

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 224 065
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
18.01.89

(51)

Int. Cl.4: **C 25 D 11/38**

(21)

Anmeldenummer: **86115014.2**

(22)

Anmeldetag: **29.10.86**

(54)

Verfahren zur Erzeugung von Chromatschichten.

(30)

Priorität: **01.11.85 JP 244063/85**

(73)

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

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

(72)

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)**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.01.89 Patentblatt 89/3

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR IT NL SE

(74)

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

(56)

Entgegenhaltungen:
**US-A- 2 733 199
US-A- 3 288 691****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****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****EP 0 224 065 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

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+} : Chrom^{6+} -Verhältnis unter 1:50, schwächt sich der geschilderte Effekt ab. Bei einem Chrom^{3+} : Chrom^{6+} -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 µm 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 Charakteri-

stik 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 Chromatierungsbad werden besonders günstige Ergebnisse hinsichtlich Schichtqualität und Verfahrensführung erzielt, wenn entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung die Chromatschicht mit Hilfe eines Chromatierungsbad 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 Chromatierungsbad ist nicht kritisch. Besonders zweckmässig ist es jedoch, die Chromatschichten mit Hilfe eines Chromatierungsbad 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 Chromatierungsbad 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 Chromatierungsbad, den pH-Wert, die Temperatur und die Stromdichte bestimmt. Sofern die letztgenannten Parameter vorgegeben werden, lässt sich nach wenigen Versuchen die zur Erzeugen bestimmter Chromatschichtgewichte erforderliche Elektrolysedauer ermitteln. Selbstver-

ständig 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 Chromatierungsbad 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 SiO₂ 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/m², vorzugsweise 20 bis 150 mg/m² (ber. als Cr), und deren Gehalt an Kieselsäure und/oder Silikat 3 bis 30 mg/m², vorzugsweise 5 bis 20 mg/m² (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 Chromatierungsbad 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:

Gereinigt, 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 Chromatierungsbades:
 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 s. (Zum Erzielen eines bestimmten Chromgehaltes in der Chromatschicht wurde die Elektrolysedauer geregelt.)

Stromdichte: 10 A/dm²

Elektrolysetemperatur: 50° C

Vergleichsbeispiel 1:

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

Beispiel 2:

Gereinigt, 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:

Gereinigt, 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 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ und HNO_3 , zum anderen $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ oder NO_3 weggelassen waren.

Beispiel 3:

Gereinigt, 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 s

Stromdichte: 5 A/dm²

Elektrolysetemperatur: 30° C

Vergleichsbeispiel 3:

Bleche gleicher Qualität wurden mit Chromatierungsbädern, wie im Beispiel 3 angegeben, elektrolytisch behandelt. Jedoch waren einmal die NO_3 -Ionen weggelassen, zum anderen deren Konzentration auf 0,03 g/l reduziert worden. Die kathodische Elektrolyse erfolgte unter den glei-

chen Bedingungen wie im Beispiel 3. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 4:

Gereinigt, 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:

Cr⁶⁺: 5,2 g/l (Verwendung von Chromsäureanhydrid)

Cr³⁺: 0,2 g/l und

NO₃: 0,48 g/l (Verwendung von HNO₃)

mit Zusätzen von 6 bzw. 12 g/l SiO₂, eingebracht als 20 Gew.-%ige Dispersion (Fabrikat Asahi Denka Kogyo KK)

mit Ammoniumhydroxid auf pH 3 eingestellt

Bedingungen der kathodischen Elektrolyse:

Elektrolysedauer: 8 s

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 SiO₂ weggelassen, im anderen die Konzentration auf 3 g/l vermindert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgenommen.

Beispiel 5:

Gereinigt, 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:
Cr⁶⁺: 12,0 g/l (Verwendung von Chromsäureanhydrid)

NO₃: 1,5 g/l (Verwendung von HNO₃) und

SiO₂: 10,0 g/l (20 Gew.-%ige Dispersion der Fa. Nissan Chemical Industries, Ltd.)

