

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **86115014.2**

Int. Cl.⁴: **C 25 D 11/38**

Anmeldetag: **29.10.86**

Priorität: **01.11.85 JP 244063/85**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR IT NL SE

Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**
15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

Erfinder: **Terada, Haruyoshi**
32-1-105, 1-Chome, Kitahara-Cho
Tanashi-Shi Tokyo(JP)

Erfinder: **Fukuda, Akimitsu**
A-1005, Ichikawa Park Heights 1158-3, 2-Chome
Ohno-Cho Ichikawa-Shi Chiba-Ken(JP)

Erfinder: **Ono, Yohji**
12-12, Motogi Higashi-Cho Adachi-Ku
Tokyo(JP)

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

Verfahren zur Erzeugung von Chromatschichten.

Bei einem Verfahren zur Erzeugung von Chromatschichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen auf elektrochemischem Wege arbeitet man mit einem wäßrigen Chromatierungsbad, das 5 bis 70 g/l Chrom⁶⁺-ionen, 0,01 bis 5,0 g/l Chrom³⁺-ionen, 5 bis 100 g/l Kieselsäure und/oder Silikat sowie 0,05 bis 10 g/l Nitrationen enthält und bei dem das Gewichtsverhältnis von Chrom³⁺ : Chrom⁶⁺ im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 3 liegt.

Der pH-Wert des Chromatierungsbades sollte im Bereich von 1 bis 6 und dessen Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 70°C liegen. Eine kathodische Stromdichte von 3 bis 80 A/dm² ist besonders geeignet.

Vorzugsweise wird das Verfahren derart geführt, daß der Gehalt der Chromatschichten an Chrom 10 bis 300 mg/m², insbesondere 20 bis 150 mg/m² (ber. als Cr), und der Gehalt an Kieselsäure und/oder Silikat 3 bis 30 mg/m², insbesondere 5 bis 20 mg/m² (ber. als Si), beträgt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Chromatschichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen auf elektrochemischem Wege mittels Chrom^{6+} enthaltender wäßriger Chromatierungsbäder.

Es ist bekannt, Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen mit Lösungen zu behandeln, die Chrom^{6+} , Chrom^{3+} und Kieselsäure enthalten (JP-OS 52-17340, JP-OS 52-17341 von 1977). In diesen Fällen erfolgt die Ausbildung der Chromatschichten auf chemischem Wege durch Reaktion der Metalloberfläche mit der Chromatierungslösung. Obgleich diese Verfahren ihre Vorzüge haben, treten Probleme insbesondere dann auf, wenn zwecks Verbesserung des Korrosionswiderstandes Chromatschichten mit erhöhtem Schichtgewicht erwünscht sind. Derartige Schichten zeichnen sich jedoch durch eine nicht mehr befriedigende Haftung auf dem behandelten Metall aus. Auch verschlechtern sich die Haftung eines anschließend aufgetragenen Überzuges sowie die Gleichmäßigkeit der Chromatschicht in ihrem äußeren Erscheinungsbild.

Eine Schwierigkeit bei der Einstellung des jeweils erwünschten Schichtgewichtes liegt zudem darin, daß entweder die Konzentration der Behandlungslösung variiert oder z.B. die Gestalt oder der Druck der Auftragsrollen verändert werden müssen. Diese Schwierigkeiten erhöhen sich in dem Maße, in dem relativ schnelle Änderungen im Schichtgewicht erforderlich werden.

Weiterhin ist es bekannt, Chromatschichten auf Oberflächen von Zink und Zinklegierungen auf elektrochemischem Wege zu erzeugen, z.B. mit Chrom^{6+} und Schwefelsäure oder Chrom^{6+} und Schwermetallionen enthaltenden Chromatierungsbädern (JP-PS 47-44417 (1972; JP-PS 48-43019 (1973))). Derartige Chromatschichten weisen jedoch eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit auf, besitzen aber im allgemeinen gute Eigenschaften hinsichtlich einer anschließenden Lackierung. Darüber hinaus weisen elektrochemische Verfahren auch bezüglich der Verfahrensführung gewisse Nachteile auf. Behandelt man verzinktes Stahlblech kontinuierlich, so reichern sich herausgelöste Zinkionen im Chromatierungsbad an und der pH-Wert steigt an. Diese Zinkionen und die durch Reduktion während der elektrochemischen Behandlung gebildeten Chrom^{3+} -ionen fallen aus, so daß die Behandlungslösung in ihrer Beschaffenheit nicht stabil bleibt. Unter anderem schwankt auch das Aussehen des gebildeten Überzuges und nimmt die Korrosionsbeständigkeit der behandelten Werkstücke ab.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Mängel der bekannten Verfahren zur Erzeugung von Chromatschichten, insbesondere die vorstehend genannten Mängel, zu beseitigen und ein Verfahren bereitzustellen, das zu Chromatschichten mit hervorragendem Aussehen und sehr guten Eigenschaften hinsichtlich Korrosionswiderstand und Haftvermittlung für einen anschließend aufgetragenen organischen Überzug führt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Chromatschichten mit Hilfe

eines Chromatierbades erzeugt, das 5 bis 70 g/l Chrom^{6+} -ionen, 0,01 bis 5,0 g/l Chrom^{3+} -ionen, 5 bis 100 g/l Kieselsäure und/oder Silikat sowie 0,05 bis 10 g/l Nitrationen enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Chrom^{3+} : Chrom^{6+} im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 3 liegt.

