

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 244 022
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87200762.0

(51)

Int. Cl.4: **C23C 22/83**, C25D 11/38

(22)

Anmeldetag: 23.04.87

(30)

Priorität: 26.04.86 JP 95909/86

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.87 Patentblatt 87/45

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL SE

(71)

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

(72)

Erfinder: **Toshi, Miyawaki**
Minami Hiyoshi Danchi 13-103, 998 Hiyoshi
Honmachi
Kohoku-Ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Atsunori, Yoshida**
N. 2 Nagahara Mansion 201 13-12 1-Chome
Kamiikedai
Ohta-Ku Tokyo(JP)
Erfinder: **Yoshikazu, Saito**
1-40-3, Amanuma
Suginami-Ku Tokyo(JP)

(74)

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

(54)

Verfahren zur Nachbehandlung phosphatierter Metalloberflächen.

(57) Bei einem Verfahren zur Nachbehandlung phosphatierter Metalloberflächen erfolgt die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durch kathodische Elektrolyse, wobei die Konzentration an Chrom-VI-Ionen auf einen Wert im Bereich von 0,05 bis 10 g/l und das Verhältnis von Chrom-III/Chrom-VI auf kleiner 1,0 eingestellt ist. Anschließend wird lackiert.

Gemäß bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung führt man die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durch, die zusätzlich kolloidale Kieselsäure und/oder Phosphationen und/oder wasserlösliches organisches Polymer enthält und auf einen pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 5,0 eingestellt ist.

Bei der kathodischen Elektrolyse wird zweckmäßigerweise eine Stromdichte von 0,01 bis 0,5 A/dm² und eine Behandlungsdauer von 2 bis 120 sec eingestellt, so daß ein Schichtgewicht von 4 bis 100 mg/m² (berechnet als Cr) resultiert. Die anschließende Lackierung wird besonders günstig als Elektrotauchlackierung ausgestaltet.

EP 0 244 022 A2

Verfahren zur Nachbehandlung phosphatierter Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nachbehandlung von auf Metalloberflächen aufgetragenen Phosphatüberzügen durch eine Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltende Lösung und anschließende Lackierung.

Es ist allgemein bekannt, phosphatierte Metalloberflächen mit Nachspüllösungen auf Chrombasis nachzubehandeln, um den Korrosionswiderstand nach der anschließenden Lackierung und die Lackhaftung zu verbessern. Hierbei werden die phosphatierten Werkstücke entweder im Spritzen oder im Tauchen mit der Nachbehandlungslösung in Kontakt gebracht. Trotz der großen Vorzüge, die mit derartigen Nachbehandlungslösungen erzielt werden, ist es ein Nachteil, daß die bei der erforderlichen Wasserspülung erhaltenen Abwässer einer gründlichen Aufarbeitung bedürfen. Auch können verbleibende Rückstände von derartigen Nachbehandlungslösungen zur Blasenbildung im nachträglich aufgetragenen Lack führen, wenn -
 10 schwer zugängliche Werkstückteile, wie sie z.B. bei Automobilkarosserien auftreten, durch die Wasserspülung nicht gründlich von Resten der Nachbehandlungslösung befreit werden. Besonders intensive Wasserspülung kann jedoch dazu führen, daß die mit der Nachbehandlung erzielte Verbesserung des Korrosionswiderstandes bis zur Hälfte reduziert wird. Das bedeutet, daß die an die Nachbehandlung mit
 15 Lösungen auf Chrombasis gestellten Erwartungen nicht zu hoch geschraubt werden dürfen und daß zudem die Qualität des zuvor erzeugten Phosphatüberzuges von zusätzlichem Einfluß ist. Speziell bei Autokarosserien ist es von größter Bedeutung,

daß sämtliche Teile, insbesondere auch der äußere Bereich, wie Karosserieböden, Kotflügel, Türen und dgl., einen hohen Korrosionswiderstand und vorzügliche Lackhaftung aufweisen.