Die Zusätze an Cr³⁺-Ionen (Reduktion von Cr⁶⁺ durch Methanol) waren derart bemessen, dass sich Gewichtsverhältnisse von Cr³⁺ zu Cr⁶⁺ von 1:50 bzw. 1:10 bzw. 1:3 ergaben. Mit Ammoniumhydroxid wurde auf pH 5 eingestellt.

Bedingungen der kathodischen Elektrolyse:

Elektrolysedauer: 1 s

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 Cr³⁺ 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:

Gereinigt, 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:
Cr⁶⁺: 10,4 g/l (Verwendung von Chromsäureanhydrid)

Cr³⁺: 0,5 g/l (Verwendung von Chromcarbonat)

SiO₂: 75,0 g/l (20 Gew.-%ige Dispersion der Fa. Nissan Chemical Industries, Ltd.)

NO₃: 3,0 g/l (Verwendung von HNO₃)

mit Natriumcarbonat auf pH 5,0 eingestellt

Bedingungen der kathodischen Elektrolyse:

Elektrolysedauer: 4 s

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 s

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

◎ ○ △ ×

bewertet. ◎ ist optimal.

3. Korrosionsbeständigkeit:

Salzsprühtest:

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

◎○△×

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 vom 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 Klebandes. Das Ausmass der entfernten Lack-schicht wurde mit blossen Auge untersucht und in 4 Stufen

5

◎○△×

bewertet. ◎ ist optimal.

10

(4-2): DuPont-Stossprüfung:

Mit einem DuPont-Stossprüfer wurden Stösse auf die Lackfläche ausgeübt, das Ausmass der abgelösten Schicht mit blossen Auge betrachtet und in 4 Stufen

15

◎○△×

bewertet. ◎ ist optimal.

Tabelle 1

	Elektrolyse		Schichtgehalt		Schichthaftung		Homo-genität	Korros.-Test	Lackhaftung	
	A/dm ²	s	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	Cr (%)	Si (%)		24 h	Erichsen	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	○	×	△	×
	—	—	32	70	80	50	×	×	×	×
	—	—	60	133	70	30	×	×	×	×

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	s	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	48 h	Erichsen	DuPont
Beispiel	41.6	2.4	20	0.98	5	20	4	51	7	◎	◎	◎
Vergleich	41.6	2.4	0	0	5	20	4	46	0	×	×	×
	41.6	2.4	20	0	5	20	4	48	7	△	○	×
	41.6	2.4	0	0.98	5	20	4	50	0	△	×	△

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	s	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	24 h	Erichsen	DuPont
Beispiel	15.2	1.5	10	0.06	5	5	5	19	7	○	◎	◎
	15.2	1.5	10	0.12	5	5	5	20	7	○	◎	◎
	15.2	1.5	10	0.24	5	5	5	21	7	○	◎	◎
Vergleich	15.2	1.5	10	0	5	5	5	17	6	△	○	△
	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	s	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	48 h	Erichsen	DuPont
Beispiel	5.2	0.2	6	0.48	3	15	8	82	4	⊙	○	○
	5.2	0.2	12	0.48	3	15	8	84	8	⊙	⊙	○
Vergleich	5.2	0.2	0	0.48	3	15	8	78	0	○	×	×
	5.2	0.2	3	0.48	3	15	8	81	1	○	△	×

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	s	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	48 h	Erichsen	DuPont
Beispiel	12	0.24	20	3	5	50	1	48	12	○	⊙	⊙
	12	1.2	20	3	5	50	1	54	12	⊙	⊙	⊙
	12	4.0	20	3	5	50	1	60	12	⊙	⊙	⊙
Vergleich	12	0.12	20	3	5	50	1	45	9	×	△	×
	12	4.8	20	3	5	50	1	69	10	△	△	×

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	s	Cr (mg/m ²)	Si (mg/m ²)	24 h	Erichsen	DuPont
Beispiel	10.4	0.5	15	3	5	3	4	17	6	△	○	○
	10.4	0.5	15	3	5	6	4	38	6	⊙	⊙	⊙
	10.4	0.5	15	3	5	9	4	55	7	⊙	⊙	⊙
Vergleich	10.4	0.5	15	3	5	0	4	2	0	×	×	×
	10.4	0.5	15	3	5	1.5	4	5	1	×	×	×

Tabelle 7

Chromatierungsbad	Elektrolyse				Schichtgehalt	
	Stromdichte (A/dm ²)	Dauer (s)	Strommenge (Coul./dm ²)	Temperatur (°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 Chrom⁶⁺ enthaltender wässriger Chromatierungsbäder, dadurch gekennzeichnet, dass man die Chromatschichten mit Hilfe eines Chromatierbades erzeugt, 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, wobei das Gewichtsverhältnis von Chrom³⁺:Chrom⁶⁺ 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 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.

