(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 716 163 B1

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
20.01.1999 Bulletin 1999/03

(51) Int Cl.[6]: **C23C 22/27**, C23C 22/30, C23C 22/84

(21) Numéro de dépôt: **95402602.7**

(22) Date de dépôt: **20.11.1995**

(54) Bain de chromatation et procédé pour la finition de surfaces de zinc, d'alliage de zinc, ou de cadmium

Lösung und Verfahren zum Chromatieren zur Endbehandlung von Zink, Zinklegierungen oder Cadmium

Chromating bath and process for finishing surfaces of zinc, zinc alloys or cadmium

(84) Etats contractants désignés:
DE ES FR GB IT

(30) Priorité: **07.12.1994 FR 9414701**

(43) Date de publication de la demande:
12.06.1996 Bulletin 1996/24

(73) Titulaire: **ATOTECH Deutschland GmbH**
10553 Berlin (DE)

(72) Inventeur: **Jeannier, Eliane**
F-95300 Pontoise (FR)

(74) Mandataire: **Leboulenger, Jean**
Elf Atochem S.A.,
Département Propriété Industrielle,
Cedex 42 - La Défense 10
92091 Paris la Défense (FR)

(56) Documents cités:

EP-A- 0 087 288
EP-A- 0 274 543
EP-A- 0 508 207
DE-A- 4 005 112
FR-A- 947 164
GB-A- 2 216 905

- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 16, 16 Octobre 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 138906s, MARINESCU 'Passivation on zinc and cadmium coatings'**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013 no. 255 (C-606) ,13 Juin 1989 & JP-A-01 056877 (KOBE STEEL LTD) 3 Mars 1989,**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 299 (C-0733) ,27 Juin 1990 & JP-A-02 097682 (NIPPON HYOMEN KAGAKU KK) 10 Avril 1990,**
- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 18, 4 Mai 1981 Columbus, Ohio, US; abstract no. 144073q, DIKINIS 'Treatment of black chromate coatings' page 284;**

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 716 163 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

La présente invention concerne la finition des surfaces de zinc, d'alliage de zinc, ou de cadmium en vue de leur conférer une haute résistance à la corrosion.

Il est connu depuis longtemps qu'on peut améliorer la résistance à la corrosion desdites surfaces en les soumettant après zingage à un traitement de passivation à l'aide de bains de chromatation. Cependant, pour les pièces utilisées sous capot moteur et donc soumises lors de l'utilisation à des chocs thermiques et à la corrosion, les exigences de l'industrie automobile sont récemment devenues plus sévères puisque les constructeurs demandent maintenant que la résistance à la corrosion soit conforme après que lesdites surfaces aient subi un choc thermique d'une heure à 120°C, voire 180°C.

La résistance à la corrosion est appréciée en laboratoire par un test accéléré au brouillard salin, exécuté selon la norme AFNOR NFX41002/ASTM B117-73/DIN40046-11. L'industrie automobile demande que les pièces ayant subi un choc thermique ne présentent aucun point de sel de zinc (ou rouille blanche) après 200 heures d'exposition au brouillard salin et aucun point de rouille rouge après 400 heures, voire 600 heures. De plus, également après choc thermique, lesdites pièces doivent aussi subir avec succès des tests de corrosion naturelle.

D'autre part, les pièces destinées à l'industrie automobile doivent satisfaire des exigences esthétiques de couleur: jaune, vert, et plus particulièrement noir. Cette couleur noire qui doit être profonde, brillante et uniforme, est particulièrement difficile à obtenir lorsqu'on exige en même temps une haute résistance à la corrosion après choc thermique d'une heure à 120°C.

Pour améliorer la résistance à la corrosion, le brevet RO 94 238 résumé dans Chemical Abstracts sous le numéro 111:138906s préconise d'ajouter au bain de chromatation des ions métalliques (Cu, Ag, Mo, Co, Fe) ou une combinaison de ceux-ci (Cu+ Ag+ Mo ou Cu+Fe+Co). Tous les bains exemplifiés contiennent du cuivre.

Le brevet FR 947 164 décrit un bain de chromatation contenant du chrome hexavalent, de l'argent et des ions sulfate et acétate. Ce bain ne contient pas de cobalt et sa teneur minimale en ions sulfate est 34 g/l.

Le brevet EP 274 543 qui décrit un bain de chromatation comprenant une émulsion de polymère acrylique prévoit l'addition éventuelle de métaux lourds tels que Co, Ni, Mn ou Zn, mais il indique que les ions sulfate sont à éviter.

Dans le brevet EP 508 207 relatif à la coloration en noir de tôles d'acier zingué, on fait suivre l'étape de chromatation par l'application d'une composition comprenant une résine thermodurcissable et un colorant noir acide.

