

(19)



(11)

EP 2 319 957 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.05.2011 Patentblatt 2011/19

(51) Int Cl.:
C23C 22/06 (2006.01) C23C 22/34 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10175959.5**

(22) Anmeldetag: **09.09.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME RS

(30) Priorität: **12.10.2009 DE 102009045569**

(71) Anmelder: **Dr.Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG
73312 Geislingen/Steige (DE)**

(72) Erfinder:
• **Jordan, Dr. Manfred
73084, Salach (DE)**
• **Pfiz, Dr. Roland
89173, Lonsee (DE)**

(74) Vertreter: **Bachelin, Karl Martin Raimund
Hoffmann Eitle
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München (DE)**

(54) **Schwarzpassivierung von Zink- und Zinkeisenschichten**

(57) Die Erfindung betrifft eine saure, wässrige Reaktionslösung zur Erzeugung einer schwarzen Passivierungsschicht auf Zink- und Zinkeisenschichten, ein Verfahren, bei dem diese Reaktionslösung verwendet wird, sowie die durch dieses Verfahren erhältliche schwarze Passivierungsschicht. Die saure, wässrige Passivie-

rungslösung umfasst Cr(III)-Ionen, Fluoridionen und Nitrationen und ist dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Dithiodiglykolsäure, Thioglykolsäure oder ein Salz dieser Säuren enthält.

EP 2 319 957 A1

BeschreibungTechnisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft eine saure, wässrige Reaktionslösung zur Erzeugung einer schwarzen Passivierungsschicht auf Zink- und Zinkeisenschichten, ein Verfahren, bei dem diese Reaktionslösung verwendet wird, sowie die durch dieses Verfahren erhältliche schwarze Passivierungsschicht.

Stand der Technik

10 **[0002]** Die galvanische Beschichtung von Bauteilen aus Eisen oder Stahl mit Zink- oder Zinklegierungen wird in großem Umfang durchgeführt und hat eine hohe wirtschaftliche Bedeutung. Die abgeschiedenen Schichten schützen das Grundmaterial vor Korrosion und führen dadurch zu einer hohen Wertsteigerung der Bauteile. Der Korrosionsschutz für Eisen oder Stahl durch Zink- oder Zinklegierungen beruht auf dem anodischen Schutzmechanismus. Zink- oder
15 Zinklegierungen sind elektrochemisch unedler als das Grundmaterial. Der Korrosionsangriff beginnt daher am Überzug, und das Grundmaterial bleibt vor Korrosion geschützt, solange eine geschlossene Zink- oder Zinklegierungsoberfläche vorliegt. Die aufgetragenen unedleren Zink- bzw. Zinklegierungsschichten werden daher auch als "Opferschichten" bezeichnet.

20 **[0003]** Bei Anwendung einer Zinklegierung, z.B. Zink-Nickel, muss darauf geachtet werden, dass das elektrochemische Potential der Legierung noch unedel in Bezug auf das Grundmaterial bleibt. Eine Zinknickelschicht mit > 16 % Nickel ist gegenüber Eisen oder Stahl die edlere Komponente und kann daher keinen anodischen Korrosionsschutz mehr liefern. Die Abscheidung einer solchen Schicht auf Eisen oder Stahl würde daher zur bevorzugten Grundmaterialkorrosion an Inhomogenitäten des Überzuges führen (Lochfraßkorrosion).

25 **[0004]** Um den Korrosionsangriff auf die Opferschichten aus Zink oder einer Zinklegierung noch hinaus zu zögern und damit den Korrosionsschutz insgesamt zu verbessern, ist es im Stand der Technik bekannt, auf die Zink- oder Zinklegierungsschichten noch eine zusätzliche Konversionsschicht aufzubringen. Hier war es in der Vergangenheit üblich, solche Konversionsschichten durch Behandlung der Bauteile in sauren, chromathaltigen Lösungen zu erzeugen. Nachteilig ist bei diesen Schichten, dass darin auch sechswertige Chromverbindungen eingelagert werden. Diese sind teilweise wasserlöslich und können dadurch aus den Schichten ausgelaugt werden. Wegen der hohen Giftigkeit der
30 Chrom(VI)-verbindungen stellen solche Schichten eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar. Die Verfahren auf Basis sechswertiger Chromverbindungen werden daher zunehmend durch Verfahren auf Basis ungiftiger Chrom(III)-verbindungen ersetzt.

