



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 85200521.4

 Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/77**
C 25 D 21/14, G 01 N 27/56

 Anmeldetag: 04.04.85

 Priorität: 13.04.84 DE 3413905

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 27.11.85 Patentblatt 85/48

 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE DE FR IT SE

 Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
 Reuterweg 14 Postfach 3724
 D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

 Benannte Vertragsstaaten:
 DE IT SE AT

 Anmelder: Société Continentale Parker
 51, Rue Pierre
 F-92111 Clichy(FR)

 Benannte Vertragsstaaten:
 BE FR

 Erfinder: Albrecht, Joachim
 Tornowstrasse 17
 D-6000 Frankfurt 90(DE)

 Erfinder: Bittner, Klaus
 Bonameser Strasse 37
 D-6000 Frankfurt 50(DE)

 Erfinder: Wittel, Klaus, Dr.
 Bernusstrasse 25
 D-6000 Frankfurt 90(DE)

 Vertreter: Rieger, Harald, Dr.
 Reuterweg 14
 D-6000 Frankfurt am Main(DE)

 Verfahren zur Überwachung fluoridhaltiger Bäder zur Oberflächenbehandlung von Metallen.

 Bei einem Verfahren zur Aufrechterhaltung der Fluoridaktivität in fluoridhaltigen Bädern zur Oberflächenbehandlung von Metallen wird zwecks Erhalt zuverlässiger Meßwerte, die erst eine einwandfreie Ergänzung gestatten, das fluoridhaltige arbeitende Bad mit einer Lösung, deren pH-Wert maximal um eine pH-Wert-Einheit vom arbeitenden Bad abweicht, in kontrollierter Weise mindestens auf das Fünffache seines Volumens verdünnt, dann die Fluoridaktivität mit einer fluoridsensitiven Elektrode gemessen und aus dem Meßwert die Fluoridaktivität des arbeitenden Bades für die Ergänzung mit Fluoridionen ermittelt.

Vorzugsweise erfolgt die Verdünnung auf das 20 bis 200-fache mit einer HC1/KC1 enthaltenden Pufferlösung.

Das Verfahren ist in erster Linie auf die Aufrechterhaltung der Fluoridaktivität chemischer oder elektrolytischer Chromatierbäder, insbesondere zur Chromatierung von Zink- und/oder Aluminiumoberflächen, anwendbar.

- 1 -

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt/Main 1

12. **0162489**
DROZ/LWU/1649P

Prov. Nr. 9114 M

Verfahren zur Überwachung fluoridhaltiger Bäder zur Oberflächen-
behandlung von Metallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufrechterhaltung der Fluoridaktivität in fluoridhaltigen Bädern zur Oberflächenbehandlung von Metallen durch Ermittlung der Fluoridaktivität mittels einer fluoridsensitiven Elektrode und Ergänzung der Bäder durch Fluoridionen sowie dessen Anwendung auf Chromatierbäder.

Es ist bekannt, fluoridhaltige Lösungen, wie Chromatierungslösungen oder Phosphatierungslösungen, zur Oberflächenbehandlung von Metallen einzusetzen. Damit die durch den Fluoridgehalt erzielten Effekte beibehalten werden, ist es erforderlich, die Konzentration von Fluorid wie auch die der anderen Badkomponenten möglichst konstant zu halten.

So wird zur Messung der Fluoridaktivität gemäß DE-PS 11 57 610 die Ätzwirkung einer fluoridhaltigen Lösung auf Glas gemessen, indem eine Glasprobe vor und nach der Behandlung mit der Lösung gewogen und die Fluoridaktivität aus dem Gewichtsverlust des Glases berechnet wird. Das Verfahren ist zwar verlässlich, aber

zeitraubend und nur sehr schwierig automatisierbar und zur kontinuierlichen automatischen Kontrolle einsetzbar.

Die DE-AS 12 91 919 beschreibt ein Verfahren zum Messen der Fluoridaktivität saurer wäßriger Fluoridlösungen, bei dem die Stromstärke in einer Elektrolysezelle bei konstant angelegter Spannung als Maß für die Fluoridaktivität der in der Zelle enthaltenen Lösung genommen wird. Das Verfahren arbeitet mit einer inerten Kathode und einer Anode, die aus p-dotiertem Silizium besteht.