Die Chrom^{6+} -ionen können über Chromsäureanhydrid, Ammonium- sowie Alkalidichromat einzeln oder in Mischung in das Bad eingebracht werden. Die Konzentration der Chrom^{6+} -ionen ist insofern wesentlich, als im Falle einer Konzentration unter 5 g/l bei kontinuierlicher Behandlung des zu bearbeitenden Werkstücks die Geschwindigkeit der Überzugsausbildung absinkt und es zugleich schwierig wird, gleichmäßige Überzugsausbildung zu erzielen. Beträgt die Konzentration mehr als 70 g/l, so läßt sich eine Verbesserung der gebildeten Chromatschicht nicht feststellen. Darüber hinaus führen derartig hohe Konzentrationen zu einer starken und unerwünscht hohen Zinkauflösung. Schließlich werden vom behandelten Werkstück erhebliche Mengen an Behandlungsbad ausgetragen, was letztlich unwirtschaftlich ist.

Die Chrom^{3+} -ionen kann man dem Chromatierungsbad in Form von Nitrat- oder Carbonatverbindungen zusetzen. Es ist auch möglich, die Chrom^{3+} -ionen durch Reduktion von Chrom^{6+} -ionen mit organischen Stoffen, wie Alkohol, Stärke oder Tanninsäure einzubringen. Durch den Gehalt an Chrom^{3+} wird unter anderem bei gleicher Strommenge eine erhöhte Abscheidung von Chromatschicht erzielt. Maßgeblich für den vorgenannten Effekt ist auch das einwandfreie Verhältnis Chrom^{3+} : Chrom^{6+} . Liegt das Chrom^{3+} :

Chrom⁶⁺-Verhältnis unter 1 : 50, schwächt sich der geschilderte Effekt ab. Bei einem Chrom³⁺ : Chrom⁶⁺-Verhältnis über 1 : 3 läßt die Fähigkeit der Chromatschicht zur Aufnahme von organischen Überzügen nach.

Die Zugabe von Kieselsäure und/oder Silikat verfolgt das Ziel, das Chromatierungsbad in eine Dispersion zu überführen, in der die dispergierten Teilchen eine Größe von etwa 1 bis 100 μ m aufweisen. Bei einer Konzentration unter 5 g/l läßt die Korrosionsbeständigkeit und die Anstrichhaftung nach. Mit Konzentrationen über 100 g/l läßt sich keine weitere Verbesserung erzielen. Außerdem besteht die Gefahr, daß sich Kieselsäure und/oder Silikate abscheiden und von dem zu behandelnden Werkstück eine zu große Menge an Chromatierungsbad ausgetragen wird.

Die Nitrationen können dem Chromatierungsbad in Form von Salpetersäure, Ammonium- sowie Alkalinitrat einzeln oder in Mischung zugegeben werden. Der Konzentrationsbereich ist insofern von Bedeutung, als unter 0,05 g/l eine einwandfreie Schichtausbildung nicht mehr gewährleistet ist (vgl. Vergleichsbeispiel 3 in Tabelle 3). Insbesondere fallen Korrosionswiderstand und Lackhaftung ab. Bei Konzentrationen über 10 g/l ist eine zusätzliche Verbesserung der Charakteristik der gebildeten Chromatschicht nicht mehr festzustellen. Außerdem führen höhere Nitratgehalte zu einer verstärkten Zinkauflösung und zu einer Reduktion des Schichtgewichtes.

Bezüglich der einzelnen Bestandteile des Chromatierungsbades werden besonders günstige Ergebnisse hinsichtlich Schichtqualität und Verfahrensführung

erzielt, wenn entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung die Chromatschicht mit Hilfe eines Chromatierungsbades erzeugt wird, das 10 bis 50 g/l Chrom⁶⁺-ionen, 0,05 bis 5 g/l Chrom³⁺-ionen, 10 bis 50 g/l Kieselsäure und/oder Silikat sowie 0,1 bis 3 g/l Nitrationen enthält.