20 Aufgrund der vorgenannten Situation hat es nicht an Versuchen gefehlt, Nachspüllösungen auf Chrombasis durch verschiedenartige chromfreie Lösungen zu ersetzen, um die Verfahrensführung zu vereinfachen und in einfacherer Weise zu stets vorhersehbar guten Ergebnissen zu gelangen. Jedoch hat bislang keine derartige Nachbehandlungslösung eine vergleichbare Bedeutung wie die mit chromhaltigen Lösungen erlangt.

25 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Nachbehandlung von auf Metalloberflächen aufgetragenen Phosphatüberzügen bereitzustellen, das zu gleichmäßig guten Ergebnissen führt, möglichst wenig vom zuvor erzeugten Phosphatüberzug abhängig ist, den Korrosionswiderstand sowie die Lackhaftung verbessert und dabei einen geringen verfahrensmäßigen Aufwand erfordert.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung
 30 derart ausgestaltet wird, daß man die Behandlung mit der Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durch kathodische Elektrolyse durchführt, die Konzentration an Chrom-VI-Ionen auf einen Wert im Bereich von 0,05 bis 10 g/l und das Verhältnis von Chrom-III/Chrom-VI auf kleiner 1,0 einstellt.

Bei der praktischen Realisierung ist es üblich, die Werkstücke zunächst z.B. mit einer alkalischen Reinigerlösung gründlich zu reinigen, vorzugsweise mehrstufig mit Wasser zu spülen, anschließend die
 35 Oberfläche des Werkstückes für die anschließende Phosphatierung zu aktivieren, z.B. mit Hilfe einer kolloiden Titan enthaltenden Dispersion, anschließend zu phosphatieren und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nachzubehandeln.

Im vorgenannten Verfahrensgang ist die Beschaffenheit des erzeugten Phosphatüberzuges von untergeordneter Bedeutung. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sich an jedes Phosphatierverfahren, das die
 40 Bildung eines dichten Phosphatüberzuges gestattet, anschließen. Es ist zweckmäßig, anschließend eine möglichst mehrstufige Wasserspülung vorzunehmen. Auch nach der elektrolytischen Behandlung mit der Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung sollte mit Wasser und möglichst auch mit vollentsalztem Wasser gespült werden. Im Bedarfsfall wird anschließend getrocknet. Die abschließende Verfahrensstufe bildet die Lackierung.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren, das insbesondere für die Nachbehandlung phosphatierter Automobilkarosserien konzipiert ist, ist sowohl für phosphatierte Stahloberflächen, z.B. aus kaltgewalztem Stahl, als auch für phosphatierte, mit Zink- oder Zinklegierungsüberzügen versehene Stahloberflächen geeignet. Auch können die Werkstücke teilweise Aluminiumoberflächen oder Oberflächen anderer phosphatierbarer Metalle aufweisen.

50 Die im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommende Chrom-VI/Chrom-III-Ionen enthaltende Lösung wird vorteilhafterweise durch Auflösen von wasserfreier Chromsäure und/oder deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen hergestellt. Sofern die Konzentration unter 0,05 g/l gelangt, wird die Stromausbeute stark verringert und die Chrom/Chromat-Abscheidung ungenügend. Dies führt hinsichtlich

Korrosionswiderstand und Lackhaftung zu Ergebnissen, die weit unter dem Erreichbaren liegen. Bei Konzentrationen oberhalb 10 g/l ist eine aufwendige Wasserspülung erforderlich, wobei trotzdem Blasenfreiheit nach der anschließenden Lackierung nicht gewährleistet ist. Auch kann sich die Lackhaftung verringern. Der bevorzugte Bereich für die Konzentration an Chrom-VI-Ionen liegt in den Grenzen von 0,2 bis 3,0 g/l.