Mängel dieses Verfahrens sind die Nichtlinearität des Zusammenhangs Fluoridaktivität/Stromstärke, das Versagen der Methode bei $\text{pH} > 4$ und die bei allen amperometrischen Methoden direkte Abhängigkeit von der Meßelektrodenoberfläche und deren Beschaffenheit, die in der Praxis nur nach aufwendigen, sorgfältigen Reinigungszyklen zuverlässige, reproduzierbare Werte erhalten läßt.

Den Methoden gemäß DE-PS 11 57 610 und DE-AS 12 91 919 ist gemeinsam, daß nicht die Konzentration oder die im Rahmen der Thermodynamik definierte, mit der Konzentration durch die Aktivitätskoeffizienten verknüpfte Aktivität gemessen wird, sondern eine "Aktivität" in bezug auf eine spezielle Reaktion. Im Fall der DE-PS 11 57 610 bedeutet dies z.B., daß vorausgesetzt wird, der Beizabtrag auf Glas hänge in gleicher Weise von der (thermodynamischen) Fluoridaktivität ab, wie die Chromatierungsreaktion. Ähnlich verhält es sich mit der Anodenreaktion des p-dotierten Siliziums im Falle der DE-AS 12 91 919.

Im Hinblick auf die allgemein gestiegenen Anforderungen hinsichtlich Konstanz der Badzusammensetzung von Bädern zur Oberflächenbehandlung von Metallen ist eine Methode zur Messung und Regelung der Fluoridaktivität wünschenswert, die nicht durch schwer reproduzierbare und komplexe Materialeigenschaften des

0162489

Meßgerätes definiert wird, sondern die direkte Messung der Aktivität von Fluoridionen, wie sie in der chemischen Thermodynamik definiert ist, und damit eine wesentlich bessere Übertragbarkeit der Werte gestattet.

Hierzu sind fluoridsensitive Elektroden zur Messung der Fluoridaktivität, die als wesentlichen Bestandteil einen Kristall aus Lanthanfluorid enthalten, entwickelt worden. Sie sind genauso zur direkten Messung der Fluoridaktivität geeignet, wie beispielsweise Glaselektroden zu der des pH-Wertes. Da der Dissoziationsgrad von Säuren vom pH-Wert abhängt und Fluorwasserstoffsäure als mäßig schwache Säure (pK_a ca. 3,5) bei niedrigen (<2) pH-Werten nur schwach dissoziiert, wird die Messung mit fluoridsensitiven Elektroden in gepufferten Lösungen im pH-Bereich 5 - 8 empfohlen, da in diesem Bereich die Fluoridaktivität nur noch geringfügig vom pH-Wert abhängig ist.

Nachteilig bei diesem scheinbar attraktiven Verfahren der Fluoridionenaktivitätsmessung unmittelbar in der Behandlungslösung ist, daß sich die fluoridsensitive Elektrode insbesondere aus zwei Gründen nicht direkt zur kontinuierlichen Messung der Fluoridaktivität einsetzen läßt, : Zum einen verändert sich die Elektrode im Verlauf einiger weniger Stunden, wenn sie in Lösungen getaucht wird, wie sie z.B. zum Chromatieren von Zink eingesetzt werden. Diese Lösungen können neben Fluorid u.a. die folgenden Ionen enthalten: CrO_4^{--} , Cr^{+++} , SO_4^{--} , Zn^{++} , NO_3^- , SiF_6^{--} , TiF_6^{--} , Ca^{+++} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{--} . Wahrscheinlich bildet sich auf der Oberfläche des zur Messung eingesetzten LaF_3 -Kristalls eine Schicht, die die Messung der Fluoridaktivität verfälscht. Dies gilt auch für fluoridhaltige Bäder, z.B. zur Zinkphosphatierung, wobei sich vermutlich Phosphatschichten bilden. Zum anderen gelingt es nicht immer, den pH-Wert der Behandlungslösung konstantzuhalten. Da das Dissoziationsgleichgewicht $HF = H^+ + F^-$ pH-Wert-abhängig ist, könnte es bei ungenügender

