



(11) **EP 2 492 371 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.08.2012 Patentblatt 2012/35

(51) Int Cl.:
C23C 22/34^(2006.01) C23C 22/44^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11155782.3**

(22) Anmeldetag: **24.02.2011**

(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 RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

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

(72) Erfinder:
• **Urban, Dr. Tobias**
89073 Ulm (DE)
• **Jordan, Dr. Manfred**
73084 Salach (DE)

(74) Vertreter: **HOFFMANN EITLE**
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München (DE)

(54) **Cobalt-freie Passivierungslösung und Verfahren zur Abscheidung Cobalt-freier Passivierungsschichten auf Zink- und Zinklegierungsflächen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Cobalt-freie, wässrige Passivierungslösung, die folgenden Komponenten umfasst: Cr(III)- Ionen, Vanadyl-Kationen, Nitrationen, Sulfationen und einen oder mehrere Komplexbildner für Cr(III)-Ionen ausgewählt aus der Gruppe der Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Fluorid. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer

Cr(III)-haltigen Konversionsschicht auf einer Zink- oder Zinklegierungsschicht, wobei die Zink- oder Zinklegierungsschicht in die oben genannte Passivierungslösung eingetaucht wird. Schließlich ist die Erfindung auch auf die Verwendung der obigen Passivierungslösung zur Beschichtung von Zink- oder Zinklegierungsschichten gerichtet.

EP 2 492 371 A1

BeschreibungTechnisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft eine Cobalt-freie wässrige Passivierungslösung zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Zink- und Zinklegierungsschichten, ein Verfahren zur Herstellung einer Cr(III)-haltigen, Cobalt-freien Konversionsschicht auf einer Zink- oder Zinklegierungsschicht, sowie die Verwendung der Passivierungslösung zur Beschichtung von Zink- oder Zinklegierungsschichten.

10 Stand der Technik

[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 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]** 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, chromhaltigen 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 Chrom(VI)-verbindungen stellen solche Schichten eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar. Für einige Anwendungsbereiche besteht daher bereits ein Anwendungsverbot für Cr(VI)-haltige Verfahren (Verordnung 2000/53/EG "Altautoverordnung"; 2002/95/EG "RoHS-Richtlinie") Die Verfahren auf Basis sechswertiger Chromverbindungen werden daher zunehmend durch Verfahren auf Basis ungiftiger Chrom(III)-verbindungen ersetzt. Um hier jedoch einen Korrosionsschutz zu erreichen, wie er z.B. in der Norm DIN 50979 gefordert wird, ist es Stand der Technik, dass solche Passivierungslösungen auf Basis dreiwertiger Chromverbindungen zusätzlich auch noch wasserlösliche Cobaltverbindungen wie z.B. Cobaltsulfat oder Cobaltnitrat enthalten. Diese Cobaltverbindungen sind jedoch nach der Kennzeichnungsverordnung 1272/2008/EG als Stoffe eingestuft, die im Verdacht stehen, beim Menschen Krebs auszulösen. Es besteht daher dringender Bedarf an cobaltfreien Passivierungsverfahren, welche die Ansprüche an die Korrosionsbeständigkeit entsprechend der DIN 50979 mindestens erfüllen.

35 **[0004]** US 4,126,490 beschreibt eine wässrige, Cr(VI)-freie Passivierungslösung zur Bildung von Passivierungsschichten auf Zink- und Zinklegierungsschichten. Die Passivierungslösung enthält eine Chrom(III)-Verbindung, Alaun und Vanadat. Entsprechend den dort beschriebenen Beispielen beträgt die Korrosionsbeständigkeit der mit dieser Passivierungslösung erhaltenen Passivierungsschichten mindestens 24 Stunden im Salzsprühtest nach ASTM B 117-54T (identische Bedingungen wie bei DIN EN ISO 9227). Bei der Nacharbeitung der Beispiele aus der US 4,126,490 zeigte sich eine beginnende Überzugskorrosion ("Weißrost") bereits nach 36 Stunden. Diese Schutzwirkung liegt deutlich unter den Werten, wie sie aus cobalthaltigen Passivierungslösungen auf Basis dreiwertiger Chromverbindungen erhalten werden und ist daher als ungenügend zu betrachten.

