



(11)

EP 2 851 452 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.04.2019 Patentblatt 2019/16

(51) Int Cl.:
C23C 22/60 ^(2006.01) **B05D 7/16** ^(2006.01)
C23C 22/68 ^(2006.01) **C23C 22/74** ^(2006.01)
C23C 22/83 ^(2006.01) **B05D 7/14** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13004572.7**

(22) Anmeldetag: **19.09.2013**

(54) Anorganische Funktionsschicht auf feuerverzinktem Stahl als Umformhilfe

Inorganic functional coating on hot-dip galvanised steel

Couche fonctionnelle anorganique sur de l'acier galvanisé à chaud

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.03.2015 Patentblatt 2015/13

(73) Patentinhaber: **Fuchs Petrolub SE
68169 Mannheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **Losch, Achim
67593 Westhofen (DE)**

• **Meinrad, Jahn
91051 Erlangen (DE)**
• **Beier, Frank
34355 Staufenberg (DE)**
• **Geist, Wibke
31228 Peine-Vöhrum (DE)**

(74) Vertreter: **Drobnik, Stefanie
mepat Patentanwälte
Eisenlohrstraße 31
76135 Karlsruhe (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A2- 2 570 515 WO-A2-2004/050808
US-A- 5 660 707 US-B1- 6 231 686**

EP 2 851 452 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die nachfolgende Erfindung bezieht sich auf ein verzinktes Stahlblech mit einer anorganischen Funktionsschicht und auf ein Verfahren zur Herstellung des beschichteten verzinkten Stahlblechs. Ferner bezieht sich die Erfindung auf die Verwendung des Stahlblechs zur Herstellung von Kraftfahrzeugbauteilen.

[0002] Elektrolytisch verzinktes und feuerverzinktes Feinblech hat sich von Mitte der 1980er Jahre bis heute als eine wesentliche Säule des Korrosionsschutzes für hochwertige Automobilkarosserien etabliert. Durch Verzinkungen geschützte Oberflächen gewährleisten heute eine so hohe Korrosionsbeständigkeit, dass die Nutzbarkeitsdauer des Gesamtfahrzeugs nicht mehr entscheidend durch Korrosion beschränkt ist.

[0003] Elektrolytisch verzinkter Stahl wird seit Jahren im Bereich der automobilen Rohkarosse eingesetzt. Die Oberflächenfeingestalt wird hierbei vor der Verzinkung aufgebracht ("Dressieren"). Die weichere Zinkschicht wird nachfolgend gleichmäßig durch Elektrolyse auf dem harten Basismetall abgeschieden. Zur Verbesserung der Umformbarkeit kann das elo-verzinkte Band phosphatiert werden. Diese sogenannte Vorphosphatierung wirkt als Festschmierstoff, senkt die Reibung und verhindert ein Aufschweißen des Zinks auf dem Werkzeug. Bei vorphosphatierten Blechen kommen hauptsächlich Prelube-Öle zum Einsatz. Bänder und Platinen werden häufig mit niedrigviskosen Ölen der Prelubecharakteristik gewaschen. Eine Nachschmierung mit Ziehölen ist nur ausnahmsweise erforderlich. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Umformbarkeit ist die Beschichtung mit Trockenschmierstoff (Drylube, Hotmelt) anstelle der Prelubeöle.

[0004] In den letzten Jahren ist der Anteil feuerverzinkter Bleche im Automobilbau stark angestiegen. Bei der Feuerverzinkung kann das Band nur nach der Verzinkung dressiert werden. Die Textur ist also im Unterschied zum elektrolytisch verzinkten Band in der weichen Zinkschicht eingeprägt. Das Zink-Tauchbad enthält verfahrensbedingt einen gewissen Anteil Aluminium, das sich an der Oberfläche als Aluminiumoxid anreichert. Feuerverzinkte Bleche neigen bei der Umformung zum Materialübertrag des weichen Zinks auf das Werkzeug. Reibung und Verschleiß steigen an. Dieser Effekt wird auch Auftragreibverschleiß oder Galling genannt. Anders als bei elo-verzinktem Stahl können Ziehöle und Hotmelts diese Erscheinung bei feuerverzinktem Stahl bislang nicht ausreichend reduzieren. Eine Phosphatierung ähnlich der Vorphosphatierung beim elo-verzinkten Stahl ist auf Feuerzinkblechen verfahrensbedingt nicht wirtschaftlich aufzutragen.

