11 Veröffentlichungsnummer:

0 290 793

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 88105706.1

(1) Int. Cl.4: C25D 5/48 , C25D 11/38

22 Anmeldetag: 11.04.88

Priorität: 18.04.87 DE 3713300

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 17.11.88 Patentblatt 88/46

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE 71 Anmeider: Henkel Kommanditgesellschaft auf Postfach 1100 Henkelstrasse 67 D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

2 Erfinder: Marten, Klaus, Dr.

Akazienweg 16

D-4010 Neuss 21(DE)

Erfinder: Mueller, Wolf-Ruediger Richard-Wagener-Strasse 37a

D-4010 Hilden(DE)

Erfinder: Herold, Julius, Dr. Marie-Curie-Strasse 2 D-4019 Monheim(DE)

(S) Verfahren zur Vorbehandlung verzinkter Stahibleche.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung verzinkter Stahlbleche durch in-Kontakt-bringen mit wäßrigen Elektrolytlösungen vor dem Aufbringen organischer Überzüge, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die verzinkten Stahlbleche unter Elektrolysebedingungen in eine ein oder mehrere Chromsalze und/oder andere Chromverbindungen enthaltende wäßrige Lösung taucht, sie anschließend spült und - gegebenenfalls nach Lagerung und Alterung - auf an sich bekannten Wegen mit einem oder mehreren organischen Überzügen versieht.

Verfahren zur Vorbehandlung verzinkter Stahlbleche

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung verzinkter Stahlbleche, mit dem unter anderem die Haftung organischer Überzüge auf der Metalloberfläche verbessert werden kann.

Verzinkte Stahlbleche finden in jüngerer Zeit zunehmend Verwendung im Automobilbau. Insbesondere werden elektrolytisch verzinkte Karosserie-bzw. Zubehörteile aufgrund ihrer gegenüber nichtverzinkten Stahlteilen verbesserten Resistenz gegen Korrosion mehr und mehr verwendet. Sie stellen bereits heute einen erheblichen Anteil aller im Automobilbau verwendeten metallischen Teile dar.

Die Verbindung mehrerer derartiger metallischer Teile untereinander wird heute aus Kostengründen bei gleicher Güte der Verbindung - sehr häufig durch Klebestellen hergestellt, die zunehmend Verbindungen mehrerer metallischer Teile untereinander durch Schweißstellen ersetzen. Zudem ist es von Wichtigkeit, daß auch Klebeverbindungen zwischen metallischen Teilen und nichtmetallischen Werkstoffen eine hohe Festigkeit aufweisen. Diese hängt in großem Maße von der Haftung der Klebstoffe auf den metallischen, in diesem Falle den verzinkten Stahlflächen ab.

Gleichermaßen von Wichtigkeit, insbesondere im Automobilbau, ist es, daß organische Überzüge, wie beispielsweise Grundierungen, Lacke oder ähnliches, auf den metallischen Flächen gut haften. Dadurch werden bekanntlich nicht nur optische Effekte erzielt, sondern auch einer Korrosion der metallischen Flächen solange gezielt vorgebeugt, wie diese nicht durch mangelhafte Haftung von den Oberflächen abspringen und damit die "blanke" Stahlfläche den korrodierenden Umwelteinflüssen ausgesetzt ist.

Sowohl hinsichtlich der Haftung organischer, korrosionsschützender Überzüge wie auch hinsichtlich der Haftung klebender Substanzen bereiten bekanntlich verzinkte Oberflächen große Probleme. Die Haftung von Lacken oder Klebstoffen auf derartigen Oberflächen ist - verglichen mit bisher verwendeten Stahlblechen -- schon dann deutlich schlechter, wenn die Oberflächen unmittelbar mit den organischen Überzügen versehen werden; deutlich schlechtere Ergebnisse erreicht man jedoch noch dann, wenn die verzinkten Stahlbleche gealtert sind, wie dies zwangsläufig bei Lagerung passieren und durch DIN-genormte Tests in verkürzter Zeit künstlich imitiert werden kann. Von der Automobilindustrie als unverzichtbar angesehene Kriterien der Haftung von Lacken und Klebstoffen, wie sie beispielsweise nach einem Salzsprühtest nach DIN 50 021 geprüft werden, sind bei verzinkten Stahlblechen nur noch teilweise oder mitunter auch gar nicht mehr erfüllt.

