

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 360 781 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.04.94**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 3/22**

21 Anmeldenummer: **89890223.4**

22 Anmeldetag: **01.09.89**

54 **Verfahren zum ein- oder beidseitigen Verzinken von Edelstahl.**

30 Priorität: **14.09.88 AU 2257/88**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.03.90 Patentblatt 90/13

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.04.94 Patentblatt 94/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT SE

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 269 808
BE-A- 47 598

**Chemical Abstracts Vol 103 1985 no 8 Co-
lumbus OHIO US S. 501, zus. 61516 & JP-A-60
09 895 (Sumitomo Metal Industries) 18.1.1985**

73 Patentinhaber: **Maschinenfabrik Andritz Ak-
tiengesellschaft**
Statteggerstrasse 18
A-8045 Graz-Andritz(AT)

72 Erfinder: **Maresch, Gerald, Dipl.-Ing. Dr. tech.**
Johann Straussgasse 41-47
A-2340 Mödling(AT)
Erfinder: **Krupicka, Ulrich**
Gebhardtgasse 6/4
A-1190 Wien(AT)

74 Vertreter: **Köhler-Pavlik, Johann, Dipl.-Ing.**
Margaretenplatz 5
A-1050 Wien (AT)

EP 0 360 781 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum ein- und beidseitigen elektrolytischen Verzinken von Edelstahl, wobei der Edelstahl in Form eines Edelstahlbandes in einer galvanischen Zelle als Kathode geschaltet wird und aus einer wässrigen Lösung eines Zinksalzes mit einem pH-Wert von 1,0 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,0 metallisches Zink auf dem Edelstahlband abgeschieden wird.

Verfahren zum elektrolytischen Verzinken von Stahlbändern sind seit vielen Jahren bekannt und in verschiedenen Ausführungsformen in der Literatur ausführlich beschrieben.

Hingegen ist über das elektrolytische Verzinken von Edelstahlbändern bis dato nur sehr wenig bekannt. Die Ursache hierfür liegt darin, daß - wie Versuche gezeigt haben - nur ein sehr enger Bereich von Bedingungen bei derartigen Verfahren zur Verfügung steht.

Die für Stahlbänder üblichen Verfahren arbeiten in einem pH-Bereich von unter 1 bis etwa 4 bei Temperaturen von 40 bis 70 °C und Stromdichten bis zu 200 A/dm². Dieser Bereich muß nun bei Verfahren mit Edelstahl stark eingeschränkt werden.

Verwendet man Säurekonzentrationen mit einem pH-Wert unter 1,5, wird das Edelstahlband durch die Säure angegriffen und infolgedessen matt, und mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen ist deutlich Lochfraßkorrosion zu erkennen. Bei pH-Werten über 2,5 erhält man dagegen eine sehr schlechte Haftung des Zinks am Edelstahl, und die Beschichtung läßt sich wie eine Folie abziehen. Des weiteren haben verschiedene Legierungselemente des Edelstahls zusätzlich die unerwünschte Eigenschaft, die Haftung zu verringern.

Schließlich ist man durch die geringere spezifische Leitfähigkeit des Edelstahls, welche nur etwa ein Fünftel derjenigen des Stahls beträgt, auch in den Stromdichten zur Abscheidung aus wirtschaftlichen Gründen begrenzt.

Die EP-A-0 269 808 beschreibt ein Verfahren zur einseitigen Beschichtung eines Gegenstandes aus Stahl mit einer Zinkschicht oder Zink-Nickel-Legierung bei einem pH-Wert kleiner als 3,5. Der Schutz der unbeschichteten Seite des Gegenstandes wird durch die Aufbringung einer Schutzschicht erzielt, welche nach dem Beschichten Weise wieder entfernt werden muß. Weiterführende Hinweise zur Erzielung besonders heftfähriger Beschichtungen und/oder auf einfacheres und trotzdem materialschonendes einseitiges Beschichten sind in diesem Dokument nicht enthalten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt nun darin, ein Verfahren zum Verzinken von Edelstahl, insbesondere für die Autoindustrie zu schaffen, welches die oben beschriebene Problematik