Der pH-Wert des Chromatierungsbades ist nicht kritisch. Besonders zweckmäßig ist es jedoch, die Chromatschichten mit Hilfe eines Chromatierungsbades zu erzeugen, dessen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 liegt. Bei pH-Werten unterhalb 1 verändert sich zwar die Charakteristik der Chromatschicht nicht, es besteht jedoch die Gefahr, daß die aus der Metalloberfläche herausgelöste Zinkmenge steigt und das Gewicht der gebildeten Chromatschicht abnimmt. Liegt der pH-Wert höher als 6, bleibt zwar ebenfalls der Charakter der gebildeten Chromatschicht erhalten, jedoch ist eine Abscheidung von Kieselsäure und/oder Silikat kaum zu vermeiden.

Zur Einstellung des pH-Wertes des Chromatierungsbades kann man nach Belieben z.B. Ammoniumhydroxid, Alkalihydroxid oder ein Alkalicarbonat wählen.

Die Temperatur der Behandlungslösung liegt zweckmäßigerweise zwischen Raumtemperatur und 70°C. Obgleich eine höhere Temperatur den Charakter der gebildeten Chromatschicht nicht verändert, sollte sie aus wirtschaftlichen Gründen die Grenze von 70°C nicht überschreiten.

Innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das

Werkstück als Kathode geschaltet. Hierzu ist es erforderlich, daß dessen Oberfläche zuvor gereinigt wird. Allerdings ist es nicht erforderlich, daß die Reinigung vollkommen ist.

Entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die elektrochemische Behandlung bei einer kathodischen Stromdichte von 3 bis 80 A/dm² vorgenommen. Bei einer Stromdichte unter 3 A/dm² ist eine einwandfreie Schichtausbildung kaum noch gewährleistet. Korrosionswiderstand und Lackierbarkeit werden darüber hinaus zunehmend schlechter. Eine Stromdichte oberhalb 80 A/dm² bringt keinen zusätzlichen Nutzen.

Die Dauer der elektrochemischen Behandlung wird derart bemessen, daß die Chrommenge innerhalb der gebildeten Chromatschicht im erwünschten Bereich liegt. Neben der Dauer der Behandlung wird die Chrommenge auch durch die Konzentration der einzelnen Bestandteile des Chromatierbades, den pH-Wert, die Temperatur und die Stromdichte bestimmt. Sofern die letztgenannten Parameter vorgegeben werden, läßt sich nach wenigen Versuchen die zur Erzeugung bestimmter Chromatschichtgewichte erforderliche Elektrolysedauer ermitteln. Selbstverständlich kann man auch die Elektrolysedauer fixieren und durch Veränderung der Stromdichte das Schichtgewicht und den Chromgehalt der Schicht regeln.

Die Beziehung zwischen der Strommenge pro Flächeneinheit, ausgedrückt als Coulomb/dm², und der in der Chromatschicht abgeschiedenen Chrom- und Siliziummenge ist in Abb. 1 am Beispiel der Beschichtung eines

elektrolytisch verzinkten Stahlblechs wiedergegeben. Die Zusammensetzung des verwendeten Chromatierungsbades betrug

Cr^{6+} :	30 g/l
Cr^{3+} :	5 g/l
SiO_2 :	100 g/l und
HNO_3 :	0,5 g/l
pH-Wert:	2

Die Elektrolysebedingungen, aufgrund derer diese Graphik erstellt wurde, sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7 und Abb. 1 demonstrieren, daß in der erzeugten Chromatschicht der Gehalt an Chrom leicht durch Veränderung der Strommenge entsprechend dem Produkt aus Stromdichte und Elektrolysedauer gesteuert werden kann. Demgegenüber ist der Gehalt der Chromatschicht an SiO_2 von den elektrochemischen Bedingungen weitgehend unabhängig und bleibt praktisch konstant. Hierdurch wird deutlich, daß die eingangs besprochenen Probleme der rein chemischen Chromatierverfahren behoben werden können. Bei diesen kann man zwar zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit das Schichtgewicht erhöhen, steigert aber damit gleichzeitig auch den Gehalt an Kieselsäure, wodurch Hafteigenschaften und Anstrichfähigkeit des gebildeten Überzuges nachlassen. Statt dessen lassen sich bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens Chromatschichten mit hervorragender Korrosionsbeständigkeit und sehr guter Haftvermittlung für einen nachfolgend aufgetragenen organischen Überzug erzielen.

Wegen der vorstehend genannten Zusammenhänge und im Hinblick auf die Erzeugung von Chromatschichten mit optimalen Eigenschaften sieht eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung vor, Chromatschichten zu erzeugen, deren Gehalt an Chrom 10 bis 300 mg/m^2 , vorzugsweise 20 bis 150 mg/m^2 (ber. als Cr), und deren Gehalt an Kieselsäure und/oder Silkat 3 bis 30 mg/m^2 , vorzugsweise 5 bis 20 mg/m^2 (ber. als Si), beträgt.