[0005] Da die im Vergleich zu Stahl sehr duktilen Zinkoberflächen zu vermehrtem Abrieb in Presswerkzeugen führen, der leicht zu visuell wahrnehmbaren Oberflächendefekten führen kann, wurde anfangs einseitig verzinktes Blech für Sichtteile verwendet, wobei die lackierte Sichtseite selbst unverzinkt war. Kontinuierliche Verbesserungen in der Prozesskette erlauben heute die Fertigung von Außenhautteilen mit beidseitig verzinkter Oberfläche.

[0006] Bei deren Herstellung wie auch bei schwierigen Umformteilen sind - zusätzlich zur Schmierung mit flüssigen oder halbfesten Medien - auf der Oberfläche des metallischen Werkstücks oder Werkzeugs verankerte Trennschichten von Vorteil. Neben der tribologischen Wirkung, die mindestens auf einer ausreichend starken mechanischen Trennung der metallischen Oberflächen von Werkzeug und Werkstück beruht, wird eine umfassende Kompatibilität mit der Prozesskette im Karosserierohbau angestrebt.

[0007] Trenn- bzw. Triboschichten, die auf die Oberfläche von verzinktem Stahl aufgebracht werden, müssen zur Verwendung im Automobilbau mit den eingesetzten Rohbauklebstoffen verträglich sein. Aus WO 2005/071140 A1 ist die Verwendung einer wässrigen Behandlungslösung, die Sulfationen in einer Konzentration von zumindest 0,01 mol/l enthält, bekannt, um die Oberfläche eines galvanisierten Stahlblechs zur Reduzierung der Beschädigung der Beschichtung während des Umformens und für einen temporär verbesserten Korrosionsschutz zu behandeln.

[0008] ArcelorMittal hat eine solche Triboschicht für Feuerzinkbleche entwickelt und unter dem Namen "NIT" in den Markt gebracht. Diese Schicht zeichnet sich durch eine sehr gute Reibungsminderung bei gleichzeitig guter Klebstoffhaftung aus.

[0009] Für das produktionsbedingt rauere, häufig in der Außenhaut eingesetzte, elektrolytisch verzinkte Feinblech hat sich zusätzlich zur Beölung eine Tri-Kationen-Bandphosphatierung bewährt. Diese ist artgleich zur später in der Lackierlinie aufgetragenen Tri-Kationen-Phosphatierung.

[0010] Artgleiche Tri-Kationen-Bandphosphatierungen auf feuerverzinktem Blech konnten sich bisher ebenso wenig im Automobilbau etablieren wie artähnliche, nicht-kristalline "No-Rinse" Phosphatierungen, wie sie z. B. von der Salzgitter AG unter dem Markennamen μ Phos® angeboten werden. Dabei handelt es sich um eine anorganische Konversionschicht mit einer Dicke von ca. 300 nm als Umformhilfe für feuerverzinktes Feinblech.

[0011] DE 102008016050 A1 beschreibt einen Primer zur Erzeugung einer Umformschicht, mit diesem Primer beschichtete Metallsubstrate sowie die Verwendung des Primers und der beschichteten Substrate. Die Primer enthalten Bindemittel, Additive, Korrosionsschutzpigmente, Vernetzungsmittel und Lösungsmittel. Als Bindemittel können verzweigte Polyesterharze oder andere Harze gewählt werden, und als Korrosionsschutzpigmente kommen mit Kalzium modifizierte Silicapigmente, Zinkphosphate, Aluminiumphosphate, Aluminiumtriphosphate, Silica-Magnesiumpigmente und Gemische in Betracht.

[0012] Diese Schichten bieten eine gute Reibungsminderung, weisen zum Teil allerdings Klebstoffinkompatibilitäten

auf, so dass die Verwendbarkeit für den automobilen Rohbau eingeschränkt ist.

