



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C23C 18/12 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

C01B 13/34 (2006.01)

C01B 13/18 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 18/1216 (2006.01); C23C 18/1225 (2006.01); C23C 18/1241 (2006.01); C23C 18/1291 (2006.01); C23C 22/68 (2006.01); C23C 22/73 (2006.01); C01G 9/02 (2006.01); C01B 13/18 (2006.01); C01B 13/34 (2006.01); C09D 5/106 (2006.01); B82B 3/00 (2006.01); B82Y 30/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015123552, 13.11.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.11.2013

Дата регистрации:
19.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
19.11.2012 DE 10 2012 221 106.3

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2017 Бюл. №
1

(45) Опубликовано: 19.11.2018 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 19.06.2015

(86) Заявка РСТ:
EP 2013/073668 (13.11.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/076105 (22.05.2014)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ОЗКАН Озлем (DE),
ГРУНДМАЙЕР Гуидо (DE),
ШУБАХ Петер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕМЕТАЛЛ ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 5180686 A, 19.01.1993. US
2009098043 A1, 16.04.2009. RU 2353702 C2,
27.04.2009. RU 2186150 C2, 27.07.2002. US
2008295886 A1, 04.12.2008. WO 2006108425
A1, 19.10.2006.

(54) СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ПОМОЩИ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ ОКСИДА ЦИНКА, ВОДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЭТОГО
И ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ С НАНЕСЕННЫМИ ТАКИМ ОБРАЗОМ ПОКРЫТИЯМИ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для
покрытия металлических поверхностей в
автомобилестроении, строительстве, при
изготовлении электротехнических приборов и
бытовой техники. Покрытие на металлические
поверхности наносят при помощи водной
композиции, содержащей водный раствор соли
цинка, посредством обливания, распыления или/и

окунания. На металлической поверхности при
этом образуется антикоррозионный
нанокристаллический слой оксида цинка.
Начальная температура металлической
поверхности при распылении находится в
диапазоне от 40 до 400°C. Начальная температура
металлической поверхности при окунании
находится в диапазоне от 5 до 400°C. Начальная

температура металлической поверхности при обливании находится в диапазоне от 100 до 400°C. При обливании или распылении металлическую поверхность подвергают резкому охлаждению при контакте с водной композицией. Температура субстрата по меньшей мере на 30°C больше

температуры водной композиции. Изобретение позволяет получить на металлических поверхностях покрытия с высокой коррозионной стойкостью и высокой адгезией к наносимым в последующем лакокрасочным покрытиям. 4 н. и 16 з.п. ф-лы, 7 ил., 1 табл.

R U 2 6 7 2 2 7 5 4 C 2

R U 2 6 7 2 2 7 5 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C23C 18/12 (2006.01)*C01G 9/02* (2006.01)*C01B 13/34* (2006.01)*C01B 13/18* (2006.01)*C23C 22/73* (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23C 18/1216 (2006.01); *C23C 18/1225* (2006.01); *C23C 18/1241* (2006.01); *C23C 18/1291* (2006.01); *C23C 22/68* (2006.01); *C23C 22/73* (2006.01); *C01G 9/02* (2006.01); *C01B 13/18* (2006.01); *C01B 13/34* (2006.01); *C09D 5/106* (2006.01); *B82B 3/00* (2006.01); *B82Y 30/00* (2006.01)

(21)(22) Application: **2015123552**, 13.11.2013(24) Effective date for property rights:
13.11.2013Registration date:
19.11.2018

Priority:

(30) Convention priority:
19.11.2012 DE 10 2012 221 106.3

(43) Application published: 10.01.2017 Bull. № 1

(45) Date of publication: 19.11.2018 Bull. № 32

(85) Commencement of national phase: 19.06.2015

(86) PCT application:
EP 2013/073668 (13.11.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/076105 (22.05.2014)Mail address:
105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"

(72) Inventor(s):

OZKAN Ozlem (DE),
GRUNDMAJER Guido (DE),
SHUBAKH Peter (DE)

(73) Proprietor(s):

SHEMETALL GMBKH (DE)

(54) **METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES WITH NANOCRYSTALLINE ZINC OXIDE LAYERS, AQUEOUS COMPOSITION THEREFOR AND USE OF SURFACES COATED IN THIS WAY**

(57) Abstract:

FIELD: paint industry.

SUBSTANCE: invention can be used for coating metallic surfaces in the automotive industry, construction, in the manufacture of electrical appliances and household appliances. Coating on metallic surfaces is applied by means of an aqueous composition containing an aqueous solution of a zinc salt, by flooding, spraying and/or immersion. On the metallic surface, an anticorrosive nanocrystalline layer of zinc oxide is formed. Initial temperature of the metallic surface during spraying is in the range from 40 to

400 °C. Initial temperature of the metallic surface during immersion is in the range of 5 to 400 °C. Initial temperature of the metallic surface during flooding is in the range of from 100 to 400 °C. When flooding or spraying, the metallic surface is shock cooled by contact with the aqueous composition. Substrate temperature is greater than the temperature of the aqueous composition for at least 30 °C.

EFFECT: invention makes it possible to apply coatings with high corrosion resistance and high adhesion to subsequent paintwork onto metallic

surfaces.

20 cl, 7 dwg, 1 tbl

R U 2 6 7 2 2 7 5 4 C 2

R U 2 6 7 2 2 7 5 4 C 2

Изобретение относится к способу нанесения покрытий на металлические поверхности при помощи водной композиции для образования антикоррозионного нанокристаллического слоя оксида цинка, к соответствующее водной композиции, а также к применению поверхностей с нанесенными по способу согласно изобретению покрытиями.

В поисках альтернативных антикоррозионных покрытий в частности для защиты цинксодержащих металлических поверхностей представляют интерес покрытия с соединением цинка, таким как оксид цинка. В принципе известно, что оксид цинка, например, на оцинкованных горячим способом поверхностях, может образовывать пассивирующий слой. Из немецкого патента DE 10103463 A1 известны слои оксида цинка, которые получали посредством плазменной полимеризации. Подобный способ нанесения покрытий является чрезвычайно дорогостоящим, и применим для техники отделки поверхностей только в порядке исключения. Европейская заявка на патент EP 0744475 A1 раскрывает способ, при котором на стальном листе с цинковым покрытием при помощи основного раствора образуется слой оксида цинка для улучшения пригодности к сварке и формовке.

Обычно в настоящее время от коррозии защищают а) посредством так называемой обработки или пассивирования пассивирующими слоями без последующего нанесения покрытия, например, при помощи лака или б) посредством так называемой предварительной обработки или нанесения конверсионных покрытий перед последующим нанесением покрытия, как например, при помощи праймера, лака или/и клеящего вещества. В последнем случае конверсионное покрытие должно иметь также высокую адгезию к лакокрасочным материалам для последующего нанесения покрытия.

Слой оксида цинка могут иметь высокую антикоррозионную защиту и высокую адгезию к лакокрасочным материалам, в частности в виде кристаллических, выросших на металлической поверхности частиц.

Такого рода покрытия могут быть получены, например, посредством выращивания нанокристаллических слоев оксида цинка в частности на цинковых поверхностях или поверхностях на основе цинковых сплавов. Большинство способов нанесения покрытий на поверхности при помощи кристаллических частиц имеют очень высокие температуры и часто очень длительное время обработки. Поэтому они обычно не пригодны для антикоррозионной обработки или предварительной обработки металлических поверхностей в промышленных масштабах.

Поэтому задача состояла в том, чтобы предложить способ нанесения покрытий и водные композиции, которые пригодны для антикоррозионной обработки или предварительной обработки металлических поверхностей.

Кроме того было бы преимуществом, если бы этот способ и эти композиции делали возможными покрытия с высокой коррозионной стойкостью или/и высокой адгезией к лакокрасочным материалам. Кроме того было бы преимуществом, если бы их можно было получать простым способом. Наконец было предпочтительно, если бы их можно было получать серийно или/и на конвейере.

Было обнаружено, что существует возможность получать нанокристаллические слои оксида цинка высокого качества для защиты металлических поверхностей. Также было обнаружено, что существует возможность получать нанокристаллические слои оксида цинка в пригодных для промышленности условиях.

Также было обнаружено, что резкое охлаждение горячих металлических субстратов, например, с температур 200, 250 или 300°C до комнатной температуры при контакте с низкотемпературными водными композициями, например с температурой около 25°C,

в частности при окунании, дает частично нанокристаллические слои оксида цинка с более плотной структурой слоя и частично большей устойчивостью к коррозии незащищенной поверхности, чем без резкого охлаждения, причем достаточно очень короткого времени контакта для образования равномерного сплошного слоя оксида цинка. Поэтому в частности такие процессы резкого охлаждения отлично подходят для промышленного применения.

Эта задача решается посредством способа нанесения покрытия на металлические поверхности при помощи водной композиции, которая содержит или представляет собой водный раствор соли цинка, посредством нанесения обливанием, распылением или/и окунанием, при котором начальная температура субстрата при распылении или окунании находится в диапазоне от 5 до 400°C, а начальная температура субстрата при обливании находится в диапазоне от 100 до 400°C, и при котором на металлической поверхности образуется антикоррозионный нанокристаллический слой оксида цинка.

Предпочтительно водная композиция состоит в основном или исключительно из водного раствора соли цинка.

Таким образом получают по большей степени сплошное или полностью сплошное покрытие на металлической поверхности, в частности в области границы раздела с металлической поверхностью. При этом покрытие согласно изобретению может состоять, в частности на границе раздела с металлической поверхностью,

предпочтительно либо только из оксида цинка, либо по большей степени из оксида цинка. В частности более 75%, более 80%, более 85%, более 90%, более 95%, более 98%, более 99% или 100% поверхности покрытия согласно изобретению состоит из оксида цинка - в пересчете на теоретическое содержание, исходя из водной композиции, или/и в пересчете на энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (EDX) на основе данных, которые были измерены при известной глубине и по возможности в отсутствии поверхностных эффектов. При этом энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (EDX) предоставляет приблизительные данные, например, о содержании щелочных металлов, щелочно-земельных металлов и легких элементов, таких как азот, фосфор и сера. Предпочтительно в данном случае образуется антикоррозионный нанокристаллический слой оксида цинка, в котором кристаллы оксида цинка при необходимости вместе с другими фазами соединены друг с другом на всем протяжении или в основном на всем протяжении, в частности вблизи границы раздела с металлической поверхностью, или/и кристаллы оксида цинка при необходимости вместе с другими фазами полностью покрывают металлическую поверхность.

Особо предпочтительно в данном случае, что слой оксида цинка образуется или/и выкристаллизовывается при контакте с водной композицией. При этом предпочтительно, что при изучении верхней стороны покрытия под электронным растровым микроскопом (REM) в водной композиции образуются или/и в полученном из нее покрытии содержатся кристаллы оксида цинка или кристаллы смешанного оксида цинка со средним диаметром частиц или/и кристаллов в диапазоне от 1 до 200 нм, а при необходимости в случае удлиненно сформировавшихся частиц - со средней длиной частиц в диапазоне от 10 до 2000 нм, в расчете на замеры на снимках электронного растрового микроскопа. Во многих вариантах исполнения образуются покрытия, в случае которых много частиц или/и кристаллов выступают из непрерывного покрытия. Частично находятся частицы в такой кристаллической форме, что в случае таких частиц на верхней стороне покрытия можно говорить о сформированных идиоморфных кристаллах. В некоторых вариантах исполнения отдельные частицы или/и кристаллы оксида цинка срастаются так плотно, что отдельные частицы или/и кристаллы можно только с усилием или вообще не

возможно визуально отделить друг от друга под электронным растровым микроскопом, так как они не находятся в четкой кристаллической форме или/и практически или совсем не выступают из покрытия. В случае вариантов исполнения с высокой долей легирующих средств, связующих средств или/и других веществ часто образуются покрытия, на

5 которых помимо кристаллов оксида цинка различимы другие фазы.

В случае способа согласно изобретению с водной композицией может подвергаться контакту в частности металлическая поверхность из алюминия, алюминиевого сплава, стали, цинка или/и цинкового сплава.