35 **[0005]** Die Farbe der Chromatierungsschichten kann durch Zusammensetzung der Lösungen und durch die Arbeitsparameter bei der Behandlung variiert werden. Es können blaue, gelbe oder olivfarbene Oberflächen erzeugt werden. In dieser Reihenfolge nimmt auch die Schichtdicke der Konversionsschichten und somit der Korrosionsschutz zu.

40 **[0006]** Weiterhin ist es auch möglich, schwarze Chromatierungsschichten zu erzeugen. Den Schwarzschrömatierungen für Reinzinkschichten wurden dabei häufig Silbersalze in sehr geringen Konzentrationen zugesetzt. Durch Reaktion mit der Zinkoberfläche werden die Silberionen zu metallischem Silber reduziert. Dieses in sehr fein verteilter Form anfallende Silber wird in die sich bildende Chromatschicht eingebaut und wirkt dort als Schwarzpigment. Durch Schwarzschrömatierungen können tiefschwarze, gleichmäßige Oberflächen erzeugt werden, die zu dekorativen Zwecken eingesetzt werden können. Der Einbau geringer Mengen an Silber in die Schicht kann sich jedoch nachteilig auf den Korrosionsschutz auswirken, da Silber ein sehr edles Metall ist und es bei der Korrosion daher zu Lokalelementbildung und dadurch Verschlechterung des Korrosionsschutzes kommen kann.

45 **[0007]** Bei Zinklegierungsschichten wie Zink-Eisen, Zink-Cobalt oder Zink-Nickel können durch geeignete Zusammensetzung der Chromatierungslösungen die Legierungspartner Eisen, Cobalt oder Nickel in ihre Oxide überführt werden. Diese wirken dann als Schwarzpigmente in der Chromatierungsschicht. Ein Zusatz von Silbersalzen zur Erzeugung von Schwarzpigmenten ist in diesen Fällen nicht erforderlich.

50 **[0008]** Auf dem Gebiet der Verfahren zur Ausbildung von Passivierungsschichten aus Lösungen auf der Basis von dreiwertigen Chromverbindungen besteht jedoch Bedarf an weitere Verfahren für die Schwarzpassivierung von Zinkschichten.

[0009] Ein Verfahren zur Schwarzpassivierung von Zink- oder Zinklegierungsschichten ist in WO 2005/068684 A1 offenbart. Es wird dort beschrieben, zu Passivierungslösungen auf Basis dreiwertiger Chromverbindungen anorganische und/oder organische Schwefelverbindungen zuzusetzen. Als geeignete Schwefelverbindungen werden speziell genannt:

- 55
- Hyposchwefelige Säure (H_2SO_2)
 - Schwefelige Säure (H_2SO_3)
 - Schwefelwasserstoffsäure (H_2S)
 - Thioschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) und

- Dischweflige Säure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$)

[0010] Es handelt sich bei allen diesen genannten Verbindungen um solche, die im sauren Bereich um pH 2, bei dem üblicherweise gearbeitet wird, nicht stabil sind. Im sauren Bereich werden in einigen Fällen toxische Gase freigesetzt (SO_2 , H_2S). Zum einen führt die Zersetzung der Schwefelverbindung zu instabilen Prozessen und zum anderen bedingt die Freisetzung der toxischen Gase eine Gefährdung des Bedienungspersonales an solchen Anlagen.

[0011] Das Problem der Zersetzung dieser Schwefelverbindungen bleibt natürlich auch bestehen, wenn man nicht die freien Säuren, sondern deren Salze einsetzt. Die den Salzen zugrundeliegenden Säuren sind schwächere Säuren als z.B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, die zum Einstellen des pH-Wertes von Passivierungslösungen verwendet werden. Die Dissoziation der entsprechenden Salze wird dadurch auf die Seite der freien Säuren verschoben, wodurch dann wiederum die Zersetzung der Verbindungen einsetzt.