[0013] WO 2004/050808 A1 offenbart ein schmierstoffbeschichtetes Metallblech mit verbesserten Umformeigenschaften. Bei dem Beschichtungsschmierstoff handelt es sich um ein Korrosionsschutzöl, ein so genanntes Prelube-Öl und/oder einen Trockenschmierstoff (Drylube, Dry Film Lubricant), wobei das Metallblech eine Schicht umfasst, die durch Aufbringen einer Lösung, die einen organischen Phosphorsäureester enthält, auf die Oberfläche des Blechs gebildet ist. Zur Herstellung des schmierstoffbeschichteten Metallblechs wird eine Lösung, die den organischen Phosphorsäureester enthält, auf die Ober- und/oder Unterseite des Blechs und danach der Schmierstoff auf das so beschichtete Blech aufgebracht. Das Aufbringen der Lösung kann durch Tauchen, Sprühen, Streichen oder Rakeln erfolgen. Allerdings führt eine nicht ausreichende Prozesskompatibilität im Automobilbau noch zu Beschränkungen des Einsatzes.

[0014] Aus EP 2 570 515 A2 ist ein chromatfreies Behandlungsverfahren für Aluminiumsubstrate zur Erzeugung einer Konversionsschicht entnehmbar, bei dem eine wässrige, alkalische Behandlungslösung verwendet wird, die Li-Ionen, Phosphat, Hydroxidionen und Carbonat-Ionen enthält und einen pH-Wert größer 10 aufweist. Die Behandlungslösung wird auf das Metallsubstrat aufgebracht und ein Nassfilm mit beliebiger Dicke erzeugt, die von den Anwendungsanforderungen abhängig ist. Ohne Durchführen eines Spülschritts wird der Nassfilm getrocknet, wobei die Einwirkzeit basierend auf der Art und Dicke der gewünschten Konversionsschicht variiert.

[0015] US 5 660 707 A beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Formbarkeit und Schweißbarkeit eines verzinkten Stahlblechs durch die Herstellung einer Zinkoxidschicht an der Oberfläche des Stahlblechs als Umformhilfsschicht. Hierzu wird eine wässrige, alkalische Behandlungslösung mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel eingesetzt. Die Behandlungslösung wird mit NaOH und NaHCO_3 auf einen pH-Wert in einem Bereich von 7 bis 11 gepuffert und auf das verzinkte Stahlblech unter Erzeugung eines Nassfilms aufgebracht, der für eine vorbestimmte Zeitdauer bei einer vorbestimmten Temperatur einwirken gelassen und dann abgespült wird, um eine Zinkoxidschicht mit zumindest 150 mg/m^2 zu erhalten.

[0016] US 6 231 686 B1 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung eines verzinkten Stahlblechs zur Verbesserung der Umformbarkeit. Hierbei wird an der Oberfläche des Stahlblechs eine Umformhilfsschicht erzeugt, die eine Konversionsschicht aus Zinkcarbonaten umfasst. Die dazu verwendete wässrige Behandlungslösung weist 1 bis 150 g/l Ammoniumhydrogencarbonat oder Alkalimetallhydrogencarbonat auf, woraus sich ein pH-Wert der Lösung in einem Bereich von 6 bis 9 ergibt. Die wässrige Behandlungslösung wird auf das verzinkte Stahlblech aufgebracht und ein Nassfilm erzeugt, der für eine vorbestimmte Zeitdauer bei einer vorbestimmten Temperatur in Abhängigkeit der Konzentration der Lösung einwirken gelassen wird. Danach wird der Nassfilm abgespült und die erhaltene Konversionsschicht hat ein Schichtgewicht von 10 bis 100 mg/m^2 Oberfläche, das durch die Einwirkzeit und die Konzentration der Lösung bestimmt wird.

