



(10) **DE 10 2009 017 702 A1** 2010.11.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 017 702.7**

(22) Anmeldetag: **15.04.2009**

(43) Offenlegungstag: **18.11.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C23C 22/48** (2006.01)

C23C 22/53 (2006.01)

C23C 22/56 (2006.01)

C23C 22/57 (2006.01)

(71) Anmelder:

Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

(72) Erfinder:

**Hofmann, Udo, 64319 Pfungstadt, DE; Krenzel,
Werner, 65439 Flörsheim, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 196 38 176 A1

DE 196 15 664 A1

DD 1 58 561 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Bildung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer korrosionsschützenden Überzugsschicht für Substrate, die eine Oberfläche, bestehend aus Zink, Magnesium, Aluminium oder einer ihrer Legierungen, aufweist, wobei die zu behandelnde Oberfläche direkt nacheinander mit zwei wässrigen Behandlungslösungen in Kontakt gebracht wird, die Chrom(III)-Ionen, Metall-Ionen der zu behandelnden Substratoberfläche und mindestens ein Komplettierungsmittel enthalten. Die erste Behandlungslösung weist einen pH-Wert im Bereich 1,0 bis 4,0 auf, während die zweite Behandlungslösung einen pH-Wert von 3,0 bis 12,0 aufweist. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden weniger Schwermetall-belastete Abwässer erzeugt.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von im wesentlichen Chrom(VI)-freien Korrosionsschutzschichten auf Oberflächen aus Zink, Aluminium oder Magnesium sowie Legierungen dieser Metalle.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Verwendung von Konversionsschichten zur Steigerung der Schutzwirkung von kathodischen Korrosionsschutzsystemen und als Haftgrund für Lacke und Farben ist seit langer Zeit bekannt. Speziell auf Zink-, Aluminium- und Magnesium-haltigen Untergründen hat sich neben Phosphatierungsmethoden die Methode des Chromatierens der Oberflächen etabliert.

[0003] Hierbei wird die zu behandelnde Oberfläche einer Behandlungslösung ausgesetzt, deren wesentlicher Bestandteil Chrom(VI)-Verbindungen sind. Die erzeugte Konversionsschicht enthält daher auch Chrom(VI)-Ionen. Chromatierungsschichten weisen in der Regel einen guten Korrosionsschutz und gute dekorative Eigenschaften auf. Nachteilig an der Anwendung von Chrom(VI)-haltigen Lösungen bzw. Chrom(VI)-haltigen Beschichtungen sind die toxikologischen Eigenschaften von Chrom(VI)-Verbindungen. Der Einsatz Chrom(VI)-haltiger Konversionsschichten ist daher z. B. durch die EG-Richtlinie 2000/53/EG (EG-Altfahrzeugrichtlinie) stark eingeschränkt.

[0004] Als Alternative für Chromatierungslösungen wurden Chrom(III)-haltige, saure Behandlungslösungen, im Unterschied zu Chromatierungen gemeinhin als „Passivierungen“ bzw. „Passivierungslösungen“ bezeichnet, vorgeschlagen. Diese Behandlungslösungen bestehen wie z. B. in DE 196 15 664 A1 vorgeschlagen im wesentlichen aus einem Chrom(III)-Salz in mineralisaurer Lösung, einer Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure und einem Kobaltsalz. Derartige als „Dickschichtpassivierungen“ bekannte Verfahren werden bei erhöhter Temperatur, etwa 40–60°C angewandt, um eine für den Korrosionsschutz hinreichende Passivierungsschichtdicke auf Zinkoberflächen zu erzielen. Die Notwendigkeit, das Verfahren bei gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur einzusetzen, resultiert aus der großen Reaktionsträgheit, die für Chrom(III)-Ionen im Gegensatz zu Chrom(VI)-Ionen charakteristisch ist. Eine wesentliche Verlängerung der Reaktionszeiten als Alternative zur Temperaturerhöhung ist aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel nicht umsetzbar.