45 **[0005]** WO 2010/025442 A1 offenbart eine Zusammensetzung, die im Wesentlichen frei von hexavalentem Chrom ist und kein Cobalt enthält. Die Zusammensetzung umfasst eine trockene, wasserlösliche Chrom(III)-verbindung und eine trockene, auf Vanadium basierende Verbindung, die ebenfalls wasserlöslich ist. Als wasserlösliche auf Vanadium basierende Verbindung werden Metavanadat, Pyrovanadat und Orthovanadate genannt. Mit dieser trockenen Mischung setzt der Anwender dann die gebrauchsfertige Passivierungslösung an. Der Vorteil soll darin bestehen, dass so der Transport der wässrigen Lösungen vermieden werden kann. Ferner ist die Passivierungslösung gemäß der WO 2010/025442 vorzugsweise frei von Nitraten und anderen Oxidationsmitteln. Nacharbeitungen gemäß der Lehre der WO 2010/025442 ergaben jedoch keine brauchbaren Passivierungsschichten, denn die Schichten waren nach dem Trocknen fleckig und abwischbar.

50 **[0006]** Ferner zeigte sich sowohl bei den Nacharbeitungen der US 4,126,490 als auch denen der WO 2010/025442, dass die Passivierungslösungen instabil waren und bereits nach kurzer Standzeit verstärkt Chromhydroxide ausschieden. Daher ist die Lebensdauer solcher Beschichtungslösungen auf wenige Stunden begrenzt und aus diesem Grund ebenfalls nachteilig.

[0007] EP 0 907 762 A1 offenbart Chrom(III)-haltige Konversionsschichten auf Zink- oder Zinklegierungsschichten, die einen Korrosionsschutz von 100 - 1000 Stunden und eine Schichtdicke von 100 - 1000 nm aufweisen. Es wird gesagt,

dass sich der Korrosionsschutz einer solchen Schicht dadurch steigern lässt, dass die Schichten noch zusätzliche Komponenten aus der Gruppe von Silikat, Cer, Aluminium und Borat und zusätzliche Metallverbindungen, insbesondere 1- bis 6-wertige Metallverbindungen, beispielsweise Verbindungen aus Na, Al, Ag, Co, Ni, Fe, Ga, In, Lanthaniden, Zr, Sc, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W, sowie zahlreiche mögliche Anionen oder Polymere enthalten. Allerdings werden lediglich zu Cobalt-haltigen Passivierungsschichten konkrete Angaben zur Zusammensetzung der Passivierungslösung und Herstellung der Schicht gemacht.

[0008] Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht in der Bereitstellung einer Cobalt-freien Passivierungslösung, mit der eine Passivierungsschicht auf einer zink- oder Zinklegierungsschicht erzeugt werden kann, die im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 eine Beständigkeit von mehr als 300 Stunden zeigt.

[0009] Die obige Aufgabe wird gelöst durch eine Cobalt-freie Passivierungslösung, umfassend Cr(III)-Ionen, Vanadyl-Kationen, Nitrationen, Sulfationen und einen oder mehrere Komplexbildner für Cr(III)-Ionen, ausgewählt aus der Gruppe der Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Fluorid.

[0010] Als Cr(III)-Ionen können alle wasserlöslichen Cr(III)-Verbindungen eingesetzt werden. Als Beispiele können genannt werden Cr(III)-chlorid ($\text{CrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), basisches Chromsulfat (CrOHSO_4 , z.B. Chromosal BD[®] der Fa. Lanxess), Cr(III)-Nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) oder Kaliumchromsulfat ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Die Cr(III)-Ionen sind in der Passivierungslösung bevorzugt in einer Menge von 0,1 - 50 g/l, besonders bevorzugt 0,5 - 5 g/l, vorhanden.

[0011] Weiterhin ist es erfindungswesentlich, dass Vanadin in kationischer Form in der Passivierungslösung vorliegt, d.h. als Vanadyl-Kation. Beispiele für Verbindungen, die Vanadin in kationischer Form aufweisen und in der Passivierungslösung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind die Vanadyltrihalogenide VCl_3 und VBr_3 , Vanadylsulfat (VOSO_4) und Vanadylacetylacetonat ($\text{V}(\text{acac})_2$). Außerdem kann das Vanadylkation auch als Diacetatkomplex eingesetzt werden. Der Diacetatkomplex lässt sich beispielsweise herstellen, indem Vanadylsulfat zunächst mit 5 Mol Natriumacetat umgesetzt wird. Es ist bevorzugt, dass die Passivierungslösung der vorliegenden Erfindung Vanadylsulfat und/oder den Vanadyl-Diacetatkomplex enthält. Im Fall von Vanadylsulfat und dem Vanadyl-Diacetatkomplex liegt das Vanadin in der Wertigkeitsstufe +4 vor, und die Verbindungen weisen eine kovalente $\text{V}=\text{O}$ -Bindung auf. Die besten Korrosionsschutzwerte werden erreicht, wenn das Gewichtsverhältnis Cr/V in der Passivierungslösung 5/1 bis 100/1 beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von Cr/V von 10/1 bis 50/1. Auf diese Weise lassen sich Passivierungsschichten erzeugen, die in der abgeschiedenen Schicht ein Gewichtsverhältnis von Cr/V von etwa 1/1 bis 4/1 aufweisen.

