

---

Octrooiraad



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8400420

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Verbeterde beklede stalen plaat.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>.: C25D 3/04, C25D 11/38, C23C 1/02.
- ⑦1 Aanvrager: Zincroksid S.p.A. te Turijn, Italië.
- ⑦4 Gem.: Ir. J.A. van der Veken c.s.  
OCTROOI- EN MERKENBUREAU VAN EXTER  
Willem Witsenplein 3-4  
2596 BK 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8400420.
- ②2 Ingediend 9 februari 1984.
- ③2 Voorrang vanaf 21 maart 1983.
- ③3 Land van voorrang: Italië (IT).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 4794983 .
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

833093/vdVeken

Aanvraagster: ZINCROKSID SpA te Torino, Italië

Korte aanduiding: Verbeterde beklede stalen plaat.

De uitvinding heeft betrekking op een verbeterde beklede stalen plaat, in het bijzonder op een gegalvaniseerde stalen plaat, die verder beschermd is door een bekleding van metallisch chroom en gehydrateerde chroomoxyden, die elektrolytisch afgezet is op  
5 het zink.

Soortgelijke produkten zijn reeds beschreven in de literatuur, zoals bijvoorbeeld het Franse octrooischrift 2 053 038, het Britse octrooischrift 1 331 844 en het Japanse octrooischrift 47-29233. Hun in de literatuur beschreven corrosie-bestendige  
10 eigenschappen, die bevestigd zijn door proeven die uitgevoerd zijn tijdens het onderzoek, dat tot de onderhavige uitvinding heeft geleid, zijn goed, doch in sommige gevallen voldoen ze nog steeds niet aan de standaard voor bijzonder veel eisende toepassingen. Bijvoorbeeld bestaat er in de gehele wereld een neiging om steeds  
15 dunnere sterke stalen platen toe te passen voor de vervaardiging van carrosserieën. De corrosie-bestendigheid van deze staalsoorten is echter vergelijkbaar met die van de normale koolstof-staalsoorten, die ze moeten vervangen. Aangezien de plaat dunner is, kan derhalve een ernstige beschadiging door corrosie, bijvoorbeeld de  
20 vorming van gaten, in een kortere tijd optreden.

Op soortgelijke wijze kunnen in sommige delen van carrosserieën, zoals de bodem en in het algemeen de onderste delen, die in het bijzonder blootgesteld zijn aan de schadelijke invloeden van vocht en het zout, dat toegepast wordt om wegen in de winter ijs-  
25 vrij te houden, ernstige vormen van corrosie zeer snel optreden. Het voor de vervaardiging van carrosserieën toegepaste staal moet derhalve meer corrosie-bestendig gemaakt worden. De eerste oplossing hiervoor was het galvaniseren, doch hierbij doen zich verscheidene voor de deskundigen bekende bezwaren voor, zoals de moeilijkheden bij het lassen, het feit dat de corrosie-produkten van  
30 zink het afbladderen van verf veroorzaken, het probleem van de gemengde verbinding, enz..

Deze nadelen van gegalvaniseerde platen zijn gedeeltelijk opgeheven door een verdere op chroom en chroomoxyden gebaseerde  
35 bekleding. Produkten van deze aard zijn echter nog steeds niet in

8400420

de praktijk toegepast om verschillende redenen, zoals de in de handel verkrijgbare voorgeverfde platen, hetgeen aanvankelijk als ideaal beschouwd werd, doch waarvan men nadien teruggekomen is in verband met de hogere kosten en in het bijzonder het feit dat de  
5 corrosie-bestendigheid niet goed genoeg is om aan de in dit opzicht gestelde eisen te voldoen.

De onderhavige uitvinding beoogt een door een laag van chroom en gehydrateerde chroomoxyden beschermde gegalvaniseerde plaat te verschaffen, die betrekkelijk goedkoop is en waarvan de corrosie-  
10 bestendigheid aanmerkelijk beter is dan die van soortgelijke in de literatuur beschreven bekledingen.

De wijze, waarop dit type produkt een grote corrosie-bestendigheid verkrijgt, kan op de volgende wijze uiteengezet worden. Het zink wordt eerder aangetast dan het staal, zodat het een goede  
15 beschermende werking uitoefent. De corrosie-produkten van het zink zijn echter enigszins onsamenvattend en leiden tot afbladderen van de bovenliggende verflaag. Voorts wordt op bepaalde plaatsen, bijvoorbeeld de gemengde verbinding, een plaatselijke alkalisering bevorderd door de aanwezigheid van water of vocht in slecht geventi-  
20 leerde zones, gevolgd door verzeping en afbladderen van de verf. Het chroom beschermt het zink op dergelijke plaatsen, doch de chroomlaag is in verband met de kosten zeer dun, zodat deze geen perfecte bekleding van het zink verschaft. De chroomoxyden slaan neer in colloïdale vorm, vullen de niet met chroom bedekte gebieden  
25 op en beschermen deze derhalve.

Bij de tot nu toe in de stand der techniek beschreven produkten zijn de chroom- en chroomoxyde-bekledingen buitengewoon dun. Door proeven, die uitgevoerd zijn op volgens de bekende werkwijzen verkregen produkten, is aangetoond, dat de chroomlaag bestaat uit  
30 een bepaald aantal betrekkelijk grove chroomdeeltjes met een gemiddelde afmeting van omstreeks 0,1 micron, waartussen grote gebieden onbedekt blijven. De laag van gehydrateerde oxyden bedekt alles, doch is tamelijk oplosbaar in basische omgeving en derhalve gevoelig voor het eerdergenoemde type van plaatselijke alkalisering.