[0017] Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, eine Konversionsschicht an der Oberfläche eines verzinkten Stahlblechs in einem vereinfachten und beschleunigten Arbeitsprozess ohne Beeinträchtigung nachfolgender Prozessschritte zu erzeugen. Insbesondere soll die zeitökonomische und in bestehende Herstellungsprozesse vor allem im Automobilbau integrierbare Herstellung eines verzinkten Stahlblechs mit einer Funktionsschicht ermöglicht werden, die hinsichtlich Umformbarkeit im Vergleich zu nur beölten Oberflächen, vor allem bei hohen Kontaktdrücken und hohen Temperaturen, signifikant verbessert ist, und die sich großtechnisch wirtschaftlich auftragen lässt sowie unbedenklich hinsichtlich Umwelt, Gesundheit und Sicherheit ist.

[0018] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 1 gelöst.

[0019] Eine weitere Aufgabe liegt in der Bereitstellung des verzinkten Stahlblechs mit Funktionsschicht, die hinsichtlich Umformbarkeit im Vergleich zu nur beölten Oberflächen, vor allem bei hohen Kontaktdrücken und hohen Temperaturen, signifikant verbessert ist. Zudem soll die Funktionsschicht unlöslich oder verträglich mit nachfolgend aufgesprühtem Schmieröl sein. Die Funktionsschicht soll ferner eine gute Haftung von Rohbauklebstoff zeigen und geeignet für Karosserievorbehandlung (Phosphatierungen und phosphatfreie Verfahren) sowie KTL-verträglich sein.

[0020] Diese Aufgabe wird durch ein beschichtetes Stahlblech mit den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 8 gelöst.

[0021] Anspruch 12 offenbart die Verwendung des beschichteten verzinkten Stahlblechs im Automobilbau.

[0022] Weiterbildungen der Gegenstände werden durch die jeweiligen Unteransprüche beschrieben.

[0023] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur zeitökonomischen Herstellung eines verzinkten Stahlblechs, das an der Oberfläche eine anorganische Funktionsschicht aufweist, die eine Umformhilfsschicht bildet bzw. Teil einer Umformhilfsschicht ist, beginnt mit dem Herstellen einer wässrigen, siliziumwasserstofffreien (silanfreien) Lösung oder Suspension, die zumindest einen Carbonat-Lieferanten oder zumindest einen Carbonat-Lieferanten und zumindest einen Hydroxid-Lieferanten enthält.

[0024] Mit "Carbonat-" bzw. "Hydroxid-Lieferant" werden vorliegend Salze bezeichnet, die in wässrigem Medium zumindest teilweise löslich sind und dissoziieren, so dass die gewünschten Zink-Salze an der verzinkten Oberfläche durch chemische Reaktion in der wässrigen Behandlungslösung bzw. Suspension gebildet werden. Der oder die Carbonat-Lieferanten werden aus Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Alkalimetallcarbonaten und Alkalimetallcarboxylaten ausgewählt und der oder die Hydroxid-Lieferanten aus Alkalimetallhyd-

roxiden, Alkalimetalloxiden, Alkalimetallalkoholaten und Magnesiumhydroxid bzw. Magnesiumoxid.

[0025] So ist es je nach Art des Carbonat-Lieferanten denkbar, dass vorteilhaft auf einen zusätzlichen Hydroxid-Lieferanten verzichtet werden kann, falls der Carbonat-Lieferant unter Bildung von Hydroxidionen in wässrigem Medium in Lösung geht, wie das z. B. bei Alkalimetallhydrogencarbonaten und Alkalimetallcarbonaten der Fall ist.

[0026] Eine zur Bildung der Konversionsschicht erforderliche Konzentration des oder der Carbonat-Lieferanten in der Lösung bzw. Suspension liegt in einem Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%.

[0027] Der pH-Wert der wässrigen Lösung oder Suspension liegt in einem Bereich von 8 bis 12. Es hat sich gezeigt, dass ein pH-Wert von $(9 \pm 0,5)$ zu besonders geeigneten zur Konversionsschichten führt. Je nach Art der gewählten Carbonat- bzw. Hydroxid-Lieferanten kann der pH-Wert der Behandlungslösung bzw. Suspension bereits im genannten Bereich liegen; falls gewünscht oder erforderlich, kann aber auch eine Zugabe von Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid erfolgen, um den pH-Wert zu justieren.