[0012] Die Passivierungslösung gemäß der vorliegenden Erfindung enthält außerdem Nitrationen. Vorzugsweise beträgt die Menge an Nitrationen, die in der Passivierungslösung enthalten sind, 0,75 - 75 g/l Passivierungslösung, besonders bevorzugt 2,25 - 40 g/l. Die Nitrationen können der Passivierungslösung in jeglicher Form zugegeben 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. Es ist besonders bevorzugt, die Nitrationen als Natriumnitrat zuzugeben. Es ist auch möglich, verschiedene Nitratquellen zu kombinieren, beispielsweise durch die Zugabe von Chrom(III)-nitrat, das dann gleichzeitig Quelle für die Cr(III)-Ionen ist, und Natriumnitrat.

[0013] Ferner enthält die Passivierungslösung gemäß dieser Erfindung Sulfationen. Die bevorzugte Sulfationenkonzentration liegt im Bereich von 0,07 bis 50 g/l, noch bevorzugter 0,35 bis 10 g/l. Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, die Sulfatkonzentration so zu wählen, dass sie in der Passivierungslösung in der halben molaren Menge bezogen auf Cr(III) vorliegt. Als Sulfationen-Quelle lassen sich alle wasserlöslichen Sulfatsalze verwenden, sofern das Gegenion sich nicht nachteilig auf die Bildung der Passivierungsschicht auswirkt. Bevorzugt wird Natriumsulfat verwendet. Ferner können die Sulfationen auch zusammen mit dem Vanadyl-Kation als Vanadylsulfat und/oder zusammen mit den Chrom(III)-Ionen als Chromsulfat zugefügt werden.

[0014] Die Passivierungslösung der vorliegenden Erfindung enthält ferner einen oder mehrere Komplexbildner, die in der Lage sind, Cr(III)-Ionen zu komplexieren. Der Komplexbildner ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Fluorid. Ein typischer Vertreter für eine Monocarbonsäure ist die Essigsäure. Beispiele für Dicarbonsäuren, die in der Passivierungslösung der vorliegenden Anmeldung verwendet werden können, sind Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure. Als Tricarbonsäure kann beispielsweise die Zitronensäure genannt werden und als Hydroxysäure die Äpfelsäure, Glykolsäure und Weinsäure. Weitere mögliche Hydroxycarbonsäuren sind aromatische Hydroxy- oder Polyhydroxycarbonsäuren wie z.B. Salicylsäure oder Gallussäure. Die Carbonsäure kann als Salz, z.B. Natrium- oder Kaliumsalz, oder als freie Säure zugegeben werden. Es ist jedoch ganz besonders bevorzugt als Komplexbildner Fluorid zu verwenden. 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, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. Unter diesen ist Natriumfluorid, NaF, ganz besonders bevorzugt. Im Fall von Fluorid und anderen einzähnigen Komplexbildnern ist es bevorzugt, dass das molare Verhältnis zu Cr(III)-Ionen 2/1 beträgt, damit mindestens zwei Koordinationsstellen des Chromatoms besetzt werden können. Bei mehr-funktionellen Komplexbildnern, wie im Fall der Di- und Tricarbonsäuren, ist es ebenfalls bevorzugt, dass diese, bezogen auf die funktionellen Gruppen des Komplexbildners, in einem doppelt molaren Verhältnis zu Chrom vorliegen. Die bevorzugte Höchstmenge an Komplexbildner ist dann erreicht,

EP 2 492 371 A1

wenn der Cr(III)-Komplex vollständig mit Komplexligenanden koordiniert ist. D.h. im Fall von einwertigen Liganden, wie z.B. Fluorid, ist die bevorzugte Höchstmenge die 6-fach molare Menge bezogen auf Cr(III) und im Fall von z.B. zwei-zähligen Liganden (z.B. Malonsäure) die 3-fach molare Menge bezogen auf Cr(III). Wenn beispielsweise Natriumfluorid als Komplexbildner verwendet wird, ist daher vorzugsweise eine Menge von 0,1 bis 50 g/l zu verwenden, noch bevorzugter 0,5 bis 10 g/l.