[0012] WO 2005/068684 A1 führt die Bildung der schwarzen Passivierungsschicht auf die Bildung von Eisen-Schwefel-Pigmenten zurück. Obwohl das Verfahren auch für die Schwarznassivierung von Reinzinkschichten geeignet sein soll, so erscheint dies schwerlich möglich, weil diese kein Eisen enthalten und somit keine Eisen-Schwefel-Pigmente gebildet werden können.

[0013] Ein schwarzer korrosionsbeständiger Überzug auf Zinklegierungen und ein Verfahren zu seiner Herstellung wird in EP 1 409 157 B1 beschrieben. Die Schichten werden dabei in einem zweistufigen Verfahren erzeugt. Es wird zunächst eine Passivierungsschicht in einer Passivierungslösung auf Basis von dreiwertigen Chromverbindungen gebildet. Diese Schicht hat noch kein schwarzes Aussehen. In einem zweiten Verfahrensschritt wird dann in einer Versiegelungslösung, die Schwarzpigmente enthält, nachgetaucht. Obwohl sich damit Schichten mit der gewünschten schwarzen Optik erzielen lassen, ist ein solches zweistufiges Verfahren in der Praxis unerwünscht. Die Aufbringung einer Versiegelung auf Basis organischer Verbindungen ist nicht bei allen Anwendungen zulässig. Es ist daher vorteilhafter, wenn die schwarze Optik bereits durch die Passivierungsschicht erreicht werden kann und nicht erst durch den zusätzlichen Schritt einer Versiegelung.

[0014] EP 1 484 432 A1 beansprucht eine Behandlungslösung und ein Verfahren zur Abscheidung von schwarzen Passivierungsschichten auf Zink oder Zinklegierungsschichten. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die relativ komplizierte Zusammensetzung der Behandlungslösung. Für die Abscheidung schwarzer Passivierungsschichten ist ein sehr enges Verhältnis von Nitrat zu Chrom erforderlich. Das Verhältnis $\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$ soll weniger als 0,5/1 betragen. Die Chromkonzentration beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 g/l, entsprechend 0,001 bis 0,19 mol/l. Daraus ergibt sich eine resultierende Nitratkonzentration von maximal 0,0005 bis 0,095 mol/l oder 0,03 bis 5,9 g/l. Die Analyse derart niedriger Nitratkonzentrationen ist mit den Analysemethoden, die üblicherweise in einem Betriebslabor von Galvanobetrieben zur Verfügung stehen, sehr schwierig. Ferner wird durch die Ausbildung der Passivierungsschicht kontinuierlich Chrom verbraucht, wodurch sich das Verhältnis $\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$ verschiebt. Die Arbeitsweise der Lösung, für die ein enges $\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$ -Verhältnis erforderlich ist, wird dadurch instabil. Die Lösung enthält weiterhin Komplexbildner aus der Gruppe der Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Aminocarbonsäuren. Diese bilden mit den in der Lösung enthaltenen Metallionen z.T. stabile Komplexe. Diese bereiten bei der Abwasserbehandlung Schwierigkeiten und sind daher unerwünscht.

[0015] In EP 1 484 432 A1 wird ferner ein Verfahren zur Abscheidung schwarzer Konversionsschichten beschrieben, die aus einer Lösung erhalten werden, bestehend aus Nitrationen und dreiwertigen Chromionen in einem Molverhältnis $\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$ von weniger als 0,5/1. Zusätzlich enthält die Lösung noch Phosphationen. Bei der Schichtbildungsreaktion kommt es an der Substratoberfläche zu pH-Verschiebungen. Dadurch werden unlösliche Phosphorverbindung aus den in der Lösung befindlichen Metallionen (z.B. Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} oder Co^{2+}) gebildet. Nachteilig ist bei solchen phosphathaltigen Lösungen, dass sie nur eine geringe Standzeit haben. Bereits nach kurzer Einsatzdauer kommt es zur Ausbildung bräunlich bis grünlich irisierender Schichten, der gewünschte tiefschwarze Farbton ist schwierig zu erreichen.