Die Anwesenheit der Nitrationen im Chromatierungsbad steigert nicht nur die Korrosionsbeständigkeit der gebildeten Chromatschichten, sondern ist auch für die Erhöhung der Stabilität des Chromatierungsbades und damit für die Gleichmäßigkeit des Erscheinungsbildes der erzeugten Chromatschichten bei kontinuierlicher Behandlung verantwortlich. Der Gehalt an Nitrationen verhindert weitgehend, daß im Chromatierungsbad sich anreichernde Zink- und Chromionen ausfallen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen werden üblicherweise mit Wasser gespült und dann getrocknet. Falls erwünscht, können die mit dem Verfahren erzeugten Chromatschichten vor dem Trocknen mit den üblichen wäßrigen Chromatlösungen und/oder mit korrosionsschützenden Lösungen auf Basis organischer Kunststoffe passivierend nachbehandelt werden. Die erzeugten Chromatschichten vermitteln einen hervorragenden Korrosionswiderstand und stellen einen vorzüglichen Untergrund für eine anschließende Applikation von organischen Überzügen, wie von Lacken, dar.

Das erfindungsgemäße, für die Behandlung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen bestimmte Verfahren ist für Werkstücke aus kompaktem Zink oder aus kompakten Zinklegierungen geeignet. Es ist auch für Werkstücke geeignet, die eine oberflächige Auflage von Zink oder Zinklegierung aufweisen. Diese Auflage kann beispielsweise aus einer Schmelze oder Elektrolyseabscheidung hergestellt worden sein. Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Behandlung von verzinktem Stahlband von besonderer Bedeutung.

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

Beispiel 1

Gereinigtes, elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde unter nachstehenden Bedingungen katholytisch behandelt, nach der Behandlung mit Wasser gespült und getrocknet. Dieses Blech wurde mit dem gemäß Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen verglichen. Das Ergebnis, das in Tabelle 1 wiedergegeben ist, zeigt, daß die Chromatschicht aus der elektrochemischen Behandlung nach dieser Erfindung gegenüber der Chromatschicht, die nach dem stromlosen Verfahren erhalten wurde, gute Eigenschaften hinsichtlich Haftung, Homogenität, Korrosionsbeständigkeit und Anstrichhaftung aufwies.

Zusammensetzung des Chromatierbades:

Cr^{6+} :	22,0 g/l	(Verwendung von Chromsäureanhydrid)
Cr^{3+} :	4,0 g/l	(Reduktion von Cr^{6+} durch Stärke)
SiO_2 -Dispersion:	250,0 g/l	(20 Gew.-%ig der Fa. Nissan Chemical Industries Ltd.)
NO_3 :	0,98 g/l	(Verwendung von HNO_3)

Der pH-Wert betrug hier 1,2.

Bedingungen der kathodischen Elektrolyse:

Elektrolysedauer:	3 bis 12 sec (Zum Erzielen eines bestimmten Chromgehaltes in der Chromatschicht wurde die Elektrolysedauer geregelt.)
Stromdichte:	10 A/dm ²
Elektrolysetemperatur:	50°C

Vergleichsbeispiel 1

Auf gleiches gereinigtes, elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde dieses im Beispiel 1 beschriebene Chromatierbad durch Rollen aufgetragen und getrocknet. Der Chromgehalt der Chromatschicht wurde durch entsprechende Dosierung der Auftragsmenge an Chromatierbad gesteuert.

Beispiel 2

Gereinigtes, elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde unter nachstehenden Bedingungen katholytisch behandelt, danach mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die erhaltene Probe wurde der des Vergleichsbeispiels 2 gegenübergestellt mit dem Ergebnis, daß, wie Tabelle 2 zeigt, die Chromatschicht aus der katholytischen Behandlung nach dieser Erfindung bessere Korrosionsbeständigkeit und Anstrichhaftung aufwies als die Chromatschichten, die aus der katholytischen Behandlung nach Vergleichsbeispiel 2 erhalten wurden.

Zusammensetzung des Chromatierungsbades:

Cr^{6+} : 41,6 g/l (Verwendung von
Ammondichromat)
 Cr^{3+} : 2,4 g/l (Verwendung von
basischem Chromcarbonat)
 SiO_2 : 20,0 g/l (Verwendung von
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)
 NO_3 : 0,98 g/l (Verwendung von
 HNO_3)
Einstellen des pH-Wertes auf 5,0
mittels Ammoniumbicarbonat.

Vergleichsbeispiel 2

Gereinigtes, elektrolytisch verzinktes Stahlblech gleicher Qualität wurde unter den gleichen Bedingungen wie im Durchführungsbeispiel 2 elektrolytisch behandelt, wobei

jedoch Chromatierungsbäder verwendet wurden, bei denen gegenüber Beispiel 2 einmal Na_2SiO_2 und HNO_3 , zum anderen $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ oder NO_3 weggelassen waren.