überwindet und bei deutlich verbesserter Haftfähigkeit der Zinkbeschichtung die Kontaktkorrosion mit verzinktem Blech vermeidet.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Zinkschicht durch eine an sich bekannte nachfolgende Wärmebehandlung erhöht wird, welche vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C, insbesondere bei 200 bis 300 °C, über eine Dauer von 1 bis 30 Minuten durchgeführt wird, wobei das Edelstahlband durch Wärmequellen erhitzt und auf Temperatur gehalten wird. Die zeitliche Dauer der Wärmebehandlung steht im Zusammenhang mit der zur Anwendung kommenden Temperatur und liegt im Bereich zwischen 30 Minuten, vorzugsweise bei Temperaturen im unteren Grenzbereich und 1 Minute, vorzugsweise im oberen Grenzbereich der Behandlungstemperaturen. Jedoch können die Werte für die Behandlungsdauer je nach dem bei der elektrolytischen Verzinkung gewählten Parametern noch innerhalb der angegebenen Werte schwanken.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung erfolgt die Beschichtung bei konstanter Stromdichte. Diese Maßnahme bringt den Vorteil mit sich, daß die Prozeßdauer wesentlich verkürzt werden kann, da eine Vorbehandlung bei niedrigen Stromstärken nicht notwendig ist. Überdies wird auch die Größe der Galvanikanlage gering gehalten, da der Abschnitt zur Vorbehandlung wegfällt.

Die Stromdichten beim erfindungsgemäßen Verfahren liegen für die einseitige Beschichtung zwischen 25 und 200 A/dm², vorzugsweise zwischen 50 und 150 A/dm², und für die beidseitige Beschichtung zwischen 10 und 100 A/dm², vorzugsweise zwischen 25 und 75 A/dm².

Nach einem weiteren Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Zinksalz auch als Zinksulfat vorliegen, wobei die Konzentration an gelösten Zinkionen in der Lösung 20 bis 150 g/l, vorzugsweise 100 bis 130 g/l beträgt.

Die Temperatur des Elektrolyts beträgt 20 bis 90 °C, vorzugsweise 45 bis 60 °C.

Allerdings ist mit steigenden Temperaturwerten des Elektrolyts auch ein vermehrtes Auftreten von Lochfraßkorrosion verbunden, insbesondere bei pH-Werten, die nahe der unteren der genannten Bereichsgrenzen liegen.

Nach einem weiteren Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Anoden unlösliche Anoden verwendet, welche aus Blei, einer Bleilegierung oder aus edelmetallbeschichtetem Titan bestehen.

Nachfolgend werden anhand von Anwendungsbeispielen weitere Einzelheiten bzw. Vorteile des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben:

Vergleichsbeispiel 1:

Ein ferritisches Edelstahl-Kaltband aus einer Bankglühanlage wurde zuerst beidseitig entfettet und gereinigt, danach auf der zu beschichtenden Seite dekapiert, gespült und in eine elektrolytische Verzinkungsanlage eingebracht, die mit Zellen eines Gravitalsystems arbeitet. Als Anoden für die Beschichtung wurden unlösliche Edelmetallanoden auf ein Titanträgermaterial verwendet, der Elektrolyt war eine wässrige Zinksulfat-Lösung, wobei die Konzentration an gelösten Zinkionen in der Lösung 125 g/l betrug. Bei einer Stromdichte von 70 A/dm², einer Elektrolyttemperatur von 60 °C und einem pH-Wert des Elektrolyts von 1,2 wurde das Edelstahlband einseitig mit einer Zinkschicht von 15 µm Dicke beschichtet. Eine anschließende Analyse des produzierten Materials ergab eine ausgezeichnete Haftung der Zinkschicht am Grundmaterial, auf der Rückseite trat jedoch ein leichter Lochfraß auf.

Vergleichsbeispiel 2:

Ein ferritisches Edelstahl-Kaltband wurde wie im Vergleichsbeispiel 1 behandelt und bei Bedingungen, die bis auf die Elektrolyttemperatur identisch waren, beschichtet. Die besagte Temperatur des Zink-Elektrolyten wurde diesmal auf 50 °C abgesenkt. Es ergab sich gleichfalls eine ausgezeichnete Haftung der Zinkschicht; der Lochfraß war nun nicht mehr so stark ausgeprägt.