0162489

pH-Wert-Regelung des Bades zu unerwünschten Reaktionen bezüglich des Fluorid-Regelkreises kommen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Aufrechterhaltung der Fluoridaktivität in fluoridhaltigen Bädern zur Oberflächenbehandlung von Metallen bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist, verlässlich ist und dadurch z.B. mit einer gleichmäßigen, d.h. nicht variierenden Schichtausbildung verbunden ist, und dennoch einfach durchführbar ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man das fluoridhaltige arbeitende Bad mit einer Lösung, deren pH-Wert maximal um eine pH-Wert-Einheit vom arbeitenden Bad abweicht, in kontrollierter Weise mindestens auf das Fünffache seines Volumens verdünnt, dann die Fluoridaktivität mißt und aus dem Meßwert die Fluoridaktivität des arbeitenden Bades ermittelt.

"In kontrollierter Weise" bedeutet hierbei, daß der Grad der Verdünnung nicht beliebig ist, sondern auf ein bestimmtes Volumen erfolgt, um dann auf die Fluoridaktivität zurückrechnen zu können.

Abweichung um maximal eine pH-Wert-Einheit soll zum Ausdruck bringen, daß bei einem pH-Wert des arbeitenden Bades von z.B. 1,5 eine Verdünnung mit einer Lösung, deren pH-Wert 0,5 bzw. 2,5 beträgt, gerade noch zulässig ist.

Vorzugsweise wird das fluoridhaltige Bad auf das 20- bis 200-fache seines Volumens verdünnt. Der Verdünnungsgrad wird nach unten begrenzt durch die Gefahr ungenügender Verdünnung, nach oben durch den Wunsch nach möglichst niedrigem Verbrauch an Verdünnungslösung, sowie den Gehalt an Spuren von F^- in der Verdünnungslösung.

Damit auch kleine Abweichungen des pH-Wertes des Behandlungsba-
des nicht zu unerwünschten pH-Wert-Änderungen der Meßlösung
führen und so die Fluorid-Kontrolle erschweren, wird in einer
weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung das fluorid-
haltige Bad mit einer Pufferlösung, die solche Schwankungen
auffängt, verdünnt.

Eine zur Verdünnung besonders geeignete Pufferlösung enthält
das System HCl/KCl.

Die Abweichung des aus dem Meßwert ermittelten Ist-Wertes von
dem für das Oberflächen-Behandlungsverfahren notwendigen Soll-
wert dient zur Regelung der Ergänzung mit fluoridhaltiger Lö-
sung.

Die Ergänzung, die sowohl die durch Reaktion mit der Metall-
oberfläche verbrauchten als auch durch Austrag mit den behan-
delten Teilen und durch Überlauf aus dem Behandlungsbad ent-
fernten wirksamen Substanzen zu berücksichtigen hat, erfolgt
üblicherweise durch zwei Ergänzungskonzentrate. Dabei wird die
Ergänzung des einen - fluoridfreien oder nur wenig Fluorid
enthaltenden - Konzentrates durch bekannte, dem jeweiligen
Oberflächen-Behandlungsverfahren angemessene Titrations oder
andere Messungen, z.B. der elektrischen Leitfähigkeit, ge-
steuert. Der über diese so geregelte Ergänzung hinausgehende
Bedarf an Fluorid wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit
einer Fluoridlösung ergänzt. Hierbei muß das erste Ergänzungs-
konzentrat so zusammengesetzt sein, daß nie ein Zustand zu ho-
her Fluoridaktivität im Behandlungsbad erreicht wird. Mit ent-
sprechenden Einschränkungen versehen, kann das zweite, überwie-
gend fluoridhaltige Ergänzungskonzentrat auch andere Bestand-
teile enthalten.