Pour la finition de surfaces zinguées, le brevet DE 4 005 112 préconise l'incorporation de sulfate de cuivre dans le bain de chromatation et l'application d'un colorant noir.

Après chromatation dans une solution contenant de l'anhydride chromique, du sulfate de cobalt, de l'acétate de cuivre et du formiate de sodium, le brevet HU 18 661 résumé dans Chemical Abstracts sous le numéro 94: 144073q préconise l'immersion des pièces dans un bain d'acétate de sodium, de benzoate de sodium et de nigrosine.

Dans le brevet FR 2 522 023 sont décrits des bains de chromatation à base de chrome, de cuivre et d'argent ou de molybdène qui permettent d'obtenir un revêtement noir brillant. Cependant, après choc thermique d'une heure à 120°C, ce type de revêtement ne tient pas plus de 48 heures au test de corrosion en brouillard salin.

L'emploi d'un bain de chromatation comprenant un polymère acrylique, un chromate et un acide minéral fort permet selon le brevet EP 264 472 d'obtenir une belle coloration noire résistant à la corrosion en brouillard salin après choc thermique. Cependant, la mise en oeuvre d'un tel bain est plus délicate que celle d'un bain de chromatation classique. D'autre part, le film obtenu s'avère instable (formation de sels de chrome jaunes) et l'emploi d'un polymère entraîne l'apparition de "gouttes" sur les pièces traitées à l'attache et des difficultés pour nettoyer l'appareillage (montages et paniers d'essoreuse) utilisé pour le traitement.

Il a également été proposé de soumettre les pièces à une chromatation classique, puis à les traiter dans un bain séparé contenant le polymère acrylique et le phosphate. Ce procédé en deux étapes ne donne pas des résultats reproductibles et, comme le procédé précédent, présente l'inconvénient de conduire à la formation de "gouttes".

Il a maintenant été trouvé qu'en utilisant un bain de chromatation comprenant du cobalt au lieu de cuivre et ayant une teneur de 5-20 g/l d'ions sulfate, et un bain de finition à base de silice colloïdale, on peut obtenir sur des surfaces de zinc, d'alliage de zinc, ou de cadmium, un revêtement d'une belle coloration noire présentant une excellente résistance à la corrosion en brouillard salin après choc thermique.

La présente invention a donc pour objet un procédé pour la finition des surfaces de zinc, d'alliage de zinc, ou de cadmium, caractérisé en ce que les pièces à traiter sont mises en contact d'abord avec un bain de chromatation acide à base de sels de chrome, de cobalt et d'argent, puis avec un bain de finition aqueux comprenant une silice colloïdale, un inhibiteur de corrosion, un agent complexant, un agent tensio-actif et un colorant noir.

Le bain de chromatation selon l'invention est une solution aqueuse ayant un pH compris entre 1 et 2 et contenant par litre:

- 5 à 40 g (de préférence 7 à 15 g) d'ions chrome hexavalent,

- 5 à 20 g (de préférence 7 à 12 g) d'ions sulfate,
- 0,1 à 0,3 g (de préférence 0,1 à 0,2 g) d'ions cobalt,
- 0,1 à 0,65 g (de préférence 0,15 à 0,3 g) d'ions argent, et
- 50 à 150 ml (de préférence 70 à 120 ml) d'au moins un acide organique faible.

Pour préparer le bain de chromatation selon l'invention, on utilise de préférence du bichromate de sodium, du sulfate de cobalt et du nitrate d'argent, mais on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant d'autres sels hydrosolubles de chrome hexavalent, de cobalt ou d'argent. Comme acide organique faible dont le rôle est de réduire le chrome hexavalent et de réguler l'attaque du zinc, on utilise de préférence l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide oxalique. Le pH du bain de chromatation, avantageusement réglé au moyen d'acide sulfurique, est de préférence compris entre 1,2 et 1,8.

Le bain de finition doit pouvoir fonctionner à un pH compris entre 1 et 5, de préférence entre 2,5 et 4, et présenter une excellente stabilité chimique sans aucune gélification de la silice colloïdale au cours du stockage ou du travail. Pour ce faire, dans le bain de finition à utiliser selon l'invention, la silice colloïdale est présente à une concentration telle que l'on ait de 20 à 40 g/l exprimé en SiO_2. Le complexant faible, utilisé en une concentration de 0,1 à 2 g/l, peut être par exemple l'acide gluconique, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide maléïque, l'acide phtalique, ou un sel de potassium, de sodium ou d'ammonium d'un tel acide. L'inhibiteur de corrosion est utilisé à une concentration de 0,01 à 1g/l et peut être, par exemple, l'hydrate d'hydrazine ou un benzoate comme le benzoate de sodium. L'agent tensioactif utilisé à une concentration de 0,01 à 2 g/l peut être de nature non ionique ou anionique.