[0005] Alternativ können gemäß US 5,415,702 Cr(VI)-freie schwarze Konversionsschichten auf

Zink-Nickel-Legierungsschichten durch Behandeln mit sauren, Chrom(III)-haltigen Lösungen die weiterhin Sauerstoffsäuren des Phosphors enthalten, hergestellt werden. Bei diesem Verfahren werden homogene schwarze Konversionsschichten mit guten dekorativen Eigenschaften ausgebildet.

[0006] WO 03/05429 beschreibt eine ähnliche Konversionsschicht, die gleichfalls mit einer Chrom(III)-haltigen, sauren Behandlungslösung, die weiterhin Phosphationen enthält, hergestellt wird. Auch diese Oberfläche weist gute dekorative Eigenschaften auf, erzielt aber ohne weitere Nachbehandlungsschritte wie Versiegelung keine hinreichenden Korrosionsschutzeigenschaften.

[0007] EP 1 484 432 A1 beschreibt Chrom(III)-haltige Schwarzpassivierungslösungen für Zink-Legierungsoberflächen, die Chrom(III)-Ionen und Nitrat sowie Carbonsäuren wie z. B. Weinsäure, Maleinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Malonsäure oder Adipinsäure enthalten. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes müssen die hiermit behandelten Oberflächen einer anschließenden Versiegelung unterzogen werden. Die Behandlungslösungen werden bei Temperaturen oberhalb der normalen Raumtemperatur angewandt.

[0008] US 2004/0156999 beschreibt gleichfalls ein Verfahren zur Schwarzpassivierung von Zink-Legierungsoberflächen. Die Behandlungslösungen enthalten neben Chrom(III)-Ionen und phosphorhaltigen Anionen Nitrat und eine organische Carbonsäure. Als Beispiele für die organischen Carbonsäuren werden Zitronensäure, Weinsäure, Maleinsäure, Glycerinsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Glutarsäure genannt.

[0009] Im wesentlichen werden bei der Erzeugung der Schutzschichten folgende Verfahrensschritte durchlaufen: Aktivierung der Metalloberfläche, Erzeugung der Konversionsschicht in einem sauren Passivierungsbad, Entfernung der aggressiven Passivierungsbadflüssigkeit von der Oberfläche durch einen oder mehrere Spülvorgänge, Trocknen und Aufbringen einer weiteren Versiegelung (Sealer) oder Nachtsuchen in einer Nachtauchlösung und Trocknung.

[0010] Diese Verfahrensweise hat den Nachteil, dass in erheblichem Maße mit Schwermetallen und ggfs. Komplexbildnern kontaminierte Spülabwässer gebildet werden, die aufwändig und kostenintensiv entsorgt bzw. aufgearbeitet werden müssen.

[0011] Aufgrund dieser Nachteile ist man in jüngster Zeit dazu übergegangen, sogenannte "no rinse" Verfahren zu entwickeln. Hierbei werden im wesentlichen Konversionsschichten aufgebracht, die neben einer die Passivität erhöhenden Metallkomponente

wie z. B. Chrom, Titan oder Zirkonium weiterhin eine filmbildende Komponente aus einem organischen Polymer enthalten. Diese Verfahren werden im überwiegenden Maß zur Behandlung von Aluminiumoberflächen verwendet. Auch "no rinse" Phosphatierungsverfahren in Kombination mit filmbildenden Polymeren werden vielfach beschrieben.

[0012] So beschreibt beispielsweise die Schrift US 6,117,251 eine wässrige Lösung zur Zink-Phosphatierung von Metalloberflächen, die Zinkoxid, Phosphorsäure, Polyvinylalkohol und ein weiteres Metallsalz enthält.

[0013] Für Oberflächen aus Zink, Aluminium und Magnesium sind diese Verfahren nur sehr eingeschränkt verwendbar, da sie zwar in eine organische Matrix eingebettete Filme bilden, aber keine geschlossene Chrom- bzw. Oberflächenmetall-Mischoxidschicht entsteht, die für einen ausreichenden Korrosionsschutz erforderlich ist.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0014] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Chrom(VI)-freien Passivierung von Metalloberflächen aus Zink, Aluminium oder Magnesium sowie Legierungen der Metalle bereitzustellen, durch das den Oberflächen sehr gute korrosionsschützende Eigenschaften verliehen werden, während gleichzeitig keine kontaminierten Spülwässer anfallen.