5 Die Gegenwart von Chrom-III-Ionen stabilisiert bereits bei sehr geringen Konzentrationen die Eigenschaften des lackierten Werkstückes. Konzentrationen entsprechend einem Verhältnis von gleich oder größer 1 führen zu instabilen Nachbehandlungslösungen und zur Bildung von Schlamm. Besonders günstig ist ein Verhältnis von Chrom-III zu Chrom-VI im Bereich von 0,1 bis 0,5.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung führt man die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durch, die zusätzlich kolloidale Kieselsäure in einer Konzentration von 0,01 bis 5,0 g/l enthält. Hierdurch wird die Eigenschaft des nachträglich aufgetragenen Lackfilmes erheblich verbessert. Bei Konzentrationen unter 0,05 g/l ist die Verbesserung praktisch nicht mehr vorhanden, bei Konzentrationen über 5 g/l ist eine weitere Verbesserung nicht mehr erzielbar. Besonders günstig sind Konzentrationen im Bereich von 0,1 bis 2,0 g/l.

15 Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Behandlung mit einer Lösung durchzuführen, die zusätzlich Phosphationen in einer Konzentration von 0,01 bis 2 g/l enthält. Hiermit ist eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Nachbehandlungslösung verbunden, auch wird die Haftung der Chromatschicht verbessert. Dadurch wird wiederum die "Naßhaftung" nach der Lackierung und der Korrosionswiderstand des Lackfilmes verbessert. Geringere Phosphatkonzentrationen bringen insoweit
20 praktisch keinen Effekt mehr, größere Konzentrationen sind mit keiner zusätzlichen Verbesserung verbunden. Statt dessen besteht die Gefahr einer Blasenbildung bei unzureichender Wasserspülung. Besonders vorteilhaft sind Konzentrationen im Bereich von 0,2 bis 1,0 g/l. Die Gehalte an Phosphat und Kieselsäure können einen synergistischen Effekt bewirken.

25 Gegebenenfalls können den Nachbehandlungslösungen neben den vorgenannten anorganischen Verbindungen noch Fluorid- und Borverbindungen, Schwefelsäure oder Sulfate, sofern mit der Lösung verträglich, zugesetzt werden.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Behandlung mit einer Lösung durchzuführen, die zusätzlich wasserlösliches organisches Polymer in einer Konzentration von 0,01 bis 5,0 g/l (berechnet als Trockensubstanz) enthält. Durch diese Ausgestaltung wird eine besonders starke Haftung
30 der Chromatschicht im Porenbereich der Phosphatschicht erzielt. Der Grund liegt darin, daß das Polymer auch bei Wasserspülung praktisch nicht entfernt und die Haftung bei Trocknung weiter verstärkt wird. Bei einer Konzentration unter 0,01 g/l tritt diese Wirkung praktisch noch nicht auf, bei Konzentrationen oberhalb 5 g/l kann das Aussehen des Lackfilmes beeinträchtigt werden.

35 Der Gehalt an wasserlöslichem Polymer bei gleichzeitiger Gegenwart von Kieselsäure und/oder Phosphat hat einen merklichen additiven Effekt. In diesem Fall ist es besonders vorteilhaft, die Polymerkonzentration auf 0,2 bis 2,0 g/l einzustellen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird eine Nachbehandlungslösung eingesetzt, die als wasserlösliches organisches Polymer solches auf Polyacrylatbasis oder Polyurethanbasis enthält. Es sind jedoch auch andere wasserlösliche, insbesondere kationische Polymere geeignet, sofern
40 sie in der Chrom-VI-Ionen enthaltenden Nachbehandlungslösung beständig sind. Bei der kathodischen Elektrolyse werden sie auf der Phosphatschicht abgeschieden und bewirken eine Versiegelung der Phosphatschicht. Eine gewisse Vorsicht bei der Bemessung der Konzentration der kationischen Polymere und der Wahl der Elektrolysebedingungen ist geboten, da das abgeschiedene Polymer eine elektrisch isolierende Wirkung hat, die die anschließende Lackierung, sofern sie als Elektrotauchlackierung ausgestal-
45 tet wird, beeinträchtigen kann.