[0015] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Cobalt-freie, wässrige Passivierungslösung folgende Komponenten:

- 0,1 - 50 g/l Cr(III)- Ionen,
- Vanadyl-Kationen in einer Menge, dass das Gewichtsverhältnis Cr/V in einem Bereich von 5/1 bis 100/1 liegt,
- 0,75 - 75 g/l Nitrationen,
- 0,07 - 50 g/l Sulfationen und
- einen oder mehrere Komplexbildner für Cr(III)-Ionen ausgewählt aus der Gruppe der Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Fluorid,
- wobei der Komplexbildner in einer Menge zugesetzt wird, dass mindestens zwei Koordinationsstellen des Chromatons besetzt werden.

[0016] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird in der obigen Passivierungslösung die Sulfationenkonzentration so ausgewählt, dass sie, bezogen auf Cr(III), in der halben molaren Menge vorliegt.

[0017] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Cobalt-freie, wässrige Passivierungslösung folgende Komponenten:

- 0,1 - 50 g/l Cr(III)- Ionen,
- Vanadyl-Kationen in einer Menge, dass das Gewichtsverhältnis Cr/V in einem Bereich von 5/1 bis 100/1 liegt,
- 0,75 - 75 g/l Nitrationen,
- Sulfationen in einer Menge, dass sie in der halben molaren Menge bezogen auf Cr(III) vorliegen, und
- Fluorid,
- wobei das molare Verhältnis von Fluorid/Cr(III) mindestens 2/1 beträgt.

[0018] Mit der vorliegenden Erfindung wird weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Cr(III)-haltigen Konversionsschicht auf Zn- oder Zn-Legierungsschichten zur Verfügung gestellt. Die Konversionsschicht wird dadurch erzeugt, dass die Zn- oder Zn-Legierungsschicht in die Passivierungslösung der vorliegenden Erfindung eingetaucht wird. Vorzugsweise ist die Eintauchdauer im Bereich von 30 bis 120 Sekunden. Die Passivierungslösung hat vorzugsweise eine Temperatur von 15°C bis 60°C. Auf diese Weise lassen sich Konversionsschichten erzeugen, die eine Dicke von etwa 20 bis 500 nm aufweisen. Dabei gilt, dass je länger die Eintauchzeit und je höher die Temperatur der Passivierungslösung sind, desto dicker werden die erhaltenen Schichten. Die erhaltenen Konversionsschichten sind Cr(VI)-frei. Nach dem Eintauchen der Zn- oder Zn-Legierungsschichten in die Passivierungslösung werden die Proben entnommen, anschließend gewöhnlich mit Wasser gespült und danach getrocknet, bevorzugt bei erhöhter Temperatur (z.B. 80°C, 20 Minuten).

[0019] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen die erhaltenen Schichten eine Dicke von weniger als 100 nm, insbesondere von etwa 50-70 nm, und sogar bei diesen geringen Schichtdicken kann eine Beständigkeit im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 von mehr als 300 Stunden erzielt werden. Eine solche Schicht lässt sich beispielsweise unter den in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensbedingungen erhalten.

Beispiele

[0020] Erfindungsgemäßes Beispiel 1

[0021] Herstellung des erfindungsgemäßen Passivierungskonzentrates

497 g Wasser
108,5 g Chrom(III)-chlorid $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
38 g Natriumfluorid NaF
17 g Vanadylsulfat $\text{VOSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
216 g Natriumnitrat NaNO_3
31 g Natriumsulfat NaSO_4

[0022] Die Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge vermischt und 30 Minuten bei 65°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Ergänzen der Verdampfungsverluste auf 1000 g ist das Passivierungskonzentrat einsatzbereit. Zur Herstellung einer Passivierungslösung werden 25 ml des vorstehend beschriebenen Passivierungs-

EP 2 492 371 A1

konzentrat mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt und der pH-Wert mit Salpetersäure auf 1,9 eingestellt. In einem schwach sauren, handelsüblichen Zinkbad (Zinkbad Slotanit OT 1, Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter) werden Stahlbleche mit ca. 10 µm Zink beschichtet. Diese Testbleche werden bei 25°C für eine Dauer von 60 Sekunden in der Passivierungslösung passiviert. Die behandelten Bleche wurden anschließend mit entionisiertem Wasser gespült und in einem Umluftofen bei 80°C 20 Minuten lang getrocknet. Es resultieren leicht violett-blau irisierende Passivschichten.