Mit zunehmender Verwendung verzinkter Stahlbleche, insbesondere im Automobilbau, wird die Haftung von organischen Überzügen, insbesondere Lacken und Klebstoffen, auf verzinkten Stahlblechen mehr und mehr zum Problem. Bisher konnte eine befriedigende Lösung der Aufgabenstellung, die Haftung von organischen Überzügen auf verzinkten Stahlblechen zu verbessern, noch nicht aufgezeigt werden. Verfahren zur Verbesserung der Adhäsion organischer Überzüge an verzinkte Stahlbleche stehen derzeit noch nicht zur Verfügung.

Überraschend wurde nun gefunden, daß man die Adhäsion organischer Überzüge auf verzinkten Stahlblechen deutlich dadurch verbessern kann, daß man derartige Bleche elektrolytisch in einem wäßrigen. Chromsalze und/oder andere Chromverbindungen enthaltenden Bad behandelt, bevor man sie mit den organischen Überzügen versieht.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung verzinkter Stahlbleche durch in-Kontakt-bringen mit wäßrigen Elektrolytlösungen vor dem Aufbringen organischer Überzüge, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die verzinkten Stahlbleche unter Elektrolysebedingungen in eine ein oder mehrere Chromsalze und/oder andere Chromverbindungen enthaltende wäßrige Lösung taucht, sie anschließend spült und gegebenenfalls nach Lagerung und Alterung - auf an sich bekannten Wegen mit einem oder mehreren organischen-Überzügen versieht.

Als "organische Überzüge" werden hier wie auch im folgenden alle diejenigen organischen Materialien verstanden, die aus monomeren, oligomeren und/oder polymeren organischen Verbindungen, gegebenenfalls unter Beimischung auch anorganischer Komponenten, bestehen und zu dem Zweck verwendet werden, metallische Oberflächen, insbesondere die im Rahmen des vorliegenden Verfahrens anzusprechenden verzinkten Stahlbleche, vor Korrosion und mechanischen Umwelteinflüssen zu schützen bzw. eine dauerhafte Klebeverbindung zwischen metallischen Materialien, insbesondere den im vorliegenden Verfahren angesprochenen verzinkten Stahlblechen, oder auch metallischen Materialien und nichtmetallischen Materialien, wie beispielsweise Gummi und vergleichbare Materialien, Glas, Holz, Kunststoffen usw., zu bewirken. Als derartige organische Überzüge kommen in erster Linie Grundierungen, Lacke und Klebstoffe in Frage, deren Haftung auf den Metallflächen, insbesondere auf den verzinkten Stahlblechen, erfindungsgemäß verbessert werden soll. Derartige Grundierungen, Lacke und Klebstoffe, wie auch sonstige organische Überzüge, die hiermit angesprochen werden sollen, sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik

bekannt und bedürfen hier keiner weiteren Erläuterung.

Entsprechend den erfindungsgemäßen Verfahren werden die verzinkten Stahlbleche unter Elektrolysebedingungen in eine ein oder mehrere Chromsalze und/oder andere Chromverbindungen enthaltende wäßrige Lösung getaucht. Überraschend hat sich nämlich gezeigt, daß eine Vorbehandlung der verzinkten Stahlbleche mit einer derartigen wäßrigen Lösung zu einer deutlich besseren Haftung organischer Überzüge auf den verzinkten Stahlblechen führt, als sie ohne elektrolytische Behandlung in einer wäßrigen, Chrom enthaltenden Lösung zu erzielen ist.