Besonders zweckmäßig ist es weiterhin, die Nachbehandlung mit einer Lösung durchzuführen, deren pH-Wert auf einen Wert im Bereich von 1,5 bis 5,0 eingestellt ist. Ein pH-Wert unter 1,5 kann zu einer zu starken Auflösung der Phosphatschicht führen. Bei pH-Werten oberhalb 5 wird die Nachbehandlungslösung instabil, d.h. es kommt zur Schlammbildung. Besonders günstige pH-Werte liegen im Bereich von 3,5 bis
50 4,5. Zur pH-Wert-Einstellung kann Chromsäure, ggf. auch Phosphorsäure, ohne daß dadurch die Grenzen von 10 g/l bzw. 2,0 g/l überschritten werden, oder aber Alkalihydroxid bzw. Ammoniumhydroxid verwendet werden.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung führt man die Nachbehandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durch, deren Temperatur auf einen Wert im
55 Bereich von Umgebungstemperatur bis 50°C eingestellt ist. Eine Temperatur von 20 bis 40°C ist besonders günstig.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung bestehen darin, die kathodische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0,01 bis 0,5 A/dm² durchzuführen und die Dauer der Elektrolyse auf 2 bis 120 Sekunden zu bemessen. Eine geringere Stromdichte als 0,01 A/dm² ist praktisch nicht effektiv und höhere Stromdichten als 0,5 A/dm² können zur Gasbildung führen. Beste Ergebnisse werden im Bereich von 0,03 bis 0,3 A/dm² erzielt.

Die Behandlungsdauer wird unter Berücksichtigung der gewählten Stromdichte eingestellt.

Eine Alternative zur Einstellung der Behandlungsdauer und der Stromdichte besteht darin, die kathodische Elektrolyse mit einer Strommenge von 0,2 bis 30 Coul/dm² durchzuführen. Dabei sind die im Zusammenhang mit der Stromdichte genannten Probleme zu beachten.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden Behandlungsdauer und Stromdichte oder aber Strommenge derart gewählt, daß ein Schichtgewicht von 4 bis 100 mg/m² (berechnet als Cr) resultiert. Ein Schichtgewicht unter 4 mg/m² ist praktisch nicht mit einer Verbesserung des Korrosionswiderstandes nach der Lackierung und der Lackhaftung verbunden. Schichtgewichte oberhalb 100 mg/m² bringen keine zusätzliche weitere Steigerung der auch sonst bereits erzielten Verbesserung. Ein Schichtgewicht im Bereich von 4 bis 30 mg/m² ist besonders vorteilhaft.

Im Anschluß an die elektrolytische Behandlung erfolgt eine Wasserspülung, möglichst auch eine Spülung mit vollentsalztem Wasser, und im Bedarfsfall eine Trocknung. Daran schließt sich die Lackierung an, die gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung als Elektrotauchlackierung ausgestaltet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Nachbehandlung phosphatierter Automobilkarosserien bestimmt. Durch geeignete Führung der Karosserien im Verhältnis zur Anodenanordnung kann erreicht werden, daß die Teile, die einer hohen Korrosionsbeanspruchung ausgesetzt sind, eine besonders intensive Behandlung in der Chrom-VI/Chrom-III-Lösung erhalten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der erzielbare Effekt bei den Karosserieteilen am größten ist, die unmittelbar gegenüber und in der Nähe der Anode(n) liegen. Durch gezielte Anordnung von Anoden ist insoweit eine weitgehende Einflußnahme möglich.

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

BEISPIELE

Es wurden vier verschiedene Blechqualitäten jeweils mit den Abmessungen 70 × 150 × 0,8 mm, nämlich

kaltgewalzter Stahl der Qualität SPCC-SD JIS-G-3141 (CRS),

elektrolytisch verzinkter Stahl, Auflage 20 g/m² (EG),

elektrolytisch Zn/Ni-plattierter Stahl, Auflage 20 g/m², Ni-Gehalt 12 Gew.-% (Electro Zn/Ni) und

Aluminium der Qualität JIS-7075-T 6 (AL)

nach folgendem Verfahrensgang behandelt:

1. Alkalische Reinigung bei 50 ± 2°C 180 sec im Tauchen. Gesamtalkalinität des Reinigers 15 ± 1 Punkte (bestimmt durch Titration einer 10 ml-Badprobe mit 0,1 n Schwefelsäure gegen Bromphenolblau).