[0028] Die wässrige Lösung oder Suspension wird auf zumindest eine Seite des verzinkten Stahlblechs aufgebracht und es wird damit ein Nassfilm mit einer vorbestimmten Dicke erzeugt, die in Abhängigkeit der Konzentration der Behandlungslösung von 1 bis 20 μm eingestellt wird, so dass an der Oberfläche eine chemische Reaktion des metallischen Überzugs mit den zumindest teilweise im wässrigen Medium gelösten und dissoziierten Carbonat-Lieferanten bzw. Hydroxid-Lieferanten zur Bildung von Zink-Salzen erfolgt. Nach dem Trocknen des Nassfilms, ohne dass ein Spülschritt durchgeführt wird, wird dann als anorganische Funktionsschicht eine Konversionsschicht aus Zink-Salzen, die zumindest teilweise Carbonate sind, erhalten. Das Schichtgewicht der Trockensubstanz nach dem Trocknen des Nassfilms wird durch die Dicke des Nassfilms und die Konzentration bestimmt und liegt vorteilhaft in einem Bereich von 25 bis 200 mg/m^2 Oberfläche, vorzugsweise von 40 bis 90 mg/m^2 und ist so zur gewünschten Weiterverarbeitung geeignet.

[0029] So wird beispielsweise für eine zu behandelnde Oberfläche, die nur Zink und Zinkoxid enthält, mit einer Behandlungslösung, die als Carbonat-Lieferant Natriumhydrogencarbonat enthält, eine abgeschiedene Trockensubstanz von 40 bis 90 mg/m^2 Oberfläche erhalten, die sich zu Hydrozinkit umsetzt. Unter diesen Bedingungen liegt das Schichtgewicht der Konversionsschicht in einem Bereich von 190 bis 340 mg/m^2 und hat damit für den angestrebten Zweck eine günstige und geeignete Stärke.

[0030] Mit diesem No-Rinse-Verfahren können die feuerverzinkten oder elo-verzinkten Stahlbleche mit der Funktionsschicht unter geringem zeitlichen und apparativen Aufwand auch großtechnisch wirtschaftlich erzeugt werden.

[0031] Diese Behandlungslösung bzw. Suspension enthält vorteilhaft weder Schwermetalle noch organische Verbindungen bzw. Lösungsmittel. Die mit dem Einsatz alkalischer Lösungen verbundenen Risiken sind bekannt und können gut gehandhabt werden; erforderliche Schutzmaßnahmen gegen Verätzungen halten sich in Grenzen. Ferner ist diese Konversionsschicht ölbeständig und nur in Säuren löslich. Die Konversionsschicht zeigt gute Haftung von Rohbaulebstoffen und ist für Karosenvorbehandlungen geeignet sowie KTL-verträglich.

[0032] Selbstverständlich kann generell jedes Alkali-Element als Kation der Carbonat- und Hydroxid-Lieferanten eingesetzt werden, hauptsächlich aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen werden jedoch vorzugsweise Natrium und/oder Kalium zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt werden als Carbonat-Lieferanten Natrium- und/oder Kalium-Hydrogencarbonat und/oder -Carbonat und als Hydroxid-Lieferanten Natrium- oder Kalium-Hydroxid eingesetzt. Eine Behandlungslösung bzw. Suspension mit diesen Komponenten erzielt Konversionsschichten mit einer optimalen Kombination aus Reibverhalten und Verklebbarkeit.

[0033] Um die Dicke der erzeugten Konversionsschicht überprüfen zu können, kann in einer Ausführungsform des Verfahrens beim Herstellen der Behandlungslösung oder Suspension ein in der Röntgenfluoreszenzanalyse nachweisbares Tracersystem zugegeben werden, das

- Natrium- und/oder Kalium-Phosphat oder Natrium- und/oder Kalium- Di- und/oder Tri-Phosphate, oder
- Kalium-Hydrogencarbonat, oder
- Natrium- und/oder Kalium-Sulfat, oder
- Natrium- und/oder Kalium-Silikate, Natrium- und/oder Kalium-Metasilikate, oder eine Natrium-haltige SiO_2 -Dispersion
- eine Zinn- oder Titan-Verbindung

aufweist. Für das Tracersystem kann eine Konzentration im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an Carbonat- und Hydroxid-Lieferanten, gewählt werden.