[0015] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, zur Bildung von Korrosionsschutzschichten auf Oberflächen aus Zink, Aluminium oder Magnesium sowie Legierungen der Metalle umfassend die folgenden Stufen:

- i) in-Kontakt-Bringen der Oberfläche der genannten Metalle oder Metalllegierungen mit einer Lösung umfassend
 - Chrom(III)-Ionen,
 - Metallionen ausgewählt aus dem Oberflächenmetall oder der Oberflächenmetalllegierung,
 - und mindestens ein Komplexierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Carbonsäuren, Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Alkohole, Amine und Ether,
 - wobei die Behandlungslösung einen pH-Wert von 1.0 bis 4.0 aufweist
- ii) danach direktes in-Kontakt-bringen der Oberfläche der genannten Metalle mit einer Lösung umfassend
 - Chrom(III)-Ionen,
 - Metallionen ausgewählt aus dem Oberflächenmetall oder der Oberflächenmetalllegierung,
 - und mindestens ein Komplexierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Carbonsäuren, Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Alkohole, Amine und Ether,

wobei die Behandlungslösung einen pH-Wert von 3.0 bis 12.0 aufweist.

[0016] Das Verfahren zur Bildung von Korrosionsschutzschichten auf den genannten Metall- und Metalllegierungsoberflächen zeichnet sich dadurch aus, dass in dem Prozess in der ersten Stufe die Metalloberfläche passiviert wird und in der zweiten Stufe eine Nachbehandlung in einer Lösung mit in etwa der gleichen Zusammensetzung erfolgt. Durch die Nachbehandlung wird die Passivierungsschicht auf der Metalloberfläche fixiert und führt dadurch zu einem dauerhaften Korrosionsschutz. Da in beiden Stufen mit Lösungen im wesentlichen der gleichen Zusammensetzung gearbeitet wird, kann zwischen den Behandlungsstufen ein Spülvorgang entfallen, der in den Verfahren nach dem Stand der Technik zwingend erforderlich ist, um Verschleppungen zu vermeiden und einen guten Korrosionsschutz zu erreichen. Der in bekannten Verfahren notwendige Spülvorgang führt zu mit Schwermetall-Ionen und anderen Chemikalien belasteten Abwässern, deren Entsorgung und Reinigung mit erheblichem Aufwand erfolgen muss und zu Belastungen der Umwelt führen.

[0017] Erstmals gelingt es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, sowohl für die Passivierung als auch die Nachbehandlung Lösungen einzusetzen, die eine im wesentlichen identische Zusammensetzung aufweisen, ohne dass der Korrosionsschutz der Oberfläche negativ beeinflusst wird.

[0018] Durch gezielte Einstellung verschiedener pH-Werte der Lösungen in den beiden Stufen kann die Funktionalität der an sich identischen Behandlungslösungen gesteuert werden.

[0019] Die Behandlungslösung gemäß Stufe 1, die im wesentlichen aus einem Chrom(III)-salz sowie einem Komplexierungsmittel für die Metalle Zink, Magnesium oder Aluminium sowie deren Legierungen besteht, wird auf einen pH-Wert von 1.0 bis 4.0, bevorzugt 1.2 bis 3.0, besonders bevorzugt 1.5 bis 2.5 eingestellt. Je nach dem Ausgangs-pH-Wert der Lösung können dafür Säuren oder Basen verwendet werden. Als Säuren sind besonders Schwefelsäure und Salpetersäure geeignet. Als Basen werden bevorzugt Alkalimetallhydroxide, insbesondere NaOH und KOH verwendet.

