

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 355 525
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89114427.1

(51) Int. Cl.4: **C23C 18/32 , C23C 22/78**

(22) Anmeldetag: 04.08.89

(30) Priorität: 10.08.88 JP 199370/88

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.90 Patentblatt 90/09(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL SE(71) Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**
15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-ku Tokyo 103(JP)(72) Erfinder: **Mori, Kazuhiko Nihon Parkerizing**
Co., Ltd.
No. 15-1, 1-Chome, Nihonbashi Chuo-ku
Tokyo(JP)
Erfinder: **Miyawaki, Toshi Nihon Parkerizing**
Co., Ltd.
No. 15-1, 1-Chome, Nihonbashi Chuo-ku
Tokyo(JP)
Erfinder: **Akimoto, Fujizo**
1-1, 1-chome, Minami Aoyama Minato-ku
Tokyo(JP)(74) Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)(54) **Verfahren zur Erzeugung von Überzügen auf Zink.**

(57) Bei einem Verfahren zur Erzeugung von haftfesten, gut phosphatierbaren Überzügen aus Nickel und/oder Nickelverbindungen auf Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen arbeitet man mit einer Lösung, die mindestens 20 ppm Ni^{2+} -Ionen und pro Mol Nickel mindestens die 6-fache molare Menge NH_3 enthält und einen pH-Wert kleiner als 11 aufweist. Verzugsweise kommen Lösungen mit einem Gehalt von 5 bis 50 g/l Ni^{2+} -Ionen und 10 bis 100g/l NH_3 , die bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 50° C appliziert wurden, zum Einsatz.

EP 0 355 525 A1

Verfahren zur Erzeugung von Überzügen auf Zink

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Überzügen aus Nickel oder Nickelverbindungen auf Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen mittels Nickelverbindungen enthaltender wäßriger alkalischer Lösungen sowie dessen Anwendung zwecks Vorbereitung der Oberflächen für die Phosphatierung.

Es ist bekannt, daß der Korrosionswiderstand von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen verbessert werden kann, wenn Überzüge von Nickel oder Nickelverbindungen auf diesen Oberflächen erzeugt werden. So ist es bekannt, Lösungen anzuwenden, die ein Metall aus der Gruppe Nickel, Kobalt, Chrom, Antimon, Titan oder Mangan sowie einen Chelatbildner, wie Glyzin, enthalten (Japanische Patentpublikation Sho 57-45 833 (1982)). Weiterhin ist es bekannt, mit Überzugsmitteln, die Silber, Magnesium, Kadmium, Aluminium, Zinn, Titan, Antimon, Molybdän, Chrom, Cer, Wolfram, Mangan, Kobalt, Eisen-III oder Eisen-II und Nickel sowie einen Komplexbildner in einer Menge, die ausreicht, das Metallion in gelöstem Zustand zu halten, zu arbeiten (Japanische Patentpublikation Sho 43-12 974 (1968)). Im letztgenannten Fall soll der pH-Wert der Behandlungsflüssigkeit höher als 11 sein.

In den vorgenannten Fällen enthalten die Behandlungsflüssigkeiten überwiegend organische Chelatbildner als Komplexbildner für Metalle. Hierbei ist es infolge einer unzulänglichen Abscheidung von Metall oder Metallverbindungen schwierig, Überzüge mit einem hinreichend hohen Korrosionswiderstand zu erhalten. Sofern die Behandlung bei einem hohen pH-Wert für eine längere Zeitdauer vorgenommen wird, damit eine hinreichend hohe Metallabscheidung erfolgt, treten Probleme insofern auf, als nicht nur die Haftung der Überzüge auf der Metalloberfläche gering ist, sondern auch ein eventuell nachträglich aufgebracht Lackfilm von geringer Qualität ist.

Darüber hinaus schafft die Entwicklung von Ammoniakgasen Probleme am Arbeitsplatz bzw. macht apparativ aufwendige Vorrichtung erforderlich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile der vorgenannten Verfahren nicht aufweist, und bei der Behandlung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen zu Überzügen führt, die ein ausreichend hohes Schichtgewicht und eine zufriedenstellende Haftung auf der Metalloberfläche aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Überzüge mittels einer Lösung erzeugt, die mindestens 20 ppm Ni^{2+} -Ionen und pro Mol Nickel mindestens die 6-fache molare Menge NH_3 enthält und einen pH-Wert kleiner als 11 aufweist.