Особо предпочтительно, если металлическая поверхность субстрата имеет

10 температуру более 120°C, и если субстрат подвергают резкому охлаждению при контакте с водной композицией. В частности металлическая поверхность субстрата имеет в этом случае температуру более 140°C, более 160°C, более 180°C, более 200°C, более 220°C, более 240°C, более 260°C, более 280°C, более 300°C, более 320°C, более 340°C, более 360°C, более 380°C или более 400°C. При этом температура водной композиции

15 предпочтительно находится в диапазоне от 10 до 90°C, так что разница температур при резком охлаждении составляет по меньшей мере 30°C, по меньшей мере 50°C, по меньшей мере 70°C, по меньшей мере 90°C, по меньшей мере 110°C, по меньшей мере 130°C, по меньшей мере 150°C, по меньшей мере 170°C, по меньшей мере 190°C, по меньшей мере 210°C, по меньшей мере 230°C, по меньшей мере 250°C, по меньшей мере 270°C, по меньшей мере 290°C, по меньшей мере 310°C, по меньшей мере 330°C, по

20 меньшей мере 350°C, по меньшей мере 370°C или по меньшей мере 390°C. В случае промышленных процессов, как например в случае нанесения покрытия на металлические ленты, как например лента из алюминиевого сплава, стальная лента или оцинкованная стальная лента, или также в случае получения металлических индивидуальных деталей, например по окончании горячей оцинковки, может быть использовано технологическое тепло лент и индивидуальных деталей для проведения охлаждения другого типа, для получения нанокристаллического слоя оксида цинка, как например, более плотного нанокристаллического слоя оксида цинка, для более быстрого получения нанокристаллического слоя оксида цинка или/и для отчетливого повышения

30 коррозионной устойчивости ленты с нанесенным подобным образом покрытием. В частности полученные при резком охлаждении покрытия могут быть окислены, причем предпочтительно по меньшей мере один анион, такой как ацетат $C_2H_3O_2^-$, окисляется например до ацетона, формальдегида, диоксида углерода или/и аналогичных фаз. В частности при окунании кристаллы оксида цинка в течение времени контакта могут

35 расти постоянно в длину и частично также в ширину, причем при более длительном времени контакта может обнаруживаться лучший рост и сцепление кристаллов оксида цинка. Было показано, что прежде всего существуют три варианта получения покрытия, которые выполняют поставленную задачу: способы нанесения покрытий посредством

40 А) распыления, В) обливания или/и С) окунания, которые более подробно описаны после раздела о водных композициях и их нанесении.

Общие водные композиции согласно изобретению и их нанесение:

В дальнейшем приведены возможные водные композиции согласно изобретению и 45 содержащиеся в них вещества, которые могут быть использованы при распылении, обливании или/и окунании. Если определенные содержания водной композиции предпочтительно используются в случае одного из данных видов нанесения, то они описаны раньше для соответствующего вида нанесения.

Предпочтительно водные композиции способа согласно изобретению имеют значение

pH в диапазоне от 2 до 13, от 4 до 13, от 5 до 12,5 или от 6 до 12 и содержание цинка в диапазоне от 0,001 до 100 г/л, причем содержание цинка изначально может быть также около нуля, если контактируют цинксодержащие металлические поверхности. Так как благодаря эффекту травления цинк из металлической поверхности может переходить

5 в водную композицию.

1.) Вода, в частности вода без минеральных солей, или при необходимости в водной смеси, содержащей по меньшей мере один органический растворитель, как например по меньшей мере один короткоцепной спирт с 1-5 атомами углерода, в частности этанол, причем доля всех органических растворителей во всех растворителях находится около

10 нуля или в диапазоне от 0,01 до 50% масс., от 0,1 до 20% масс., от 0,5 до 12% масс., от 1 до 8% масс. или от 2 до 5% масс. всех компонентов водной композиции.

2.a) В случае нанесения покрытия на металлические поверхности обычно действуют посредством водной композиции, содержащей по меньшей мере одно, в частности водорастворимое или/и спирторастворимое, цинксодержащее соединение 2.a). В данном

15 случае особо предпочтительной является по меньшей мере одна соль цинка, которая может быть выбрана из солей цинка, в частности хлоридов, нитратов, сульфатов, фосфорсодержащих солей, алколюатов, алкоксидов или/и солей органических кислот, таких как дигидрат ацетата цинка, гидрат ацетилацетоната цинка, гидрат цитрата цинка, гексагидрат нитрата цинка или/и хлорид цинка.

20 Предпочтительно количество цинксодержащих соединений в водной композиции находится в диапазоне от 0,001 до 100 г/л в пересчете на содержание цинка, рассчитываемого на элемент, особо предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 80 г/л, от 0,5 до 60 г/л, от 1 до 50 г/л, от 1,5 до 40 г/л, от 2 до 30 г/л, от 3 до 20 г/л, от 5 до 15 г/л или от 8 до 12 г/л добавленных цинксодержащих соединений.

25 В частности для вариантов исполнения 2.a) значение pH водного раствора предпочтительно устанавливают таким образом, что оно находится в диапазоне от 4 до 13, от 4,5 до 12, от 5 до 10, от 5,5 до 8 или от 6 до 7. Если значение pH составляет менее 5, то может обнаруживаться ускоренное растворение металлов или соответственно сплавов металлической поверхности субстрата. Если значение pH составляет более 8

30 или/и содержание цинка в композиции повышается, то в электролитных растворах без вспомогательных веществ, например для стабилизации, может обнаруживаться выпадение осадка, например в результате отсутствующего комплексообразования, если не добавлен комплексообразующий агент.

2.b) С другой стороны добавка цинксодержащего соединения к такого рода водным композициям не является в обязательном порядке необходимой, если композиция протравливает цинксодержащие металлические поверхности при выбранных условиях

35 применения, причем в этом случае цинк, при необходимости вместе с небольшой долей легирующих элементов или/и примесей, переходит в раствор. Термин протравливание с точки зрения настоящей заявки включает также при необходимости щелочное травление. В этом случае вместо цинксодержащего соединения добавляют или/и в ней содержится, например, по меньшей мере одно основание или по меньшей мере одну

40 кислоту для растворения цинка из цинксодержащей металлической поверхности.

Количество не содержащих цинк соединений 2.b), которые предоставляют H^+ -ионы, OH^- -ионы, другие катионы или/и другие анионы и могут содействовать растворению цинка из цинксодержащей металлической поверхности, находится в частности в этом

случае предпочтительно в диапазоне от 0,001 до 400 г/л, особо предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 120 г/л, от 0,5 до 80 г/л, от 1 до 50 г/л, от 1,5 до 40 г/л, от 2 до 30 г/л, от 3 до 20 г/л, от 5 до 15 г/л или от 8 до 12 г/л в пересчете на добавленные или/и

содержащиеся соединения. Количества не содержащих цинк соединений 2.b) могут встречаться альтернативно или дополнительно к количествам по меньшей мере одного цинксоодержащего соединения 2.a), а в случае небольших количеств по меньшей мере одного цинксоодержащего соединения особо предпочтительно совместно с по меньшей мере одним не содержащим цинк соединением 2.b).

В частности для вариантов исполнения 2.b) значение pH водного раствора предпочтительно устанавливают таким образом, что оно находится в диапазоне от 4 до 6, от 4,5 до 5,5, от 5 до 10, от 8 до 13 или от 9 до 11, чтобы благодаря протравливающему действию перевести в раствор цинк и при необходимости другие катионы из металлической поверхности.

В случае способа согласно изобретению предпочтительно металлическую поверхность из цинка или/и сплава цинка приводят в контакт с водной композицией, которая не содержит цинка или содержит цинк в количестве от 0,001 до 100 г/л, в расчете на металл, причем благодаря протравливающему эффекту водной композиции некоторое количество цинка попадает в водную композицию и повышает в ней долю цинка.

В случае необходимости к водной композиции могут быть добавлены или/и в ней содержатся кроме того другие компоненты.

3.) В случае способа согласно изобретению может образовываться нанокристаллический слой оксида цинка предпочтительно содержащий в каждом случае по меньшей мере один гидроксид, оксид, также например сложный оксид, такой как шпинель, или/и фосфат, в частности в каждом случае по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, состоящей из алюминия, бария, бора, кальция, железа, гафния, кобальта, меди, лантана, лантанида, магния, марганца, никеля, фосфора, кремния, азота, стронция, титана, иттрия, цинка и циркония. Образованные при этом вещества могут быть следствием легирования водной композиции или соответственно нанокристаллического слоя оксида цинка или/и следствием добавки, в частности для модификации или/и оптимизации свойств. Для этого могут быть использованы легирующие средства и применяемые добавки, как в частности водо- или/и спирторастворимые соединения, предпочтительно алюминия, бария, бора, кальция, железа, гафния, кобальта, меди, лантана, лантанида, магния, марганца, никеля, фосфора, кремния, азота, стронция, титана, иттрия, цинка или/и циркония.

Их добавляют особо предпочтительно в диапазоне от 0,0001 до 15 г/л, от 0,001 до 6 г/л, от 0,1 до 5 г/л, от 0,2 до 4 г/л, от 0,3 до 3 г/л или от 0,4 до 2 г/л, от 0,5 до 1,5 г/л или от 0,8 до 1,2 г/л в пересчете на содержание металла/полуметалла, рассчитанного на элемент, содержащего металл/полуметалл соединения, или/и содержатся в таком количестве в водной композиции, в частности в виде хлоридов, нитратов, сульфатов, фосфорсодержащих солей, таких как ортофосфаты, или/и в виде солей органических соединений, таких как соли карбоновых кислот, алколяты или/и алкоксиды.

Особо предпочтительными являются соединения алюминия, бария, бора, кальция, меди, по меньшей мере одного лантанида, например церия, магния, марганца, никеля, титана или/и циркония. Особо предпочтительно применяют соединения, у которых данные катионы встречаются вместе с ранее указанными анионами. Предпочтительно находится соотношение цинка, рассчитанного на металл, к легирующему средству, рассчитанному на металл, в диапазоне от 1:0,00001 до 1:2, особенно предпочтительно в диапазоне от 1:0,0001 до 1:1,6, от 1:0,0001 до 1:1,2, от 1:0,0001 до 1:0,8, от 1:0,001 до 1:0,4 или от 1:0,03 до 1:0,1.

Легирующее средство может при необходимости, в частности в случае низкого содержания, вести к тому, что кристаллы оксида цинка имеют чужеродные атомы или/и

дефекты кристаллической решетки или/и представляют собой смешанные кристаллы. В случае лимитированного или повышенного содержания легирующего средства оно может обнаруживаться также в виде отдельной фазы рядом с оксидом цинка, например в промежутках между столбчатыми кристаллами оксида цинка, как показано, например, на фигуре 7. Для простоты в данной заявке вместо "[...]оксид цинка" или/и "[...] смешанный оксид цинка" употребляют "[...]оксид цинка", даже если "[...]смешанный оксид цинка" также включен. Легирующее средство может помочь улучшить свойства оксида цинка или соответственно смешанного оксида цинка, такие как кристалличность, кристаллические свойства, электрические свойства, электрохимические свойства, как например степень растворимости при коррозии, или/и свойства покрытий.

4.) Средство для корректировки значения pH или/и для стабилизации водной композиции: В качестве щелочных средств к водной композиции могут быть добавлены или в ней содержаться в частности первичные, вторичные или/и третичные амины или/и аминные соединения, такие как гексаметилентетраамин, аминокарбоновые кислоты и их производные, как например этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТА, гидроксиды или/и соли щелочных металлов, аммиак, аммониевые соединения или/и другие соли органических кислот. Особо предпочтительными в данном случае являются соединения с низким или отсутствующим содержанием углерода. Альтернативно или дополнительно к водной композиции может быть добавлена или в ней содержаться по меньшей мере одна кислота, как например слабая органическая кислота, такая как лимонная кислота, уксусная кислота, глюконовая кислота или/и по меньшей мере одна соль кислоты.

Предпочтительно применяют по меньшей мере одно средство для корректировки значения pH или/и для стабилизации с общим содержанием этого средства в диапазоне от 0,001 до 60 г/л, в пересчете на добавленное или/и содержащееся в каждом случае соединение, особо предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 45 г/л, от 0,1 до 30 г/л, от 0,2 до 15 г/л, от 0,5 до 8 г/л или от 1 до 3 г/л добавленных или/и содержащихся соединений.

Средство для корректировки значения pH или/и для стабилизации может с одной стороны помочь проведению контролируемого осаждения, а с другой стороны во многих вариантах исполнения может способствовать достижению более высокой степени кристалличности покрытия согласно изобретению, что в частности может быть подтверждено при помощи рентгеновской дифракции.

5.) Связующее средство: связующее средство добавляют только в отдельных вариантах исполнения. В качестве связующего средства может быть использован в этом случае соответственно по меньшей мере один полимер/сополимер, как например, на основе акрилата, эпоксида, иономера, поликарбоната, сложного полиэфира, простого полиэфира или/и полиуретана, при необходимости содержащий сшивающий агент, силан/силанол/силоксан/полисилоксан, - причем в водной композиции исходят из силана, силанола или/и силоксана, полисилоксан или/и силикат, такой как алкилсиликат или/и жидкое стекло. Добавка связующего средства может способствовать тому, что полученное с его помощью покрытие обладает повышенной антикоррозийной защитой и при необходимости повышенными барьерными свойствами.

В этом случае может быть использовано общее содержание всех связующих средств в общем количестве в диапазоне от 0,001 до 10 г/л, в пересчете на соответствующие добавленные или/и содержащиеся соединения, особо предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 8 г/л, от 0,05 до 6 г/л, от 0,1 до 4 г/л, от 0,2 до 2,5 г/л или от 0,25 до 1,5 г/л добавленных или/и содержащихся соединений.

6.) Добавки: во многих водных композициях применяют по меньшей мере одну

добавку. В качестве добавок могут быть использованы в каждом случае по меньшей мере один смачивающий агент, биоцид, противовспенивающее вещество, комплексообразующий агент или/и средство, улучшающее розлив - в случае если они уже не встречались как таковые в ранее названных группах веществ, в частности по

5 меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, причем в частности особо предпочтительны соединения с низким содержанием углерода или/и совсем не содержащие углерода.