[0020] Chrom(III)Ionen können den Behandlungslösungen gemäß Behandlungsstufe 1 und 2 entweder in Form von anorganischen Chrom(III)-Salzen wie z. B. basisches Chrom(III)-sulfat, Chrom(III)-hydroxid, Chrom(III)-dihydrogenphosphat, Chrom(III)-chlorid, Chrom(III)-nitrat, Kaliumchrom(III)-sulfat oder Chrom(III)-Salzen organischer Säuren wie z. B. Chrom(III)-methansulfonat, Chrom(III)-citrat zugegeben werden oder durch Reduktion geeigneter Chrom(VI)-Verbindungen in Gegenwart geeigneter

Reduktionsmittel erzeugt werden. Geeignete Chrom(VI)-Verbindungen sind z. B. Chrom(VI)-oxid, Chromate wie Kalium- oder Natriumchromat, Dichromate wie z. B. Kalium- oder Natriumdichromat. Geeignete Reduktionsmittel zur in situ Erzeugung von Chrom(III)-Ionen sind z. B. Sulfite wie z. B. Natriumsulfit, Schwefeldioxid, Phosphite wie z. B. Natriumhypophosphit, phosphorige Säure, Wasserstoffperoxid, Methanol, Gluconsäure. Weiterhin können Chrom(III)-Ionen in Form einer Mischung eines anorganischen Chrom(III)-Salzes, eines Chrom(VI)-Salzes und eines geeigneten Reduktionsmittels zugegeben werden.

[0021] Beide Behandlungslösungen enthalten Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0.5 bis 10 g/l, bevorzugt 2 bis 6 g/l und am meisten bevorzugt 2.5 bis 3.5 g/l.

[0022] Die Behandlungslösung gemäß Stufe 1 weist im allgemeinen eine Temperatur von 10 bis 40°C, bevorzugt 20 bis 30°C auf.

[0023] Die Behandlungsdauer in der Behandlungslösung beträgt bevorzugt zwischen 10 und 600 s, mehr bevorzugt zwischen 20 und 120 s, am meisten bevorzugt zwischen 30 und 90 s.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Passivierungsbehandlung durch kathodische Schaltung des Substrats in der Passivierungslösung unterstützt. Dabei liegt die kathodische Stromdichte auf dem Substrat bevorzugt zwischen 0.05 und 10 A/dm², mehr bevorzugt zwischen 0.1 und 5 A/dm², am meisten bevorzugt zwischen 0.1 und 3 A/dm².

[0025] Es wird vermutet, dass in der ersten Stufe die Passivierungsreaktion durch die Chrom(III)-haltigen Spezies in der Behandlungslösung bei den stark sauren pH-Werten, die eingestellt werden, deutlich bevorzugt ist. Dadurch bildet sich in diesem Schritt vollflächig und sehr zuverlässig eine dichte Passivierungsschicht auf der Metalloberfläche aus Zink, Magnesium oder Aluminium sowie deren Legierungen aus. Diese Schicht ist jedoch noch nicht besonders haltbar, insbesondere wenig resistent gegen mechanische Beanspruchung.

[0026] Die in der ersten Stufe gebildete Passivierungsschicht wird deshalb in der zweiten Stufe fixiert und dadurch haltbar gemacht.

[0027] Die Behandlungslösung gemäß Stufe 2 besteht ebenfalls im wesentlichen aus einem Chrom(III)-salz sowie einem Komplexmierungsmittel für die Metalle Zink, Magnesium oder Aluminium sowie deren Legierungen. Diese Lösung wird auf einen pH-Wert von 2.0 bis 12.0, bevorzugt 3.0 bis 7.0, besonders bevorzugt 3.5 bis 5.0 eingestellt. Je nach

dem Ausgangs-pH-Wert der Lösung können dafür Säuren oder Basen verwendet werden. Als Säuren sind besonders Schwefelsäure und Salpetersäure geeignet. Als Basen werden bevorzugt Alkalimetallhydroxide, insbesondere NaOH und KOH verwendet.

[0028] Die Behandlungslösung gemäß Stufe 2 weist im allgemeinen eine Temperatur von 10 bis 70°C, bevorzugt 40 bis 60°C auf.

[0029] Die Behandlungsdauer in der Behandlungslösung beträgt bevorzugt zwischen 5 und 600 s, mehr bevorzugt zwischen 8 und 120 s, am meisten bevorzugt zwischen 10 und 90 s.