Zwar ist es aus der bereits oben genannten Japanischen Patentpublikation Sho 43-12 974 (1968) bekannt, mit wäßrigen Behandlungsflüssigkeiten zu arbeiten, die einen Nickel/Ammonium-Komplex enthalten, jedoch arbeiten diese Behandlungsflüssigkeiten bei einem pH-Wert oberhalb 11, so daß die bereits genannten Nachteile auftreten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Überzüge aus Nickel oder Nickelverbindungen weisen ein ausreichend hohes Schichtgewicht aus, so daß eine Auflösung von Zink aus der Metalloberfläche bei evtl. Folgebehandlungen weitgehend unterdrückt wird.

Für den Fall, daß die Konzentrationen an Ni^{2+} -Ionen in der Behandlungsflüssigkeit unterhalb von 20 ppm liegt, wird ein ausreichendes Schichtgewicht des Überzuges nicht erreicht. Auch für den Fall, daß das stöchiometrische Verhältnis von NH_3 zu Ni^{2+} -Ionen geringer als 6 ist, werden ähnliche Ergebnisse beobachtet wie im Falle einer zu geringen Ni^{2+} -Konzentration. Sofern die Konzentration an Ni^{2+} -Ionen und NH_3 100 g/l bzw. 300 g/l übersteigt, treten bei der Anwendung des Verfahrens insofern Probleme auf, als eine Auskristallisation von Nickelverbindungen und eine Verdampfung von Ammoniak nicht zu vermeiden ist und daher Veränderungen in der Zusammensetzung der Behandlungsflüssigkeit auftreten.

Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung erzeugt man die Überzüge mittels einer Lösung, die 5 bis 50 g/l Ni^{2+} -Ionen und 10 bis 100 g/l NH_3 enthält.

Entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Überzüge mittels einer Lösung, deren Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 50 °C liegt, auf.

Die Applikation der Behandlungslösung erfolgt vorzugsweise im Tauchen oder Spritzen. Eine Erzeugung der Überzüge auf elektrolytischem Wege ist nicht ausgeschlossen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit besonderem Vorteil auf die Vorbehandlung der Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen für die anschließende Phosphatierung anwendbar. Infolge der hohen Haftfestigkeit des erzeugten Überzuges von Nickel und/oder Nickelverbindungen und des ausreichend hohen Schichtgewichtes sind die gebildeten Phosphatüberzüge hinsichtlich Haftfestigkeit und Korrosionswiderstand von hoher Qualität. Im Anschluß an die Phosphatierung kann sich eine Lackierung, insbesondere eine Elektrotacklackierung, anschließen. Im Hinblick darauf, daß die erzeugten Überzüge je nach Beschaf-

fenheit der Behandlungsflüssigkeit ein schwarzes Aussehen besitzen und darüber hinaus die Schwärzung durch anschließende Phosphatierung erhöht werden kann, eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere auch zur Herstellung von schwarzen Werkstücken.

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

5

Beispiele

Die nachfolgenden Tabellen 1 und 2 enthalten die Behandlungsbedingungen bei Durchführung der Beispiele 1 bis 9 bzw. der Vergleichsbeispiele 1 bis 4. Die Behandlungsflüssigkeit wurde jeweils durch Tauchen appliziert. Die Behandlungstemperatur betrug 40 °C, ausgenommen bei Vergleichsbeispiel 3, bei dem die Temperatur der Behandlungsflüssigkeit 25 °C war.

Die Nickel²⁺-Ionen wurden der Behandlungsflüssigkeit in Form von Nickelsulfat für den Fall zugegeben, daß die Einstellung des pH-Wertes mit Schwefelsäure erfolgte bzw. als Nickelchlorid bei Einstellung des pH-Wertes mit Salzsäure. Ammoniak wurde in Form einer 28 Gew.-%-igen wäßrigen Lösung eingebracht. Sofern erforderlich, wurde auch Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid zugesetzt.

Tabelle 1

Beispiel	Substrat	Behandlungsbedingungen				
		Hauptkomponenten	pH-Einstellung	pH	Behandlungsdauer	Phosphatieren
1	EG (1)	Ni ²⁺ 10 g/l NH ₃ 50 g/l	H ₂ SO ₄	9.5	20 sec.	ja
2	GI (1)	Ni ²⁺ 20 g/l NH ₃ 70 g/l	-	10.0	30 sec.	ja
3	EG	Ni ²⁺ 10 g/l NH ₃ 50 g/l	HCl	9.5	20 sec.	ja
4	-	Ni ²⁺ 2.0 g/l NH ₃ 10 g/l	H ₂ SO ₄	9.0	30 sec.	ja
5	-	Ni ²⁺ 80 g/l NH ₃ 300 g/l	-	8.0	10 sec.	ja
6	-	Ni ²⁺ 20 g/l NH ₃ 40 g/l	-	8.0	10 sec.	ja
7	-	Ni ²⁺ 100 ppm NH ₃ 10 g/l	-	9.0	60 sec.	ja
8	-	Ni ²⁺ 30 ppm NH ₃ 10 g/l	-	9.0	60 sec.	ja
9	-	Ni ²⁺ 10 g/l NH ₃ 50 g/l	-	9.5	20 sec.	nein
EG: Elektrolytisch verzinkt (20 g/m ²) GI: Schmelztauch-verzinkt (90 g/m ²)						