Erfindungsgemäß lassen sich wäßrige Lösungen verwenden, die ein Chromsalz oder auch mehrere Chromsalze nebeneinander und/oder andere Chromverbindungen enthalten. Als Chromsalze kommen in erster Linie wasserlösliche Chromatsalze, beispielsweise wasserlösliche Alkali-oder Erdalkalichromate und/oder -dichromate in Frage, die aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit klare Elektrolytlösungen ergeben und zu guten Ergebnissen bei der elektrolytischen Behandlung der verzinkten Stahlbleche führen. Es ist jedoch ebenfalls möglich, anstelle der Chromatsalze oder zusammen mit ihnen andere anorganische Chromsalze oder auch nicht salzartige, Chrom enthaltende Verbindungen, wie beispielsweise organische Chromverbindungen, zu verwenden, sofern sie unter Elektrolysebedingungen die Abscheidung metallisches Chrom enthaltender Schichten ermöglichen. Besonders bevorzugt sind aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit Natrium-und/oder Kaliumchromat und/oder -dichromat. Mit Vorteil wird das aufgrund seiner leichten Zugänglichkeit preiswert erhältliche und gut wasserlösliche Kaliumdichromat als Bestandteil der wäßrigen Elektrolylösungen verwendet, was jedoch den gleichzeitigen oder alternativen Gebrauch anderer Chromverbindungen nicht ausschließt oder beschränkt.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren taucht man die verzinkten Stahlbleche in eine wäßrige, ein oder mehrere Chromverbindungen der oben genannten Gruppen enthaltende Lösung ein, wobei der Gehalt an Chromsalz bzw. Chromverbindungen in der Lösung im Bereich von 0,1 bis 20 %, bezogen auf das fertige Elektrolysebad, liegt. Prinzipiell unterliegt die Konzentration an Chromverbindungen in der verwendeten Elektrolytlösung darüberhinaus keiner Beschränkung. Die Konzentration ist jedoch in weiten Bereichen abhängig von den Elektrolyseparametern des erfindungsgemäßen Verfahrens und kannbei Variation von beispielsweise Stromdichte und Behandlungszeit - in den oben genannten Grenzen schwanken. Bevorzugt liegt der Chromgehalt in den wäßrigen Elektrolytlösungen im Bereich von 1 bis 10 %, bezogen auf das fertige Elektrolysebad. Mit derartig konzentrierten Chromiösungen lassen sich bei in der Praxis einsetzbaren Stromdichten und Behandlungszeiten sehr gute Haftungswerte für organische Überzüge auf den vorbehandelten verzinkten Stahlblechen erzielen.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren können die wäßrigen Elektrolytlösungen zu verschiedenen Zwecken, beispielsweise zur Steigerung des Wirkungsgrads der in den Lösungen enthaltenen Chromverbindungen, noch weitere anorganische und organische Komponenten enthalten, die wäßrigen Elektrolytlösungen für derartige Zwecke üblicherweise zugesetzt werden. Solche weiteren Komponenten sind beispielsweise Verlaufshilfsmittel, wie Netzmittel etc., und Leitsalze, die zu einer guten Steigerung des Wirkungsgrads bei der elektrolytischen Behandlung der verzinkten Stahlbleche führen. Derartige Komponenten anorganischer und/oder organischer Provenienz sind in den wäßrigen Lösungen in Mengen von 0,01 bis 10,0 %, bezogen auf das fertige Elektrolysebad, zugegen und unterstützen die die Haftung verbessernde Wirkung der wäßrigen Elektrolyselösungen, ohne nachteilige Effekte auf die Qualität der Überzugsschichten, die Behandlungszeiten oder andere Verfahrensparameter auszuüben.