[0030] In der zweiten Stufe spielt die Passivierungskomponente der Behandlungslösung eigentlich keine Rolle, so dass das Verfahren so modifiziert werden kann, dass die Lösung in der zweiten Stufe zunächst nur aus dem Komplexbildner besteht und sich erst im Laufe des zeitlichen Produktionsverlaufs die Zusammensetzung der Behandlungslösung von Stufe 1 und Stufe 2 durch Verschleppung angleicht.

[0031] Es wird vermutet, dass in der zweiten Stufe die Fixierungsreaktion durch die Komplexbildner in der Behandlungslösung bei den schwächer sauren, neutralen oder alkalischen pH-Werten, die eingestellt werden, deutlich bevorzugt ist. Dadurch wird in diesem Schritt die zuvor vollflächig auf die Metalloberfläche aufgebrachte Passivierungsschicht dauerhaft fixiert. Erst durch diesen Schritt wird auf der Oberfläche eine haltbare Korrosionsschutzschicht gebildet, die mechanischen und anderen Belastungen über lange Zeiträume standhält.

[0032] Zink, Magnesium oder Aluminium oder deren Legierungen können auf einem Substrat elektrochemisch abgeschieden oder durch andere Verfahren wie Feuerverzinken aufgebracht sein oder den Werkstoff des zu behandelnden Artikels ausmachen. Solche Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

[0033] Konventionelle, Chrom(VI)-freie Passivierungslösungen für zinkhaltige Oberflächen bestehen in der Regel aus einer Quelle für Chrom(III)-Ionen und einem oder mehreren Komplexbildnern. Solche Lösungen sind dem Fachmann bekannt. Der pH-Wert der Behandlungslösungen beträgt in der Regel weniger als 2.

[0034] In den beiden Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Komplexmierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Carbonsäuren, Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Amino-carbonsäuren, Alkohole, Ether und Amine.

[0035] Geeignete Komplexmierungsmittel sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, iso-Buttersäure, Valeriansäure, Hexancarbonsäure,

Cyclopentancarbonsäure, Acetylsalicylsäure, Benzoesäure, Nitrobenzoesäure, 3,5-Dinitrobenzoesäure, Tetrahydrofuran-2-carbonsäure, Sorbinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bersteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Ethylendinitrilotetraessigsäure, Ethylendi-aminotetraessigsäure, Diethylendiaminpentaessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Isozitronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Glucuronsäure, Gallussäure, Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylglycol und Glycoether.

[0036] Die Menge aller Komplexmierungsmittel in jeder der beiden Behandlungslösungen beträgt jeweils 0.75 bis 200 g/l, bevorzugt 5 bis 100 g/l, besonders bevorzugt 10 bis 50 g/l.

[0037] Wenn die zu behandelnde Oberfläche aus Zink oder einer Zinklegierung besteht, enthalten beide Behandlungslösungen eine wasserlösliche Zink Verbindung in einer Menge von jeweils 0.75 bis 200 mmol/l, bevorzugt 3 bis 100 mmol/l, besonders bevorzugt 10 bis 40 mmol/l.

[0038] Wenn die zu behandelnde Oberfläche aus Magnesium oder einer Magnesiumlegierung besteht, enthalten beide Behandlungslösungen eine wasserlösliche Magnesium Verbindung in einer Menge von jeweils 2 bis 210 mmol/l, bevorzugt 8 bis 75 mmol/l, besonders bevorzugt 12 bis 40 mmol/l.

[0039] Wenn die zu behandelnde Oberfläche aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht, enthalten beide Behandlungslösungen eine wasserlösliche Aluminium Verbindung in einer Menge von jeweils 1.8 bis 185 mmol/l, bevorzugt 7.5 bis 85 mmol/l, besonders bevorzugt 11 bis 40 mmol/l.

[0040] Beide Bäder gemäß der Behandlungsstufen 1 und 2 enthalten optional eine Fluorid Ionen Quelle, die ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend NaF, KF, NH_4F , NaHF_2 , KHF_2 und NH_4HF_2 . Fluorid Ionen werden in einer Menge von jeweils 0.001 bis 10 g/l, bevorzugt 0.01 bis 5 g/l und am meisten bevorzugt 0.05 bis 2 g/l zugegeben.