Vergleichsbeispiel 3:

Bei sonst analogen Bedingungen zu Vergleichsbeispiel 1 und 2 wurde der pH-Wert auf 1,7 erhöht, was bei beiden angeführten Temperaturen sowohl eine ausgezeichnete Haftung, als auch keinerlei Anzeichen von Lochfraßkorrosion ergab.

Vergleichsbeispiel 4:

Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes auf 2,2 bei sonst identischen Parametern zu den obigen Vergleichsbeispielen ergab bei beiden Temperaturwerten (60 °C und 50 °C) eine verringerte Haftung der Zinkschicht (ermittelt durch Erichsen-Test).

Vergleichsbeispiel 5:

Der pH-Wert des Elektrolyten betrug nun 3,2, alle anderen Werte entsprachen denjenigen der ersten Vergleichsbeispiele. Die Zinkschicht ließ sich nun vom Edelstahlband wie eine Folie komplett abziehen.

Vergleichsbeispiel 6:

Die Verzinkungsanlage wurde nun auf beidseitigen Betrieb umgestellt und ein Edelstahlband gleicher Qualität nach nunmehr beidseitiger identischer Vorbehandlung auch beidseitig auf je 7,5 µm Dicke beschichtet. Die Stromdichte betrug 35 A/dm² und die Zinkion-Konzentration wiederum 125 g/l. Sowohl bei pH-Werten von 1,2 als auch 1,7 waren die hergestellten Proben bei 50 °C und bei 60 °C einwandfrei bei ausgezeichneter Haftung der Beschichtung.

Vergleichsbeispiel 7:

Bei einem pH-Wert des Elektrolyts von 2,2 und einer Temperatur von 50 °C waren die Proben ebenfalls einwandfrei.

Vergleichsbeispiel 8:

Bei ansonst identischen Bedingungen zu Beispiel 6 und 7 war bei einem pH-Wert von 2,2 und einer Temperatur von nunmehr 60 °C eine verringerte Haftung der Zinkschicht am Grundmaterial nachzuweisen.

Vergleichsbeispiel 9:

Nach Erhöhung des pH-Wertes auf 3,2 wurde sowohl bei 50 °C als auch bei 60 °C verringerte Haftung festgestellt.

Vergleichsbeispiel 10:

Des weiteren wurde nach identischer Vorbehandlung zu Vergleichsbeispiel 1 ein Edelstahlband der Qualität AISI 410Cb verzinkt. Als überraschender Effekt zeigte sich dabei, daß im gesamten, von den Vergleichsbeispielen 1 bis 9 überdeckten Bereich für die Verfahrensparameter eine verringerte Haftung der Zinkschicht gegeben war.

Beispiel 1:

Das beschichtete Material aus Vergleichsbeispiel 10 wurde einer thermischen Nachbehandlung unterzogen. Es wurde in einem Infrarot-Ofen bei 220 °C über eine Dauer von 20 Minuten behandelt, wodurch die Haftung der Beschichtung auf jene Werte verbessert werden konnte, die mit dem ferritischen Edelstahl-Kaltband bei den Vergleichsbeispiel 4 oder 7 angeführten Verfahrensparametern erzielt wurden.

Beispiel 2:

Bei der hergestellten Probe aus Vergleichsbeispiel 8 wurde ebenfalls eine thermische Nachbehandlung durchgeführt. In einem Infrarot-Ofen wurde das Material bei 300 °C über einen Zeitraum von ca. 1-5 Minuten erhitzt. Daraufhin war eine ebenso gute Haftung der Zinkschicht am Grundmaterial gegeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zum ein- und beidseitigen elektrolytischen Verzinken von Edelstahl, wobei der Edelstahl in Form eines Edelstahlbandes in einer galvanischen Zelle als Kathode geschaltet wird und aus einer wässrigen Lösung eines Zinksalzes mit einem pH-Wert von 1,0 bis 2,5, Vorzugsweise 1,5 bis 2,0 metallisches Zink auf dem Edelstahlband abgeschieden wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Zinkschicht durch eine an sich bekannte nachfolgende Wärmebehandlung erhöht wird, welche vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C, insbesondere bei 200 bis 300 °C über eine Dauer von 1 bis 30 Minuten durchgeführt wird, wobei das Edelstahlband durch Wärmequellen erhitzt und auf Temperatur gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung bei konstanter Stromdichte erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichten zwischen 25 und 200 A/dm², vorzugsweise zwischen 50 und 150 A/dm² für die einseitige Beschichtung und zwischen 10 und 100 A/dm², vorzugsweise zwischen 25 und 75 A/dm², für die beidseitige Beschichtung liegen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinksalz als Zinksulfat vorliegt, wobei die Konzentration an gelösten Zinkionen in der Lösung 20 bis 150 g/l, vorzugsweise 100 bis 130 g/l beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Elektrolyten 20 bis 90 °C, vorzugsweise 45 bis 60 °C, beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anoden unlösliche Anoden verwendet werden, welche aus Blei, einer Bleilegierung oder aus edelmetallbeschichtetem Titan bestehen.

Claims

1. Process for the single- and two-sided electrolytic galvanizing of stainless steel, in which the stainless steel in the form of a stainless steel strip is connected as cathode in an electrolytic cell and from an aqueous solution of a zinc salt having a pH of from 1.0 to 2.5, preferably from 1.5 to 2.0, metallic zinc is deposited onto the stainless steel strip, characterized in that the bonding strength of the deposited zinc layer is increased by subsequent heat treatment known per se which is carried out preferably at a temperature of from 100 to 400 °C, particularly at 200 to 300 °C, over a period of from 1 to 30 minutes, the stainless steel strip being heated by heat sources and maintained at temperature.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the coating is carried out at constant current density.
3. Process according to Claim 2, characterized in that the current densities are between 25 and 200 A/dm², preferably between 50 and 150 A/dm², for the single-sided coating and between 10 and 100 A/dm², preferably between 25 and 75 A/dm², for the two-sided coating.
4. Process according to Claim 1, characterized in that the zinc salt is zinc sulphate, the concentration of dissolved zinc ions in the solution being from 20 to 150 g/l, preferably from 100 to 130 g/l.
5. Process according to Claim 1, characterized in that the temperature of the electrolyte is from 20 to 90 °C, preferably from 45 to 60 °C.
6. Process according to Claim 1, characterized in that the anodes used are insoluble anodes comprising lead, a lead alloy or noble metal-coated titanium.

Revendications

1. Procédé pour le zingage électrolytique sur une face et les deux faces d'acier spécial, l'acier spécial sous la forme d'une bande d'acier spécial étant monté dans une cellule galvanique en tant que cathode et à partir d'une solution aqueuse d'un sel de zinc d'un pH compris entre 1 et 2,5, de préférence entre 1,5 et 2, du zinc métallique étant déposé sur la bande d'acier spécial, caractérisé en ce que l'adhérence de la couche de zinc déposée est accrue par un traitement thermique suivant,

connu en soi, qui est effectué de préférence à une température comprise entre 100 et 400 °C, en particulier entre 200 et 300 °C, pendant une durée de 1 à 30 minutes, la bande d'acier spécial étant chauffée et maintenue à température par des sources thermiques. 5

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le recouvrement s'effectue à une densité de courant constante. 10
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les intensités de courant se situent entre 25 et 200 A/dm², de préférence entre 50 et 150 A/dm², pour le recouvrement sur une face et entre 10 et 100 A/dm², de préférence entre 25 et 75 A/dm², pour le recouvrement sur les deux faces. 15
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de zinc est du sulfate de zinc, la concentration en ions de zinc dissous dans la solution étant de 20 à 150 g/l, de préférence de 100 à 130 g/l. 20
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de l'électrolyte est comprise entre 20 et 90 °C, de préférence entre 45 et 60 °C. 25
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme anodes des anodes insolubles qui sont en plomb, en alliage de plomb ou en titane revêtu d'un métal précieux. 30

35

40

45

50

55