Beispiel 3

Gereinigtes, elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde unter nachstehenden Bedingungen katholytisch behandelt, danach mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Proben wurden denen des Vergleichsbeispiels 3 gegenübergestellt mit dem Ergebnis, daß - wie in Tabelle 3 aufgezeigt - die Überzüge aus der katholytischen Behandlung nach dieser Erfindung bessere Korrosionsbeständigkeit und Anstrichhaftung aufwiesen als die Überzüge aus der katholytischen Behandlung nach Vergleichsbeispiel 3.

Zusammensetzung der Chromatierungsbäder:

Cr^{6+} :	15,2 g/l	(Verwendung von Kaliumchromat)
Cr^{3+} :	1,5 g/l	(Reduktion von Cr^{6+} mit Tanninsäure)
SiO_2 :	10,0 g/l	(Pulver, Fabrikat der Fa. Japan Aerosil)

Die Bäder wurden mit 0,06 bzw. 0,12 bzw. 0,24 g/l NO_3 -Ionen (eingebracht über NaNO_3) modifiziert und mittels Natriumhydroxid auf pH 5,0 eingestellt.

Bedingungen der kathodischen Elektrolyse:

Elektrolysedauer:	5 sec
Stromdichte:	5 A/dm ²
Elektrolysetemperatur:	30°C

Vergleichsbeispiel 3

Bleche gleicher Qualität wurden mit Chromatierungsbädern, wie im Beispiel 3 angegeben, elektrolytisch behandelt. Jedoch waren einmal die NO₃ -Ionen weggelassen, zum anderen deren Konzentration auf 0,03 g/l reduziert worden. Die kathodische Elektrolyse erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 3. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 4

Gereinigtes, elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde unter den nachstehenden Bedingungen katholytisch behandelt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Proben wurden denen des Vergleichsbeispiels 4 gegenübergestellt mit dem Ergebnis, daß, wie in Tabelle 4 gezeigt, die Chromatschichten aus der katholytischen Behandlung nach dieser Erfindung bessere Korrosionsbeständigkeit und Anstrichhaftung aufwiesen als die Chromatschichten des Vergleichsbeispiels 4.

Zusammensetzung der Chromatierungsbäder:

Cr^{6+} : 5,2 g/l (Verwendung von
Chromsäureanhydrid)
 Cr^{3+} : 0,2 g/l und
 NO_3 : 0,48 g/l (Verwendung von HNO_3)
mit Zusätzen von 6 bzw. 12 g/l SiO_2 , eingebracht
als 20 Gew.-%ige Dispersion
(Fabrikat Asahi Denka
Kogyo KK)

mit Ammoniumhydroxid auf pH 3 eingestellt.

Bedingungen der kathodischen Elektrolyse:

Elektrolysedauer: 8 sec
Stromdichte: 15 A/dm²
Elektrolysetemperatur: 30°C

Vergleichsbeispiel 4

Gereinigte Bleche der Qualität von Beispiel 4 wurden mit Chromatierungsbädern, wie in Beispiel 4 angegeben, unter den Bedingungen des Beispiels 4 elektrolytisch behandelt. In einem Fall wurde SiO_2 weggelassen, im anderen die Konzentration auf 3 g/l vermindert. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgenommen.

Beispiel 5

Gereinigtes, elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde unter nachstehenden Bedingungen katholytisch behandelt,

danach mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Proben wurden denen des Vergleichsbeispiels 5 gegenübergestellt mit dem Ergebnis, daß, wie in Tabelle 5 gezeigt, die Chromatschichten aus der katholytischen Behandlung nach der Erfindung einen höheren Wirkungsgrad hinsichtlich des Chromgehaltes in der gebildeten Chromatschicht und eine bessere Korrosionsbeständigkeit und Anstrichhaftung aufwiesen als die Chromatschichten des Vergleichsbeispiels 5.

Zusammensetzung der Chromatierungsbäder:

Cr^{6+} : 12,0 g/l (Verwendung von
Chromsäureanhydrid)
 NO_3 : 1,5 g/l Verwendung von
 HNO_3) und
 SiO_2 : 10,0 g/l (20 Gew.-%ige
Dispersion der Fa.
Nissan Chemical
Industries, Ltd.)

Die Zusätze an Cr^{3+} -Ionen (Reduktion von Cr^{6+} durch Methanol) waren derart bemessen, daß sich Gewichtsverhältnisse von Cr^{3+} zu Cr^{6+} von 1 : 50 bzw. 1 : 10 bzw. 1 : 3 ergaben. Mit Ammoniumhydroxid wurde auf pH 5 eingestellt.