[0016] Das Problem der unzureichenden Schwarzfärbung soll durch ein Verfahren entsprechend der EP 1 995 348 A1 gelöst werden. Dort wird eine Lösung beansprucht, welche Zinkionen, dreiwertige Chromionen, Komplexbildner, die mit den dreiwertigen Chromionen wasserlösliche Komplexe bilden, Schwefelverbindungen und Phosphit-ionen enthält. Die einzelnen Komponenten müssen dabei in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Abweichungen davon führen entweder zu ungenügender Schwarzfärbung der Schichten oder zu einer geringen Korrosionsbeständigkeit. Bei einer Passivierungslösung reichert sich im laufenden Betrieb Zink an, gleichzeitig wird durch die Ausbildung der Konversionsschicht Chrom verbraucht. Dadurch verändert sich das Verhältnis Zink : Chrom in der Lösung ständig. Die Überwachung einer solchen Passivierungslösung ist daher sehr aufwendig.

[0017] Es besteht daher Bedarf an stabilen Passivierungslösungen, die in einem einfachen und sicheren Verfahren im laufenden Dauerbetrieb die Abscheidung tiefschwarzer Passivierungsschichten auf Zink- oder Zinklegierungsschichten mit guten Korrosionsbeständigkeiten ermöglichen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0018] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Zugabe von Dithiodiglykolsäure oder Thioglykolsäure oder eines Salzes dieser Säure zu einer sauren, wässrigen Passivierungslösung, die Cr(III)-Ionen, Fluoridionen und Nitrationen enthält, zu tiefschwarzen Konversionsschichten auf Zink- und Zinkeisenlegierungsschichten führt, die bereits ohne eine anschließende Versiegelung ausgezeichnete Beständigkeiten im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 erreichen. Mit anschließender Versiegelung wird eine Beständigkeit von > 240 Stunden erreicht.

[0019] Daher betrifft die vorliegende Erfindung die oben beschriebene saure, wässrige Passivierungslösung, die Cr(III)-Ionen, Fluoridionen, Nitrationen und Dithiodiglykolsäure, Thioglykolsäure oder ein Salz dieser Säuren enthält, sowie ein Verfahren zur Erzeugung von schwarzen Passivierungsschichten auf Zink- oder Zinkeisenlegierungsschichten, bei dem ein Werkstück, das mit einer Zink- oder Zinkeisenlegierungsschicht versehen ist, mit der erfindungsgemäßen Passivierungslösung in Kontakt gebracht wird. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung eine schwarze Passivierungsschicht, die durch das Verfahren gemäß dieser Erfindung erhältlich ist.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0020] Für Schwarzpassivierungen auf Zink gibt es z.Z. noch keine genormten Anforderungen. Für die Praxis sollten aber mindestens die Werte erreicht werden, die bereits im Stand der Technik für Schwarzpassivierungsschichten auf Zinkeisenlegierungen erreicht werden. Für solche Schichten betragen die Anforderungen nach DIN 50 979 bei Anwendung von zusätzlichen Versiegelungen für Cestellware mindestens 168 Stunden Beständigkeit im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird diese Anforderung bereits von Reinzinkschichten erreicht. Die erfindungsgemäße Reaktionslösung eignet sich zur Ausbildung von schwarzen Konversionsschichten auf sowohl Reinzinkschichten als auch Zinkeisenschichten. Die Anwendung von Reinzinkschichten ist jedoch bevorzugt, weil ein wesentlich größerer Vorteil darin besteht, wenn Reinzinkschichten direkt schwarzpassiviert werden können.

[0021] Erfindungsgemäß enthält die Passivierungslösung eine Dithiodiglykolsäure ($\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-COOH}$) oder eine Thioglykolsäure ($\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$) oder ein Salz dieser Säuren. Es können jegliche Salze der Dithiodiglykolsäure und der Thioglykolsäure verwendet werden. Beispiele dafür sind das Natrium- bzw. Dinatriumsalz, das Kalium- bzw. Dikaliumsalz und das Ammonium- bzw. Diammoniumsalz. Besonders bevorzugt ist die Verwendung des Diammoniumsalzes der Dithiodiglykolsäure.

[0022] In der erfindungsgemäßen Passivierungslösung ist die Dithiodiglykolsäure, die Thioglykolsäure oder ein Salz dieser Säuren in einer Konzentration, bezogen auf die freie Säure, von vorzugsweise 2 - 10 g/l Passivierungslösung, besonders bevorzugt 4 - 6 g/l Passivierungslösung, enthalten.