2. Spülung mit Leitungswasser bei Raumtemperatur 20 sec im Spritzen.

3. Aktivierung mit einer kolloidales Titan enthaltenden Aktivierungslösung bei Raumtemperatur 20 sec im Spritzen.

4. Phosphatierung mit einer Zinkphosphat als Hauptkomponente enthaltenden Phosphatierungslösung:

Freie Säure 0,9 ± 0,1 Punkte

Gesamt-Säure 18 ± 1 Punkte (bestimmt durch Titration einer 10 ml-Badprobe mit 0,1 n Natronlauge gegen Bromphenolblau (Freie Säure) bzw. Phenolphthalein (Gesamt-Säure))

Beschleunigerkonzentration $1,2 \pm 0,2$ Punkte (gemessen nach der Saccharometermethode)

Phosphatierbedingungen $53 \pm 2^\circ\text{C}$ 120 sec im Tauchen.

5. Wasserspülung wie bei 2.
6. Nachbehandlung unter den in der Tabelle I genannten Bedingungen.
7. Wasserspülung wie bei 2.
8. Spülung mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur 15 sec im Spritzen (spezifischer elektrischer Widerstand des Wassers größer als $5 \cdot 10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$).
9. Trocknen bei 110°C während 120 sec.
10. Kathodische Elektrotauchlackierung bei 250 V für die Dauer von 180 sec. (Elecron 9200 der Fa. Kansai Paint, Ltd.)
11. Wasserspülung wie bei 2.
12. Spülung mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur 5 sec im Spritzen.
13. Einbrennen bei 175°C für die Dauer von 30 min.
14. Zwischenlackierung mit einem Lack auf Melaminalkyd-Basis (Amilac N-2 der Fa. Kansai Paint, Ltd.) durch Aufsprühen. Lackdicke $30 \mu\text{m}$. Nach 10 bis 20 min Warten Einbrennen bei 140°C während 30 min.
15. Decklackierung mit einem Lack auf Melaminalkyd-Basis (Amilackwhite M 3 der Fa. Kansai Paint, Ltd.) durch Aufsprühen. Lackdicke $40 \mu\text{m}$. Nach 10 bis 20 min Warten Einbrennen bei 140°C während 30 min.

Die nach dem vorgenannten kompletten oder partiellen Behandlungsgang erhaltenen Probebleche wurden nachfolgenden Tests unterworfen:

25 Salzsprühtest

Lediglich bis zur Stufe der Elektrotauch-Lackierung behandelte Probebleche wurden mit einem Kreuzschnitt bis auf den metallischen Untergrund versehen und für die Dauer von 1000 h dem Sprühnebel einer 5%igen Kochsalzlösung ausgesetzt (JIS-Z-2371). Die Bewertung erfolgte durch Ermittlung der Blasenbildung längs der Schnittlinie in mm.

Bei einem weiteren Test wurde die Blasenbildung ausgehend von den Probeblechkanten in mm ermittelt.

35 Naßhaftungstest

Hierzu wurden bis zur Decklackierung behandelte Probebleche für die Dauer von 10 Tagen in vollentsalztes Wasser von 40°C getaucht. Danach wurden die Bleche mit einem bis auf den metallischen Untergrund reichenden Gitterschnitt versehen, so daß 100 Felder von jeweils 2 mm Kantenlänge entstanden. Diese Felder wurden mit einem Klebeband abgedeckt, das anschließend wieder abgezogen wurde. Zur Bewertung der Haftung wurden die auf der Metalloberfläche verbliebenen Quadrate ausgezählt.