[0034] Das Aufbringen der wässrigen Lösung oder Suspension auf das verzinkte Stahlblech kann generell durch Aufsprühen ohne Abquetschen oder Aufdüsen und Abstreifen mit nicht angetriebenen Abquetschwalzen erfolgen. Bevorzugt jedoch wird die wässrige Lösung oder Suspension durch Aufwalzen kontinuierlich auf ein Band aus verzinktem Stahlblech aufgebracht. Hierzu kann ein Rollcoater, der üblicherweise pro Beschichtungsseite mit zwei oder drei Walzen (Schöpfwalze, Applikationswalze und ggf. Regulierwalze) arbeitet, wobei das Band an der Gegendruckwalze umgelenkt wird.

[0035] Überraschend hat sich gezeigt, dass auf einfache und damit bevorzugte Weise die wässrige Lösung oder

Suspension mittels zweier Abquetschwalzen, zwischen denen das feuerverzinkte Stahlblech bzw. Stahlband geführt wird, zeitökonomisch aufgewalzt werden kann.

[0036] Dabei wird die wässrige Lösung oder Suspension im Überschuss auf die beidseitig des verzinkten Stahlblechs angeordneten Abquetschwalzen aufgedüst und überschüssige Lösung oder Suspension, die von dem Blech oder den Walzen abtropft, aufgefangen und in einen Vorlagebehälter geführt. Die Abquetschwalzen werden mit Druck an die Oberflächen des verzinkten Stahlblechs angestellt und dabei die wässrige Lösung oder Suspension auf die Oberflächen des verzinkten Stahlblechs abgestreift. Die Dicke des Nassfilms wird in einem Bereich von 1 bis 20 μm durch Wahl des Anstelldrucks, einer Härte einer Gummierung der Abquetschwalzen, einer Geschwindigkeit der Abquetschwalzen und einer Geschwindigkeit des Stahlblechs und damit einer Relativgeschwindigkeit der Abquetschwalzen zum Stahlblech eingestellt.

[0037] In einem weiteren Verfahrensschritt kann das Applizieren eines Korrosionsschutzöls und/oder eines Prelubeöls bzw. eines Trockenschmierstoffes (Hotmelt, Dry Film Lubricant, Drylube) auf die Konversionsschicht erfolgen, so dass eine Schmierölschicht mit einem Flächengewicht von 0,2 bis 3,0 g/m² erhalten wird.

[0038] Ein erfindungsgemäßes feuerverzinktes Stahlblech weist an der Oberfläche eine anorganische Funktionsschicht auf, die eine Umformhilfsschicht bildet bzw. Teil einer Umformhilfsschicht ist. Die erfindungsgemäße anorganische Funktionsschicht basiert auf einer alternativen chemischen Basis. Es handelt sich um eine Konversionsschicht, gebildet aus Zink und Zink-Salzen, von denen zumindest ein Teil zu den Carbonaten gehört. Die Konversionsschicht wird durch Aufbringen eines Behandlungsmediums auf die verzinkte Stahlblechoberfläche erhalten, bei dem es sich um eine wässrige, siliziumwasserstofffreie Lösung oder Suspension handelt, die zumindest einen Carbonat-Lieferanten, bevorzugt jedoch zumindest einen Carbonat-Lieferanten und zusätzlich zumindest einen Hydroxid-Lieferanten enthält.

[0039] Zu den Zink-Salzen der Konversionsschicht können ferner Zink-Hydroxide und Zink-Oxide gehören; die Konversionsschicht kann damit bevorzugt eine hydrozinkitähnliche Mineralstruktur aufweisen, die aus der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Applikation und Trocknung eines Nassfilms abgeschiedenen Trockensubstanz mit einem Schichtgewicht von 25 bis 200 mg/m² Oberfläche gebildet wird.