[0023] Für die Cr(III)-Ionen können alle löslichen Chrom(III)-Verbindungen eingesetzt werden. Als Beispiele können genannt werden Chrom(III)-chlorid, $\text{CrCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, basisches Chrom(III)-sulfat, CrOHSO_4 , Kaliumchromsulfat, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Chromnitrat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Bevorzugt ist Chromnitrat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

[0024] Die Cr(III)-Ionen sind in der Passivierungslösung bevorzugt in einer Menge von 1 - 10 g/l Passivierungslösung, besonders bevorzugt 4 - 5 g/l Passivierungslösung, vorhanden.

[0025] Ferner enthält die Passivierungslösung gemäß dieser Erfindung Fluoridionen. Vorzugsweise liegen die Fluoridionen in der Passivierungslösung in einer Menge von 0,3 - 3 g/l Passivierungslösung, besonders bevorzugt 1 - 1,5 g/l Passivierungslösung vor.

[0026] Als Fluoridionen können alle löslichen Fluoridverbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet werden Natriumfluorid, NaF, Kaliumfluorid, KF, Ammoniumfluorid, NH_4F , Natriumbifluorid, $\text{NaF}\cdot\text{HF}$, Kaliumbifluorid, $\text{KF}\cdot\text{HF}$, Ammoniumbifluorid, $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$. Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von Natriumfluorid, NaF.

[0027] Die Passivierungslösung gemäß der vorliegenden Erfindung enthält außerdem Nitrationen. Vorzugsweise beträgt die Menge an Nitrationen, die in der Passivierungslösung enthalten sind, 3 - 35 g/l Passivierungslösung, besonders bevorzugt 15 - 25 g/l. Die Nitrationen können der Passivierungslösung in jeglicher Form eines löslichen Nitratsalzes zugegeben werden. Es kann auch eine Kombination aus mehreren unterschiedlichen löslichen Nitratsalzen verwendet werden. Beispielsweise können die Nitrationen zusammen mit den Cr(III)-Ionen als Chromnitrat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, zugefügt werden. Ein weiteres geeignetes Nitratsalz ist z.B. Natriumnitrat. Wenn die Zugabe der Nitrationen in Form von Natriumnitrat erfolgt, ist im Hinblick auf die bevorzugte Gesamtnitratkonzentration zu berücksichtigen, in welcher Form die Zugabe der Chromverbindung erfolgt.

[0028] Besonders bevorzugt ist eine Passivierungslösung, die Cr(III)-Ionen in einer Menge von 1 - 10 g/l Passivierungslösung, Fluoridionen in einer Menge von 0,3 - 3 g/l Passivierungslösung, Nitrationen in einer Menge von 3 - 35 g/l Passivierungslösung und Dithiodiglykolsäure oder ein Salz davon in einer Menge, bezogen auf Dithiodiglykolsäure, von 2 - 10 g/l enthält.

[0029] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine saure, wässrige Passivierungslösung, die folgende Bestandteile enthält, ganz besonders bevorzugt: Cr(III)-Ionen in einer Menge von 4 - 5 g/l Passivierungslösung, Fluoridionen in einer Menge von 1 - 1,5 g/l Passivierungslösung, Nitrationen in einer Menge von 15 - 25 g/l Passivierungslösung und Dithiodi-

glykolsäure oder ein Salz davon in einer Menge, bezogen auf Dithiodiglykolsäure, von 4 - 6 g/l.

[0030] Außerdem kann die Passivierungslösung der vorliegenden Erfindung Cobaltionen enthalten. Der Einbau von Cobaltionen in Passivierungen auf Basis dreiwertiger Chromverbindungen ist bekannt und dient einer weiteren Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit. Die Konzentration an Cobaltionen in der Passivierungslösung ist bevorzugt 0,1 - 10 g/l Passivierungslösung, besonders bevorzugt 0,5 - 5 g/l. Die Zugabe der Cobaltionen kann in jeglicher Form von wasserlöslichen Cobaltsalzen erfolgen. Bevorzugt sind Cobaltsulfat, Cobaltchlorid oder Cobaltnitrat.

