

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **85109735.2**

51 Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/58, C 23 C 22/08**

22 Anmeldetag: **02.08.85**

30 Priorität: **10.08.84 DE 3429532**

71 Anmelder: **Gerhard Collardin GmbH, Widdersdorfer
Strasse 215 Postfach 30 04 09, D-5000 Köln (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **12.02.86**
Patentblatt 86/7

72 Erfinder: **Portz, Heinz, An der grünen Fürth,
D-5064 Rösrath (DE)**
Erfinder: **Opitz, Reinhard, Wirtelstrasse 35,
D-5160 Düren (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT SE**

54 **Verfahren zur Passivierung von Blei- und bleihaltigen Oberflächen.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung von Blei- und bleihaltigen Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die genannten Flächen, gegebenenfalls nach einer entfettenden Reinigung, mit sauren, Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0,01 bis 10 g · l⁻¹ enthaltenden wässrigen Lösungen in Kontakt bringt.

EP 0 171 043 A2

D7135

GERHARD COLLARDIN GMBH

Verfahren zur Passivierung von Blei- und
bleihaltigen Oberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung von Blei- und bleihaltigen Oberflächen.

Zahlreiche wertvolle spezifische Eigenschaften, wie hohe Korrosionsbeständigkeit, gute Verarbeitbarkeit, Beständigkeit gegen thermische Wechselbeanspruchung, gute Dämmeigenschaften gegen Schall und hohe Beständigkeit gegen Chemikalien, haben zu einem weiten Anwendungsspektrum von Blei- und bleihaltigen Legierungen geführt. So werden bleihaltige Werkstoffe im Bauwesen, im chemischen Apparatebau, im Strahlenschutz, in der Automobiltechnik und in anderen Bereichen in zunehmendem Maße verwendet.

Einer der Gründe für die vielseitige Verwertbarkeit ist darin zu sehen, daß Blei- und bleihaltige Oberflächen bisher nicht gesondert gegen Korrosion geschützt werden mußten, da sich derartige Oberflächen an der Luft durch Ausbildung stabiler Überzüge aus Bleioxiden, alkalischen Bleicarbonaten, Bleisulfaten bzw. Bleisulfiden wechselnder Zusammensetzung selbst passivieren. Blei-

und bleihaltige Oberflächen wurden bisher lediglich einer alkalischen Reinigung unterzogen, die ebenfalls zu einer für den Korrosionsschutz ausreichenden passivierten Oberfläche führte und eine ausreichende Grundlage für die Applikation weiterer Überzugsmittel, wie z.B. Lacke, abgab.

Die relativ hohe Toxizität von Blei und gewissen Bleiverbindungen hat jedoch zu der Forderung geführt, den Korrosionsschutz für Blei- und bleihaltige Oberflächen wesentlich zu verbessern. Die Hersteller von Werkteilen mit Oberflächen, die aus Blei oder bleihaltigen Legierungen bestehen, hatten in der Folge hohe Auflagen hinsichtlich des Korrosionsschutzes der von ihnen gelieferten Werkteile zu erfüllen.

Mit den gestiegenen Anforderungen an den Korrosionsschutz, der neue Techniken hinsichtlich der Passivierung von Blei- und bleihaltigen Oberflächen erforderlich machte, stiegen auch die Anforderungen der Hersteller hinsichtlich der Lackhaftung auf Blei- und bleihaltigen Oberflächen. Die oben genannten Salze, die bei der Eigenpassivierung von Bleioberflächen an der Luft entstehen, sind in der Mehrzahl der Fälle nicht für eine langfristig ausreichende Haftung nachfolgend applizierter Überzugsmaterialien geeignet.

Der vorliegenden Erfindung lag damit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, daß zu einer Passivierung von Blei- und bleihaltigen Oberflächen führt, die gleichzeitig einen hohen Schutz gegen Korrosion gewährleistet und die genannten Oberflächen für die nachfolgende Applikation von Lacken und anderen Beschichtungsmitteln optimal vorbereitet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung von Blei- und bleihaltigen Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die genannten Flächen, gegebenenfalls nach einer entfettenden Reinigung, mit sauren, Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0,01 bis 10 g . l⁻¹ enthaltenden wässrigen Lösungen in Kontakt bringt.