45 Aufschlagtest

Bis zur Decklackierung behandelte Probebleche wurden zunächst 24 h bei Raumtemperatur "gealtert", dann für die Dauer von 120 h in vollentsalztes Wasser von $40 \pm 1^\circ\text{C}$ getaucht, ohne daß eine gegenseitige Berührung erfolgt. Sie wurden 1 h bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet und dann unter einem Winkel von 45° deerart fixiert, daß die lackierte Oberfläche nach oben weist. Der Mittelpunkt des Bleches wurde anschließend der Einwirkung von 100 Schraubenmuttern (ca. 6 mm; Gesamtgewicht $198 \pm 0,5 \text{ g}$) ausgesetzt, die aus 4,5 m Höhe, von einem senkrechten Rohr von ca. 50 mm Durchmesser geführt, auftrafen.

Das Testergebnis wurde visuell bewertet und gemäß

- A = wenig Lackentfernung
- 55 B = mittlere Lackentfernung
- C = starke Lackentfernung

benotet.

Aufschlag/Salzsprüh-Test

Die dem vorgenannten Aufschlagtest unterworfenen Probebleche wurden anschließend dem oben näher bezeichneten Salzsprühtest für die Dauer von 72 h unterworfen. Dann wurden sie der freien Atmosphäre ausgesetzt. Diese Wechselbeanspruchung wurde insgesamt viermal vorgenommen. Abschließend wurden die Proben noch einmal dem Salzsprühtest für die Dauer von 72 h unterworfen.

Die Probebleche wurden sodann mit einem Metallschwamm behandelt, um Korrosionsprodukte und nicht mehr haftenden Lack zu entfernen. Die Bewertung geschah visuell und berücksichtigte die Lackentfernung gemäß der Benotung

10

- A = sehr wenig
- B = wenig
- C = viel
- D = sehr viel.

15

Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Bleche in jeder Hinsicht hervorragende Ergebnisse aufwiesen. Bei den Vergleichsversuchen ist erkennbar, daß die Ergebnisse der Salzsprühtests (Vergleichsbeispiel 1) bzw. das Aussehen des Lackfilmes und die Naßhaftung (Vergleichsbeispiel 2) unbefriedigend sind. Der Grund hierfür liegt insbesondere darin, daß die erfindungswesentlichen Bedingungen bezüglich des einzustellenden Chrom-III/Chrom-VI-Verhältnisses bzw. der Chrom-VI-Konzentration nicht beachtet wurden. Die Nachbehandlung gemäß den Vergleichsbeispielen 3 und 4, bei denen die Chromatlösung nicht auf elektrolytischem Wege zur Anwendung kam, zeigten insbesondere hinsichtlich der Salzsprühtests, des Aufschlagtestes und des kombinierten Aufschlag/Salzsprüh-Tests nicht befriedigende bis mangelhafte Ergebnisse. Vergleichsbeispiel 5 zeigt die Ergebnisse bei einem nicht phosphatierten Probeblech.