Bedingungen der kathodischen Elektrolyse:

Elektrolysedauer: 1 sec
Stromdichte: 50 A/dm²
Elektrolysetemperatur: 30°C

Vergleichsbeispiel 5

Gereinigte Bleche gemäß Beispiel 5 wurden mit den gleichen Chromatierungsbädern unter den gleichen Bedingungen der kathodischen Elektrolyse behandelt wie in Beispiel 5, jedoch waren die Zusätze an Cr^{3+} derart bemessen, daß sich Gewichtsverhältnisse von 1 : 100 bzw. 1 : 2,5 ergaben. Die Proben sind als Vergleichsbeispiele 5 in Tabelle 5 angeführt.

Beispiel 6

Gereinigtes, elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde unter nachstehenden Bedingungen katholytisch behandelt, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Proben wurden denen des Vergleichsbeispiels 6 gegenübergestellt mit dem Ergebnis, daß, wie in Tabelle 6 dargestellt, die Chromatschichten gemäß der Erfindung bessere Korrosionsbeständigkeit und Anstrichhaftung aufwiesen als die des Vergleichsbeispiels 6.

Zusammensetzung des Chromatierungsbades:

Cr^{6+} :	10,4	g/l	(Verwendung von Chromsäureanhydrid)
Cr^{3+} :	0,5	g/l	Verwendung von Chromcarbonat
SiO_2 :	75,0	g/l	(20 Gew.-%ige Dispersion der Fa. Nissan Chemical Industries, Ltd.)

NO_3 : 3,0 g/l (Verwendung von HNO_3)
mit Natriumcarbonat auf pH 5,0 eingestellt

Bedingungen der kathodischen Elektrolyse:

Elektrolysedauer: 4 sec
Stromdichte: 3 bzw. 6 bzw. 9 A/dm²
Elektrolysetemperatur: 50°C

Vergleichsbeispiel 6

Bleche der Qualität des Beispiels 6 wurden mit dem Chromatierungsbad des Beispiels 6 mit den Stromdichten 0 bzw. 1,5 A/dm² behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 angeführt.

Bedingungen der kathodischen Elektrolyse:

Elektrolysedauer: 4 sec
Stromdichte: 0 bzw. 1,5 A/dm²
Elektrolysetemperatur: 50°C

Die in den Tabellen 1 bis 6 aufgeführten Daten wurden nach folgenden Grundsätzen bewertet:

1. Hafteigenschaften der Chromatschicht:

Auf den Überzug wurden Cellophanklebstreifen von 50 mm Breite geklebt, rasch abgerissen und die Rückstandsmengen an Cr und Si im Überzug in Prozent ausgewiesen. Der günstigste Wert ist 100 %.

2. Homogenität des Überzugs:

Der Überzug wurde mit bloßem Auge auf Verfärbungen geprüft und in den 4 Stufen

◎ ○ △ x

bewertet. ◎ ist optimal.

3. Korrosionsbeständigkeit:

Salzprühtest:

Es wurde die Rostbildung nach JIS-Z-2371 nach einem bestimmten, in den Tabellen angegebenen Zeitraum mit bloßem Auge beurteilt und in 4 Stufen

◎ ○ △ x

bewertet. ◎ ist optimal.

4. Hafteigenschaften der Anstrichschicht:

(Anstrich: handelsüblicher weißer Alkydmelamin-Lack, Auftrag 27 bis 30 μm)

(4-1): Erichsen-Test

Der Lacküberzug wurde mit einem Schneidegerät im Abstand von 1 mm bis zum metallischen Untergrund angeritzt, so daß ein Gitter mit mehreren im Winkel von 90° aufeinanderliegenden Ritzspuren entsteht. Dann wurde das Prüfblech durch Eindrücken einer Kugel langsam verbeult, bis sich eine Wölbung von 7 mm Höhe bildet. Die Ermittlung des Grades der Lackentfernung erfolgte anschließend durch Aufkleben und Abreißen eines Klebebandes. Das Ausmaß der entfernten

Lackschicht wurde mit bloßem Auge untersucht und in 4 Stufen

● ○ △ x

bewertet. ● ist optimal.

(4-2): DuPont-Stoßprüfung:

Mit einem DuPont-Stoßprüfer wurden Stöße auf die Lackfläche ausgeübt, das Ausmaß der abgelösten Schicht mit bloßem Auge betrachtet und in 4 Stufen

● ○ △ x

bewertet. ● ist optimal.