[0041] Beide Bäder gemäß der Behandlungsstufen 1 und 2 enthalten optional eine Chlorid-Ionen Quelle, die ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend NaCl, KCl und NH_4Cl . Chlorid-Ionen werden in einer Menge von jeweils 0.01 bis 20 g/l, bevorzugt 0.1 bis 10 g/l und am meisten bevorzugt 0.5 bis 5 g/l zugegeben.

[0042] Eine weitere, optionale Komponente in beiden Bädern der Behandlungsstufen 1 und 2 sind Phosphatverbindungen, wobei die mindestens eine Phosphatverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe

bestehend aus ortho-Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren, meta-Phosphorsäure, den Salzen dieser Säuren, den Estern dieser Säuren mit organischen Resten mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie Gemischen dieser Verbindungen. Die Phosphatverbindung wird in einer Menge von jeweils 0.5 bis 100 g/l, bevorzugt 3 bis 50 g/l und am meisten bevorzugt 5 bis 20 g/l zugegeben.

[0043] Optional wird beiden Behandlungslösungen gemäß Behandlungsstufe 1 und 2 zur Steigerung des Korrosionsschutzes mindestens ein Metall oder Metalloid ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Sc, Y, Ti, Zr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, B, Al, Si zugesetzt. Diese Elemente können in Form ihrer Salze oder in Form komplexer Anionen oder der entsprechenden Säuren dieser Anionen wie Hexafluoroborsäure, Hexafluorokieselsäure, Hexafluorotitansäure oder Hexafluorozirkonsäure, Tetra-fluoroborsäure oder Hexafluorophosphorsäure oder deren Salzen zugegeben werden.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich bei sehr vielen Passivierungssystemen einsetzen. Hervorragende Korrosionsschutzwerte für Schwarzpassivierungen werden erreicht, wenn den Bädern gemäß Behandlungsstufe 1 und 2 jeweils lösliche Kobaltsalze in einer Menge von jeweils 0.2 bis 3 g/l, bevorzugt 0.5 bis 1 g/l zugesetzt werden.

[0045] Zur Nachbehandlung wird das aus der Behandlungslösung 2 entnommene Substrat ohne vorher zu spülen getrocknet. Die Trocknung kann zum Beispielspiel in einer Trommel erfolgen. In der Trommel anhaftende Reste der Behandlungslösung 2 können mit Hilfe heißer alkalischer Lösungen entfernt werden.

BEISPIEL

[0046] Es wurden wässrige Reaktionslösungen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Reaktionslösung 1 für die Stufe 1:

3.61 g/l Cr(III)-Ionen, zugegeben als 74 Gew.-% Chrom(III)-nitrat Lösung, 10.9 g/l Phosphat-Ionen, 2.5 g/l Zink-Ionen, 12.1 g/l Gluconsäure, 10 g/l Weinsäure, 0.088 g/l Fluorid-Ionen und 1.22 g/l Chlorid-Ionen.

[0047] Der pH-Wert der Lösung wurde mit Salpetersäure auf pH 1.8 eingestellt.

Reaktionslösung 2 für Stufe 2:

3.61 g/l Cr(III)-Ionen, zugegeben als 74 Gew.-% Chrom(III)-nitrat Lösung, 10.9 g/l Phosphat-Ionen, 2.5 g/l Zink-Ionen, 12.1 g/l Gluconsäure, 10 g/l Weinsäure, 0.088 g/l Fluorid-Ionen und 1.22 g/l Chlorid-Ionen.

nen.

[0048] Der pH-Wert der Lösung wurde mit Natronlauge auf pH 4 eingestellt.