Unter "Blei-Oberflächen" werden im folgenden Oberflächen von Werkstücken verstanden, die zu 100 % aus Blei bestehen oder auch aus einem anderen Metall bestehen können, das mit einer elektrolytisch oder auf anderem Wege erzeugten Oberfläche aus metallischem Blei überzogen ist. Unter "bleihaltigen Oberflächen" werden im folgenden Oberflächen von Werkstücken verstanden, die zu 100 % aus einer binären oder auch höheren Legierung des Metalls Blei oder aus einem anderen Metall bestehen, das mit einer mehr oder weniger dünnen Oberfläche einer binären oder auch höheren bleihaltigen Mischung überzogen ist.

Für das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung werden wässrige Lösungen verwendet, die Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0,01 bis 10 g . l⁻¹, bevorzugt in einer Menge von 0,02 bis 5 g . l⁻¹ Anwendungslösung, enthalten. In der praktischen Anwendung haben sich Lösungen besonders bewährt, deren Gehalt an Chrom(III)-Ionen im Bereich von 0,4 bis 3 g . l⁻¹ Anwendungslösung liegt.

Die Chrom(III)-Ionen werden in den genannten Mengen in die Anwendungslösungen in Form von Salzen eingebracht, die sich im Temperaturbereich des Verfahrens gut in Wasser lösen. Hierfür kommen insbesondere Salze schwacher organischer Säuren in Frage. Beispiele sind

Methanat (Formiat), Ethanat (Acetat), Propanat (Propionat), Butanat (Butyrat) oder 2.4-Pentandionat (Acetylacetonat). Besonders bevorzugt wird Chrom(III)-ethanat, da das Anion als Puffer in den Anwendungslösungen wirkt und zudem einen Komplex mit dem Chrom(III)-Kation bildet, der eine zur Vermeidung von Umweltschäden der Passivierungslösung ausreichende Stabilität aufweist.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Behandlungslösungen kann Chrom(III)-ethanat in Analysequalität eingesetzt werden, was jedoch aufgrund der hohen Kosten als nicht vorteilhaft anzusehen ist. In der industriellen Anwendung wird technisches Chrom(III)-ethanat eingesetzt, dessen wässrige Lösung in der Regel einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 5 aufweist.

Die wässrigen, Chrom(III)-Ionen enthaltenden Anwendungslösungen weisen erfindungsgemäß einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 3,2 bis 4,2 auf. Dieser pH-Wert kann sich durch Auflösen des technischen Chrom(III)-ethanats in Wasser unmittelbar einstellen. Sollte der pH-Wert nach Lösen des verwendeten Chrom(III)-Salzes in Wasser außerhalb des pH-Bereiches von 2 bis 6 liegen, so wird er durch Zugabe von Phosphorsäure oder Essigsäure auf den gewünschten Wert eingestellt.

Den Lösungen zur Passivierung von Blei- und bleihaltigen Oberflächen kann erfindungsgemäß gegebenenfalls Phosphat zugesetzt werden. Dies geschieht vorteilhaft in der Weise, daß man den Lösungen vor der Anwendung Phosphorsäure in einer Menge zusetzt, daß der Phosphatgehalt der Anwendungslösungen im Bereich von 0,001 bis $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, bevorzugt im Bereich von 0,01 bis $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Phosphat-Ionen in der Anwendungslösung liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Passivierung von Blei- und bleihaltigen Oberflächen mittels sauren, Chrom(III)-Ionen enthaltenden wässrigen Lösungen arbeitet im Temperaturbereich von 20 bis 50°C, bevorzugt im Bereich von 25 bis 40°C. Behandlungszeiten von ungefähr 1 Minute sind ausreichend, um selbst bei diesen Temperaturen eine hervorragende Passivierung der Blei- und bleihaltigen Oberflächen zu erreichen.

