

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 716 163 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

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

(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**

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

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

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

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

(71) Demandeur: **ATOTECH Deutschland GmbH**
D-10553 Berlin (DE)

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

(57) Procédé pour la finition de surfaces de zinc, d'alliage de zinc, ou de cadmium, consistant à mettre en contact les pièces à traiter d'abord avec un bain de

chromatisation acide à base de sels de chrome, de cobalt et d'argent, puis avec un bain de finition comprenant une silice colloïdale, un inhibiteur de corrosion, un agent complexant, un agent tensio-actif et un colorant noir.

EP 0 716 163 A1

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 chromatisation. 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.

Dans le brevet FR 2 522 023 sont décrits des bains de chromatisation 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 chromatisation comprenant un polymère acrylique et un phosphate permet selon le brevet EP 264 472 d'obtenir une belle coloration noire résistante 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 chromatisation 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 chromatisation 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 chromatisation comprenant du cobalt au lieu de cuivre 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 chromatisation 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 chromatisation 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 chromatisation 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 chromatisation, 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 SiO₂. 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 maléique, 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 ben-

zoate comme le benzoate de sodium. L'agent tensio-actif 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 SiO₂)
- 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 SiO₂) 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. 5
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel le traitement est effectué à une température allant de 15 à 40°C et, de préférence, comprise entre 20 et 30°C. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2602

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL.6)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 16, 16 Octobre 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 138906s, MARINESCU 'Passivation on zinc and cadmium coatings' * abrégé * & RO-A-94 238 (MARINESCU) 30 Mars 1988 ---	1-4	C23C22/27 C23C22/30 C23C22/84
Y	FR-A-947 164 (UNITED CHROMIUM) 6 Juillet 1949 * exemple 1 *	1-4	
Y	EP-A-0 274 543 (NIHON PARKERIZING) 20 Juillet 1988 * page 12, ligne 6-19; revendications 1,2; tableau 2 *	1-4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013 no. 255 (C-606) ,13 Juin 1989 & JP-A-01 056877 (KOBE STEEL LTD) 3 Mars 1989, * abrégé *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) C23C
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 299 (C-0733) ,27 Juin 1990 & JP-A-02 097682 (NIPPON HYOMEN KAGAKU KK) 10 Avril 1990, * abrégé *	1	
A	GB-A-2 216 905 (NIHON PARKERIZING) 18 Octobre 1989 * page 4, ligne 1-26; revendication 1 *	1	
D,A	EP-A-0 087 288 (M & T CHEMICALS INC) 31 Août 1983 & FR-A-2 522 023 ---	1	
		-/--	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27 Février 1996	Examineur Torfs, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 2602

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 508 207 (NIPPON KOKAN KK) 14 Octobre 1992 * tableau 6 *	5	
A	DE-A-40 05 112 (BOSCH GMBH ROBERT) 27 Juin 1991 * colonne 1, ligne 55-60; revendications 1,6 *	5	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 18, 4 Mai 1981 Columbus, Ohio, US; abstract no. 144073q, DIKINIS 'Treatment of black chromate coatings' page 284; * abrégé * & HU-A-18 661 (DIKINIS) 28 Août 1980	5	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27 Février 1996	Examineur Torfs, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 01.82 (P04C02)