50

55

Tabelle 2

Vergleichsbeispiele	Substrat	Hauptkomponenten	pH-Einstellung	pH	Behandlungsdauer	Phosphatieren
1	-	Ni ²⁺ 15 ppm	-	9.0	60 sec.	ja
		NH ₃ 5.0 g/l				
2	-	Ni ²⁺ 100 ppm	-	2.0	20 sec.	ja
3	-	Ni ²⁺ 0.76 g/l	Natriumtripolyphosphat 5 g/l + NaOH	8.6	30 sec. (25 °C)	ja
		Glyzin 9.0 g/l				
4	-	Co ²⁺ 2.0 g/l	NaOH (30 g/l)	14.0	10 sec.	nein
		Natriumgluconat 2.0 g/l				
Beispiel 3: Jap. Pat. Pub. Sho 57-45 833						
Beispiel 4: Jap. Pat. Pub. Sho 43-12 974						

Die Bewertung der Ergebnisse erfolgte anhand von Proben der gemäß Tabellen 1 und 2 behandelten Bleche, die jeweils mit einem kathodischen Elektrotacklack (Elecron 9410) mit einer Filmdicke von 20 µm beschichtet waren. Die Bleche wurden mit einem Gitterschnitt versehen und für die Dauer von 1 000 Stunden dem Salzsprühtest ausgesetzt. Es wurde die maximale Blasenbildung auf einer Seite der Ritzstelle ermittelt. Die Testergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Test-Ergebnisse		
		einseitige Blasenbildung (mm)
Beispiele	1	2.0
	2	0.5
	3	2.0
	4	3.5
	5	2.5
	6	3.5
	7	5.5
	8	6.0
	9	3.5
Vergleichsbeispiele	1	7.5
	2	7.0
	3	6.5
	4	9.5
EG unbehandelt		7.5
GI unbehandelt		2.0
Bemerkung: EG unbehandelt und GI unbehandelt bedeuten: Behandlung von elektrolytisch bzw. Schmelztauch-verzinkten Blechen durch Phosphatieren und Elektrotacklackierung ohne vorherige Erzeugung eines Überzuges von Nickel und/oder Nickelverbindung.		

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäße Verfahren den Widerstand der behandelten Bleche hinsichtlich Lackablösung deutlich verbessert. Dies beruht auf einer hervorragenden Phosphatierbarkeit der erzeugten Nickel und/oder Nickelverbindung enthaltenden Überzüge und auf der Haftung des nachfolgend aufgetragenen Lackes. Der Vorzug der Erfindung liegt insbesondere darin, daß die hervorragenden Ergebnisse mit einer vergleichsweise einfach beschaffenen Behandlungsflüssigkeit, die zudem auf chemischem Wege, d.h. ohne Anwendung von Strom, appliziert werden kann, erzielt werden. Insbesondere hierdurch ist eine einfache Überwachung der Behandlungsflüssigkeit gewährleistet. Das Verfahren ist zudem mit geringen Kosten verbunden.

Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Überzügen aus Nickel und/oder Nickelverbindungen auf Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen mittels Nickelverbindungen enthaltender wäßriger alkalischer Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Überzüge mit einer Lösung erzeugt, die mindestens 20 ppm Ni^{2+} -Ionen und pro Mol Nickel mindestens die 6-fache molare Menge NH_3 enthält und einen pH-Wert kleiner als 11 aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Überzüge mittels einer Lösung erzeugt, die 5 bis 50 g/l Ni^{2+} -Ionen und 10 bis 100 g/l NH_3 enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Überzüge mittels einer Lösung, deren Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 50°C liegt, erzeugt.

5 4. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1, 2 oder 3, zwecks Vorbehandlung der Oberflächen von Zink oder Zinklegierungen für die Phosphatierung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 4427

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 352 070 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER) ---		C 23 C 18/32 C 23 C 22/78
A	AU-A- 519 486 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-11-1989	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			