Tabelle 1

	Elektrolyse		Schichtgehalt		Schichthaftung		Homogenität	Korros.-Test	Lackhaftung	
	A/dm ²	sec	Cr ² (mg/m ²)	Si ² (mg/m ²)	Cr (%)	Si (%)			Ericksen	DuPont
Beispiel 1	10	3	16	13	95	95	○	○	○	○
	10	6	33	14	95	95	○	○	○	○
	10	12	66	14	95	95	○	○	○	○
Vergleichs- beispiel 1	—	—	16	35	90	60	○	X	△	X
	—	—	32	70	80	50	X	X	X	X
	—	—	60	133	70	30	X	X	X	X

Tabelle 2

	Chromatierungsbad					Elektrolyse		Schichtgehalt		Korr.-Test	Lackhaftung	
	Cr ⁶⁺ (g/l)	Cr ³⁺ (g/l)	SiO ₂ (g/l)	NO ₃ ⁻ (g/l)	pH	A/dm ²	sec	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)		Ericksen	Du Pont
Bei- spiel 1	41.6	2.4	20	0.98	5	20	4	51	7	○	○	○
Ver- gleich	41.6	2.4	0	0	5	20	4	46	0	X	X	X
	41.6	2.4	20	0	5	20	4	48	7	△	○	X
	41.6	2.4	0	0.98	5	20	4	50	0	△	X	△

Tabelle 3

	Chromatierungsbad					Elektrolyse		Schichtgehalt		Korr.-Test	Lackhaftung	
	Cr ⁶⁺ (g/l)	Cr ³⁺ (g/l)	SiO ₂ (g/l)	NO ₃ ⁻ (g/l)	pH	A/dm ²	sec	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	24 h	Erichsen	Du Pont
Bel-	15.2	1.5	10	0.06	5	5	5	19	7	○	○	○
spid	15.2	1.5	10	0.12	5	5	5	20	7	○	○	○
	15.2	1.5	10	0.24	5	5	5	21	7	○	○	○
Ver-	15.2	1.5	10	0	5	5	5	17	6	△	○	△
gleich	15.2	1.5	10	0.03	5	5	5	18	7	△	○	△

Tabelle 4

	Chromatierungsbad					Elektrolyse		Schichtgehalt		Korr.-Test	Lackhaftung	
	Cr ⁶⁺ (g/l)	Cr ³⁺ (g/l)	SiO ₂ (g/l)	NO ₃ ⁻ (g/l)	pH	A/dm ²	sec	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	48 h	Erichsen	Du Pont
Bel-	5.2	0.2	6	0.48	3	15	8	82	4	○	○	○
spid	5.2	0.2	12	0.48	3	15	8	84	8	○	○	○
Ver-	5.2	0.2	0	0.48	3	15	8	78	0	○	x	x
gleich	5.2	0.2	3	0.48	3	15	8	81	1	○	△	x

Tabelle 5

	Chromatierungsbad					Elektrolyse			Schichtgehalt		Korr.-Test	Lackhaftung	
	Cr ⁶⁺ (g/l)	Cr ³⁺ (g/l)	SiO ₂ (g/l)	NO ₃ ⁻ (g/l)	pH	A/dm ²	sec		Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	48 h	Erichsen	Du Pont
Bei-	12	0.24	20	3	5	50	1		48	12	○	○	○
spbl	12	1.2	20	3	5	50	1		54	12	○	○	○
	12	4.0	20	3	5	50	1		60	12	○	○	○
Ver-	12	0.12	20	3	5	50	1		45	9	x	△	x
gleich	12	4.8	20	3	5	50	1		69	10	△	△	x

Tabelle 6

	Chromatierungsbad					Elektrolyse			Schichtgehalt		Korr.-Test	Lackhaftung	
	Cr ⁶⁺ (g/l)	Cr ³⁺ (g/l)	SiO ₂ (g/l)	NO ₃ ⁻ (g/l)	pH	A/dm ²	sec		Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	24 h	Erichsen	Du Pont
Bei-	10.4	0.5	15	3	5	3	4		17	6	△	○	○
spbl	10.4	0.5	15	3	5	6	4		38	6	○	○	○
	10.4	0.5	15	3	5	9	4		55	7	○	○	○
Ver-	10.4	0.5	15	3	5	0	4		2	0	x	x	x
gleich	10.4	0.5	15	3	5	1.5	4		5	1	x	x	x

T a b e l l e 7

Chromatierungsbad	Elektrolyse				Schichtgehalt	
	Stromdichte (A/dm ²)	Dauer (sec)	Strommenge (Coul./dm ²)	Temper. (°C)	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)
Cr ⁶⁺ - 30 g/l Cr ³⁺ - 5 g/l SiO ₂ - 100 g/l (als 20%ige Dispersion) HNO ₃ - 0,5 g/l pH - 2	10	1	10	40	5	12
	20	1	20	40	10	12
	30	1	30	40	16	12
	40	1	40	40	21	12
	50	1	50	40	25	13
	60	1	60	40	32	13
	70	1	70	40	37	13
	80	1	80	40	44	14