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 Silikat 3 bis 30 mg/m², vorzugsweise 5 bis 20 mg/m² (ber. als Si), beträgt.

Claims

1. Process for forming chromate coatings on surfaces of zinc or zinc alloys in an electrochemical manner by means of chromium⁶⁺ containing aqueous chromating baths, characterized in that the chromate coatings are formed by means of a chromating bath, containing 5 to 70 g/l chromium⁶⁺ ions, 0.01 to 5.0 g/l chromium³⁺ ions, 5 to 100 g/l silicic acid and/or silicate and 0.05 to 10 g/l nitrate ions, in which the weight ratio of chromium³⁺ to chromium⁶⁺ is in the range of 1:50 to 1:3.

2. Process according to claim 1, characterized in that the chromate coatings are formed by means of a chromating bath, containing 10 to 50 g/l chromium⁶⁺ ions, 0.05 to 5.0 g/l chromium³⁺ ions, 10 to 50 g/l silicic acid and/or silicate and 0.1 to 3.0 g/l nitrate ions.

3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that the chromate coatings are formed by means of a chromating bath, of which the pH-value is in the range of 1 to 6 and the temperature in the range of room temperature to 70° C.

4. Process according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the weight of the chromate coating is adjusted by an appropriate choice of the current density and of the current quantity.

5. Process according to one or more of the claims 1 to 4, characterized in that the electrochemical treatment is performed at a cathodical current density of 3 to 80 A/dm².

6. Process according to one or more of the claims 1 to 5, characterized in that chromate coatings are formed, which contain chromium in an amount of 10 to 300 mg/m², preferably 20 to 150 mg/m² (calculated as Cr) and silicic acid and/or silicate in an amount of 3 to 30 mg/m², preferably 5 to 20 mg/m² (calculated as Si).

Revendications

1. Procédé de production de couches de chromate sur des surfaces de zinc ou d'alliages de zinc, par voie électrochimique, au moyen de bains de chromatage aqueux contenant du chrome⁶⁺, caractérisé en ce qu'on produit les couches de chromate à l'aide d'un bain de chromatage qui contient 5 à 70 g/l d'ions chrome⁶⁺, 0,01 à 5,0 g/l d'ions chrome³⁺, 5 à 100 g/l d'acide silicique et/ou de silicate ainsi que 0,05 à 10 g/l d'ions nitrate, le rapport pondéral chrome³⁺:chrome⁶⁺ étant dans le domaine de 1:50 à 1:3.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on produit les couches de chromate à l'aide d'un bain de chromatage qui contient 10 à 50 g/l d'ions chrome⁶⁺, 0,05 à 5 g/l d'ions chrome³⁺, 10 à 50 g/l d'acide silicique et/ou de silicate ainsi que 0,1 à 5 g/l d'ions nitrate.

3. Procédé suivant les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on produit les couches de chromate à l'aide d'un bain de chromatage dont le pH est dans le domaine de 1 à 6 et dont la température est dans le domaine de la température ambiante à 70° C.

4. Procédé suivant les revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on ajuste le poids de la couche de chromate par un choix approprié de la densité de courant et de la quantité de courant.

5. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement électrochimique avec une densité de courant cathodique de 3 à 80 A/dm².

6. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on produit des couches de chromate dont la teneur en chrome est de 10 à 300 mg/m², de préférence de 20 à 150 mg/m² (calc. en Cr) et dont la teneur en acide silicique et/ou en silicate est de 3 à 30 mg/m², de préférence de 5 à 20 mg/m² (calc. en Si).

Abbildung