Pour améliorer l'aspect final et sans aucune incidence négative sur la résistance à la corrosion on peut ajouter dans le bain de finition un colorant noir soluble dans l'eau, de préférence un colorant du type complexe métallifère azoïque, à une concentration de 1 à 8 g/l.

Lorsqu'on veut que la surface en fin de traitement présente une résistance à l'abrasion importante, on peut ajouter dans le bain de finition des particules de PTFE d'environ 0,1 à 0,2 microns. Ce produit doit être compatible avec le pH du milieu d'utilisation; pour une dispersion aqueuse à 60% de PTFE, la concentration peut aller de 1 à 10 ml/l. Ceci permet aussi, lors du traitement au tonneau des pièces de visserie, d'obtenir un coefficient de frottement adéquat.

Lorsque l'on veut une résistance au gravillonnage améliorée, on peut incorporer au bain de finition un polymère acrylique, par exemple une émulsion aqueuse de masse volumique 1,055 g/ml à une concentration de 10 à 100 ml/l ; on peut également utiliser un polyéthylène glycol.

La mise en contact des pièces avec le bain de chromatation, puis avec le bain de finition peut être faite par pulvérisation, mais on opère de préférence par immersion. Selon la nature des pièces à traiter, cette opération peut être effectuée à l'attache (bain mort) ou au tonneau (en vrac), avec ou non reprise au panier dans le cas du traitement au tonneau.

Le traitement peut être effectué à une température allant de 15 à 40°C, mais on opère de préférence à une température comprise entre 20 et 30°C. La durée de mise en contact des pièces avec chacun des bains peut varier dans de larges limites. Elle est généralement comprise entre 10 secondes et 10 minutes, mais est de préférence d'une à deux minutes.

La chromatation est avantageusement effectuée sous agitation, celle-ci étant de préférence obtenue au moyen d'une rampe à air. Après chromatation, les pièces ne sont pas séchées, mais seulement rincées à l'eau avant leur mise en contact avec le bain de finition, ce traitement étant de préférence effectué sans agitation. Finalement, les pièces sont séchées pendant 5 à 15 minutes à une température allant de 60 à 100°C. Leur résistance à la corrosion n'est testée qu'après un stockage d'au moins 48 heures afin que le film formé soit stabilisé.

L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

EXEMPLE

Pour traiter des pièces en acier zingué électrolytique, on a préparé un bain de chromatation aqueux avec 30 g/l de bichromate de sodium dihydraté, 5 g/l de sulfate de sodium anhydre, 8 g/l d'acide sulfurique, 0,6 g/l de sulfate de cobalt heptahydraté, 0,37 g/l de nitrate d'argent et 85 ml/l d'acide acétique.

Les pièces ont été immergées pendant 90 secondes dans ce bain maintenu à une température de 24°C et sous agitation d'air, puis rincées à l'eau et immergées pendant une minute à 20-22°C dans un bain de finition aqueux qui contient par litre:

- silice colloïdale(*) 27 g (exprimé comme SiO_2)
- gluconate de sodium 0,2 g
- benzoate de sodium 0,02 g
- tensio-actif fluoré(**) 0,1 g
- dispersion aqueuse à 60 % de PTFE 5 ml
- colorant noir (***) 4 g

A la sortie de ce bain, les pièces noires brillantes n'ont pas été rincées, mais directement séchées à 80°C pendant 10 minutes.

(*) Silice colloïdale sodique présentant un diamètre particulaire moyen de 12 nm, une surface spécifique de 230 m2/g et une viscosité à 25°C de 9 mPa.s
(**) Perfluorooctanesulfonate de tétraéthyl ammonium
(***) Complexe métallifère azoïque.

Revendications

1. Bain de chromatation caractérisé en ce qu'il consiste d'une solution aqueuse ayant un pH compris entre 1 et 2 et contenant par litre 5 à 40 g d'ions chrome hexavalent, 5 à 20 g d'ions sulfate, 0,1 à 0,3 g d'ions cobalt, 0,1 à 0,65 g d'ions argent, et 50 à 150 ml d'au moins un acide organique faible.

2. Bain de chromatation selon la revendication 1, ayant un pH compris entre 1,2 et 1,8 et contenant par litre 7 à 15 g d'ions chrome hexavalent, 7 à 12 g d'ions sulfate, 0,1 à 0,2 g d'ions cobalt, 0,15 à 0,3 g d'ions argent, et 70 à 120 ml d'acide-organique faible.

3. Bain de chromatation selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'acide organique est l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide oxalique.