В этом случае может быть использовано общее содержание всех добавок в общем количестве в диапазоне от 0,001 до 10 г/л, в пересчете на соответствующие добавленные

10 или/и содержащиеся соединения, особо предпочтительно в диапазоне от 0,01 до 8 г/л, от 0,05 до 6 г/л, от 0,1 до 4 г/л, от 0,2 до 2,5 г/л или от 0,25 до 1,5 г/л добавленных или/и содержащихся соединений.

В случае способа согласно изобретению водная композиция предпочтительно может содержать по меньшей мере одно средство для корректировки значения pH или/и для

15 стабилизации водной композиции 4.), по меньшей мере одно связующее средство 5.) или/и по меньшей мере одну добавку 6.).

Предпочтительно водная композиция согласно изобретению содержит (причем содержание цинксоодержащего соединения приведено как содержание элементарного цинка, а остальные соединения приведены с содержанием вещества, и причем содержание

20 соединений 2.a) или соединений 2.b) является обязательным):

а) от 0 или 0,001 до 100 г/л цинксоодержащих соединений 2.a) и

б) от 0 или 0,001 до 300 г/л не содержащих цинк соединений 2.b), а также от 0 или 0,0001 до 50 г/л легирующего средства,

от 0 или 0,0001 до 60 г/л средства для корректировки значения pH или/и для

25 стабилизации водной композиции,

от 0 или 0,001 до 10 г/л связующего средства или/и

от 0 или 0,001 до 10 г/л добавок, причем при использовании не содержащих цинк соединений 2.b) цинк также вытравливается из цинксоодержащих металлических поверхностей и переходит в водную композицию.

Предпочтительно находится массовое отношение цинксоодержащих соединений, включая ионы цинка, к общему содержанию твердых веществ в диапазоне от 80 до 100% масс., от 85 до 99% масс., от 90 до 98% масс., или от 95 до 97% масс.

Предпочтительно находится массовое отношение цинка в цинксоодержащих соединениях, включая ионы цинка, к общему содержанию твердых веществ в диапазоне от 40 до 80%

35 масс., или от 50 до 60% масс.

В особо предпочтительных вариантах исполнения водная композиция согласно изобретению содержит (причем содержание цинксоодержащего соединения приведено как содержание элементарного цинка, а остальные соединения приведены с содержанием вещества, и причем содержание соединений 2.a) или соединений 2.b) является

40 обязательным):

а) от 0 или 0,001 до 80 г/л цинксоодержащих соединений 2.a) или

а) от 20 до 100 г/л цинксоодержащих соединений 2.a) и

б) от 0 или 0,01 до 240 г/л не содержащих цинк соединений 2.b), а также

с) по меньшей мере один из следующих компонентов:

от 0,001 до 30 г/л легирующего средства,

от 0,001 до 40 г/л средства для корректировки значения pH

или/и для стабилизации водной композиции,

от 0,001 до 6 г/л связующего средства или/и

от 0,001 до 6 г/л добавок.

В другой особо предпочтительной форме исполнения композиция согласно изобретению содержит:

от 0,3 до 20 г/л цинксодержащих соединений 2.a) или от 35 до 100 г/л цинксодержащих соединений 2.a) и

от 0 или 0,3 до 60 г/л не содержащих цинк соединений 2.b), а также

от 0 или 0,4 до 10 г/л легирующего средства,

от 0 или 0,01 до 20 г/л средства для корректировки значения pH

или/и для стабилизации водной композиции,

от 0 или 0,3 до 2,5 г/л связующего средства или/и

от 0 или 0,2 до 2,5 г/л добавок.

В другой особо предпочтительной форме исполнения композиция согласно изобретению содержит:

от 1 до 3 г/л цинксодержащих соединений 2.a) и

от 0 или 1 до 10 г/л не содержащих цинк соединений 2.b), а также

от 0 или 0,8 до 5 г/л легирующего средства, в пересчете на содержание металла,

от 0 или 2 до 6 г/л средства для корректировки значения pH

или/и для стабилизации водной композиции,

от 0 или 0,5 до 1,5 г/л связующего средства или/и

от 0 или 0,25 до 1,5 г/л добавок.

Задача также решается при помощи водной композиции, соответствующей независимому пункту формулы, относящегося к веществу.

Задача кроме того решается при помощи нанокристаллического слоя оксида цинка, который получен в соответствии по меньшей мере с одним из пунктов формулы изобретения, относящихся к способу или/и при помощи водной композиции, соответствующей независимому пункту формулы, относящегося к веществу.

Водные композиции согласно изобретению часто имеют концентрацию твердых и активных веществ (общая концентрация) в диапазоне от 10 до 800 г/л. Активные вещества представляют собой такие вещества, которые находятся не в твердой форме или часто в растворенной форме, однако могут участвовать в химических реакциях.

Концентрат может часто иметь общую концентрацию в диапазоне от 200 до 750 г/л, в частности от 400 до 700 г/л. Из него путем разбавления, в частности водой, можно приготовить композиции электролитных растворов. Предпочтительно для разбавления концентрата применяют только воду и не используют органические растворители, Предпочтительно разбавление концентрата осуществляют с коэффициентом разведения, находящимся в диапазоне от 1,1 до 25, особенно предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 16, от 2 до 10 или от 3 до 6. Устанавливаемое содержание твердых и активных веществ в водной композиции зависит, в частности при обливании, от покрываемых субстратов, от соответствующего устройства и от часто обусловленной этим устройством толщины пленки после нанесения.

Во многих формах исполнения композицию согласно изобретению применяют на металлических лентах или соответственно полосах, в частности в способах нанесения покрытий на ленты. Многие из применяемых в настоящее время ленточных конвейеров имеют скорость движения ленты в диапазоне от 10 до 200 м/мин. Чем быстрее движется лента, тем быстрее должна происходить реакция между композицией согласно изобретению и металлической поверхностью, чтобы не использовать слишком длинный участок устройства. Время реакции между нанесением композиции и ее полным высыханием может длиться от доли секунды до около 60 секунд. В частности в случае

быстрых ленточных конвейеров это может служить причиной того, что водная композиция является не достаточно реакционноспособной, и поэтому должна иметь более высокую кислотность или более высокую щелочность, и следовательно более высокую протравливающую способность. Предпочтительно в случае нанесения

5 покрытия на ленты или полосы ее значение рН находится в диапазоне от 2 до 13. Концентрация всех твердых и активных веществ водной композиции для нанесения покрытий на ленточных конвейерах находится в диапазоне от 200 до 800 или от 300 до 650 г/л.

Во многих вариантах исполнения мокрую пленку водной композиции наносят на

10 металлические ленты или листы и высушивают (способ с непосредственной сушкой или способ без промывки). Высушивание служит образованию слоя при помощи реакций композиции согласно изобретению, например при помощи термических процессов окисления. Высушивание осуществляют часто после обливания или распыления, и предпочтительно посредством остаточного тепла, например, процессов горячего

15 оцинковывания. Для обливания и распыления композиция согласно изобретению может быть специально подготовлена для медленной или быстрой обработки на ленточном конвейере, например, посредством подходящей концентрации, подходящей скорости распыления и пригодного значения рН. Кроме того ни мокрую пленку, ни высушенную пленку в этом случае не промывают водой, так что вытравленные из металлической

20 поверхности катионы и соединения не удаляются, а при высушивании встраиваются в покрытие.

При необходимости альтернативно после обливания или распыления перед или после высушивания и при необходимости перед и после высушивания и при необходимости после дальнейшего охлаждения дополнительно проводится промывка водой (способ

25 с промыванием), чтобы в частности вымыть избыточные соли.

В случае способа согласно изобретению при помощи водной композиции согласно изобретению на металлической поверхности может образовываться антикоррозионное покрытие с высоким содержанием кристаллов оксида цинка или/и из кристаллов оксида цинка или в основном из кристаллов оксида цинка.

30 Нанокристаллический слой оксида цинка полученный согласно изобретению может иметь - в независимости от выбранного при этом вида нанесения, как например А), В), или/и С) - варьируемый в широких границах состав слоя. В частности он может отличаться тем, что включает:

от 75 до 100% масс. оксида цинка и от 0 или 0,001 до 30% масс. легирующего элемента,

35 а также от 0 или 0,001 до 15% масс. углерода и от 0 или 0,001 до 25% масс. кремния.

В особо предпочтительном варианте исполнения нанокристаллический слой оксида цинка согласно изобретению содержит:

от 80 до 100% масс. оксида цинка и от 0 или 0,001 до 20% масс. легирующего элемента, а также от 0 или 0,001 до 10% масс. углерода и от 0 или 0,001 до 20% масс. кремния.

40 В другой особо предпочтительной форме исполнения нанокристаллический слой оксида цинка согласно изобретению содержит:

от 85 до 100% масс. оксида цинка и от 0 или 0,001 до 15% масс. легирующего элемента, а также от 0 или 0,001 до 5% масс. углерода и от 0 или 0,001 до 10% масс. кремния.

В другой особо предпочтительной форме исполнения нанокристаллический слой

45 оксида цинка согласно изобретению содержит:

от 90 до 100% масс. оксида цинка и от 0 или 0,001 до 10% масс. легирующего элемента, а также от 0 или 0,001 до 3% масс. углерода и от 0 или 0,001 до 5% масс. кремния.

В другой особо предпочтительной форме исполнения нанокристаллический слой

оксида цинка согласно изобретению содержит:

от 95 до 100% масс. оксида цинка и от 0 или 0,001 до 5% масс. легирующего элемента, а также

от 0 или 0,001 до 3% масс. углерода и от 0 или 0,001 до 5% масс. кремния.

5 В другой особо предпочтительной форме исполнения нанокристаллический слой оксида цинка согласно изобретению содержит:

от 98 до 100% масс. оксида цинка и от 0 или 0,001 до 2% масс. легирующего элемента, а также

от 0 или 0,001 до 2% масс. углерода и от 0 или 0,001 до 2% масс. кремния.

10 Во всех ранее указанных здесь составах слоя оксида цинка согласно изобретению должен содержаться соответственно оксид цинка, который в виде смешанного оксида цинка может содержать легирующий элемент, углерод или/и кремний. При необходимости может небольшое количество углерода и кремния действовать как легирующий элемент.

15 В случае способа согласно изобретению образуется предпочтительно низко или высоко кристаллический слой оксида цинка, особо предпочтительно высоко кристаллический слой оксида цинка. Данное покрытие может иметь содержание оксида цинка, находящееся в диапазоне от 75% масс. до 100% масс, от 80 до 99% масс., от 90 до 98, от 94 до 96% масс., или от 97 до 100% масс. Предпочтительно в
20 нанокристаллическом слое оксида цинка все количество оксида цинка сформировано в кристаллической форме. Особо предпочтительно в нанокристаллическом слое оксида цинка все количество оксида цинка сформировано из кристаллического оксида цинка, кристаллическая форма которого распознана по REM-снимкам. При исследовании с помощью рентгеновской дифракции было обнаружено, что оксид цинка как правило
25 находится в не в рентгеноаморфной, а в кристаллической форме. С другой стороны во всех исследованных слоях оксида цинка обнаруживалось явное кристаллическое строение полученного оксида цинка или смешанного оксида цинка. Особо предпочтительно получают оксид цинка или смешанный оксид цинка, который имеет высокую степень кристалличности или/и небольшое количество дефектов кристаллической решетки
30 оксида цинка или смешанного оксида цинка. Смешанный оксид цинка в частности получается тогда, когда добавлено высокое содержание легирующего средства. Тем не менее для простоты с точки зрения настоящей заявки как правило говорят об "оксиде цинка", даже если частично при этом речь идет о смешанном оксиде, если не подразумеваются данные о составе водной композиции или о составе покрытия. При
35 этом могут при необходимости содержаться даже доли других неорганических фаз, как например, карбидов, углерода, шпинелей, металлофосфатов, молибдатов, ванадатов или/и вольфраматов.

В случае особо предпочтительного варианта способа может образовываться нанокристаллический слой оксида цинка, содержащий по меньшей мере один ингибитор
40 коррозии, по меньшей мере один силан/силанол/силоксан/полисилоксан, по меньшей мере один полисилоксан, по меньшей мере один органический полимер/сополимер, по меньшей мере один силикат или/и по меньшей мере одну добавку. В качестве ингибиторов коррозии могут выступать, например, вещества, полученные из легирующих добавок и неорганической или металлоорганической природы, или/и
45 добавленные ингибиторы коррозии или/и азотные соединения, такие как азолы или/и амины.

Покрывание, полученное согласно изобретению, может иметь толщину слоя в диапазоне от 0,002 до 20 мкм, причем нанокристаллический слой оксида цинка зачастую может

иметь толщину слоя в диапазоне от 0,002 до 5 мкм, от 0,005 до 2 мкм, от 0,01 до 1 мкм, от 0,01 до 0,5 мкм или от 0,01 до 0,2 мкм. Если неорганические компоненты не встраиваются в оксид цинка, то соответствующие вещества могут быть встроены в частности в покрытие, например, в виде заполнений промежутков или/и фаз на границах раздела. В случае полученных посредством обливания покрытий в определенных условиях на нанокристаллический слой оксида цинка может быть нанесено, например, связующее средство, также по меньшей мере частично. Некоторое количество углерода, в частности из соединений с высоким содержанием углерода, может быть встроено в небольших количествах в покрытие или/и может быть сконцентрировано в незначительной мере на необработанной поверхности покрытия. Напротив содержание азота в покрытии, который, например, мог бы попасть из амина, в первых экспериментах не могло быть подтверждено.

В случае способа согласно изобретению нанокристаллический слой оксида цинка после его нанесения может быть при необходимости просушен. В случае способа согласно изобретению нанокристаллический слой оксида цинка после его нанесения - без или с последующей промывкой водой - может быть подвергнут нанесению покрытия предпочтительно при помощи другой покрывающей композиции.

При этом нанокристаллический слой оксида цинка после его нанесения может быть предпочтительно просушен, и при необходимости затем подвергнут нанесению другого покрытия. Альтернативно нанокристаллический слой оксида цинка предпочтительно после его нанесения может быть не просушен или может быть просушен, но не полностью, и затем на еще не полностью просушенный нанокристаллический слой оксида цинка может быть нанесено другое покрытие.

В случае способа согласно изобретению на нанокристаллический слой оксида цинка без сушки или после сушки может быть нанесено при необходимости по меньшей мере одно другое покрытие, в частности, на основе соответственно по меньшей мере одного ингибитора коррозии, фосфата, фосфоната, силоксана или/и полисилоксана, полученного из силана, силанола или/и силоксана в водной композиции, полисилоксана, соединения на основе титана, гафния, циркония, иттрия или/и по меньшей мере одного лантанида, как например, церия, органического полимера/сополимера, промотора адгезии, например на основе карбоновой кислоты, такой как полиакриловая кислота, ингибитора коррозии или/и силиката, например в качестве второго покрытия предварительной обработки или/и в качестве по меньшей мере одного покрытия с по меньшей мере одним связующим средством, таким как праймер, лак или/и клеящее вещество. Особо предпочтительно при этом, что на нанокристаллический слой оксида цинка наносят покрытие на основе по меньшей мере одного фосфата или на основе по меньшей мере одного силоксана или/и полисилоксана, полученного из силана, силанола или/и силоксана в водной композиции, при необходимости совместно с другими компонентами, которое может быть использовано например в качестве второго покрытия предварительной обработки. Праймер, лак или/и клеящее вещество может представлять собой в частности композицию на основе полиакриловой кислоты, акрилата, эпоксида, иономера, фенола, поликарбоната, сложного полиэфира, простого полиэфира, полиуретана или/и винила, при необходимости содержащую сшивающий агент, например на основе амина, азида, азотного соединения, формальдегида, имида, имидазола, изоцианата, изоцианурата, меламина, пероксида, триазина, триазола, соединений титана или/и циркония, силана/силанола/силоксана/полисилоксана или/и добавок, как например инициатор. Особенно хорошо зарекомендовало себя, среди прочего, нанесение слоя преимущественно, в основном или исключительно на основе полиакриловой кислоты, азотсодержащих

силанов, таких как аminosиланы, фосфатов или бифосфонатов.

Способы нанесения покрытия посредством распыления, обливание или/и окунания:

Было показано, что прежде всего существуют три варианта получения покрытия, которые выполняют поставленную задачу: способы нанесения покрытий посредством
 5 А) распыления, В) обливания или/и С) окунания, которые далее описаны отдельно. Эти варианты нанесения покрытий в редких формах исполнения однако могут быть скомбинированы также друг с другом. Они частично имеют также плавные переходы между собой.

А) Распыление:

10 Нанесение покрытия при помощи водной композиции посредством распыления, причем оно может подходить для высокоэффективного контакта металлической поверхности с водной композицией, в частности при повышенной температуре субстрата. При этом в контакт с металлической поверхностью приводят в основном или только свежую композицию. Благодаря этому и посредством нанесенных на поверхность с
 15 помощью высокого давления капель раствора для обработки обеспечивается быстрое взаимодействие химических компонентов раствора для обработки с поверхностью субстрата. Таким образом толщина диффузионного слоя и вместе с ней химический градиент между поверхностью и внутренней частью раствора для обработки существенно ниже, чем в случае окунания. Поэтому в случае распыления проявляется
 20 высокая реакционная способность. В результате чего возможно достигать сравнительно короткого времени обработки. При этом процесс может быть проведен предпочтительно при температуре субстрата, приблизительно находящейся в диапазоне от 5 до 400°C, или/и предпочтительно при температуре композиции в диапазоне от 5 до 98°C, причем предпочтительно по меньшей мере одна из обеих температур составляет по меньшей
 25 мере 50°C. Предпочтительно температура субстрата по меньше на 30°C больше температуры водной композиции. Метод распыления возможно было модифицировать даже таким образом, что он подходит для нанесения покрытий на быстродвигающиеся ленты или соответственно полосы, в частности при большой разнице температур при резком охлаждении.

30 В особо предпочтительной форме исполнения процесс проводят при начальной температуре субстрата, находящейся в диапазоне от 5 до 400°C, и при начальной температуре водной композиции в диапазоне от 5 до 98°C, причем по меньшей мере одна из обеих температур составляет по меньшей мере 50°C. Особо предпочтительно начальная температура водной композиции находится в диапазоне от 12 до 95°C, от
 35 14 до 90°C, от 16 до 80°C, от 18 до 60°C или от 20 до 40°C. Особо предпочтительно процесс проводят при начальной температуре субстрата, находящейся в диапазоне от 10 до 400°C, от 20 до 320°C, от 40 до 280°C, от 60 до 240°C, от 80 до 200°C или от 100 до 160°C, или в диапазоне от 250 до 340°C. Особо предпочтительно к водной композиции для распыления добавляют по меньшей мере одно цинксоодержащее соединение, как
 40 например, дигидрат ацетата цинка. Удельное давление при распылении может находиться в обычных для промышленности пределах. Предпочтительно оно находится в диапазоне от 0,3 до 5, от 0,8 до 3 бар или от 1 до 2,5 бар. Распыление может протекать через соответствующие сопла с одной струей или несколькими струями, в форме кольца, по меньшей мере в одну завесу или аналогичным образом.

45 Распыленное количество водной композиции зависит от концентрации химических элементов, таких как цинк, от скорости распыления и от удельного давления при распылении. Оно предпочтительно устанавливается таким образом, что скорость распыления находится в диапазоне от 0,1 до 100 мл, от 1 мл до 50 мл, от 2 до 25 мл или

от 3 до 15 мл для площади 200 см² за минуту.

Если для распыления применяют по меньшей мере одно средство для корректировки значения pH или/и для стабилизации 4.), то общее содержание этого средства предпочтительно находится в диапазоне от 0,0001 до 60 г/л, в пересчете на добавленное в каждом случае соединение, особо предпочтительно в диапазоне от 0,001 до 40 г/л, от 0,01 до 20 г/л, от 0,1 до 15 г/л, от 0,5 до 10 г/л, от 1 до 8 г/л или от 2 до 6 г/л добавленных соединений.

В случае распыления часто возможно выбрать сравнительно короткие времена нанесения покрытия, так что могут быть нанесены покрытия также на быстро движущиеся ленты или соответственно полосы. На свежесцинкованных или свежесчищенных металлических поверхностях получают обычно особо равномерные нанокристаллические слои оксида цинка. В принципе поэтому предварительная, например щелочная, очистка не является обязательной. При помощи метода распыления состав нанокристаллического слоя оксида цинка может особенно хорошо подвергаться регулированию и контролю. В случае данного метода сравнимо снижается расход химических реактивов, так как в результате короткого времени контакта может практически не образовываться отложений и шлама. В качестве температуры или/и начальной температуры водной композиции при нанесении покрытия являются пригодными температуры в частности от 10 до 40°C, или даже от 5 до 98°C. Однако пониженная температура может помочь стабилизировать процесс нанесения покрытия, так чтобы из-за температуры выше 40°C на менее нагретых местах установок по возможности не происходило образования налетов и кристаллизатов. Поэтому предпочтительно удаление элементов и стенок установок от сопла распыления выбирают таким образом, чтобы температуры этих элементов и стенок не подвергались воздействию температур выше 40°C, чтобы по возможности исключить образование налетов и кристаллизатов на установках.

По сравнению с окунанием концентрации водной композиции для распыления могут быть сравнительно выше вследствие необходимой реакционной способности при коротком времени нанесения покрытия. Если покрытие наносят на не высокотемпературные субстраты, как например свежесцинкованные горячим способом стальные листы в фазе охлаждения, то является предпочтительным перед нанесением покрытия субстраты нагреть до температур предпочтительно превышающих 100°C, в частности превышающих 180°C, превышающих 220°C или превышающих 260°C. В некоторых вариантах исполнения однако может формироваться оксид цинка меньших размеров, как например кристаллы оксида цинка со средней длиной менее 100 нм или менее чем 50 нм, и при необходимости также с менее хорошим кристаллообразованием, в частности если окисление соединений цинка может протекать не полностью.

В) Обливание:

Нанесение покрытия при помощи водной композиции посредством обливания, причем для нанесения предпочтительно применяют в основном по меньшей мере один поток жидкости, который соприкасается с металлической поверхностью по меньшей мере в одном месте, так чтобы водная композиция после соприкосновения текла оттуда через другие металлические поверхности. При нанесении посредством обливания помимо по меньшей мере одного потока жидкости могут возникать в определенных условиях также капли большого или малого размера. Преимуществами обливания, в частности в сравнении с распылением, являются существенное предотвращение образующегося при распылении тумана или аэрозоля, а также более простая и надежная техника нанесения. В случае ленты или соответственно полосы или/и в устройстве

непрерывного действия может также происходить соприкосновение по меньшей мере с одним потоком жидкости, который образует по меньшей мере одну завесу жидкости. После соприкосновения водной композиции с металлической поверхностью при необходимости избыточная композиция посредством отжимного вала может быть

5 преобразована в жидкую пленку определенной толщины.

В случае обливания предпочтительно процесс проводят при начальной температуре субстрата, находящейся в диапазоне от 100 до 400°C, причем в результате охлаждения субстрата в основном при контакте или/и после контакта с водной композицией температура субстрата может составлять от 400 до 5°C. Однако температура субстрата

10 ниже 50°C является сильно нежелательной. Особо предпочтительно процесс проводят при температуре или/и начальной температуре композиции в диапазоне от 5 до 98°C.

Особо предпочтительно процесс проводят при температуре водной композиции в диапазоне от 12 до 95°C, от 14 до 90°C, от 16 до 80°C, от 18 до 60°C или от 20 до 40°C. Особо предпочтительно процесс проводят при начальной температуре субстрата,

15 находящейся в диапазоне от 5 до 400°C, от 20 до 320°C, от 40 до 280°C, от 60 до 240°C, от 80 до 200°C или от 100 до 160°C.

При обливании в контакт с металлической поверхностью приводят преимущественно или только свежую композицию. Вследствие этого в электролитном растворе рядом с металлической поверхностью практически или совсем не создается химический градиент

20 по сравнению с окунанием. Поэтому в случае обливания проявляется высокая реакционная способность. В результате этого можно применять сравнительно короткое время обработки. При обливании возможно достигать высокой реакционной способности и сравнительно короткого времени обработки особенно при высокой температуре металлической поверхности, например на свежесцинкованной горячей

25 способом металлической поверхности. Этот метод возможно было модифицировать даже таким образом, что он подходит для нанесения покрытий на быстродвигающиеся ленты или соответственно полосы.

Если для обливания применяют по меньшей мере одно средство для корректировки значения pH или/и для стабилизации 4.), то общее содержание этого средства

30 предпочтительно находится в диапазоне от 0,0001 до 60 г/л, в пересчете на добавленное в каждом случае соединение, особо предпочтительно в диапазоне от 0,001 до 40 г/л, от 0,01 до 20 г/л, от 0,1 до 15 г/л, от 0,5 до 10 г/л, от 1 до 8 г/л или от 2 до 6 г/л добавленных соединений.

В случае обливания часто возможно выбрать сравнительно короткое время нанесения

35 покрытия, так что могут быть нанесены покрытия также на быстродвигающиеся ленты или соответственно полосы. На свежесцинкованных или свежесчищенных металлических поверхностях получают обычно особо равномерные нанокристаллические слои оксида цинка. В принципе предварительная, например щелочная, очистка не является обязательной. В случае температур субстрата и водной

40 композиции существует особенно большая свобода выбора, которая делает возможным множество вариантов получения. В случае обливания состав нанокристаллического слоя оксида цинка может обычно лучше подвергаться регулированию и контролю, чем при окунании. Также данный метод является зачастую приемлемым с экологической точки зрения, так как в результате короткого времени контакта часто может

45 практически не образовываться отложений и шлама, и по большей степени предотвращается образование аэрозоля, как при распылении.

В случае обливания или распыления на металлической поверхности не образуется совсем или образуется только очень тонкий диффузионный слой, по причине

постоянного обновления композиции и моментального образования нанокристаллического слоя оксида цинка. Напротив при окунании на металлической поверхности может образовываться в определенных условиях заметный диффузионный слой, который преодолевают только при помощи особо высокой концентрации водной композиции в результате химической реакции, до тех пор пока не начнется рост кристаллов оксида цинка. Поэтому в частности в этом случае по сравнению с окунанием концентрация композиции при обливании или распылении может быть уменьшена. С другой стороны может быть также ситуация, когда при обливании или распылении выбирают более высокую концентрацию водной композиции, чем при окунании. Если покрытие наносят на не высокотемпературные субстраты, как например свежесцинкованные горячим способом стальные листы, то перед нанесением покрытия субстраты нагревают до температур предпочтительно превышающих 100°C, в частности превышающих 180°C, превышающих 220°C или превышающих 260°C. В качестве температуры или/и начальной температуры водной композиции при нанесении покрытия являются пригодными температуры в частности от 5 до 98°C, от 8 до 60°C, от 10 до 40°C или от 12 до 32°C.

Водная композиция при обливании по выбору может находиться в менее или более подвижном состоянии. В некоторых вариантах исполнения однако может формироваться оксид цинка меньших размеров и с худшим кристаллообразованием, чем при распылении.

С) Окувание:

Нанесение покрытия посредством окунания производят предпочтительно посредством окунания в рабочий раствор композиции согласно изобретению с начальной температурой электролитного раствора при первоначальном погружении субстрата или в длительном или непрерывном режиме, в частности после по меньшей мере одной первой операции резкого охлаждения, в диапазоне от 40 до 98°C. При этом посредством сравнительно длительного времени контакта могут быть получены особо высококачественные слои. Особо предпочтительно в случае окунания процесс проводят при начальной температуре электролитной композиции при первоначальном погружении субстрата в диапазоне от 45 до 95°C, от 50 до 90°C, от 55 до 85°C, от 60 до 80°C или от 65 до 75°C. Начальная температура субстрата может находиться в основном в диапазоне от примерно 5 и до 400°C, предпочтительно в диапазоне от 10 до 98°C, от 15 до 90°C, от 18 до 80°C, от 20 до 60°C или от 22 до 40°C, или в редких случаях в диапазоне от 30 до 80°C или от 40 до 60°C. Водная композиция при окунании в частности может в меньшей или большей степени приводиться в движение - в зависимости от вида погружения, извлечения или/и принудительных движений ванны.

Для окунания количество цинксодержащих соединений 2.a) особо предпочтительно находится в диапазоне от 0,001 до 100 г/л, от 0,01 до 80 г/л, от 0,1 до 40 г/л, от 0,3 до 20 г/л, от 0,5 до 12 г/л, от 0,8 до 8 г/л или от 1 до 3 г/л добавленных или/и присутствующих цинксодержащих соединений, в пересчете на элементарный цинк.

В качестве альтернативы цинксодержащим соединениям 2.a) могут быть использованы не содержащие цинк соединения 2.b) для растворения цинка из цинксодержащей металлической поверхности. Для окунания количество не содержащих цинк соединений 2.b) для растворения цинка из цинксодержащей металлической поверхности особо предпочтительно находится в диапазоне от 0,001 до 300 г/л, от 0,01 до 240 г/л, от 0,1 до 120 г/л, от 0,3 до 60 г/л, от 0,5 до 40 г/л, от 0,8 до 25 г/л или от 1 до 10 г/л добавленных или/и присутствующих соединений, не содержащих цинк, в пересчете на соответствующие соединения.

Для окунания общее содержание всех связующих веществ находится в диапазоне от 0,001 до 10 г/л, в пересчете на соответствующие добавленные или/и содержащиеся соединения. Особо предпочтительным является общее содержание всех связующих средств в диапазоне от 0,01 до 8 г/л, от 0,02 до 6 г/л, от 0,05 до 4 г/л, от 0,08 до 1,5 г/л или от 0,1 до 0,5 г/л добавленных или/и содержащихся соединений.

Толщина полученного посредством окунания кристаллического слоя оксида цинка зависит в частности от времени окунания, температуры и концентрации композиции.

Покрытия могут иметь очень хорошее образование кристаллов оксида цинка, в частности если выбирают длительное время нанесения покрытий. Считается, что кристаллы оксида цинка при нанесении посредством окунания имеют меньше дефектов кристаллической решетки или/и по возможности могут дольше выдерживать коррозионное воздействие, если кристаллы, частицы или/и покрытия выращены медленнее, чем при обливании или распылении. Тем не менее, в случае окунания могут оказывать влияние собирающиеся в электролитном растворе или/и привнесенные примеси, а также содержание, например легирующих средств или/и цинка. Время нанесения покрытия варьируется обычно в случае времени контакта в диапазоне от 5 секунд до 3 дней, от 10 секунд до 2 дней или от 1 минуты до 2 дней. Оно предпочтительно находится в диапазоне от 10 минут до 36 часов, в диапазоне от 12 минут до 24 часов, в диапазоне от 15 минут до 16 часов, в диапазоне от 20 минут до 12 часов, в диапазоне от 30 минут до 8 часов, в диапазоне от 40 минут до 6 часов в диапазоне от 50 минут до 4 часов или в диапазоне от 1 до 2 часов. Особенно хорошие покрытия могут быть многократно получены уже при времени контакта в диапазоне от 20 до 50 минут, в частности если процесс проводят без резкого охлаждения. Если субстрат подвергают резкому охлаждению, время нанесения покрытия может находиться в частности в диапазоне от 1 до 300 секунд или от 1 до 30 секунд. Если субстрат подвергают резкому охлаждению при окунании, предпочтительно процесс проводят при начальной температуре субстрата в диапазоне от 100 до 500°C или от 250 до 400°C. Особенно хорошие покрытия с плотным поверхностным слоем могут быть получены при начальной температуре субстрата от 200 до 400°C. Если субстрат подвергают резкому охлаждению, то кристаллы часто имеют пластинчатую форму.

По сравнению с обливанием или распылением концентрации часто понижены вследствие более длительного времени нанесения покрытия, в частности если процесс проводят без резкого охлаждения. На свежеочищенных металлических поверхностях получают обычно особо равномерные нанокристаллические слои оксида цинка.

Также на оксидированных цинковых поверхностях могут получаться хорошие покрытия. В принципе поэтому предварительная, например щелочная, очистка является необязательной, но рекомендуемой. В случае температур водной композиции существует большая свобода выбора: Температура субстрата для нанесения покрытия может быть выбрана без ограничений, и часто достаточной является температура субстрата в диапазоне от 5 до 40°C, даже если высокие температуры могут действовать благоприятно. Напротив в большинстве случаев предпочтительно проводить процесс при температуре электролитного раствора в диапазоне от 45 до 99°C или от 60 до 98°C, особо предпочтительно при 80-95°C, в частности при длительном нанесении покрытия. При помощи данного метода состав нанокристаллического слоя оксида цинка может иногда не так хорошо, как при распылении или обливании, подвергаться регулированию и контролю.

Водная композиция при окунании по выбору может находиться в менее или более подвижном состоянии. В некоторых вариантах исполнения могут однако формироваться

кристаллы оксида цинка меньших размеров и с худшим кристаллообразованием, в частности в электролитных растворах с низкими температурами. По причине длительного времени контакта может повышаться образование отложений или/и шлама.

Наконец в особо предпочтительной форме исполнения способ нанесения покрытия
5 согласно изобретению может применяться повторно, при этом после первого образования нанокристаллического слоя оксида цинка осуществляют новую обработку субстрата с нанесенным покрытием посредством обливания, распыления или окунания при помощи водной композиции. Вследствие этого может быть получен более плотный, при необходимости лучше закристаллизованный нанокристаллический слой оксида
10 цинка и достигнута еще более высокая антикоррозионная защита.

Неожиданные эффекты и преимущества

В целом было неожиданным, что существует возможность образовывать относительно простым образом хорошо кристаллизованные и гомогенно сформированные нанокристаллические слои оксида цинка. Водные композиции могли
15 быть легко и только с небольшим количеством добавок стабилизированы. Также существует возможность довольно точно регулировать и контролировать условия проведения способа и композиции. Диапазон вариаций водных композиций и составов покрытий является благоприятно большим и предлагает большое число вариантов устойчивых к коррозии покрытий.

Неожиданно оказалось, что нанокристаллические слои оксида цинка имеют также высокую адгезию к лакокрасочным материалам покрытий, наносимых в последующем.

Неожиданно оказалось, что нанокристаллические слои оксида цинка возможно беспрепятственно получать даже при условиях, применяемых в промышленности.

Неожиданно оказалось, что при помощи остаточного тепла, например от горячих
25 цинковых поверхностей, энергетически эффективным способом могут быть особенно быстро получены особо высококачественные покрытия. При этом могут быть смоделированы условия свежесоцинкованной стальной ленты.

Кроме того неожиданно оказалось, что покрытия, полученные при резком охлаждении субстрата, являются заметно иными и лучше, чем без резкого охлаждения
30 при том же времени контакта, а так же могут быть получены с лучшей возможностью контроля.

Особо предпочтительно, если металлическая поверхность субстрата имеет температуру более 120°C, и если субстрат подвергают резкому охлаждению при контакте с водной композицией, так как таким образом также могут быть получены особо
35 плотные и коррозионностойкие покрытия.

Является предпочтительным, что при помощи адаптации способа нанесения покрытия в случае существующих ленточных конвейеров обеспечивается возможность для экологически приемлемой альтернативы способам нанесения покрытия уровня техники, которая использует остаточное тепло существующих процессов, например горячего
40 цинкования, и в этом случае требует уменьшенной подачи другой энергии или вовсе обходится без нее. При этом многие стадии процесса могут быть заменены.

Является предпочтительным, что неомогенные легированные поверхности или мало пригодные металлические поверхности посредством нанесения покрытий с нанокристаллическими слоями оксида цинка согласно изобретению могут быть
45 преобразованы простым и быстрым способом в гомогенные оксидные поверхности, которые затем по необходимости могут быть подвергнуты предпочтительно дальнейшей обработке. Так как легированные поверхности или, например, в некоторых применениях стальные поверхности, могут вызывать определенные проблемы для промышленной

антикоррозионной защиты.

Покрытые согласно изобретению субстраты с покрытыми металлическими поверхностями могут быть применены в частности в автомобилестроении, в качестве архитектурного элемента в строительстве или в технологии изготовления приборов и машин, таких как электротехнические приборы или бытовая техника.

Нанокристаллические слои оксида цинка согласно изобретению могут применяться в качестве антикоррозионных или/и повышающих адгезию лакокрасочных материалов покрытий в частности на цинксодержащих поверхностях.

Примеры и сравнительные примеры:

Описанные далее примеры (В) и сравнительные примеры (VB) предназначены для более подробного пояснения объекта изобретения.

Водные композиции были приготовлены посредством смешивания, их составы приведены в таблице 1 в качестве электролитных композиций.

При этом были получены композиции, содержащие 40 г/л дигидрата ацетат цинка для обливания или распыления, 4 г/л дигидрата ацетат цинка для распыления или соответственно 15 г/л гексагидрата нитрата цинка для окунания, в пересчете на соответствующее соединение, которое было использовано в качестве источника цинка. При этом содержание растворенного цинка составило 11,7 г/л или соответственно для окунания 3,2 г/л. Для примеров В2-В7, В10-В15, В18-В23, В31 и В32 кроме того были добавлены в качестве легирующего средства ацетат алюминия, дигидрофосфат кальция, моногидрат ацетата церия или тетрагидрат ацетата магния для обливания или распыления, гексагидрат нитрата церия или гексагидрат нитрата магния для окунания или соответственно тетрагидрат ацетата никеля или гидроксиацетат циркония для распыления. Молярное отношение количества цинка к легирующему элементу церию, магнию или фосфору регулировали до значений Zn: легирующий элемент Al, Ce, Mg или/и P как 25:1, причем при добавке дигидрофосфата кальция таким образом регулировали только содержание фосфора. В случае добавления дигидрофосфата кальция в качестве легирующего элемента рассматривают кальций и фосфор. Кроме того к единичным пробам добавляли силан или щелочной силикат - жидкое стекло.

В случае добавления никеля, например, в виде ацетата, или добавления циркония, например, в виде ацетата, были показаны лучшие результаты устойчивости к коррозии незащищенной поверхности.

В качестве металлических субстратов для обливания или распыления использовали прямоугольные участки оцинкованного горячим методом листа (HDG) размером 10×20 см, которые были очищены многостадийным способом очистки растворителями: Для нанесения покрытия посредством обливания или распыления участки листа в начале погружали в ультразвуковую баню с ТГФ, затем в ультразвуковую баню с изопропанолом, и наконец в ультразвуковую баню с этанолом. Для нанесения покрытия окунанием на участки листа размером 1×4 см из цинка 99,99% фирмы Alfa Aesar участки листа полировали с уменьшением зернистости шлифовального порошка до 2500 меш, и затем очищали погружением в этанол в ультразвуковой бане.

Водные растворы при нанесении обливанием или распылением демонстрировали начальную температуру ок. 22°C, а при нанесении окунанием ок. 90°C. Для обливания или распыления подготовленный раствор наносили на оцинкованную горячим способом сталь, которая имела начальную температуру субстрата в диапазоне от 200 до 320°C. При этом самопроизвольно испарялась вода. Посредством окисления соли цинка самопроизвольно образовывался слой оксида цинка.

В случае распыления водной композиции на горячий субстрат, такой как

оцинкованная горячим способом сталь, при начальной температуре субстрата, находящейся, например, в диапазоне от 250 до 350°C, и при температуре водной композиции в диапазоне от 20 до 30°C происходило эффективное резкое охлаждение металлических субстратов. Чем выше была разница между начальной температурой субстрата и температурой водной композиции, тем более явно проявляли себя хорошо сформированные и сплошные слои оксида цинка, и тем лучше оказывалась устойчивость к коррозии незащищенной поверхности. Очевидно, что температура субстрата является более важной, чем температура водного раствора цинковой соли.

Для окунания в случае начальной температуры субстрата ок. 22°C применяли рабочий раствор с начальной температурой ок. 90°C. В случае окунания в примере 10 в данных условиях образовывались мелкодисперсные частицы из легирующего средства, предположительно оксида церия, которые заполняли пространство между столбчатыми кристаллами оксида цинка (см. фиг. 7). В случае многих примеров при использовании соответствующего легирующего средства получали легированные покрытия, у которых отдельные легирующие средства были встроены в кристаллическую решетку оксида цинка. Снимки электронной растровой микроскопии и измерения спектроскопией комбинационного рассеяния показывают, что кристаллы оксида цинка независимо от легирующего средства имеют идентичную морфологию кристаллов и по-видимому примерно сходную степень кристалличности оксида цинка. Все пробы согласно изобретению показали при этом высокую кристалличность оксида цинка.

В случае последующего нанесения покрытия на субстраты покрытые нанокристаллическим слоем оксида цинка согласно изобретению проявлялась существенно улучшенная антикоррозионная защита и значительно улучшенная адгезия к лакокрасочным материалам. Улучшенные таким образом покрытия, например при помощи нанесения покрытия на основе полиакриловой кислоты, азотсодержащего силана, фосфоната или/и бис-фосфоната на нанокристаллический слой оксида цинка согласно изобретению, усиливали антикоррозионную защиту и адгезию к лакокрасочным материалам.

Не покрытые или соответственно покрытые согласно изобретению пробы для испытания на устойчивость к коррозии были покрыты слоем, затворенным из эпоксидного клея D.E.R 331 фирмы Dow Chemicals с отвердителем Jeffamine® D400 фирмы Huntsman при массовом соотношении 1,64:1, который имитирует слой лака. Для приготовления этого покрытия оцинкованный горячим методом стальной лист размером 1,50×4,00 см на двух параллельных коротких краях аккуратно обклеивали клейкой лентой несколько раз одна на другую. При этом на верхней стороне стального листа по кромке короткого края заклеивали 7 мм и одновременно обклеивали короткую боковую поверхность, при этом высота пакета клейкой ленты на верхней стороне образует толщину 0,12 мм. Затем неоклеенную верхнюю сторону стального листа покрывали затворенным эпоксидным клеем толщиной 0,12 мм. При этом обернутый алюминиевой фольгой политетрафторэтиленовый (PTFE) блок с большой плоской поверхностью служил в качестве сопряженной поверхности для затвердевания эпоксидного клея, причем проба была закреплена на обернутом тефлоновом блоке. После затвердевания при 120°C через 75 минут с эпоксидного покрытия или соответственно субстрата удаляли блок, алюминиевую фольгу и клейкую ленту. Эпоксидное покрытие обладало в этом случае толщиной слоя 0,12 мм. Таким образом было получено лакокрасочное покрытие для исследования стойкости к коррозии и адгезии к лакокрасочным материалам покрытых лаком металлических субстратов.

Для получения характеристик коррозионной стойкости покрытий были проведены

электрохимические измерения плотности коррозионного тока на непокрытых лаком субстратах, а также тесты при помощи специальных лабораторных методов для испытания на коррозионную стойкость или для ускоренного испытания на коррозионную стойкость при повышенной температуре на покрытых лаком субстратах.

Измерения плотности коррозионного тока и коррозионного потенциала:

Для измерений использовали лабораторную аппаратуру с потенциостатом, 3 электродами и навесной ячейкой из PTFE. Непокрытые лаком пробы подключали в качестве рабочего электрода, в то время как электрод на основе серебра/хлорида серебра применяли в качестве электрода сравнения, а золотую проволоку - в качестве противозэлектрода. В качестве электролита использовался водный раствор со значением рН 8,4 на основе 19,1 г/л декагидрата тетрабората натрия, 12,4 г/л борной кислоты и 7,1 г/л сульфата натрия. Приложенный к рабочему электроду потенциал варьировался с шагом 5 мВ/с в диапазоне от -0,2 В до +0,2 В, в каждом случае измеренный по отношению к напряжению разомкнутой цепи. Окончательные плотности тока зафиксировали и представили в виде кривых плотность тока - потенциал.

Фигура 1 демонстрирует слева схему экспериментальной установки для измерений, а справа приведен принцип расчета коррозионного тока i_{KORR} , плотности коррозионного тока и коррозионного потенциала E_{KORR} в виде диаграммы Тафеля.

Значения для i_{KORR} и E_{KORR} соответствуют у- и х-значениям точки пересечения обоих касательных, которые лежали на анодных и катодных ветвях кривой плотность тока - потенциал. Измерение кривой плотность тока - потенциал проходило при 25°C. Измеренные суммарные кривые плотность тока - потенциал состояли в каждом случае из катодного терма (левая ветвь) кислородного восстановления и анодного терма (правая ветвь кривой) растворения металла. Чем ниже плотность тока, тем ниже коррозионная активность поверхности. Для оценки анодной или катодной защиты анодную и катодную плотность тока покрытых согласно изобретению проб сравнивают с непокрытыми пробами.

Фигура 2 показывает результаты измерений на цинковом субстрате, покрытом слоем оксида цинка из столбчатых нанокристаллов, из примера В9 (■) в сравнении с непокрытым цинковым субстратом из сравнительного примера VB16 (□). Снижение плотности тока из-за слоя оксида цинка отчетливо различимо. Чем ниже значение плотности тока, тем лучше коррозионная стойкость. Из кривой плотность тока - потенциал на фигуре 2 видно, что значения плотности тока для анодного и катодного потенциала из-за слоя оксида цинка из столбчатых нанокристаллов существенно снижаются.

Измерения плотности коррозионного тока дают значения в диапазоне от 0,6 до 9 мкА/см² для цинковых листов, покрытых слоем оксида цинка согласно изобретению. Чем измеренные значения плотности тока ниже, тем они лучше. Они классифицируются как хорошие и отличные. В сравнении с ними для непокрытых сравнительных проб были получены значения около 15 мкА/см² (VB8) или соответственно даже около 110 мкА/см² (VB16), которые объясняли заметную или соответственно очень сильную склонность к коррозии.

Испытание на коррозионную стойкость при комнатной температуре:

Фигура 3 демонстрирует схему установки для тестов на коррозию и расслоение. Пробы размером 1,5×4,0 см выдерживали в камере при влажности воздуха >98%, и комнатной температуре 21±1°C. Движение линии коррозии наблюдали от начала дефекта. Спустя неделю времени теста на пробе измерили длину Δl области,

подвергшейся коррозии. Чем короче длина ΔI области, подвергшейся коррозии в конце теста, тем лучше коррозионная стойкость.

Для испытания на коррозионную стойкость свободные края пробы из оцинкованной горячим способом стали (HDG), которая была частично покрыта эпоксидным клеем в соответствии с фигурой 3, обработали 0,5 М раствором NaCl. Этот раствор
5 воздействовал в течение одной недели при 21°C.

После этого времени определяли боковую протяженность ΔI проникшей линии коррозии.

Определение коррозии незащищенной поверхности в тесте солевым туманом проводили на покрытых листах из горячеоцинкованной стали в камере солевого тумана при тестировании нейтральным солевым туманом (NSS-Тест) согласно DIN EN ISO 9227. В случае опытов с распылением почти без оптимизации техники распыления добивались коррозионной стойкости в 5 дней до достижения менее чем 1% красной ржавчины при толщине слоя оксида цинка 0,025 мкм.

15 Измерения адгезии к лакокрасочным материалам:

Для измерений адгезии к лакокрасочным материалам использовали полированные до шлифовального зерна 2500 меш цинковые листы от фирмы Alfa Aesar 99.95% чистоты и в каждом случае размером 1×4 см. Посредством полировки устанавливали равномерную шероховатость поверхностей цинковых листов. Кроме того в качестве
20 субстрата использовали HDG-листы в каждом случае размером 1×4 см. На субстраты в некоторых случаях были нанесены согласно изобретению нанокристаллические слои оксида цинка. Субстраты, как и для тестов на коррозию, покрывали пленкой эпоксидного клея. Для исследования отслоения под действием влаги пробы выдерживали в камере при влажности воздуха >97% и температуре 40°C. После этого пленку клея,
25 начиная от свободного металлического края пробы, отрывали при помощи оттягивания слоя под прямым углом вверх. Силу отрыва определяют при этом посредством датчика усилия модели ZP-5 фирмы Imada, Токио, Япония. Фигура 4 демонстрирует схему аппаратуры для теста на 90°-отрыв. Чем лучше адгезия к лакокрасочным материалам, тем выше измеренное значение силы отрыва. Покрытые слоем оксида цинка согласно
30 изобретению посредством окунания цинковые листы демонстрировали значения силы отрыва в диапазоне от 2,7 до 3,5 Н/см. Покрытые слоем оксида цинка согласно изобретению посредством распыления HDG-листы демонстрировали значения силы отрыва в диапазоне от 2,1 до 2,4 Н/см, в то время как в случае всех непокрытых сравнительных проб были получены значения от 0,6 до 0,8 Н/см. Покрытые согласно
35 изобретению пробы можно отнести к категории от хороших до очень хороших в отношении адгезии к лакокрасочным материалам.

Фигура 5 демонстрирует выполненный с помощью электронного растрового микроскопа снимок слоя мелкокристаллического оксида цинка, полученного при распылении. Он был получен при начальной температуре субстрата 290±4°C и начальной
40 температуре водного, содержащего 40 г/л дигидрата ацетата цинка раствора, составляющей 22°C, посредством распыления в течение 30 секунд со скоростью 20 мл/мин и давлением 2 бара (Пример В1).

Фигура 6 демонстрирует выполненный с помощью электронного растрового микроскопа снимок полученного при окунании слоя оксида цинка из примера В9. Он
45 был получен при начальной температуре электролита 90±2°C из водного раствора 0,05 М гексагидрата нитрата цинка и 0,05 М гексаметилентетраамина, в течение времени нанесения покрытия, составляющем 30 минут.

Фигура 7 демонстрирует выполненный с помощью электронного растрового

микроскопа снимок полученного при окутании слоя оксида цинка, легированного церием, из примера В10. Он был получен при начальной температуре электролита $90 \pm 2^\circ\text{C}$ из водного раствора 0,05 М гексагидрата нитрата цинка, 0,05 М гексаметилентетраамина и 0,002 М гексагидрата нитрата церия, в течение времени нанесения покрытия, составляющем 30 минут. На выполненном с помощью электронного растрового микроскопа снимке можно рассмотреть отдельные сферические частицы темного цвета, предположительно частицы оксида церия.

Таблица 1: Композиции и стадии способа для образования покрытий из оксида цинка, а также свойства полученных с их помощью покрытий.

Пример - Содержание в г/л	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	VB8
Субстрат	HDG							
Метод очистки	Очистка растворителями при погружении в ультразвуковую баню: ТГФ, затем изопропанол, в заключении этанол							
Способ получения ZnO	Распыление водной композиции с температурой 22°C на субстрат с температурой $280-320^\circ\text{C}$ (начальные условия)							-
Соль цинка	Дигидрат ацетата цинка $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$							-
Содержание соли цинка в г/л	11,7 г/л в пересчете на содержание цинка							-
Легировующее средство ацетат, если не указано другое	-	Ce	Mg	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Al	-
Соотношение легировующее средство : соль цинка	-	1: 25	1: 25	1: 25	1: 10	1: 25	1: 25	-
Мол. соотношение APS : соль цинка	-	-	-	-	-	1: 25	-	-
Значение pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	-
Время контакта в сек.	30	30	30	30	30	30	30	-
Толщина ZnO-слоя в мкм около	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,035	0,025	непо-
Качество слоя	гомогенный, сплошной							крытый
Морфология кристаллов ZnO	пластинчатые, аналогичны структуре карточного домика, сплошные на металлической поверхности							-
Другие фазы визуально на РЭМ?	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	-
2.а Эпоксидный контактный клей:								
Толщина лакокрасочного слоя в мкм	120							
Качество слоя	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший	-

Пример	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	VB8
А) Антикоррозионная защита при комнатной температуре:								
Коррозия незащищенной поверхности, тестирование солевым туманом 120 ч	< 5% красной ржавчины	< 5% красной ржавчины*	< 5% красной ржавчины*	< 5% красной ржавчины*	< 5% красной ржавчины*	< 5% красной ржавчины*	< 2% красной ржавчины	> 10% красной ржавчины
Плотность коррозионного тока мкА/см ²	1,23	1,80	0,55	0,60	-	-	1,6	15,20
Коррозионное напряжение в В	-0,84	-0,89	-0,56	-0,59	-	-	-0,78	-0,87
Градуированная оценка А)	очень хорошо	очень хорошо	очень хорошо	очень хорошо	-	-	очень хорошо	плохо
Анодное ингибирование в сравнении с непокрытыми пробами	да	да	да	да	-	-	да	плохо
Катодное ингибирование в сравнении с непокрытыми пробами	да	да	да	да	-	-	да	плохо
Линия коррозии в мм после одной недели	1,9	2,1	1,7	1,6	-	-	-	3,7
В) Адгезия к лакокрасочным материалам:								
Сила отрыва в Н/см	2,2	2,1	2,1	2,4	-	-	-	0,6

* или даже < 2% красной ржавчины

Пример	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	VB16
Субстрат	Цинк (99,95%)							
Метод очистки	Полировка до шлифовального зерна 2500 меш, затем очистка погружением в этанол в ультразвуковой бане,							
Способ получения ZnO	Окунание субстрата с температурой ок. 22 °С в водную композицию с температурой ок. 90 °С (начальные условия)							-
Соль цинка и амин	Гексагидрат нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и гексаметиленetetрамин							-
Содержание соли цинка в г/л	3,25 г/л в пересчете на содержание цинка							-
Легирующее средство ацетат/нитрат (Ac или соответственно NO_3)	-	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Ca(H_2PO_4)_2$	CeAc	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	AlAc	-
Соотношение легирующее средство : соль цинка	-	1: 25	1: 25	1: 25	1: 25	1: 25	1: 25	-
Мол. соотношение TEOS : соль цинка	-	-	-	-	-	-	1: 25	-
Значение pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	-
Время контакта в мин.	30	30	30	30	30	30	30	-
Толщина ZnO-слоя в мкм около	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	-
Качество слоя	гомогенный, сплошной							-
Образование ZnO-кристаллов/слоя	столбчато-стебельчатые, в основном растущие параллельно, на металле по большей степени сплошные							-
Другие фазы визуально на REM?	нет	да	нет	нет	нет	нет	нет	-
2.а Эпоксидный контактный клей:	Толщина лакокрасочного слоя 120 мкм							
Качество слоя	хороший	хороший	хороший	хороший	-	-	-	-

Пример	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	VB16
А) Антикоррозионная защита при комнатной температуре:								
Плотность коррозионного тока $мкА/см^2$	6,65	8,85	7,94	6,64	-	-	-	112
Коррозионное напряжение в В	-0,91	-0,77	-0,90	-0,66	-	-	-	-0,94
Градуированная оценка А)	очень хорошо	очень хорошо	очень хорошо	очень хорошо	-	-	-	плохо
Анодное ингибирование в сравнении с непокрытыми пробами	да	да	да	да	-	-	-	плохо
Катодное ингибирование в сравнении с непокрытыми пробами	да	да	да	да	-	-	-	плохо
Линия коррозии в мм после одной недели	2,7	2,2	2,3	1,9	-	-	-	4,1
В) Адгезия к лакокрасочным материалам:								
Сила отрыва Н/см	2,7	2,9	2,9	3,5	-	-	-	0,8

Пример - Содержание в г/л	B17	B18	B19	B20	B21	B22	B23	VB24
Субстрат	HDG							
Метод очистки	Очистка растворителями при погружении в ультразвуковую баню: ТГФ, затем изопропанол, в заключении этанол							
Способ получения ZnO	Обливание водной композицией с температурой 22 °С на субстрат с температурой 280-320 °С (начальные условия)							-
Соль цинка	Дигидрат ацетата цинка $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$ 11,7 г/л в пересчете на содержание цинка							-
Легирующее средство ацетат, если не указано другое	-	Ce	Mg	$Ca(H_2PO_4)_2$	$Ca(H_2PO_4)_2$	$Ca(H_2PO_4)_2$	Al	-
Соотношение легирующее средство : соль цинка	-	1: 25	1: 25	1: 25	1: 10	1: 25	1: 25	-
Мол. соотношение Na-жидкое стекло : соль цинка	-	-	-	-	-	1: 25	-	-
Значение pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	-
Время контакта в сек.	30	30	30	30	30	30	30	-
Толщина ZnO-слоя в мкм около	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	непо-
Качество слоя	гомогенный, сплошной							крытый
Морфология кристаллов ZnO	частично пластинчатые							-
Другие фазы визуально на РЭМ	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	-
2.а Эпоксидный контактный клей:	Толщина лакокрасочного слоя 120 мкм							
Качество слоя	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший

	B25	B26	B27	B28	B29	B30	B31	B32
Субстрат	HDG							
Начальная температура субстрата в °С	200	250	300	200	250	300	280 - 320	280 - 320
Метод очистки	Очистка растворителями при погружении в ультразвуковую баню: ТГФ, затем изопропанол, в заключении этанол							
Способ получения ZnO	Распыление водной композиции с начальной температурой 22 °С на горячий субстрат							
Соль цинка	Дигидрат ацетата цинка $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$							
Содержание соли цинка в г/л в пересчете на содержание цинка	11,7	11,7	11,7	1,17	1,17	1,17	11,7	11,7
Легирующее средство ацетат	-	-	-	-	-	-	Ni	Zr
Мол. соотношение легирующее средство : соль цинка	-	-	-	-	-	-	1: 25	1: 25
Значение pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Время контакта в сек.	30	30	30	30	30	30	30	30
Толщина ZnO-слоя в мкм около	0,025	0,025	0,028	0,005	0,005	0,009	0,025	0,025
Качество слоя	негомогенный	гомогенный, сплошной	гомогенный, сплошной	негомогенный	негомогенный	гомогенный, не сплошной	гомогенный, сплошной	гомогенный, сплошной
Морфология кристаллов ZnO	пластинчатые, если гомогенный слой							
Другие фазы визуально на REM?	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет

Пример	B25	B26	B27	B28	B29	B30	B31	B32
2.а Эпоксидный контактный клей	Толщина лакокрасочного слоя 120 мкм							
Качество слоя	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший	хороший
А) Антикоррозионная защита при комнатной температуре:								
Коррозия незащищенной поверхности, тестирование солевым туманом 120 ч	-	-	-	-	-	-	< 1 % красной ржавчины	< 1 % красной ржавчины
Плотность коррозионного тока мкА/см ²	11,4	4,4	1,8	11,6	10,7	8,4	1,35	0,67
Коррозионное напряжение в В	-0,86	-0,90	-0,86	-0,91	-0,86	-0,88	-0,87	-0,77
Градуированная оценка А)	хорошо	очень хорошо	очень хорошо	хорошо	хорошо	хорошо	очень хорошо	очень хорошо
Анодное ингибирование в сравнении с непокрытыми пробами	да	да	да	да	да	да	да	да
Катодное ингибирование в сравнении с непокрытыми пробами	нет	нет	да	нет	нет	нет	да	да

Пример - Содержание в г/л	B33	B34	B35	B36	B37	B38	VB39	B40
Субстрат	Цинк (99,95%)							
Начальная температура субстрата в °С	200	250	300	200	250	300	25	250
Метод очистки	Полировка до шлифовального зерна 2500 меш, затем очистка погружением в этанол в ультразвуковой бане,							
Способ получения ZnO	Окунание субстрата в водную композицию с начальной температурой ок. 25 °С							
Соль цинка	Дигидрат ацетата цинка $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$							
Содержание соли цинка в г/л	11,7 г/л в пересчете на содержание цинка							
Содержание полиакриловой кислоты в г/л	-	-	-	-	-	-	-	0,5
Значение pH	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Время контакта в сек. около	5	5	5	30	30	30	30	5
Толщина ZnO-слоя в мкм около	0,010	0,010	0,020	0,015	0,020	0,050	-	0,020
Качество слоя	негомогенный	негомогенный, сплошной	гомогенный, сплошной	негомогенный	негомогенный	негомогенный	почти отсутствует образование слоя	негомогенный, сплошной
Образование ZnO-кристаллов/слоя	пластинчатые, если гомогенный слой; в случае времени нанесения покрытия 30 с возможен металлоорганический слой на ZnO						-	-
Другие фазы визуально на REM?	-	-	нет	-	-	-	-	нет

Пример	B33	B34	B35	B36	B37	B38	VB39	B40
А) Антикоррозионная защита при комнатной температуре:								
Плотность коррозионного тока мкА/см ²	-	21,6	11,0	-	-	-	-	-
Коррозионное напряжение в В	-	-0,88	-0,92	-	-	-	-	-
Градуированная оценка А)	-	очень хорошо	очень хорошо	-	-	-	-	-
Анодное ингибирование в сравнении с непокрытыми пробами	-	да *	да	-	-	-	-	-
Катодное ингибирование в сравнении с непокрытыми пробами	-	да *	да	-	-	-	-	-

* отсутствие достоверных измерений

На пробы VB8, VB16 и VB24 не наносили покрытие и также не смачивали их водой, причем пробу VB8 для сравнения также нагревали до 280-320°C, так чтобы можно было сравнить непокрытые богатые цинком субстраты с покрытыми согласно изобретению субстратами проб B1-B7, B32 и B33 для распыления, B9-B15 для окунания,

а также В17-В23 для обливания. Следующие после этого серии проб показывают варианты резкого охлаждения при распылении или соответственно при окунании, причем проба VB38 является практически непокрытой, так как субстрат и водный раствор цинковой соли имели температуру 25°C и значение pH было близко к точке нейтральности. Если для субстрата указана температура в диапазоне 280-320°C, то был использован температурный градиент.

Состав водного раствора варьировался при помощи указанных легирующих средств, причем в таблице приведены молярные соотношения. В случае пробы В6 дополнительно добавляли аминопропилэтоксисилан (APS), в связи с чем толщина слоя увеличивалась. В случае В15 дополнительно добавляли тетраэтилортосиликат = тетраэтоксисилан (TEOS), в случае пробы В22 дополнительно добавляли натриевое жидкое стекло, а в случае В40 - полиакриловую кислоту.

Из типов нанесения наилучшим оказалось нанесение покрытия посредством распыления или окунания. Если относительно охлажденный или например комнатной температуры субстрат длительно погружают в горячий водный раствор соли цинка, в частности около 15 или 20 минут, получают очень хорошо сформированные покрытия с четкой кристаллической морфологией кристаллического оксида цинка (В9-В15). Если горячий субстрат например с температурой субстрата в диапазоне от 200 до 400°C погружают в водный раствор соли цинка, при коротком времени отработки, например от 1 до 15 секунд и при высокой разнице температур между начальной температурой субстрата и начальной температурой электролита, например при разнице температур от 150 до 350°C, в частности при еще более высокой разнице температур, получают хорошо сформированные покрытия (В33-В38, В40). В связи с этим резкое охлаждение при обработке окунанием является исключительно пригодным для промышленности. В случае распыления в частности при высокой начальной температуре субстрата получают хорошие покрытия, которые при повышении температуры до 300 или 320°C становятся еще лучше (В25-В30). По причине короткого времени обработки при распылении появляются хорошие возможности использовать этот способ обработки в промышленности. При этом в случае распыления необходимо обращать внимание на то, чтобы распределение температур и обработка распыляемыми жидкостями осуществлялись равномерно, с целью получения хороших покрытий. Результаты испытания солевым туманом на коррозионную стойкость незащищенных поверхностей могут быть еще значительно улучшены при дальнейшей оптимизации техники распыления, однако уже сейчас они достаточны для первого промышленного применения. Пластинчатые кристаллы оксида цинка в случае опытов с резким охлаждением часто имеют средний размер кристаллов от около 5 до 20 нм.

Антикоррозионную защиту при комнатной температуре определяли по ранее описанным методам. При определении линии коррозии регистрируют начальный эффект коррозии незащищенной поверхности и затем переходную стадию проникновения под полимерный слой. В случае остальных методов определения выявляют коррозию незащищенной поверхности.

При электрохимических измерениях А) было показано, что полученные при помощи распыления, окунания или обливания нанокристаллические ZnO-покрытия из примеров В1-В4 и В9-В12 проявляют значительное улучшение антикоррозионных свойств как при катодной, так и при анодной поляризации. Добавление церий-, фосфор- или магнийсодержащих легирующих средств давало особенно высококачественные антикоррозионные покрытия.

Так как антикоррозионная защита сильно вырастает с увеличением толщины

антикоррозионного слоя, то антикоррозионная защита нанокристаллических слоев оксида цинка согласно изобретению для толщины слоя ок. 0,025 мкм может считаться чрезвычайно высокой. Так как цинкфосфатные слои показывают в сравнении с ними обычно толщину слоя от ок. 2,5 до 3 мкм.

Полученные посредством распыления и окунающего покрытия из примеров В1-В4 и В9-В12 проявляли при измерениях плотности коррозионного тока и вовсе примерно 15-20 кратное снижение коррозионных токов. Они достигали более чем трехкратного повышения адгезии при испытании на отрыв. Измерения плотности коррозионного тока показывают скорости анодной и катодной коррозионной реакции.

Значения измерений плотности коррозионного тока для цинкфосфатных покрытий, которые в качестве обычных для промышленности антикоррозионных покрытий могут быть сопоставлены со слоями оксида цинка согласно изобретению, находятся согласно отраслевой литературе часто в диапазоне от 1 до 20 мкА/см². Чем эти значения меньше, тем они лучше. Они зависят от времени нанесения покрытия, причем для короткого времени нанесения покрытия, например 30 секунд, в случае цинкфосфатных слоев проявляется снижение плотности коррозионного тока посредством сильного ингибирования катодной реакции. Это указывает на еще недостаточно сплошное цинкфосфатное покрытие, в то время как в сравнении с ними слои оксида цинка согласно изобретению в соответствии с измерениями плотности коррозионного тока свидетельствуют о сплошных слоях оксида цинка, которые должны быть в этом отношении более высокого качества.