Erfindungsgemäß wird die Elektrolyse der verzinkten Stahlbleche so durchgeführt, daß man die vorzubehandelnden Bleche als Kathode des Elektrolysekreislaufs und ein geeignetes Metallblech als Anode schaltet. Als Anode geeignet sind beispielsweise unverzinkte Stahlbleche.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren sind - in wechselseitigem Abhängigkeitsverhältnis zur Konzentration der Chromverbindungen in der wäßrigen Elektrolytlösung - bei der Durchführung der Elektrolyse bestimmte Verfahrensparameter einzuhalten, die jedoch in Abstimmung miteinander variierbar sind. Durch Variation der in erster Linie wichtigen Parameter - Konzentration, Stromdichte und Behandlungszeit - lassen sich vorbehandelte verzinkte Stahlbleche erhalten, deren Oberflächenhaftung für organische Überzüge der genannten Art, insbesondere für Lacke und Klebstoffe, deutlich bessere Werte aufweist als die nicht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Bleche, ja die sogar Haftungswerte erreichen, die diejenigen unverzinkter Stahlbleche - für dieselben organischen Überzügen - deutlich übersteigen. Dies wird auch aus den nachfolgend aufgeführten Beispielen deutlich sichtbar.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in den wäßrigen Elektrolytlösungen pH-Werte eingestellt, die im Bereich von 0 bis 8 liegen. Bevorzugt werden wäßrige Elektrolytlösungen verwendet, die einen pH-Wert im sauren Bereich aufweisen. Bei Einhaltung derartiger pH-Werte werden Schichten mit je nach Verfahrensbedingungen unterschiedlichen Gehalten an metallischem Chrom auf den verzinkten Stahlblechen erhalten, die eine ausgezeichnete Haftung für Lacke und Klebstoffe zeigen.

0 290 793

Nach der Behandlung in einem ein oder mehrere Chromsalze oder Chromverbindungen enthaltenden wäßrigen Medium werden erfindungsgemäß die vorbehandelten, verzinkten Stahlbleche gespült, wobei diese Spülung nach den allgemein aus dem Stand der Technik bekannten Ver fahren erfolgt. Dazu wird üblicherweise Wasser verwendet, wobei es sich dabei um Prozeßwasser oder vollentsalztes Wasser handeln kann. Dieser Spülvorgang kann -wie allgemein bekannt - im Tauchen, Spritzen oder ähnlichen Verfahren durchgeführt werden.

Die so behandelten verzinkten Stahlbleche können nun, sofern erwünscht, vor ihrer Weiterverarbeitung bzw. Beschichtung mit organischen Überzügen gelagert werden, wobei eine Alterung erfolgt, die auf die Haftung der organischen Überzüge nicht den geringsten Einfluß hat. Es ist jedoch auch möglich, die so erhaltenen vorbehandelten verzinkten Stahlbleche ohne weitere Lagerung und Alterung sofort weiterzuverarbeiten. Diese Weiterverarbeitung besteht darin, daß die Bleche auf an sich bekannten Wegen mit einem oder mehreren organischen Überzügen versehen werden. Wie oben beschrieben, dienen diese Überzüge unterschiedlichsten Zwecken, von denen der der Verbesserung des Korrosionsschutzes besonders hervorzuheben ist. Jedoch kann es sich auch um die Notwendigkeit einer klebenden Verbindung zweier Werkstoffe handeln, die durch Aufbringen organischer Klebstoffe vorbereitet wird. Als organische Überzüge kommen also auch für die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren vorbehandelten verzinkten Stahlbleche in erster Linie Grundierungen und Lacke einerseits sowie Klebstoffe andererseits in Frage. Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Vorbehandlung verzinkter Stahlbleche werden die metallischen Oberflächen so vorbereitet, daß eine deutlich verbesserte Haftung der organischen Überzüge auf den Metallflächen erreichbar ist und die von der Automobilindustrie für die Haftung derartiger Überzüge auf den verzinkten Stahlblechen geforderten Minimalwerte nicht nur erreicht, sondern deutlich überschritten werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