Bei konstanten Verhältnissen bezüglich des behandelten Mate-

0162489

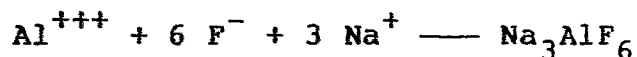
rials und der Durchsatzgeschwindigkeit kann es allerdings auch genügen, auf eine Korrektur der Fluoridaktivität mit einer separaten Lösung zu verzichten und mit nur einem Ergänzungskonzentrat zu arbeiten. In einem solchen Fall kann die erfindungsgemäße Ermittlung der Fluoridaktivität vorteilhaft zur Regelung der gesamten Ergänzung eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist universell einsetzbar und findet insbesondere Anwendung auf die Aufrechterhaltung der Fluoridaktivität chemischer oder elektrolytischer Chromatierbänder, vorzugsweise zur Chromatierung von Zink- und/oder Aluminiumoberflächen.

Beispiele für die Anwendung sind:

Zinkphosphatierung von Stahl- und Aluminiumteilen

Behandelt werden wechselnde Anteile von Stahl- und Aluminiumoberflächen. Auf beiden bilden sich Schichten aus tertiärem Zinkphosphat, aber nur die Aluminiumoberflächen führen zu einem wesentlichen Verbrauch von Fluorid, z.B. gemäß der Reaktion



mit der das "Badgift" Aluminium wirksam aus der Behandlungslösung entfernt wird. Die Ergänzung von Zink, Phosphat und Beschleuniger erfolgt aufgrund von gegebenenfalls automatischen Titrationsen, die von Fluorid mit einem zweiten Konzentrat, das vorwiegend Fluorid, z.B. in Form von NH_4HF_2 enthält. Bei wechselnden Anteilen von behandelten Aluminiumoberflächen erfolgt die Ergänzung mit wechselnden Mengen fluoridhaltigen Konzentrats, die durch das erfindungsgemäße Verfahren gesteuert wird.

Chromatierung von Zink

Bei der sauren Chromatierung von Zink reichert sich die Behandlungslösung mit Zn^{++} - und mit Cr^{+++} -Ionen, die aus der Reduktion von sechswertigem Chrom entstehen, an. Vermutlich letztere reagieren langsam mit Fluorid und reduzieren so den Gehalt an freiem Fluorid. Nach Stillstandszeiten, z.B. über Nacht, muß daher Fluorid separat ergänzt werden.

Grünchromatierung von Aluminium

Das Flächengewicht der Chromatschicht hängt bei der Grünchromatierung von Aluminium wesentlich von der Fluoridaktivität ab. Werden für verschiedene Produktionen unterschiedliche Flächengewichte gefordert, so ist eine separate Fluoridergänzung erforderlich.

Die Vorteile der Erfindung sind, daß Oberflächenbeläge und andere Veränderungen des Meßkristalls, die die Messung beeinträchtigen, wirksam ausgeschaltet werden. Eine Einschränkung des Meßbereiches ergibt sich dabei nicht, da der Meßbereich bei der fluoridsensitiven Elektrode viele Zehnerpotenzen umfaßt und im wesentlichen durch den Gehalt an Fluoridspuren in der zur Verdünnung verwendeten Lösung begrenzt wird.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels beispielsweise und näher erläutert.

0162489

Beispiel

Zur Erstellung einer Eichkurve wurden zwei Lösungen angesetzt, die

3,73	g/l KCl	
5,47	g/l HCl	Lösung 1
0,001	g/l F^- (als NaF)	

bzw.	3,73	g/l KCl	
	5,47	g/l HCl	Lösung 2
	0,010	g/l F^- (als NaF)	

jeweils in vollentsalztem Wasser gelöst enthielten und einen pH-Wert von ca. 0,9 aufwiesen.

Die verwendete fluoridsensitive Elektrode (Orion, Typ 96-09-00) wurde zwei Minuten in die einzelnen Lösungen von jeweils 20 °C getaucht und dann für Lösung 1 ein Meßwert von + 190 mV und für Lösung 2 ein Meßwert von + 134 mV ermittelt.

Auch bei den weiteren Messungen wurde der Meßwert nach 2 Minuten Eintauchdauer bei einer Temperatur der Lösung von 20 °C erfaßt.