[0023] Im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 war nach 360 Stunden Prüfdauer noch keine Zinkkorrosion festzustellen.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2

[0024] Vor der Herstellung der Passivierungslösung wurde Vanadylsulfat zunächst mit der 5-fachen molaren Menge an Natriumacetat zum Vanadyldiacetatokomplex umgesetzt. Dazu wurden 4,15 g Vanadylsulfat $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit 10,24 g Natriumacetat $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 80 ml entionisiertem Wasser gelöst und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde anschließend zur Herstellung des nachfolgenden Passivierungskonzentrates verwendet.

171 g entionisiertes Wasser
108,5 g Chrom(III)-chlorid $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 50 Gew.-%ige Lösung
19 g Natriumfluorid

[0025] Dieser Ansatz wird zunächst 1 Stunde bei 65°C gerührt, um den Chromfluorokomplex zu bilden. Anschließend werden

15,5 g Natriumsulfat, wasserfrei, Na_2SO_4 die oben beschriebene Umsetzungslösung aus Vanadylsulfat und Natriumacetat und
108 g Natriumnitrat, NaNO_3

zugegeben und mit entionisiertem Wasser auf 500 g aufgefüllt. Von diesem Passivierungskonzentrat wurden 200 ml mit entionisiertem Wasser zur gebrauchsfertigen

[0026] Passivierungslösung auf 1000 ml aufgefüllt und der pH-Wert mit Salpetersäure auf 1,9 eingestellt. In einem schwach sauren, handelsüblichen Zinkbad (Zinkbad Slotanit OT 1, Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter) werden Stahlbleche mit ca. 10 µm Zink beschichtet. Diese Testbleche werden bei 25°C für eine Dauer von 120 Sekunden in der Passivierungslösung passiviert. Die behandelten Bleche wurden anschließend mit entionisiertem Wasser gespült und in einem Umluftofen bei 80°C 20 Minuten lang getrocknet. Es resultieren gelb-violette, grünlich irisierende Passivschichten.

[0027] Im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 war nach 360 Stunden Prüfdauer noch keine Zinkkorrosion festzustellen.

Vergleichsbeispiel 1

[0028] Zum Vergleich wurde eine cobalthaltige Passivierung entsprechend dem Stand der Technik angesetzt. Die Herstellung des Passivierungskonzentrates erfolgte wie oben beschrieben. Statt Vanadylsulfat wurde Cobaltsulfat eingesetzt.

581,5 g Wasser
108,5 g Chrom(III)-chlorid $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
38 g Natriumfluorid NaF
25 g Cobaltsulfat $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
216 g Natriumnitrat NaNO_3
31 g Natriumsulfat Na_2SO_4

[0029] Die Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge vermischt und 30 Minuten bei 65°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Ergänzen der Verdampfungsverluste auf 1000 g ist das Passivierungskonzentrat einsatzbereit. Zur Herstellung einer Passivierungslösung werden 35 ml des vorstehend beschriebenen Passivierungskonzentrates mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt und der pH-Wert mit Salpetersäure auf 1,9 eingestellt. In einem schwach sauren, handelsüblichen Zinkbad (Zinkbad Slotanit OT 1, Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter) werden Stahlbleche mit ca. 10 µm Zink beschichtet. Diese Testbleche werden bei 25°C für eine Dauer von 60 Sekunden in der Passivierungslösung passiviert. Die behandelten Bleche wurden anschließend mit entionisiertem Wasser gespült und in einem Umluftofen bei 80°C 20 Minuten lang getrocknet. Es resultieren leicht violett-blau irisierende Passivschichten.

[0030] Der Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 wurde nach 96 Stunden Prüfdauer abgebrochen, weil hier bereits

EP 2 492 371 A1

eine starke Fleckenbildung auf 10-20% der geprüften Fläche zu erkennen war.

Vergleichsbeispiel 2

5 **[0031]** Als Vergleichsbeispiel 2 wurde ein Passivierungskonzentrat hergestellt, das weder Cobalt- noch Vanadiumsalze enthielt.