25

Probebleche eines elektrolytisch verzinkten Stahlblechs (Abmessungen: 25 mm x 145 mm x 0,8 mm) wurden in ein Elektrolysebad getaucht, das 5 Gew.-% K₂Cr₂O₇ in destilliertem Wasser enthielt. Die verzinkten Stahlblechproben wurden als Kathode des Stromkreises geschaltet, die Anode bildete ein Stahlblech. Die angelegte Gleichspannung betrug 9 V. Die Behandlungszeiten, d.h. die Zeiten, während denen im Elektrolysekreislauf Strom floß, sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Nach der in Tabelle 1 angegebenen Behandlungszeit wurden die Stahlblechproben mit Wasser gespült und entweder sofort mit einem in der Automobilindustrie üblichen PVC-Plastisol-Klebstoff (wesentliche Bestandteile: PVC, Weichmacher, Füllstoffe, Rheologieregler, Thermostabilisatoren, Haftvermittler) versehen (Spalte "o.A." in Tabelle 1, entsprechend ohne Alterung, d.h. Haftung 24 Stunden nach Verklebung und Lagerung bei 23°C) oder 10 Tage im Schwitzwassertest nach DIN 50 017 gealtert und anschließend mit dem oben genannten Klebstoff versehen (Spalte "10 d SW" in Tabelle 1) oder 10 Tage im Salzsprühtest nach DIN 50 021 gealtert und anschließend mit dem oben genannten Klebstoff versehen (Spalte "10 d SS" in Tabelle 1). Danach wurden je zwei Probebleche miteinander verklebt und 24 Stunden bei 23°C gelagert. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Güte der Klebung dadurch bestimmt, daß die metallischen Proben voneinander getrennt wurden und die Güte der Haftung danach bewertet wurde, wieviel Prozent Kohäsionsbruch aufgetreten waren, d.h. wieviel der Klebefläche im Bereich der Klebstoffschicht gebrochen war, wobei der Klebstoff auf dem verzinkten Stahlblech haften blieb. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

50

55

Tabelle 1

Haftung eines PVC-Plastisol-Klebstoffs auf erfindungsgemäß vorbehandelten verzinkten Stahlblechen

)	Behandlungszeit (sec)	Haftung (% Kohäsionsbruch) o.A. 1) 10 d SW 10 d SS 1)			
5	5	0	0	0	
	60	100	·100	50	
	120	100	100	50	
	180	100	100	50	

¹⁾ Erläuterungen siehe Text

²⁵ Beispiel 2

35

5

Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Behandlungsweise wurden Proben verzinkter Stahlbleche der gleichen Abmessungen in eine gleiche Elektrolytlösung getaucht und unter Elektrolysebedingungen behandelt. Anstelle des in Beispiel 1 verwendeten PVC-Plastisol-Klebstoffs wurde zur Verklebung der Probebleche ein in der Automobilindustrie üblicher vulkanisierender Kautschuk-Klebstoff auf der Basis Kautschuk, Weichmacher, Füllstoffe, Schwefel und Vulkanisationsbeschleuniger verwendet. Die gemäß der Vorgehensweise nach Beispiel 1 erhaltenen Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Haftung eines vulkanisierenden Kautschuk-Klebstoffs auf erfindungsgemäß vorbehandelten verzinkten Stahlblechen

45	Behandlungszeit (sec)			Kohäsionsbruch) d SW ¹⁾ 10 d SS ¹⁾	
	5 .	5		0	0
50	60	30		-	-

¹⁾ Erläuterungen siehe Text

5**5**

Vergleichsbeispiel 1

Es wurden mit den in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Klebstoffen elektrolytisch verzinkte Stahlbleche der in Beispiel 1 beschriebenen Art miteinander verklebt, ohne daß eine Behandlung in einem wäßrigen, Chromverbindungen enthaltenden Bad vorangegangen war. Sowohl für die Folgebehandlung ohne Alterung als auch für die Folgebehandlung nach 10 Tagen Alterung im Schwitzwassertest bzw. im Salzsprühtest wurde keine Verbindung zweier Bleche geschaffen, bei der nach Trennung ein Kohäsionsbruch beobachtet werden konnte; vielmehr haftete der jeweilige Klebstoff so schlecht, daß er sich von den Haftstellen am Metall vollständig löste.

