommen, werden diese nach der Komplexbildung mit Wasserstoffperoxid zu Zinn(IV) oxidiert.

[0024] Bei den bekannten dreiwertigen Passivierungsbädern steigt die Konzentration der Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen stetig an, wenn Teile mit nicht beschichteten Eisenoberflächen, wie zum Beispiel bei Rohren, deren Innenbereich unbeschichtet ist, in die Passivierungslösung getaucht werden. Bei einer Eisenkonzentration von 150 bis 200 mg/l fällt der Korrosionsschutz der Konversionsschicht stark ab. Daher muß die Passivierungslösung in regelmäßigen Abständen erneuert werden.

[0025] Bei den erfindungsgemäßen Passivierungsbädern, denen die Aktivierungslösung zugesetzt wird, werden die negativen Eigenschaften des Eisens stark unterdrückt. Selbst bei Passivierungsbädern, die mehr als 1000 mg/l Eisen enthalten, wird kein Verlust des Korrosionsschutzes der abgeschiedenen Passivierung nachgewiesen.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren für das die erfindungsgemäße Lösung mit Zinn(II)- und/oder Zinn(IV)-Salzen in Kombinationen mit einer Phosphonsäuren und deren Derivaten verwendet wird, können nicht nur die giftigen Chrom (VI)-Verbindungen, sondern auch die giftigen Kobaltverbindungen ersetzt werden und ein gleicher, wenn nicht gar besserer Korrosionsschutz der Konversionsschicht erreicht werden.

[0027] Die nachfolgenden Beispiele zeigen die Vorteile der Passivierung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Aktivierungslösung im Vergleich mit der bekannten Blaupassivierung.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

[0028] Ein Passivierungskonzentrat wurde aus
60 g/l $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
100 g/l NaNO_3
40 g/l NaF und
20 ml/l HNO_3 (53%)
hergestellt.

[0029] Zur Blaupassivierung einer zinkbeschichteten Schraube wurden 50 ml/l dieser Passivierungslösung verwendet, der pH-Wert dieser Lösung auf 1,8 mit Salpetersäure eingestellt und die Passivierung bei Raumtemperatur durchgeführt.

[0030] Unter Verwendung der oben beschriebenen elektrochemischen Korrosionsmessung (Potentionstat/Galvanostat) wurde ein Wert von 291 μA gemessen, was auf einen schlechten Korrosionsschutz deutet. Dies wurde mit dem ebenfalls durchgeführten Salzsprühtest bestätigt, hier waren nach 24 bis 48 Stunden 5 bis 10% der behandelten Fläche zu Weißrost oxidiert.

Beispiel 1

[0031] Ein Passivierungskonzentrat wurde aus
150 g/l $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
100 g/l NaNO_3
20 ml/l HNO_3 (53%)
40 g/l Oxalsäure
hergestellt.

[0032] Zur Blaupassivierung einer zinkbeschichteten Schraube wurden 50 ml/l dieser Passivierungslösung verwendet. Zu dieser Passivierungslösung wurden 10 ml/l einer Aktivierungslösung bestehend aus

50 g/l Kaliumstannat
300 g/l 1-Hydroxy-1,1-diphosphonsäure
gegeben.

Der pH-Wert wurde auf 1,8 mit Salpetersäure eingestellt und die Passivierung bei Raumtemperatur durchgeführt.

[0033] Unter Verwendung der oben beschriebenen elektrochemischen Korrosionsmessung (Potentionstat/Galvanostat) wurde ein Wert von 95 μA gemessen, was auf einen besseren Korrosionsschutz deutet. Dies wurde mit dem ebenfalls durchgeführten Salzsprühtest bestätigt, hier waren nach 96 bis 124 Stunden 5 bis 10% der behandelten Fläche zu Weißrost oxidiert.

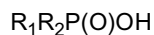
Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Passivierung von Zink und seinen Legierungen bestehend aus einer Passivierungslösung und einer Aktivierungslösung, **dadurch gekennzeichnet, dass**

zu der Passivierungslösung aus

20 bis 200 g/l Chrom(III)-Verbindung, ausgewählt aus Chromchlorid oder Chromnitrat,
 20 bis 600 g/l lösliches Nitrat, ausgewählt aus Natrium-, Kalium- oder Ammoniumnitrat,
 5 bis 200 g/l organische Säuren, ausgewählt aus Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Essig-
 säure und Citronensäure, Salz- oder Salpetersäure
 und
 die Aktivierungslösung aus
 1 bis 200 g/l eines Zinn(II)- oder Zinn(IV)-Salz gegeben wird.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anionen der Zinn(II)- oder Zinn(IV)-Salze ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Hydroxid, Oxid, Chlorid, Sulfat, Nitrat, Oxalat und Fluorid.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aktivierungslösung zusätzlich 10 bis 700 g/l einer Phosphonsäuren oder ihren Derivaten enthält.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Phosphonsäuren ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus anorganischen oder organischen Phosphonsäuren der allgemeinen Formel



wobei R_1 , R_2 , identisch oder verschieden sein können und ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl, ω -Carboxyl-Alkyl, Amino-tris-methyl, 1-Hydroxy-1-phosphonsäure-alkyl.

5. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Zinn-Ionen im Passivierungsbad im Bereich von 0,01 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,05 bis 2 g/l liegt.
6. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration der Phosphonsäure oder ihren Derivaten im Passivierungsbad im Bereich von 0,01 bis 50 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 5 g/l liegt.
7. Anwendungslösung zur Passivierung von Zink und seinen Legierungen bestehend aus einem Passivierungskonzentrat und einem Aktivierungskonzentrat, wobei das Passivierungskonzentrat in einer Konzentration von 10 bis 300 ml/l und das Aktivierungskonzentrat in einer Konzentration von 0,5 bis 50 ml/l in Wasser vorliegt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 00 6407

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2009 042861 A1 (ANJO OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH [DE]) 31. März 2011 (2011-03-31) * Spalten 14-19 * * Spalten 28-31; Beispiel 1 * -----	1-7	INV. C23C22/46
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 18. Dezember 2012	Prüfer Hoyer, Wolfgang
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 12 00 6407

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-12-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009042861 A1	31-03-2011	KEINE	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3812076 A1 [0005]
- EP 0479289 A [0006]
- US 4263059 A [0007]
- DE 3038699 A [0007]
- DE 19638176 A1 [0009]
- DE 29723891 U1 [0009]
- DE 4135524 A1 [0010]
- DE 3812076 A [0010]