[0031] Der pH-Wert der Passivierungslösung der vorliegenden Erfindung wird geeignet eingestellt auf einen bevorzugten Bereich von 1,8 bis 2,2, besonders bevorzugt 1,9 bis 2,1.

[0032] Mit der vorliegenden Erfindung wird weiterhin ein Verfahren zur Erzeugung von schwarzen Passivierungsschichten auf Zink- und Zinkeisenschichten unter Verwendung der oben beschriebenen Passivierungslösung zur Verfügung gestellt. In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird dazu ein Werkstück, das mit einer Zink- oder Zinkeisenschicht versehen ist, mit der Passivierungslösung in Kontakt gebracht. Das Inkontaktbringen kann ein Sprühen, Schwallen oder Tauchen sein. Bevorzugt wird in der Technik das Tauchen eingesetzt. Die Reaktionstemperatur ist vorzugsweise 10 - 70 °C. Besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 15 - 50 °C, noch bevorzugter 20 - 50 °C. Die Werkstücke werden mit der Passivierungslösung für eine Dauer von vorzugsweise 60 - 90 Sekunden, besonders bevorzugt 75 Sekunden, in Kontakt gebracht. D.h., wenn die Werkstücke in die Passivierungslösung eingetaucht werden, beträgt die Tauchzeit vorzugsweise 60 - 90 Sekunden. Besonders bevorzugt ist eine Tauchzeit von 75 Sekunden. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die schwarze Passivierungsschicht auf einer Zink- oder Zinkeisenlegierungsschicht gebildet werden. Bevorzugt ist jedoch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf Reinzinkschichten. Dadurch entfällt die aufwendige Prozesskontrolle, die verfahrensbedingt bei jedem Elektrolyten zur Abscheidung einer Legierung anfällt.

[0033] Nachdem die Werkstücke mit der sauren, wässrigen Passivierungslösung der vorliegenden Erfindung in Kontakt gebracht und so die schwarze Passivierungsschicht erzeugt wurde, kann auf die schwarze Passivierungsschicht zusätzlich eine Versiegelungsschicht, ein sogenannter "Topcoat", aufgebracht werden. Solch eine Versiegelungsschicht ist bekannt und verbessert die Korrosionsbeständigkeit. Dazu wird das Werkstück mit einer Versiegelungslösung in Kontakt gebracht. Dabei handelt es sich um eine wässrige Lösung, die organische, wasserlösliche oder dispergierbare Polymere enthält. Beispielsweise werden Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Ethylen, kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Lugalavan DC der Fa. BASF, eingesetzt. Anorganische Versiegelungslösungen enthalten kolloidale Kieselsäuren. Es ist weiterhin möglich, Mischungen aus wässrigen Lösungen mit organischen Polymeren und wässrigen Lösungen mit kolloidalen Kieselsäuren herzustellen und diese als Versiegelungslösung einzusetzen.

[0034] Schließlich wird durch die vorliegende Erfindung auch eine schwarze Passivierungsschicht bereitgestellt, die durch das oben beschriebene Verfahren erhältlich ist. Vorzugsweise ist die schwarze Passivierungsschicht auf einer Reinzinkschicht gebildet.

Beispiele

Beispiel 1

[0035] Zunächst wird eine Lösung aus Cr(III) und Fluoridionen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

233 g	Chromnitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$)
20 g	Natriumfluorid (NaF)
250 g	Wasser

[0036] Der Ansatz wird 30 Minuten auf 65 °C erwärmt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird mit entionisiertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

[0037] Zur Herstellung der Passivierungslösung wird die oben erhaltene Lösung mit folgenden Bestandteilen umgesetzt:

130 ml	der oben erhaltenen Lösung aus Cr-nitrat und NaF
8 g	Cobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)
10 g	Natriumnitrat (NaNO_3)
12 g	Diammoniumdithiodiglykolatlösung (48 Gew.%)

[0038] Das Volumen wurde mit entionisiertem Wasser auf annähernd 1 Liter aufgefüllt, anschließend wurde der pH-Wert mit konz. Salpetersäure (53 Gew.%) auf 1,8 - 1,9 eingestellt und zum Endvolumen von 1 Liter aufgefüllt.