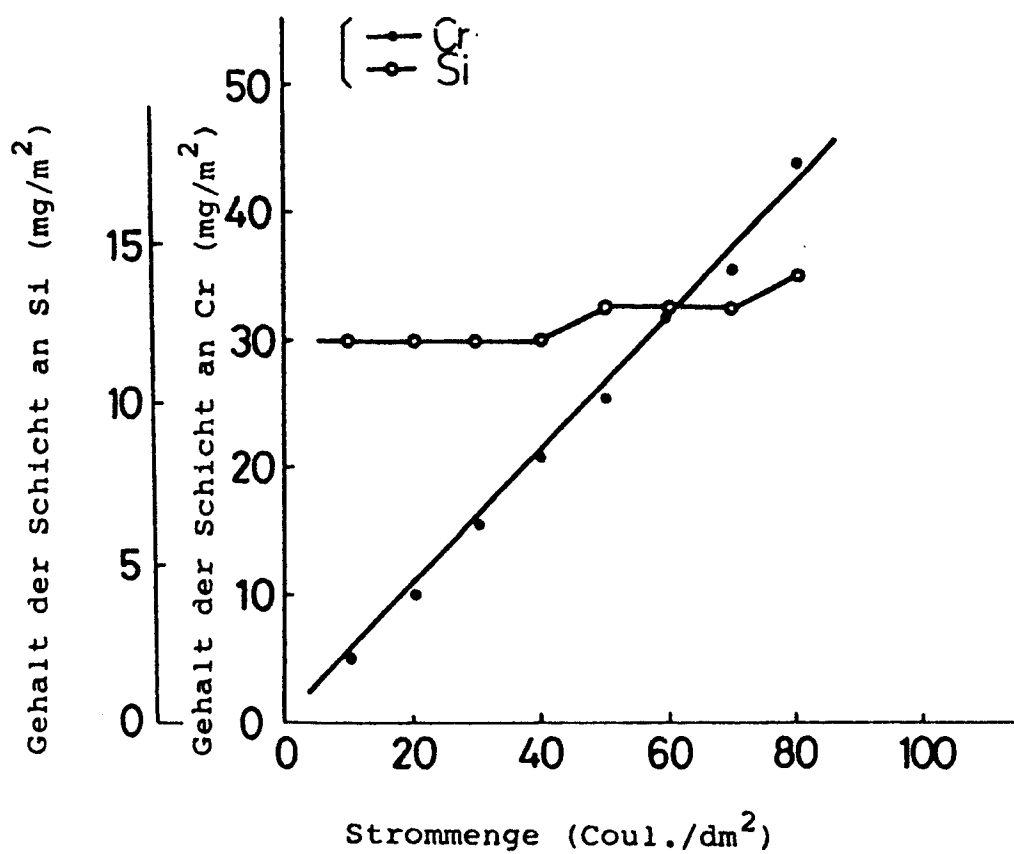
Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Chromatschichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen auf elektrochemischem Wege mittels Chrom^{6+} enthaltender wäßriger Chromatierungsbäder, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chromatschichten mit Hilfe eines Chromatierbades erzeugt, das 5 bis 70 g/l Chrom^{6+} -ionen, 0,01 bis 5,0 g/l Chrom^{3+} -ionen, 5 bis 100 g/l Kieselsäure und/oder Silikat sowie 0,05 bis 10 g/l Nitrationen enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Chrom^{3+} : Chrom^{6+} im Bereich von 1 : 50 bis 1 : 3 liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chromatschichten mit Hilfe eines Chromatierungsbades erzeugt, das 10 bis 50 g/l Chrom^{6+} -ionen, 0,05 bis 5 g/l Chrom^{3+} -ionen, 10 bis 50 g/l Kieselsäure und/oder Silikat sowie 0,1 bis 3 g/l Nitrationen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chromatschichten mit Hilfe eines Chromatierungsbades erzeugt, dessen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 und dessen Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 70°C liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gewicht der Chromatschicht durch geeignete Wahl der Stromdichte und der Strommenge einstellt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Behandlung bei einer kathodischen Stromdichte von 3 bis 80 A/dm² vornimmt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Chromatschichten erzeugt, deren Gehalt an Chrom 10 bis 300 mg/m², vorzugsweise 20 bis 150 mg/m² (ber. als Cr) und deren Gehalt an Kieselsäure und/oder Silkat 3 bis 30 mg/m², vorzugsweise 5 bis 20 mg/m² (ber. als Si), beträgt.

1/1

Abbildung





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0224065

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 5014

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	US-A-2 733 199 (WICK)		C 25 D 11/38														

A	US-A-3 288 691 (YONEZAKI et al.)																

A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 97, Nr. 20, November 1982, Seite 567, Zusammenfassung Nr. 171364d, Columbus, Ohio, US; & SU-A-945 252 (INSTITUTE OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY, ACADEMY OF SCIENCES, LITHUANIAN S.S.R.) 23-07-1982																

A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 2, 14. Juli 1975, Seite 498, Zusammenfassung Nr. 17702s, Columbus, Ohio, US; & JP-A-74 36 101 (S. SHIMADA et al.) 27-09-1974																

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-02-1987	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	