35 Volgens de door de onderhavige uitvinding verschaft verbeteringen bestaat de laag van metallisch chroom daarentegen uit zeer kleine deeltjes met een gemiddelde afmeting van ongeveer 0,03

8400420

micron, waarbij tenminste 40% van het chroom bestaat uit deeltjes met een afmeting van 0,02 micron of minder. Voorts is de laag van colloïdale, niet-kristallijne chroomoxyden vrijwel onoplosbaar in water en basische stoffen en in zeer geringe mate oplosbaar in zuren. De aard van deze laag van chroomoxyden is nog steeds niet bekend, aangezien een chemische karakterisering onmogelijk is door de geringe hoeveelheid van het precipitaat en het feit dat dit amorf is, zodat röntgen-diffractie- en elektronendiffractie-analysemethoden niet toegepast kunnen worden. Gezien de onoplosbaarheid van de laag in water en in basische stoffen en de zeer geringe oplosbaarheid in zuren is het echter waarschijnlijk, dat deze in hoofdzaak bestaat uit een enigszins gehydrateerde vorm van  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Het produkt is verder gekenmerkt door het feit, dat de afzetting van chroom en chroomoxyde in totaal 0,2 tot 1,0  $\text{g/m}^2$ , bijvoorbeeld tussen 0,4 en 0,6  $\text{g/m}^2$  chroom bevat, waarbij het gehalte aan metallisch chroom 80-90% bedraagt en de rest van het chroom aanwezig is in de vorm van oxyden.

Door de buitengewoon kleine afmetingen van de afgezette chromoedeeltjes wordt een uitstekende bekleding van het zink verkregen, zelfs bij een geringere hoeveelheid van het in totaal afgezette chroom, waarbij de gemiddelde afmetingen van de niet bedekte gebieden kleiner is dan 0,02 micron en de totale hoeveelheid van het niet bedekte zinkoppervlak minder is dan 0,1%. Deze waarde is bepaald door onderzoek van de van het zinksubstraat losgemaakte laag metallisch chroom met een transmissie-elektronenmicroscop. Bij een vergroting van 60.000 maal zijn geen scheuren in de bekleding te zien. Het verbeterde produkt volgens de uitvinding is buitengewoon corrosie-bestendig.

Ongeverfde, vlakke of volgens Eriksen koud geperste proefstukken van volgens de uitvinding verkregen platen zijn onderworpen aan corrosieproeven in een ruimte, waarin zout wordt versproeid (verneveling) volgens de ASTM B 117 methode, met een 5%'s NaCl-oplossing.

De eerste sporen van roest traden op na 900 uur bij 5% van de proefstukken en na 1200 uur bij 20%, terwijl 40% zelfs na 1500 uur nog steeds geen spoor van roest vertoonde. Andere, cataforetisch

8400420

geverfde en kruisgewijze gekraste proefstukken toonden na 2000 uur geen sporen van roest. Aan de randen van de kras kwam de verf niet omhoog, terwijl in de verder gelegen gebieden geen afbladderen bij een van de proefstukken plaatsvond. Er bestaat in feite geen galvanische binding tussen deze bekleding en het staal. Met volgens bekende werkwijzen verkregen proefstukken uitgevoerde vergelijkende proeven (zoals volgens de ASTM B 117 methode) tonen, dat de ongeverfde proefstukken na 25 uur de eerste tekenen van roest beginnen te vertonen, terwijl de geverfde, gekraste proefstukken de eerste tekenen na 1850 uur vertonen. De verf begint na deze periode op verscheidene punten omhoog te komen, terwijl zich op een afstand van de kras vele kleine bladders vormen.

8400420

C O N C L U S I E S

1. Stalen plaat, beschermd door een zink-bekleding met een daarop aangebrachte beschermende laag van chroom en gehydrateerde chromoxyden, g e k e n m e r k t, doordat het chroommetaal bestaat uit deeltjes met een gemiddelde afmeting van ongeveer 0,03  
5 micron, waarbij tenminste 40% van het metallische chroom de vorm bezit van deeltjes met een afmeting van minder dan 0,02 micron.
2. Stalen plaat volgens conclusie 1, g e k e n m e r k t, doordat de beschermende laag van metallisch chroom en gehydrateerde chromoxyden een totaal chroomgehalte tussen 0,2 en 0,1 g/m<sup>2</sup> bezit,  
10 waarbij het gehalte aan chroommetaal tussen 80 en 90% bedraagt en de rest bestaat uit in de oxyden aanwezig chroom.
3. Stalen plaat volgens conclusie 2, m e t h e t k e n m e r k, dat het totale chroomgehalte van de beschermende laag tussen 0,4 en 0,6 g/m<sup>2</sup> bedraagt.
- 15 4. Stalen plaat volgens conclusie 1, g e k e n m e r k t, doordat de gemiddelde afmeting van de gebieden, die niet door de laag metallisch chroom bedekt zijn, minder dan 0,02 micron bedraagt waarbij de totale hoeveelheid niet bedekt zink minder dan 0,1% van het totale oppervlak bedraagt.
- 20 5. Stalen plaat volgens conclusie 1, g e k e n m e r k t, doordat de colloïdale, niet-kristallijne laag chromoxyde onoplosbaar is in water en basische stoffen en slechts zeer gering oplosbaar is in zuren.

8400420