25

30

35

40

45

50

55

T a b e l l e 1

		Beispiele							Vergleichsbeispiele				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
		CRS	EG	Elec- tro Zn/Ni	A & CRS	EG	Elec- tro Zn/Ni	EG	EG	CRS	Zn/Ni	Electro	CRS (nur gerei- nigt)
Zusammensetzung der Chrom-VI-Lösung	Cr ⁶⁺ ion (g/l)	0.4	0.3	0.5	0.2	0.25	0.2	0.3	0.2	12.0	0.3	0.5	0.3
	Cr ³⁺ ion (g/l)	0.05	0.1	0.2	0.1	0.05	0.07	0.15	0.3	1.0	0.12	0.2	0.12
	Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺ (Gew.- verh.)	0.12	0.33	0.4	0.5	0.2	0.35	0.5	1.5	0.083	0.4	0.4	0.4
	PO ₄ ³⁻ (g/l)	--	--	--	--	1.0	0.5	--	--	--	--	--	--
	Kiesel- säure (g/l)	--	--	--	--	--	2.0	--	--	--	--	--	--
	wasser- lösliches Polymer (g/l)	--	--	--	--	--	--	1.0	--	--	--	--	--
Electro- lyse- Bedin- gungen	pH	3.8	4.0	4.2	4.0	4.2	3.8	4.5	4.0	3.0	3.8	4.2	4.0
	Temp. (°C)	35	30	40	30	35	30	20	35	30	35	40	35
	Strom- dichte (A/dm ²)	0.04	0.12	0.06	0.04	0.24	0.12	0.06	0.12	0.12	--	--	--
	Strom- menge (Coul/dm ²)	1.3	3.5	4.2	2.2	3.4	1.1	2.1	2.4	1.8	--	--	--
Zeit (sec)		20	30	60	30	20	10	30	20	10	20	60	20
Cr-Menge in der Schicht (mg/m ²)		10.3	12.7	18.5	9.4	4.5	4.1	25.0	2.0	35.1	1.7	2.3	1.5



T a b e l l e 2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

	Beispiele							Vergleichsbeispiele				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
Aussehen des Lackfilmes	durchgehend gut							gut	schlecht	gut	gut	gut
Salzsprühtest (Schnittstelle)	2.5	3.2	2.6	2.0	2.3	2.5	2.2	9.0		2.5	5.7	9.5
Salzsprühtest (Blechkante)	2.3	2.8	2.5	2.0	2.0	2.2	2.1	8.5	2.0	5.0	10.3	6.5
Naßhaftung	100	100	100	100	100	100	100	92	80	100	85	95
Aufschlagtest	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	C	B
kombinierter Aufschlag/ Salzsprühtest	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	D	C

50 Ansprüche

I. Verfahren zur Nachbehandlung von auf Metalloberflächen aufgetragenen Phosphatüberzügen durch eine Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltende Lösung und anschließende Lackierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit der Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durch kathodische Elektrolyse durchführt, die Konzentration an Chrom-VI-Ionen auf einen Wert im Bereich von 0,05 bis 10 g/l und das Verhältnis von Chrom-III/Chrom-VI auf kleiner 1,0 einstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durchführt, die 0,2 bis 3,0 g/l-Chrom-VI-Ionen enthält und ein Verhältnis von Chrom-III/Chrom-VI im Bereich von 0,1 bis 0,5 aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durchführt, die zusätzlich kolloidale Kieselsäure in einer Konzentration von 0,01 bis 5,0 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 2,0 g/l, enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durchführt, die zusätzlich Phosphationen in einer Konzentration von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 g/l, enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durchführt, die zusätzlich wasserlösliches organisches Polymer in einer Konzentration von 0,01 bis 5,0 g/l, vorzugsweise von 0,2 bis 2,0 g/l (berechnet als Trockensubstanz), enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durchführt, die als wasserlösliches organisches Polymer solches auf Polyacrylatbasis oder Polyurethanbasis enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durchführt, deren pH-Wert auf einen Wert im Bereich von 1,5 bis 5,0, vorzugsweise von 3,5 bis 4,5, eingestellt ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einer Chrom-VI- und Chrom-III-Ionen enthaltenden Lösung durchführt, deren Temperatur auf einen Wert im Bereich von Umgebungstemperatur bis 50°C, vorzugsweise von 20 bis 40°C, eingestellt ist.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die kathodische Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0,01 bis 0,5 A/dm², vorzugsweise von 0,03 bis 0,3 A/dm², durchführt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die kathodische Elektrolyse für die Dauer von 2 bis 120 sec durchführt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die kathodische Elektrolyse mit einer Strommenge von 0,2 bis 30 Coul/dm² durchführt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die kathodische Elektrolyse derart durchführt, daß ein Schichtgewicht von 4 bis 100 mg/m², vorzugsweise von 4 bis 30 mg/m² (berechnet als Cr), erzeugt wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die anschließende Lackierung als kathodische Elektrotauchlackierung ausgestaltet.