606,5 g Wasser
108,5 g Chrom(III)-chlorid*6 H₂O
10 38 g Natriumfluorid
216 g Natriumnitrat
31 g Natriumsulfat

15 **[0032]** Die Komponenten werden in der angegebenen Reihenfolge vermischt und 30 Minuten bei 65°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Ergänzen der Verdampfungsverluste auf 1000 g ist das Passivierungskonzentrat einsatzbereit. Zur Herstellung einer Passivierungslösung werden 35 ml des vorstehend beschriebenen Passivierungskonzentrates mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt und der pH-Wert mit Salpetersäure auf 1,9 eingestellt. In einem schwach sauren, handelsüblichen Zinkbad (Zinkbad Slotanit OT 1, Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter) werden Stahlbleche mit ca. 10 µm Zink beschichtet. Diese Testbleche werden bei 25°C für eine Dauer von 60 Sekunden in der Passivierungslösung passiviert. Die behandelten Bleche wurden anschließend mit entionisiertem Wasser gespült und in einem Umluftofen bei 80°C 20 Minuten lang getrocknet. Es resultieren leicht violett-blau irisierende Passivschichten. Im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 war bereits nach 8 Stunden Prüfdauer Fleckenbildung im Randbereich der Testbleche feststellbar. Nach 136 Stunden Prüfdauer zeigten ca. 20% der Oberfläche starke Zinkkorrosion.

20 **[0033]** Die Ergebnisse aus Vergleichsbeispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1 zeigen, dass durch Zusatz von Cobaltsulfat zum Passivierungskonzentrat die Korrosionsbeständigkeit der Passivierungsschicht verbessert werden kann. Der Ersatz von Cobaltsulfat durch die erfindungsgemäße Vanadiumverbindung bewirkt jedoch nochmals eine wesentliche Steigerung des Korrosionsschutzes.

Vergleichsbeispiel 3

30

[0034] Als Vergleichsbeispiel 3 wurde das Beispiel 1, Test Nr. 21 aus US 4,126,490 nachgearbeitet.

[0035] Ansatz:

10 g/l Chromnitrat Cr(NO₃)₃*9 H₂O
35 30 g/l Kaliumaluminiumsulfat KAl(SO₄)₂
2,25 g/l Ammoniumvanadat NH₄VO₃
5,1 g/l Salzsäure (36 Gew.%)

[0036] Der pH-Wert der Passivierungslösung betrug 1,8.

40 **[0037]** In einem schwach sauren, handelsüblichen Zinkbad (Zinkbad Slotanit OT 1, Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter) wurden Stahlbleche mit ca. 10 µm Zink beschichtet. Diese Testbleche wurden bei 25°C für eine Dauer von 10 Sekunden in der Passivierungslösung passiviert. Die behandelten Bleche wurden anschließend mit entionisiertem Wasser gespült und in einem Umluftofen bei 80°C 20 Minuten lang getrocknet. Es wurden Passivierungsschichten mit blau-violetter Irisierung erhalten.

45 **[0038]** Im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 war bereits nach 32 Stunden Prüfdauer deutliche Überzugskorrosion (Weißrost) festzustellen.

Vergleichsbeispiel 4

50 **[0039]** Als Vergleichsbeispiel 4 wurde eine Passivierungslösung entsprechend den Angaben in der WO 2010/025442 A1 nachgearbeitet.

[0040] 38,50 g Kaliumchromalaun KCr(SO₄)₂*12 H₂O und 6,78 g Kaliumvanadat KVO₃ wurden vermischt und mit entionisiertem Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. Die Salze lösten sich nur langsam. Erst nach Erwärmen auf 60°C und längerem Rühren wurde eine homogene Lösung erhalten. Der pH-Wert wurde mit 16 Gew.-%-iger Salzsäure auf 1,9 eingestellt. In der so hergestellten Passivierungslösung wurde ein frisch verzinktes Stahlblech (Zinkbad Slotanit OT 1, Fa. Schlötter) bei 25°C für 60 Sekunden passiviert. Nach Trocknen in einem Umluftofen (80°C, 20 Minuten) wurde eine farblose, abwischbare Passivierungsschicht erhalten. In dieser Form eignen sich Passivierungsschichten nicht als Korrosionsschutzschichten. Ein Salzsprühtest wurde daher nicht durchgeführt.

Erfindungsgemäßes Beispiel 3

[0041] Es wurden fünf erfindungsgemäße Passivierungskonzentrate mit gleicher Chromsalzkonzentration, aber unterschiedlichen Vanadiumsalzkonzentrationen angesetzt. Aus diesen Konzentraten wurden jeweils Passivierungslösungen mit jeweils 35 ml/l des Passivierungskonzentrates angesetzt und frisch verzinkte Kupferbleche (Oberfläche 1 dm²) bei 25°C für jeweils 60 Sekunden passiviert. Die Passivierungsschicht von je einem Testblech wurde anschließend durch Tauchen in 16 Gew.-%-iger Salzsäure abgelöst. Diese Lösung wurde in einen Messkolben zu 100 ml gelöst und darin die Elemente Chrom und Vanadium per ICP-Analyse bestimmt und so die relativen Anteile von Chrom und Vanadium in der Passivierungsschicht bestimmt.