[0039] In einem alkalischen Zinkbad (ZINCASLOT 50 der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter) wurden Stahlbleche nach üblicher

EP 2 319 957 A1

Vorbehandlung bei einer Stromdichte von 2 A/dm^2 bei einer Dauer von 30 Minuten verzinkt. Die Schichtdicke betrug $8 \text{ }\mu\text{m}$. Nach der Abscheidung wurde das Testblech in entionisiertem Wasser gespült, 5 Sekunden in einer verdünnten Salpetersäurelösung (10 ml/l HNO_3 53 Gew.%) getaucht und anschließend in der oben angegebenen Passivierungslösung bei folgenden Bedingungen getaucht:

Temperatur: $25 \text{ }^\circ\text{C}$
pH-Wert: 1,8 - 1,9
Tauchzeit: 60 Sekunden

[0040] Das Testblech wurde anschließend mit entionisiertem Wasser gespült und in einem Trockenschrank bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für 15 Minuten getrocknet. Das Aussehen des Testbleches war danach tiefschwarz mit geringfügig bräunlich irisierenden Stellen.

Beispiel 2

[0041] Das Beispiel 1 wurde wie beschrieben wiederholt. Nach dem Passivieren und Spülen wurde in eine Versiegelungslösung getaucht (SLOTOFIN 70 der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter, wässrige Dispersion eines Copolymers aus Acrylsäure und Ethylen).

Bedingungen:

[0042] 300 ml/l Versiegelungskonzentrat SLOTOFIN 71

Tauchzeit: 30 Sekunden
Abtropfzeit: 60 Sekunden
Temperatur: $25 \text{ }^\circ\text{C}$

[0043] Nach dem Versiegeln wurde das Testblech ohne Spülen bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ für 15 Minuten in einem Trockenschrank getrocknet.

[0044] Das versiegelte Testblech hatte ein gleichmäßig tiefschwarzes, halbgläzendes Aussehen.

Korrosionsprüfungen

[0045] Testbleche, die entsprechend den Beispielen 1 und 2 hergestellt wurden, wurden in einer Korrosionsprüfung im neutralen Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 geprüft. In Anlehnung an DIN 50 979 wurde 1 Probe ohne zusätzliche Wärmebehandlung geprüft und 1 Probe wurde 24 Stunden bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert.

	Korrosionsschutz	
	ohne Wärmebehandlung	mit Wärmebehandlung ($120 \text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$)
Beispiel 1	72 h	72 h
Beispiel 2	> 240 h	> 240 h

Vergleichsbeispiel 1

[0046] Entsprechend Beispiel 1 wurde zunächst eine Lösung aus Chromnitrat und Natriumfluorid hergestellt. Anschließend wurde eine Lösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt.

[0047] 130 ml der Lösung aus Cr-nitrat und NaF gemäß Beispiel 1

8 g Cobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$)
10 g Natriumnitrat (NaNO_3)
12 g Thiodiglykolsäure

[0048] Das Volumen wurde mit entionisiertem Wasser auf annähernd 1 Liter aufgefüllt, anschließend wurde der pH-

Wert mit konz. Salpetersäure (53 Gew.%) auf 1,8 - 1,9 eingestellt und zum Endvolumen von 1 Liter aufgefüllt.

[0049] In einem alkalischen Zinkbad verzinkte Stahlbleche wurden, wie in Beispiel 1 angegeben, in der oben angegebenen Passivierungslösung behandelt. Es konnte keine Schwarzfärbung erzielt werden.

5 Vergleichsbeispiel 2

[0050] Es wurde eine Passivierungslösung wie in Vergleichsbeispiel 1 angesetzt, jedoch wurde Thiodiglykolsäure durch 4g Cystin ersetzt. Bei der Passivierungsreaktion wurde keine Schwarzfärbung erzielt.

10

Patentansprüche

1. Saure, wässrige Passivierungslösung zur Erzeugung schwarzer Passivierungsschichten auf Zink- oder Zinkeisen-

15

- Cr(III)-Ionen,
- Fluoridionen und
- Nitrationen,

20

dadurch gekennzeichnet, dass die Passivierungslösung zusätzlich Dithiodiglykolsäure, Thioglykolsäure oder ein Salz dieser Säuren enthält.