[0049] Ein Stahlbauteil wurde in einem sauren Zink-elektrolyten (Handelsbezeichnung: Unizink NCZ 420 der Firma Atotech Deutschland GmbH) mit einer 10 µm dicken Zinkschicht beschichtet. Das Stahlbauteil wurde dann bei 20°C für 10 s in ein Salpetersäure-Wasser-Gemisch (etwa 0.2% HNO₃) getaucht, um die Oberfläche zu aktivieren. Das Teil wurde anschließend mit demineralisiertem Wasser gespült und sofort in die oben angesetzte Reaktionslösung 1 bei 25°C für 40 s getaucht. Ohne weiteren Spülschritt wurde das Teil danach sofort in die oben angesetzte Reaktionslösung 2 bei 50°C für 15 s getaucht. Nach Abtropfen der Behandlungslösung wurde das Teil ohne abschließenden Spülschritt bei 120°C für 15 Minuten getrocknet.

[0050] Im Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 SS blieb die Oberfläche 400 h ohne Veränderung, zeigte erst nach 700 h 5% Weissrostkorrosion und erst nach mehr als 1000 h Rotrostkorrosion. Der durch das erfindungsgemäße Verfahren erreichte Korrosionsschutz ist mindestens so gut wie der durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren erreichbare, mit dem Unterschied, dass die Menge an mit Schwermetallen belastete Abwässern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deutlich verringert ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 19615664 A1 [\[0004\]](#)
- US 5415702 [\[0005\]](#)
- WO 03/05429 [\[0006\]](#)
- EP 1484432 A1 [\[0007\]](#)
- US 2004/0156999 [\[0008\]](#)
- US 6117251 [\[0012\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- EG-Richtlinie 2000/53/EG [\[0003\]](#)
- DIN 50021 SS [\[0050\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung von Korrosionsschutzschichten auf Oberflächen aus Zink, Aluminium oder Magnesium sowie Legierungen der Metalle umfassend die folgenden Stufen:

i) in-Kontakt-Bringen der Oberfläche der genannten Metalle oder Metalllegierungen mit einer Lösung umfassend

Chrom(III)-Ionen,

Metallionen ausgewählt aus dem Oberflächenmetall oder der Oberflächenmetalllegierung,

und mindestens ein Komplexierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Carbonsäuren, Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Alkohole, Amine und Ether,

wobei die Behandlungslösung einen pH-Wert von 1.0–4.0 aufweist

ii) danach in-Kontakt-bringen der Oberfläche der genannten Metalle mit einer Lösung umfassend

Chrom(III)Ionen,

Metallionen ausgewählt aus dem Oberflächenmetall oder der Oberflächenmetalllegierung,

und mindestens ein Komplexierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Carbonsäuren, Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Alkohole, Amine und Ether,

wobei die Behandlungslösung einen pH-Wert von 3.0–12.0 aufweist.

2. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei beide Behandlungslösungen jeweils 0.5 bis 200 g/l des Komplexierungsmittels enthalten.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei beide Behandlungslösungen mindestens eine wasserlösliche Kobalt-Verbindung enthalten.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem beide Behandlungslösungen jeweils mindestens eine Phosphatverbindung enthalten, wobei die mindestens eine Phosphatverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus ortho-Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren, meta-Phosphorsäure, den Salzen dieser Säuren, den Estern dieser Säuren mit organischen Resten mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie Gemischen dieser Verbindungen.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem beide Behandlungslösungen Fluorid-Ionen in einer Menge von jeweils 0.001 bis 10 g/l enthalten.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem beide Behandlungslösungen Chlorid-Ionen in einer Menge von jeweils 0.1 bis 10 g/l enthalten.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Behandlungslösung gemäß Stufe 1 eine Temperatur von 10 bis 50°C aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Behandlungslösung gemäß Stufe 2 eine Temperatur von 10 bis 80°C aufweist.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Behandlungsdauer in der Behandlungslösung in beiden Stufen zwischen 10 und 600 s liegt.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem beiden Behandlungslösungen jeweils lösliche Chrom(III)-Ionen in einer Menge von 0.5 bis 10 g/l zugesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das zu behandelnde Substrat direkt nach in-Kontakt-bringen mit beiden Behandlungslösungen ohne abschließenden Spülschritt getrocknet wird.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Passivierungsbehandlung in Stufe 1 durch kathodische Schaltung des Substrats in der Passivierungslösung unterstützt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die die kathodische Stromdichte auf dem Substrat zwischen 0.05 und 10 A/dm² liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen