



(10) **AT 514229 B1 2015-02-15**

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50294/2013 (51) Int. Cl.: **C23C 2/06** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 29.04.2013 **C23C 2/26** (2006.01)
(45) Veröffentlicht am: 15.02.2015 **C23C 22/53** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2012091385 A2
JP 01127683 A
JP 04165082 A
JP 2011168855 A

(73) Patentinhaber:
VOESTALPINE STAHL GMBH
4020 LINZ (AT)

(72) Erfinder:
Luckeneder Gerald
4812 Pinsdorf (AT)
Stellnberger Karl-Heinz Dr.
4020 Linz (AT)

(74) Vertreter:
JELL FRIEDRICH DIPL.ING.
4020 LINZ (AT)

(54) Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines metallischen Substrats

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines metallischen Substrats, insbesondere Stahlblechs, mit einer Schutzbeschichtung auf Zn-Basis, bei dem auf diese Schutzbeschichtung eine chloridhaltige Lösung aufgebracht und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit und Simonkolleit, ausgebildet wird. Um die Korrosionsfestigkeit der Schutzbeschichtung zu erhöhen bzw. um das Verfahren hinsichtlich Ablauf und Reproduzierbarkeit zu verbessern, wird vorgeschlagen, dass das schutzbeschichtete Substrat mit der, mit Hilfe einer Säure auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 6 eingestellten und einen 1,8 bis 18,5 Gew.-% Chlorid aufweisenden Lösung zur Ausbildung eines gegenüber dem Hydrozinkitanteil erhöhten Simonkolleitanteils in der Korrosionsschutzschicht reagiert.

AT 514229 B1 2015-02-15

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines metallischen Substrats, insbesondere Stahlblechs, mit einer Schutzbeschichtung auf Zn-Basis, bei dem auf diese Schutzbeschichtung eine chloridhaltige Lösung aufgebracht und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit und Simonkolleit, ausgebildet wird.

[0002] Aus dem Stand der Technik ist bekannt, Stahlblech mit einer Schutzbeschichtung auf Zn-Al-Mg Basis zu versehen, um damit die Korrosionsbeständigkeit des Stahlblechs zu erhöhen. Überraschend zeigten diese schutzbeschichteten Stahlbleche dennoch eine vergleichsweise stark schwankende Korrosionsbeständigkeit.

[0003] Zu diesen schutzbeschichteten Stahlblechen durchgeführte Korrosionstests nach DIN EN ISO 9227 (NSS) - unter Verwendung einer wässrigen, 5%-igen NaCl Lösung, pH-Wert-reguliert mit NaOH - zeigten die Ausbildung einer Korrosionsschicht mit Hydrotalcit, Hydrozinkit und Simonkolleit als Bestandteile („XPS investigation on the surface chemistry of corrosion products on ZnMgAl-coated steel“, Duchoslav et al., AOFA 2012). In der Korrosionsschicht lag die Konzentration von Hydrozinkit $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ deutlich über jener von Simonkolleit $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$. Zudem fand sich in der Korrosionsschicht Hydrotalcit $(Zn,Mg)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Von Simonkolleit ist zudem bekannt, eine gegenüber Hydrozinkit erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufzuweisen.

[0004] Zur Erhöhung der Konzentration an Simonkolleit schlägt die WO2012/091385A2 vor, die Gewichtsverhältnisse von Al und Mg in der Schutzbeschichtung auf Zn-Basis so einzustellen, dass sich die Ausbildung von Simonkolleit bei einer Korrosion erleichtert. Vorgeschlagen wird, dass bei der Schutzbeschichtung der Quotient von Al zu (Mg+Al) in einen Bereich von 0,38 bis 0,48 liegen soll. Nachteilig verursachen derartige Kompositionsvorschriften allerdings einen vergleichsweise hohen Aufwand, insbesondere wenn Schutzbeschichtungen mit Hilfe eines Schmelztauchverfahrens auf ein Blech aufgetragen werden sollen - die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist also nur schwer zu gewährleisten. Außerdem führen derartige Vorschriften meist lediglich zu einem Kompromiss zwischen einerseits verbessertem Korrosionsverhalten auf der einen und unerwünschten Änderungen mechanischer, chemischer und/oder elektrischer Eigenschaften auf der anderen Seite. Die Verwendbarkeit des auf diese Weise schutzbeschichteten Blechs kann dadurch deutlich eingeschränkt sein.

[0005] Zudem zeigen die JP 01127683A, die JP 04165082A und die JP 2011168855A bei Stahlblechen Beschichtungen, die Zn, Mg und/oder Al beinhalten.

[0006] Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ausgehend vom eingangs geschilderten Stand der Technik ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines mit einer auf Zn-Basis schutzbeschichteten Blechs derart zu verändern, dass die Korrosionsfestigkeit erhöht, deren Schwankungsbreite verringert und dessen Herstellung beschleunigt wird. Zudem soll eine hohe Reproduzierbarkeit des Verfahrens gewährleistet werden und das Verfahren unabhängig von der Zusammensetzung der Schutzbeschichtung auf Zn-Basis anwendbar sein.

[0007] Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, dass das schutzbeschichtete Substrat mit der, mit Hilfe einer Säure auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 6 eingestellten und einen 1,8 bis 18,5 Gew.-% Chlorid aufweisenden Lösung zur Ausbildung eines gegenüber dem Hydrozinkitanteil erhöhten Simonkolleitanteils in der Korrosionsschutzschicht reagiert.

[0008] Reagiert das schutzbeschichtete Substrat mit der, mit Hilfe einer Säure auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 6 eingestellten und einen 1,8 bis 18,5 Gew.-% Chlorid aufweisenden Lösung, kann damit eine besonders vorteilhafte Korrosionsschutzschicht auf der Schutzbeschichtung erreicht werden. Diese erfindungsgemäße, insbesondere auch wasserbasierende, Lösung kann nämlich die Ausbildung von Simonkolleit an der behandelten bzw. korrodierten Oberfläche der Schutzbeschichtung erheblich begünstigen. Insbesondere kann die Zusammensetzung der Korrosionsschutzschicht derart in eine Richtung beeinflusst werden, dass sich in

dieser stets ein gegenüber dem Hydrozinkitanteil erhöhter Simonkolleitanteil ausbildet. Dadurch kann sicher mit einer hohen Korrosionsbeständigkeit des schutzbeschichteten Substrats gerechnet werden. Zudem kann dieses gerichtete Behandeln bzw. Ankorrodieren der Schutzbeschichtung unabhängig von der Zusammensetzung einer Schutzbeschichtung auf Zn-Basis durchgeführt werden - jegliche Kompositionen sind hinsichtlich ihrer Korrosionsfestigkeit also verbesserbar. Ein universell anwendbares und reproduzierbares Verfahren kann also zur Verfügung gestellt werden, bei dem der Einfluss eines Schmelztauchverfahrens auf Korrosionsfestigkeit bzw. dessen Schwankungsbreite hinsichtlich der Schichtdicke deren Durchgängigkeit und Zusammensetzung erheblich vermindert werden kann.

[0009] Besonders aber kann sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Erhöhung der Korrosionsfestigkeit auszeichnen, wenn die Schutzbeschichtung eine Zn-Al-Mg-Basis aufweist, auf welche die Chlorid aufweisende Lösung aufgebracht und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit, Simonkolleit und Hydrotalcit, ausgebildet wird. Dadurch kann ermöglicht werden, mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit, Simonkolleit und Hydrotalcit, auszubilden. Deren gegenüber Korrosion anfälligen und oberflächlichen intermetallischen Phasen können mit Simonkolleit nämlich ergänzt und korrosionsfester werden. Zudem bildete sich dadurch eine vergleichsweise kompakte Oberflächenbeschichtung aus, was wiederum zu einer erhöhten mechanischen Festigkeit der Schutzbeschichtung führen kann. In weiterer Folge kann die dadurch erreichte verbesserte Anbindbarkeit für weitere Schichten, zum Beispiel Lacken oder dergleichen, an dieser Schutzbeschichtung genutzt werden. Hinzu kommt, dass aufgrund des erhöhten Chloridanteils der Lösung die Herstellung der in der Korrosionsbeständigkeit verbesserten Schutzbeschichtung beschleunigt und damit das Verfahren vergleichsweise schnell durchgeführt werden kann.

[0010] Als besonders vorteilhaft hat sich eine Lösung erwiesen, die 5 bis 30 Gew.-% NaCl aufweist. Diese ist nicht nur kostengünstig und einfach herzustellen, sie hat auch positiven verfahrenstechnischen Einfluss. Besonders gut können sich 5 bis 10 Gew.-% NaCl eignen, um für einen für das Verfahren ausreichend hohen Chloridanteil in der Lösung zu sorgen.

[0011] Wird der pH-Wert der Lösungen mit HCl eingestellt, kann damit nicht nur die Aktivierung der Korrosionsreaktion in Richtung vornehmlicher Ausbildung von Simonkolleit beschleunigt werden, sondern auch die Zusammensetzung der Lösung hinsichtlich der Anzahl Ihrer Komponenten unverändert bleiben. Dies kann sich positiv auf die Reproduzierbarkeit des Verfahrens auswirken.

[0012] Als besonders vorteilhaft kann sich herausstellen, wenn die, auf die Schutzbeschichtung aufgebrachte Lösung aus Wasser, NaCl und HCl besteht. Selbstverständlich kann diese Lösung auch noch herstellungsbedingt unvermeidliche Verunreinigungen aufweisen. Diese - damit einfach herzustellende - Lösung konnte sich insbesondere bei der Reaktion mit einer Zn-Al-Mg-Schutzbeschichtung als vorteilhaft herausstellen, bei welcher sich ein Anteil an Simonkolleit von über 80% in den behandelten Bereichen der Schutzbeschichtung bildete.

[0013] Ein vergleichsweise hoher Anteil an Simonkolleit kann sichergestellt werden, indem die Lösung maximal 20 Minuten lang mit der Beschichtung reagiert. Selbst bei dieser relativ kurzen Reaktionszeit kann das erfindungsgemäße Verfahren einen besonders schnellen Ablauf sicherstellen und sich in weiterer Folge auch für industrielle Zwecke eignen.

[0014] Die Reaktionszeit der Lösung mit der Schutzbeschichtung kann noch weiter vermindert werden, wenn das metallische Substrat bei der Reaktion mit der Lösung anodisch aufgeladen wird.

[0015] Wird die Temperatur der Lösung auf einen Bereich von 30 bis 60 Grad Celsius eingestellt, kann die Ausbildung von Simonkolleit begünstigt und damit das Verfahren weiter beschleunigt werden.

[0016] Besonders auszeichnen kann sich die Erfindung bei Schutzbeschichtungen auf Zn-Basis, die mit Hilfe eines Schmelztauchverfahrens auf das Blech aufgebracht werden. Bekannte Parameterschwankungen des Schmelztauchverfahrens, welche Einfluss auf die Korrosionsfes-

tigkeit der damit ausgebildeten Schutzbeschichtung haben können, sind damit nämlich ausgleichbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher besonders reproduzierbar höchsten Korrosionsschutz an Blechen sicherstellen.

[0017] Bildet die Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine Korrosionsschutzschicht mit einer Schichtdicke im Bereich von 150nm bis 1,5µm aus, kann sich eine ausreichend kompakte Reaktionsschicht mit Simonkolleit ergeben, um damit reproduzierbar die Korrosionsbeständigkeit des schutzbeschichteten Substrats zu erhöhen.

[0018] Die chemische Beständigkeit der Schutzbeschichtung auf Zn-Basis kann weiter erhöht werden, wenn die Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine Korrosionsschutzschicht mit einem Anteil von mindestens 80%, insbesondere von mindestens 90%, Simonkolleit ausbildet.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sich insbesondere bei einer Zn-Al-Mg- Schutzbeschichtung auszeichnen, bei der der Quotient von Al / (Al+Mg) im Bereich von 0,5 bis 1,0 liegt, insbesondere wenn der Quotient von Al / (Al+Mg) 0,5 beträgt.

[0020] Im Folgenden wird die Erfindung beispielsweise anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

[0021] Zum Nachweis der erzielten verbesserten Korrosionsbeständigkeit wurden zwei mit Zn-Al-Mg beschichtete Stahlbleche erfindungsgemäß mit einer aus NaCl, HCl und Wasser samt unvermeidlichen herstellungsbedingten Verunreinigungen bestehenden Lösung oberflächenbehandelt und mit einem Zn-Al-Mg beschichteten Stahlblech ohne erfindungsgemäßer Oberflächenbehandlung verglichen. Der Quotient von Al / (Al+Mg) der Zn-Al-Mg-Schutzbeschichtung Bereich ist auf 0,5 eingestellt.

[0022] Die untersuchten schutzbeschichteten Stahlbleche sind in der Tabelle 1 angeführt.

	Zusammensetzung der Lösung	Simonkolleit	Hydrozinkit	Hydrotalcit
1	keine Behandlung	undefiniert / variabel		
2	5% NaCl mit einem pH Wert von 4-5	90%	5%	5%
3	10% NaCl mit einem pH Wert von 5	90%	5%	5%

Tabelle 1: Übersicht zu den untersuchten schutzbeschichteten Stahlblechen 1, 2, 3

[0023] Die mit der erfindungsgemäßen Lösung behandelten schutzbeschichteten Bleche zeigten jeweils kompakte Korrosionsschutzschichten mit Schichtdicken im Bereich von 150nm bis 1,5µm.

[0024] Eine erhöhte Korrosionsfestigkeit der Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung konnte beim schutzbeschichteten Stahlblech 2 bereits nach 10 Minuten und einer Temperatur der Lösung in der Höhe von 30 Grad Celsius erreicht werden, wobei bei der Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine anodische Belastung (20V, 50Am⁻²) angelegt wurde.

[0025] Dieselbe erhöhte Korrosionsfestigkeit der Zn-Al-Mg Schutzbeschichtung konnte beim schutzbeschichteten Stahlblech 3 nach 20 Minuten und einer Temperatur der Lösung in der Höhe von 60 Grad Celsius erreicht werden. Auf eine anodische Belastung der Schutzbeschichtung konnte hierbei verzichtet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines metallischen Substrats, insbesondere Stahlblechs, mit einer Schutzbeschichtung auf Zn-Basis, bei dem auf diese Schutzbeschichtung eine chloridhaltige Lösung aufgebracht und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit und Simonkolleit, ausgebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das schutzbeschichtete Substrat mit der, mit Hilfe einer Säure auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 6 eingestellten und einen 1,8 bis 18,5 Gew.-% Chlorid aufweisenden Lösung zur Ausbildung eines gegenüber dem Hydrozinkitanteil erhöhten Simonkolleitanteils in der Korrosionsschutzschicht reagiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schutzbeschichtung eine Zn-Al-Mg-Basis aufweist, auf welche die Chlorid aufweisende Lösung aufgebracht wird und dadurch mindestens bereichsweise eine Korrosionsschutzschicht, aufweisend Hydrozinkit, Simonkolleit und Hydrotalcit, ausgebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, NaCl aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH-Wert der Lösungen mit HCl eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die, auf die Schutzbeschichtung aufgebrachte Lösung aus Wasser, NaCl und HCl besteht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung maximal 20 Minuten lang mit der Beschichtung reagiert.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das metallische Substrat bei der Reaktion mit der Lösung anodisch aufgeladen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur der Lösung auf einen Bereich von 30 bis 60 Grad Celsius eingestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schutzbeschichtung auf Zn-Basis mit Hilfe eines Schmelztauchverfahrens auf das Blech aufgebracht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine Korrosionsschutzschicht mit einer Schichtdicke im Bereich von 150nm bis 1,5µm ausbildet.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion der Lösung mit der Schutzbeschichtung eine Korrosionsschutzschicht mit einem Anteil von mindestens 80%, insbesondere von mindestens 90%, Simonkolleit ausbildet.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Zn-Al-Mg-Schutzbeschichtung der Quotient von Al / (Al+Mg) im Bereich von 0,5 bis 1,0 liegt, vorzugsweise 0,5 beträgt.

Hierzu keine Zeichnungen