Vergleichsbeispiel 2

15

Elektrolytisch verzinkte Stahlblechproben der in Beispiel 1 beschriebenen Art wurden ohne Anlegen eines Stroms in eine wäßrige Elektrolytlösung getaucht, die 5 Gew.-% K2CrO7 in destilliertem Wasser enthielt. Im Falle der Verklebung zweier derartig behandelter Blechproben mit dem in Beispiel 1 beschriebenen PVC-Plastisol-Klebstoff war die Klebeverbindung so schlecht, daß immer nur Adhäsionsbruch und kein Kohäsionsbruch nach Trennung beobachtet wurde. Im Falle der Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen vulkanisierenden Kautschuk-Klebstoffs ergab sich im Falle der Trennung der miteinander verklebten verzinkten Stahlbleche nach Alterung im Schwitzwassertest und nach Alterung im Salzsprühtest ebenfalls immer nur ein Adhäsionsbruch; nur nach Verklebung ohne Alterung wurde ein Kohäsionsbruch von 5 % der Klebefläche (also ein Adhäsionsbruch-Anteil von 95 %) beobachtet.

25

Ansprüche

- 1. Verfahren zur Vorbehandlung verzinkter Stahlbleche durch in-Kontakt-bringen mit wäßrigen Elektrolytlösungen vor dem Aufbringen organischer Überzüge, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten Stahlbleche unter Elektrolysebedingungen in eine ein oder mehrere Chromsalze und/oder andere Chromverbindungen enthaltende wäßrige Lösung taucht, sie anschließend spült und - gegebenenfalls nach Lagerung und Alterung - auf an sich bekannten Wegen mit einem oder mehreren organischen Überzügen versieht.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chromsalze wasserlösliche Alkalioder Erdalkalimetallchromate und/oder -dichromate verwendet.
- 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chromsalze Natriumund/oder Kaliumchromat und/oder -dichromat verwendet.
- 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chromsalz Kaliumdichromat verwendet.
- 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten Stahlbleche in eine ein oder mehrere Chromverbindungen enthaltende wäßrige Lösung taucht, deren Gehalt an Chromverbindungen im Bereich von 0,1 bis 20 %, bezogen auf das fertige Elektrolysebad, liegt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten Stahlbleche in eine ein oder mehrere Chromverbindungen enthaltende wäßrige Lösung taucht, deren Gehalt an Chromverbindungen im Bereich von 1 bis 10 % liegt.
 - 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten Stahlbleche in eine ein oder mehrere Chromverbindungen enthaltende wäßrige Lösung taucht, die zur Steigerung des Wirkungsgrads noch weitere anorganische und/oder organische Komponenten enthält.
 - 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man der wäßrigen Elektrolytlösung als weitere Komponenten noch Verlaufshilfsmittel und/oder Leitsalze zusetzt.
 - 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man der wäßrigen Elektrolytlösung als weitere Komponenten noch Verlaufshilfsmittel und/oder Leitsalze in Mengen von 0,01 bis 10,0 %, bezogen auf das fertige Elektrolysebad, zusetzt.
 - 10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse so durchführt, daß man die vorzubehandelnden Bleche als Kathode und ein geeignetes Metallblech als Anode des Elektrolysekreislaufs schaltet.

0 290 793

- 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein unverzinktes Stahlblech als Anode schaltet.
- 12. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die verzinkten Stahlbleche unter Elektrolysebedingungen in eine ein oder mehrere Chromverbindungen enthaltende wäßrige Lösung eintaucht, deren pH-Wert im Bereich von 0 bis 8 liegt.
- 13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die unter Elektrolysebedingungen mit einer wäßrigen, Chrom enthaltenden Lösung behandelten Bleche mit einem oder mehreren Lacken als organischen Überzügen versieht.
- 14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die unter Elektrolysebedin-10 gungen mit einer wäßrigen, Chrom enthaltenden Lösung behandelten Bleche mit einem Klebstoff als organischem Überzug versieht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55