2. Passivierungslösung gemäß Anspruch 1, wobei die Dithiodiglykolsäure oder ein Salz davon in einer Menge von 2 - 10 g/l Passivierungslösung, bezogen auf Dithiodiglykolsäure, enthalten ist.

25

3. Passivierungslösung gemäß Anspruch 1, wobei die Thioglykolsäure oder ein Salz davon in einer Menge von 2 - 10 g/l Passivierungslösung, bezogen auf Thioglykolsäure, enthalten ist.

30

4. Passivierungslösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, wobei die Passivierungslösung einen pH-Wert von 1,8 bis 2,2 aufweist.

5. Passivierungslösung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, enthaltend:

35

- Cr(III)-Ionen in einer Menge von 1 - 10 g/l Passivierungslösung,
- Fluoridionen in einer Menge von 0,3 - 3 g/l Passivierungslösung,
- Nitrationen in einer Menge von 3 - 35 g/l Passivierungslösung und
- Dithiodiglykolsäure oder ein Salz davon in einer Menge, bezogen auf Dithiodiglykolsäure, von 2 - 10 g/l.

40

6. Verfahren zur Erzeugung von schwarzen Passivierungsschichten auf einer Zink- oder Zinkeisenlegierungsschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein mit einer Zink- oder Zinkeisenlegierungsschicht beschichtetes Werkstück mit der sauren, wässrigen Passivierungslösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-5 in Kontakt gebracht wird.

45

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das Werkstück mit der Passivierungslösung bei einer Reaktionstemperatur von 10 - 70 °C in Kontakt gebracht wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei das Werkstück für eine Dauer von 60 - 90 Sekunden mit der Passivierungslösung in Kontakt gebracht wird.

50

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6-8, wobei die schwarze Passivierungsschicht auf einer Reinzinkschicht gebildet wird.

10. Schwarze Passivierungsschicht erhältlich durch das Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6-9.

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 10 17 5959

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 571 238 A1 (NIHON HYOMEN KAGAKU KABUSHIKI [JP]) 7. September 2005 (2005-09-07)	1,4	INV. C23C22/06 C23C22/34
A	* Seite 5, Absatz 19; Beispiele 25,27 * * Seite 6, Absatz 26 * * Seite 7, Absatz 31 - Absatz 33 * -----	2,3,5-10	
X	US 2007/196632 A1 (MEYER WILLIAM H JR [US] ET AL MEYER JR WILLIAM H [US] ET AL) 23. August 2007 (2007-08-23)	1,3,4, 6-10	
A	* Seite 18, Absatz 177 - Absatz 178 * -----	2,5	
X,P	WO 2010/035819 A1 (YUKEN KOGYO CO LTD [JP]; SUGIURA TOSHIHIRO [JP]; ISHIKAWA SHUSAKU [JP]) 1. April 2010 (2010-04-01) * Zusammenfassung *	1	
A	JP 2005 187925 A (TAIHO KK) 14. Juli 2005 (2005-07-14) * Zusammenfassung *	1-10	
A	EP 1 995 348 A1 (DIPSOL CHEM [JP]) 26. November 2008 (2008-11-26) * Beispiele 1-8 * -----	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. Januar 2011	Prüfer Teppo, Kirsii-Marja
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 17 5959

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-01-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1571238 A1	07-09-2005	JP 2005281852 A US 2005194574 A1	13-10-2005 08-09-2005
US 2007196632 A1	23-08-2007	AT 468180 T CA 2642971 A1 CN 101426590 A EP 1993740 A2 ES 2344963 T3 JP 2009527623 T KR 20080104126 A WO 2007100486 A2	15-06-2010 07-09-2007 06-05-2009 26-11-2008 10-09-2010 30-07-2009 01-12-2008 07-09-2007
WO 2010035819 A1	01-04-2010	KEINE	
JP 2005187925 A	14-07-2005	JP 4508634 B2	21-07-2010
EP 1995348 A1	26-11-2008	CN 101421434 A WO 2007094496 A1 KR 20080094684 A US 2009050238 A1	29-04-2009 23-08-2007 23-10-2008 26-02-2009

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2005068684 A1 [0009] [0012]
- EP 1409157 B1 [0013]
- EP 1484432 A1 [0014] [0015]
- EP 1995348 A1 [0016]