In der Praxis wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß mit einer alkalischen wässrigen Lösung bei 55 bis 65°C während 60 bis 180 Sekunden durch Spritzbehandlung gereinigte Blei- oder bleihaltige Oberflächen gemäß dem vorliegenden Verfahren mit einer sauren, Chrom(III)-Ionen enthaltenden Lösung im Temperaturbereich von 20 bis 40°C behandelt werden. Derartige Lösungen können dadurch erhalten werden, daß man Chrom(III)-Ionen in geeigneter Menge enthaltende feste oder flüssige Konzentrate in an sich bekannter Weise in Wasser löst. Für die Behandlung der Blei- oder bleihaltigen Oberflächen sind Spritzverfahren, Tauchverfahren oder andere, dem Fachmann bekannte Verfahren der Auftragung, wie z.B. Spritztauchen oder Fluten, für die Passivierung geeignet. Die Behandlungszeit beträgt im Regelfall 1 Minute. Die derart passivierten Blei- oder bleihaltigen Oberflächen werden mit vollentsalztem Wasser gespült und anschließend mit Druckluft getrocknet. Danach wird gefunden, daß sich auf den Oberflächen eine sichtbare, gleichmäßige Passivierungsschicht ausgebildet hat.

Die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren passivierten Blei- oder bleihaltigen Oberflächen sind für eine anschließende Beschichtung mit Anstrichen, Lacken und dergleichen hervorragend geeignet. Insbesondere

bieten die derart passivierten Bleioberflächen einen hervorragend geeigneten Grund für Polyurethanlacke, sind jedoch auch für andere Nachbehandlungsverfahren geeignet.

05

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

10

Es wurde eine Anwendungslösung hergestellt, die 15 g technisches Chrom(III)-ethanat (entsprechend $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{Cr}^{3+}$) enthielt. Der pH-Wert dieser Lösung lag bei ca. 3,5.

15

Verbleite Stahlbleche, die zuvor mit einer alkalischen Reinigungslösung bei 50°C während 60 sec. durch Spritzbehandlung gereinigt worden waren, wurden mit der vorgenannten Lösung 60 sec. bei 30°C im Spritzen behandelt. Anschließend wurden die Bleche mit Wasser und vollentsalztem Wasser gespült und durch Aufblasen von Preßluft getrocknet.

20

Danach wurden die Bleche mit einem Polyurethanlack der Fa. Winkelmann beschichtet.

25

Anschließend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und dem Salzsprühtest gemäß DIN 50021 während einer Zeitdauer von 240 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53167 ergab eine Unterwanderung von $< 3 \text{ mm}$.

30

Die Beurteilung des Blasengrades nach DIN 53209 ergab m0/g0 .

35

Beispiel 2

05 Es wurde eine Lösung hergestellt, die $2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ tech-
nisches Chrom(III)-ethanat (entsprechend $0,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
 Cr^{3+}) und $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Phosphorsäure (entsprechend
05 $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$) enthielt. Die Lösung hatte einen
pH-Wert von 3,9.

10 Verbleite Stahlbleche, die zuvor mit einer alkalischen
Reinigungslösung bei 55°C während 60 sec. durch Spritz-
behandlung gereinigt worden waren, wurden mit der vor-
genannten Lösung 60 sec. bei 40°C im Spritzen behan-
delt. Anschließend wurde mit Wasser und vollentsalztem
Wasser gespült und durch Aufblasen von Preßluft ge-
trocknet.

15 Danach wurden die Bleche mit einem Polyurethanlack der
Fa. Winkelmann beschichtet.

20 Anschließend wurden die Bleche mit einem Einzelschnitt
nach DIN 53167 versehen und dem Salzsprühtest gemäß
DIN 50021 während einer Zeitdauer von 240 h unterwor-
fen. Die Auswertung nach DIN 53167 ergab eine Unter-
wanderung von $< 3 \text{ mm}$.