Zur Chromatierung von feuerverzinkten Stahlblechen, die zuvor in einem stark alkalischen Reiniger gereinigt und mit Wasser gespült worden waren, wurde eine Chromatierungslösung angesetzt, die

8,0	g/l CrO_3	
9,0	g/l NO_3^-	(eingebracht als HNO_3)
0,40	g/l F^-	(eingebracht als HF)

enthielt und einen pH-Wert von ca. 0,9 aufwies.

Zur Ermittlung des Meßwertes für die F^- -Aktivität der neu angesetzten Lösung wurde eine Badprobe auf das 100-fache mit einer Pufferlösung, die

3,73 g/l KCl und
5,47 g/l HCl

in vollentsalztem Wasser gelöst enthielt, verdünnt. Der erhaltene Meßwert betrug + 157 mV, was mit dem Sollwert auf der zuvor ermittelten Eichkurve übereinstimmte.

Nachdem durch die vorstehend definierte Chromatierungslösung 0,66 m² Oberfläche pro Liter Lösung durchgesetzt worden waren, wurde zunächst mit einer

8,0 Gew.% CrO₃ und
13,5 Gew.% HNO₃

enthaltenden Lösung auf Chromsäurekonz. (8,0 g/l) ergänzt. Dann wurde zur Bestimmung der F^- -Aktivität eine Badprobe der ergänzten Lösung auf das 100-fache mit der vorgenannten Pufferlösung verdünnt. Der daraufhin ermittelte Meßwert betrug + 160 mV (20 °C). Unter Berücksichtigung der Eichkurve entsprach der Meßwert einer Fluorid-Aktivität in der Chromatierungslösung von 0,35 g/l. Daraufhin wurde die Chromatierungslösung mit 50 mg/l F^- ergänzt. Eine Kontrollmessung ergab, daß der ursprüngliche Meßwert von + 157 mV (20 °) entsprechend einer Fluorid-Aktivität in der Chromatierungslösung von 0,40 g/l wieder erreicht war.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufrechterhaltung der Fluoridaktivität in fluoridhaltigen Bädern zur Oberflächenbehandlung von Metallen durch Ermittlung der Fluoridaktivität mittels einer fluoridsensitiven Elektrode und Ergänzung der Bäder durch Fluoridionen, dadurch gekennzeichnet, daß man das fluoridhaltige arbeitende Bad mit einer Lösung, deren pH-Wert maximal um eine pH-Wert-Einheit vom arbeitenden Bad abweicht, in kontrollierter Weise mindestens auf das Fünffache seines Volumens verdünnt, dann die Fluoridaktivität mißt und aus dem Meßwert die Fluoridaktivität des arbeitenden Bades ermittelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das fluoridhaltige Bad auf das 20- bis 200-fache seines Volumens verdünnt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das fluoridhaltige Bad mit Pufferlösung verdünnt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das fluoridhaltige Bad mit einer HCl/KCl-Lösung verdünnt.
5. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4 auf die Aufrechterhaltung der Fluoridaktivität chemischer oder elektrolytischer Chromatierbäder, insbesondere zur Chromatierung von Zink- und/oder Aluminiumoberflächen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0162489

Nummer der Anmeldung

EP 85 20 0521

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	FR-A-2 120 644 (SOC. CONT. PARKER) * Ansprüche; Seite 2, Zeile 24 - Seite 3, Zeile 31; Seite 4, Zeile 36 - Seite 5, Zeile 7 *	1,3,5	C 23 C 22/77 C 25 D 21/14 G 01 N 27/56
Y	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 4, Nr. 149 (P-32)[631], 21. Oktober 1980, page 138P32; & JP - A - 55 99062 (SHIN NIPPON SEITETSU K.K.) 28.07.1980 * Zusammenfassung *	1,3,5	
A	--- GALVANOTECHNIK, Band 60, Nr. 11, November 1969, Seiten 842-854, Saulgau, DE; F. OEHME u.a.: "Messen und Regeln der Konzentration" * Seite 846, Tabelle 2; Seite 848, Zeilen 1-29; Seite 848, rechte Spalte, letzte Zeile - Seite 849, Zeile 3 *	1-5	
A	--- FR-A-2 208 532 (AVESTA JERNVERKS) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-07-1985	Prüfer TORES F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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			