[0042] Erfindungsgemäßes Beispiel 3a

605,96 g Wasser
 108,5 g Chrom(III)-chlorid CrCl₃*6 H₂O
 38 g Natriumfluorid NaF
 5,4 g Vanadylsulfat VOSO₄*6 H₂O
 216 g Natriumnitrat NaNO₃
 31 g Natriumsulfat NaSO₄

[0043] Dieses Konzentrat enthält 1,0 g/kg Vanadium und 21,2 g/kg Chrom.

[0044] Erfindungsgemäßes Beispiel 3b

598,2 g Wasser
 108,5 g Chrom(III)-chlorid CrCl₃*6 H₂O
 38 g Natriumfluorid NaF
 8,3 g Vanadylsulfat VOSO₄*6 H₂O
 216 g Natriumnitrat NaNO₃
 31 g Natriumsulfat NaSO₄

[0045] Dieses Konzentrat enthält 1,56 g/kg Vanadium und 21,2 g/kg Chrom.

[0046] Erfindungsgemäßes Beispiel 3c

589,5 g Wasser
 108,5 g Chrom(III)-chlorid CrCl₃*6 H₂O
 38 g Natriumfluorid NaF
 17 g Vanadylsulfat VOSO₄*6 H₂O
 216 g Natriumnitrat NaNO₃
 31 g Natriumsulfat NaSO₄

[0047] Dieses Konzentrat enthält 3,2 g/kg Vanadium und 21,2 g/kg Chrom.

[0048] Erfindungsgemäßes Beispiel 3d

604,33 g Wasser
 108,5 g Chrom(III)-chlorid CrCl₃*6 H₂O
 38 g Natriumfluorid NaF
 21,7 g Vanadylsulfat VOSO₄*6 H₂O
 216 g Natriumnitrat NaNO₃
 31 g Natriumsulfat NaSO₄

[0049] Dieses Konzentrat enthält 4,08 g/kg Vanadium und 21,2 g/kg Chrom.

[0050] Erfindungsgemäßes Beispiel 3e

581 g Wasser
 108,5 g Chrom(III)-chlorid CrCl₃*6 H₂O
 38 g Natriumfluorid NaF
 25,5 g Vanadylsulfat VOSO₄*5 H₂O
 216 g Natriumnitrat NaNO₃
 31 g Natriumsulfat NaSO₄

EP 2 492 371 A1

[0051] Dieses Konzentrat enthält 4,8 g/kg Vanadium und 21,2 g/kg Chrom.

[0052] Erfindungsgemäßes Beispiel 4

[0053] Es wurde ein Passivierungsversuch mit dem Konzentrat aus Versuch 3c mit einer Ansatzkonzentration von 200 ml/l durchgeführt. Die Passivierungslösung enthielt dabei 5,6 g/l Chrom und 412 mg/l Vanadin und entspricht somit bezogen auf den Chromgehalt einer Passivierungslösung, wie sie bei den cobalthaltigen Passivierungen Stand der Technik sind. Verzinkte Bleche wurden bei pH 1,9 und 25°C für 120 Sekunden passiviert. Es wurde eine gelblich-grüne Passivierungsschicht erhalten. Die ICP-Analyse der abgelösten Passivierungsschicht ergab einen Chromgehalt von 1,43 mg/dm² Chrom und 1,06 mg/dm² Vanadin, somit ein Chrom:Vanadin-Verhältnis von 1,35. Im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 war nach 360 Stunden Prüfdauer noch keine Zinkkorrosion zu erkennen. Das Ergebnis ist insofern überraschend, als bei den Cobalt-haltigen Dickschichtpassivierungen Arbeitstemperaturen von 50-60°C eingestellt werden müssen, um solche gelblich-grünen Passivierungsschichten (Schichtdicke ca. 300 nm) abzuscheiden.

Erfindungsgemäßes Beispiel	Anteil Vanadium in der Lösung (mg/l)	Anteil Vanadium in der Schicht (mg/dm ²)	Anteil Chrom in der Lösung (mg/l)	Anteil Chrom in der Schicht (mg/dm ²)	Verhältnis Chrom: Vanadium
3a	46	0,17	980	0,35	2,1
3b	72	0,18	980	0,29	1,6
3c	148	0,20	980	0,30	1,5
3d	188	0,34	980	0,3	0,89
3e	222	0,28	980	0,30	1,07
4	412	1,06	5600	1,43	1,35

[0054] Alle Bleche aus den erfindungsgemäßen Beispielen 3a-3e zeigten im Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 bei 288 Stunden noch keine Zinkkorrosion.