25 Die Beurteilung des Blasengrades nach DIN 53209 ergab
 $m0/g0$.

Beispiel 3

30 Es wurde eine Lösung hergestellt, die $4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Chrom-
(III)-ethanat (entsprechend $0,8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{Cr}^{3+}$) und
 $0,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Phosphorsäure (entsprechend $0,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
 PO_4^{3-}) enthielt. Die Lösung hatte einen pH-Wert von
3,5.

35 Verbleite Kraftstoffbehälter industriemäßiger Ausfüh-
rung, die zuvor mit einer alkalischen Reinigungslösung

bei 65°C während 3 min durch Tauchbehandlung gereinigt worden waren, wurden mit der vorgenannten Lösung 2 min bei 22°C im Tauchen behandelt. Anschließend wurden die Behälter mit Wasser und vollentsalztem Wasser gespült und durch Aufblasen von Preßluft getrocknet.

Danach wurden die Behälter mit einem Polyurethanlack der Fa. Winkelmann beschichtet.

Anschließend wurden die Behälter mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und dem Salzsprühtest gemäß DIN 50021 während einer Zeitdauer von 240 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53167 ergab eine Unterwanderung von < 3 mm.

Die Beurteilung des Blasengrades nach DIN 53209 ergab m0/g0.

Vergleichsbeispiel

Verbleite Stahlbleche wurden mit einer alkalischen Reinigungslösung bei 55°C während 60 sec. durch Spritzen gereinigt. Anschließend wurde mit Wasser und mit vollentsalztem Wasser gespült und durch Aufblasen von Preßluft getrocknet. Danach wurden die Bleche mit einem Polyurethanlack der Fa. Winkelmann beschichtet.

Anschließend wurden die verbleiten Stahlbleche mit einem Einzelschnitt nach DIN 53167 versehen und dem Salzsprühtest gemäß DIN 50021 während einer Zeitdauer von 240 h unterworfen. Die Auswertung nach DIN 53167 ergab eine Unterwanderung von > 20 mm.

Die Beurteilung des Blasengrades nach DIN 53209 ergab m5/g5.

Das Vergleichsbeispiel veranschaulicht, daß das erfindungsgemäße Verfahren eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes erbringt.

05

10

15

20

25

30

35

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 05 1. Verfahren zur Passivierung von Blei- und bleihaltigen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Flächen, gegebenenfalls nach einer entfettenden Reinigung, mit sauren, Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0,01 bis 10 g . l⁻¹ enthaltenden wässrigen Lösungen in Kontakt bringt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gehalt an Chrom(III)-Ionen auf einen Bereich von 0,02 bis 5 g . l⁻¹ Anwendungslösung einstellt.
- 15 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in die Anwendungslösungen Chrom(III)-Ionen als wasserlösliche Chrom(III)-Salze schwacher organischer Carbonsäuren, bevorzugt als Chrom(III)-ethanat, einbringt.
- 20 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert der Behandlungslösungen auf Werte zwischen 2 und 6, bevorzugt zwischen 3,2 und 4,2, einstellt.
- 25 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Blei- oder bleihaltigen Oberflächen mit Chrom(III)-Ionen enthaltenden Lösungen in Kontakt bringt, die zusätzlich 0,001 bis 10 g . l⁻¹, bevorzugt 0,01 bis 5 g . l⁻¹, PO₄³⁻-Ionen enthalten.
- 30 6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Blei- oder bleihaltige Oberflächen
a) mit einer alkalischen Reinigungslösung reinigt,

- b) mit sauren, Chrom(III)-Ionen in einer Menge von
0,01 bis 10 g . l⁻¹ enthaltenden wässrigen Lösungen
bei 20 bis 40°C im Spritz- oder Tauchverfahren be-
handelt und anschließend
- 05 c) mit Wasser und vollentsalztem oder salzarmem Wasser
spült und trocknet.

10

15

20

25

30

35