4. Bain de chromatation selon l'une des revendications 1 à 3 préparé à partir de bichromate de sodium, de sulfate de cobalt et de nitrate d'argent.

5. Procédé pour la finition des surfaces de zinc, d'alliage de zinc, ou de cadmium, caractérisé en ce que les pièces à traiter sont mises en contact d'abord avec un bain de chromatation selon l'une des revendications 1 à 4, puis avec un bain de finition ayant un pH compris entre 1 et 5 et contenant dans l'eau et par litre 20 à 40 g (exprimé comme SiO_2) d'une silice colloïdale, 0,1 à 2 g d'un complexant faible, 0,01 à 1 g d'un inhibiteur de corrosion, 0,01 à 2 g d'un agent tensio-actif, et 1 à 8 g d'un colorant noir hydrosoluble.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le bain de finition contient en outre des particules de PTFE et/ou un polymère acrylique.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel le traitement dans chacun des bains est effectué à une température allant de 15 à 40°C.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la température est comprise entre 20 et 30°C.

Claims

1. Chromating bath, characterized in that it consists of an aqueous solution having a pH of between 1 and 2 and containing, per litre, 5 to 40 g of hexavalent chromium ions , 5 to 20 g of sulphate ions, 0.1 to 0.3 g of cobalt ions, 0.1 to 0.65 g of silver ions and 50 to 150 ml of at least one weak organic acid.

2. Chromating bath according to claim 1, having a pH of between 1.2 and 1.8 and containing, per litre, 7 to 15 g of hexavalent chromium ions , 7 to 12 g of sulphate ions, 0.1 to 0.2 g of cobalt ions, 0.15 to 0.3 g of silver ions and 70 to 120 ml of weak organic acid.

3. Chromating bath according to claim 1 or 2, in which the organic acid is acetic acid, formic acid or oxalic acid.

4. Chromating bath according to one of claims 1 to 3, prepared from sodium dichromate, cobalt sulphate and silver nitrate.

5. Process for finishing zinc, zinc alloy or cadmium surfaces, characterized in that the components to be treated are brought into contact first with a chromating bath according to one of claims 1 to 4 and then with a top coat bath having a pH of between 1 and 5 and containing, in water and per litre, 20 to 40 g (expressed as SiO_2) of colloidal silica, 0.1 to 2 g of a weak complexing agent, 0.01 to 1 g of a corrosion inhibitor, 0.01 to 2 g of a surfactant and 1 to 8 g of a water-soluble black dye.

6. Process according to claim 5, in which the top coat bath additionally contains PTFE particles and/or an acrylic polymer.

7. Process according to claim 5 or 6, in which the treatment in each bath is carried out at a temperature ranging from 15 to 40°C.

8. Process according to claim 7, in which the temperature is between 20 and 30°C.

Patentansprüche

1. Chromatierungsbad, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert zwischen 1 und 2 besteht, die pro Liter 5 bis 40 g sechswertige Chromionen, 5 bis 20 g Sulfationen, 0,1 bis 0,3 g Cobaltionen, 0,1 bis 0,65 g Silberionen und 50 bis 150 ml mindestens einer schwachen organischen Säure enthält.

2. Chromatierungsbad nach Anspruch 1 mit einem pH-Wert zwischen 1,2 und 1,8, enthaltend pro Liter 7 bis 15 g sechswertige Chromionen, 7 bis 12 g Sulfationen, 0,1 bis 0,2 g Cobaltionen, 0,15 bis 0,3 g Silberionen und 70 bis 120 ml schwache organische Säure.

3. Chromatierungsbad nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die organische Säure Essigsäure, Ameisensäure oder Oxalsäure ist.

4. Chromatierungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, hergestellt ausgehend von Natriumdichromat, Cobaltsulfat und Silbernitrat.

5. Verfahren zur Endbehandlung von Oberflächen aus Zink, Zinklegierungen oder Cadmium, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Teile oder Stücke zunächst mit einem Chromatierungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Kontakt gebracht werden, anschließend mit einem Bad zur Endbehandlung mit einem pH-Wert zwischen 1 und 5, das in Wasser und pro Liter 20 bis 40 g eines kolloidalen Siliciumdioxids (berechnet als SiO_2), 0,1 bis 2 g eines schwachen Komplexbildners, 0,01 bis 1 g eines Korrosionsinhibitors, 0,01 bis 2 g eines oberflächenaktiven Mittels und 1 bis 8 g eines wasserlöslichen schwarzen Farbstoffs enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem das Bad zur Endbehandlung außerdem PTFE-Teilchen und/oder Acrylpolymerteilchen enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, bei dem die Behandlung in jedem der Bäder bei einer Temperatur von 15 bis 40 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Temperatur zwischen 20 und 30 °C liegt.