Patentansprüche

1. Cobalt-freie, wässrige Passivierungslösung, umfassend:

- Cr(III)-Ionen,
- Vanadyl-Kationen,
- Nitrationen,
- Sulfationen und
- einen oder mehrere Komplexbildner für Cr(III)-Ionen ausgewählt aus der Gruppe der Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Fluorid.

2. Cobalt-freie, wässrige Passivierungslösung gemäß Anspruch 1, wobei die Vanadyl-Kationen als Vanadylsulfat oder als Vanadyl-Diacetatokomplex oder als Mischung davon zur Passivierungslösung zugegeben werden.

3. Cobalt-freie, wässrige Passivierungslösung gemäß Anspruch 1 oder 2, umfassend:

- 0,1 - 50 g/l Cr(III)- Ionen,
- Vanadyl-Kationen in einer Menge, dass das Gewichtsverhältnis Cr/V in einem Bereich von 5/1 bis 100/1 liegt,
- 0,75 - 75 g/l Nitrationen,
- 0,07 - 50 g/l Sulfationen und
- einen oder mehrere Komplexbildner für Cr(III)-Ionen ausgewählt aus der Gruppe der Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Fluorid,
- wobei der Komplexbildner in einer Menge zugesetzt wird, dass mindestens zwei Koordinationsstellen des Chromatoms besetzt sind.

4. Cobalt-freie, wässrige Passivierungslösung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, umfassend:

EP 2 492 371 A1

- 0,1 - 50 g/l Cr(III)- Ionen,
- Vanadyl-Kationen in einer Menge, dass das Gewichtsverhältnis Cr/V in einem Bereich von 5/1 bis 100/1 liegt,
- 0,75 - 75 g/l Nitrationen,
- Sulfationen in einer Menge, dass sie in der halben molaren Menge bezogen auf Cr(III) vorliegen, und
- Fluorid,

5

wobei das molare Verhältnis von Fluorid/Cr(III) mindestens 2/1 beträgt.

10

5. Verfahren zur Herstellung einer Cr(III)-haltigen Konversionsschicht auf einer Zink- oder Zinklegierungsschicht, wobei die Zink- oder Zinklegierungsschicht in die Passivierungslösung gemäß einem der Ansprüche 1-4 eingetaucht wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die Dauer des Eintauchens 30 bis 120 Sekunden beträgt.

15

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, wobei die Passivierungslösung eine Temperatur von 15 bis 60°C aufweist.

8. Verwendung der Passivierungslösung gemäß einem der Ansprüche 1-4 zur Beschichtung von Zink- oder Zinklegierungsschichten.

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 15 5782

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 734 152 A1 (DIPSOL CHEM [JP]) 20. Dezember 2006 (2006-12-20) * Seite 6, Absätze 42, 46 * * Seite 7, Absatz 47; Beispiel 16; Tabelle 2 *	1,2,5-8	INV. C23C22/34 C23C22/44
A	EP 2 189 551 A1 (DIPSOL CHEM [JP]) 26. Mai 2010 (2010-05-26) * Seite 9, Absatz 59 - Seite 10, Absatz 60; Beispiel 4; Tabelle 1 * * Seite 13, Absatz 72 - Seite 14, Absatz 73; Beispiele 15, 15, 19; Tabelle 6 * * Seite 7, Absatz 41 *	1-8	
A	WO 2007/080849 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO [JP]; SUZUKI MITSUO [JP]; ONO TAKESHI [JP]) 19. Juli 2007 (2007-07-19) * Zusammenfassung *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 25. Juli 2011	Prüfer Handrea-Haller, M
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 : nichtschriftliche 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 11 15 5782

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.

25-07-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1734152 A1	20-12-2006	CN 1950544 A	18-04-2007
		JP 4446233 B2	07-04-2010
		JP 2005248233 A	15-09-2005
		WO 2005085497 A1	15-09-2005
		KR 20060123628 A	01-12-2006
		US 2007023104 A1	01-02-2007

EP 2189551 A1	26-05-2010	CN 101815809 A	25-08-2010
		WO 2009020097 A1	12-02-2009
		US 2010203327 A1	12-08-2010

WO 2007080849 A1	19-07-2007	CN 101356300 A	28-01-2009

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

- US 4126490 A [0004] [0006] [0034]
- WO 2010025442 A1 [0005] [0039]
- WO 2010025442 A [0005] [0006]
- EP 0907762 A1 [0007]