Кроме того слои согласно изобретению демонстрировали более чем трехкратное увеличение адгезии к лакокрасочным материалам В), возможно из-за увеличенной поверхности и поверхностной структуры ZnO-слоя, а также возможно из-за улучшенной химии поверхности. Адгезия к лакокрасочным материалам при измерении может быть оценена как хорошая или очень хорошая.

На REM-снимках полученного посредством окунающего легированного церием покрытия проб из примеров В10 различимы сферические частицы оксида церия в виде одиночных частиц между столбчатыми кристаллами оксида цинка в покрытии.

Элементный анализ с помощью энергодисперсионного рентгеноструктурного анализа EDX показал атомную концентрацию церия в покрытии 1,34% атомн.

(57) Формула изобретения

1. Способ нанесения покрытия на металлические поверхности при помощи водной композиции, которая содержит водный раствор соли цинка, посредством обливания, распыления или/и окунающего, с образованием антикоррозионного нанокристаллического слоя оксида цинка на металлической поверхности, причем

начальная температура субстрата при распылении находится в диапазоне от 40 до 400°C,

начальная температура субстрата при окунающем находится в диапазоне от 5 до 400°C,

а начальная температура субстрата при обливании находится в диапазоне от 100 до 400°C,

причем при обливании или распылении субстрат подвергают резкому охлаждению при контакте с водной композицией, при этом температура субстрата по меньшей мере на 30°C больше температуры водной композиции.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют следующую водную композицию, у которой содержание соли цинка приведено в пересчете на содержание

элементарного цинка, у которой остальные вещества приведены с содержанием этих веществ и у которой содержание соединений 2.a) или соединений 2.b) является обязательным, при этом если композиция в выбранных условиях обработки протравливает цинксодержащие металлические поверхности, то добавляют не

5 содержащие цинк соединения 2.b):

а) 0 или 0,001 до 100 г/л соли цинка 2.a), и

б) 0 или 0,001 до 300 г/л не содержащих цинк соединений 2.b), а также

0 или 0,0001 до 50 г/л легирующего средства,

0 или 0,0001 до 60 г/л средства для корректировки значения pH или/и для стабилизации

10 водной композиции,

0 или 0,001 до 10 г/л связующего средства, или/и

0 или 0,001 до 10 г/л добавок, выбранных из по меньшей мере одного смачивающего агента, биоцида, противовспенивающего вещества, комплексообразующего агента или/и средства, улучшающего розлив.

15 3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что металлическая поверхность субстрата имеет температуру более 120°C и что субстрат подвергают резкому охлаждению при контакте с водной композицией.

4. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что в нанокристаллическом слое оксида цинка образуются кристаллы оксида цинка или кристаллы смешанного оксида цинка
20 со средним диаметром частиц или/и кристаллов в диапазоне от 1 до 200 нм, в частности при изучении верхней стороны покрытия под электронным растровым микроскопом REM, и при необходимости в случае удлиненно сформировавшихся частиц - со средней длиной частиц в диапазоне от 10 до 2000 нм.

5. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что водная композиция обладает
25 значением pH в диапазоне от 2 до 13 и содержанием цинка, рассчитанным на металл, в диапазоне от 0,001 до 100 г/л.

6. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что водная композиция содержит по
меньшей мере одно средство для корректировки значения pH или/и для стабилизации водной композиции, по меньшей мере одно связующее средство или/и по меньшей мере
30 одну добавку.

7. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что металлическую поверхность из цинка
или/и сплава цинка приводят в контакт с водной композицией, которая свободна от цинка или содержит цинк в количестве от 0,001 до 100 г/л, в расчете на металл, при этом
в водную композицию попадает количество цинка, обусловленное протравливающим
35 действием водной композиции, и повышает в ней содержание цинка.

8. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что образуется нанокристаллический
слой оксида цинка, содержащий в каждом случае по меньшей мере один гидроксид, оксид или/и фосфат, в частности алюминия, бария, бора, кальция, железа, гафния,
кобальта, меди, лантана, лантанида, магния, марганца, никеля, фосфора, азота, стронция,
40 титана, иттрия, цинка или/и циркония.

9. Способ по п. 2, отличающийся тем, что образуется нанокристаллический слой
оксида цинка, содержащий в каждом случае по меньшей мере один ингибитор коррозии, один силан/силанол/силоксан/полисилоксан, один полисилоксан, один органический
полимер/сополимер, один силикат или/и одну добавку.

45 10. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что при обливании или распылении процесс проводят при температуре водной композиции в диапазоне от 5 до 98°C, или что в случае окунаания субстрата температура водной композиции находится в диапазоне от 45 до 99°C.

11. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что при окунании в водную композицию процесс проводят при начальной температуре композиции в диапазоне от 40 до 98°C.

12. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что после нанесения обрабатываемого раствора посредством распыления, обливания или окунания избыточный обрабатываемый раствор отжимают.

13. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что нанокристаллический слой оксида цинка после его нанесения просушивают и что затем при необходимости на него наносят дополнительное покрытие.

14. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что нанокристаллический слой оксида цинка после его нанесения не просушивают или просушивают не полностью и что затем на еще не полностью просушенный нанокристаллический слой оксида цинка наносят дополнительное покрытие.

15. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что на нанокристаллический слой оксида цинка после его нанесения, без или с последующей промывкой водой, наносят покрытие при помощи дополнительной покрывающей композиции.

16. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что после первого образования нанокристаллического слоя оксида цинка осуществляют повторную обработку субстрата с нанесенным покрытием посредством обливания, распыления или окунания при помощи водной композиции, как она охарактеризована в одном из пп. 1, 2 и 5-10.

17. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что на нанокристаллический слой оксида цинка без сушки или после сушки наносят по меньшей мере одно дополнительное покрытие на основе соответственно по меньшей мере одного ингибитора коррозии, фосфата, фосфоната, силана/силанола/силоксана/полисилоксана, полисилоксана, соединения на основе алюминия, бария, бора, кальция, железа, гафния, кобальта, меди, лантана, лантанида, магния, марганца, никеля, фосфора, кремния, стронция, титана, иттрия, цинка или/и циркония, органического полимера/сополимера или/и силиката.

18. Водная композиция, как она охарактеризована в одном из пп. 1, 2 и 5-10.

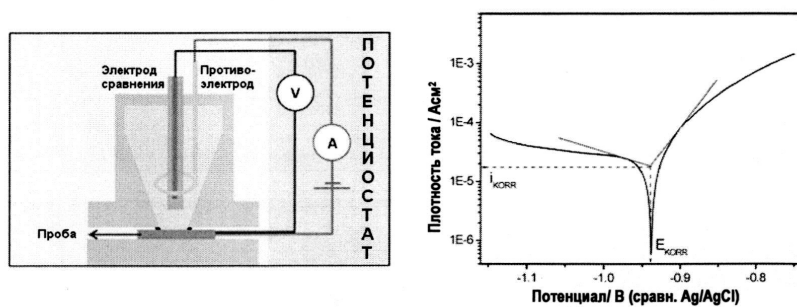
19. Нанокристаллический слой оксида цинка, полученный способом по одному из пп. 1-17 или/и при помощи водной композиции по п. 18.

20. Применение субстратов с покрытыми способом по одному из пп. 1-17 металлическими поверхностями в автомобилестроении, в качестве архитектурного элемента в строительстве или в технологии изготовления приборов и машин, таких как, например, электротехнические приборы или бытовая техника.

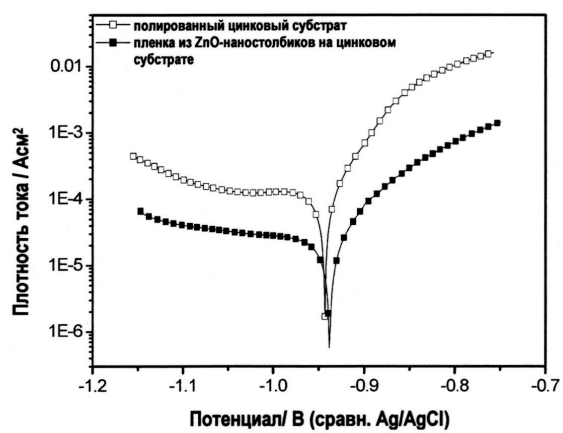
1

1/5

Фиг. 1

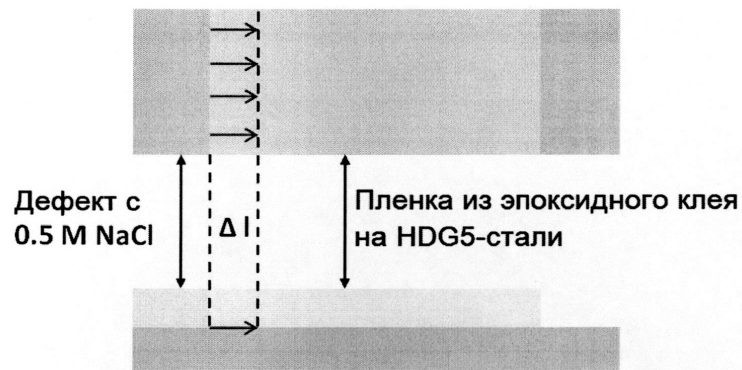


Фиг. 2

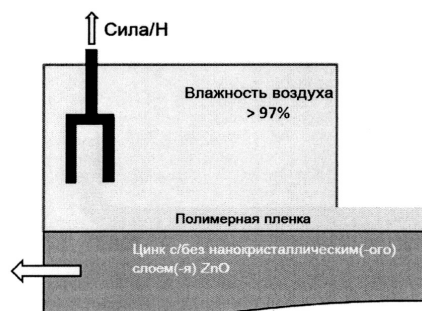


2

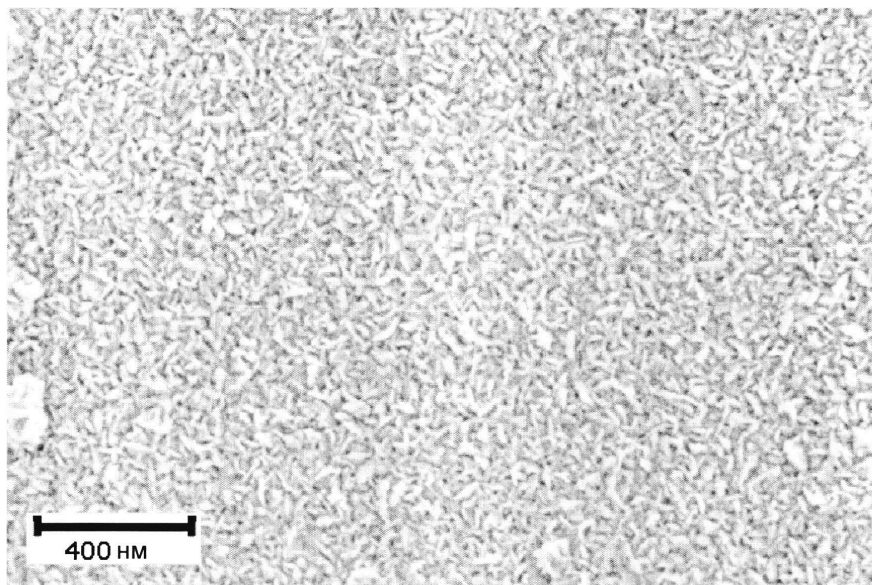
Фиг. 3



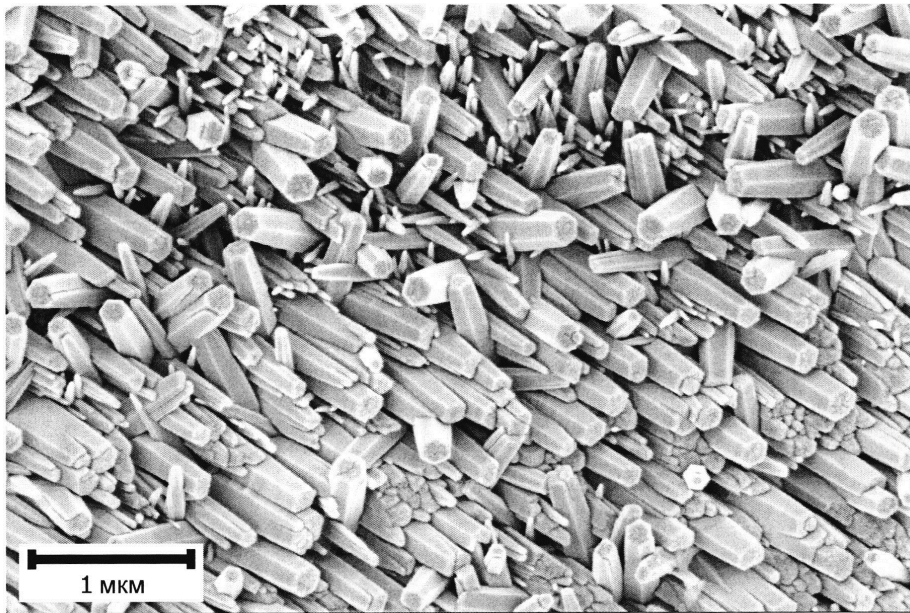
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