[0040] Vorteilhaft lässt sich die Konversionsschicht mit einem erfindungsgemäßen Verfahren zeitökonomisch darstellen.

[0041] Beträgt das Schichtgewicht der Trockensubstanz, die zur Bildung der Konversionsschicht führt, 25 bis 200 mg/m² Oberfläche, vorzugsweise 40 bis 90 mg/m², ist eine ausreichend gute Umformbarkeit gewährleistet. Um die Dicke der Konversionsschicht nachweisen zu können, kann ein Tracersystem in der Konversionsschicht vorgesehen sein, das durch Röntgenfluoreszenzanalyse nachweisbar ist und aus Kalium-, Phosphor-, Silizium- oder aber auch aus Zinn- oder Titan-Verbindungen ausgewählt wird.

[0042] Um optimale Umformergebnisse zu erzielen, weist die Umformhilfsschicht des feuerverzinkten Stahlblechs zudem eine Schmierölschicht auf, die auf der Konversionsschicht aufgebracht ist, die für sich allein nur begrenzte Korrosionsschutz- und Schmierwirkung aufzeigt. Diese Schmierölschicht weist ein Flächengewicht von 0,2 bis 3,0 g/m², typischerweise 1,0 - 1,5 g/m², auf, und genügt damit den gängigen Liefervorschriften für geöltes Stahlband.

[0043] Es hat sich gezeigt, dass die Konversionsschicht mit nachfolgend aufgesprühtem Korrosionsschutzöl bzw. Prelube-Öl oder Trockenschmierstoffen verträglich ist und deren Eignung für nachfolgende Prozessschritte wie Klebverfahren oder die Entfernbarkeit im automobilen Rohbau nicht beeinträchtigt. Das Auftragen von Korrosionsschutz- oder Prelube-Öl bzw. Trockenschmierstoff ist für den Korrosionsschutz und die Schmierung bei der Umformung notwendig. Durch eine Kombination der Ölaufgabe mit der anorganischen Funktionsschicht ist eine deutliche Verbesserung der Schmierungseigenschaften zu erreichen. Vorliegend werden die Begriffe "Konversionsschicht" und "Funktionsschicht" synonym verwendet. Während die Bezeichnung "Konversionsschicht" eher im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung und dem Bildungsvorgang verwendet wird, wird die Bezeichnung "Funktionsschicht" eher mit der Wirkung dieser Schicht (in nachfolgenden Prozessschritten) in Verbindung gebracht.

[0044] Ein erfindungsgemäßes beschichtetes verzinktes Stahlblech kann zur Herstellung eines Kraftfahrzeugbauteils verwendet werden, wobei das Stahlblech einem oder mehreren Umformschritten unterzogen wird. Die auf dem verzinkten Stahlblech als Triboschicht aufgebrauchte Konversionsschicht ist zum Einsatz im Automobilbau geeignet; und auch die Applikation der Behandlungslösung lässt sich industriell in Großserie umsetzen.

[0045] Weitere Vorteile werden durch die nachfolgende Beschreibung unter Bezug auf die begleitenden Figuren dargelegt. Der Bezug auf die Figuren in der Beschreibung dient der Unterstützung der Beschreibung und dem erleichterten Verständnis des Gegenstands. Es zeigt:

Fig. 1 zeigt eine lediglich schematische Darstellung als Seitenansicht auf eine Anlage zur Herstellung des erfindungsgemäßen beschichteten Stahlblechs,

Fig. 2 zeigt in einem Diagramm Ergebnisse von Flachbahn-Streifenziehversuchen an erfindungsgemäß behandelten Blechen im Vergleich mit unbehandeltem Blech,

Fig. 3 zeigt in einem Diagramm Ergebnisse von Napfziehversuchen an verschiedenen erfindungsgemäß behandelten Blechen im Vergleich mit unbehandeltem Blech,

Fig. 4 zeigt in einem Diagramm Ergebnisse von Napfziehversuchen an erfindungsgemäß bei unterschiedlichem pH-Wert behandelten Blechen im Vergleich mit unbehandeltem Blech.

[0046] Generell sollten zur Reduzierung der Festkörperreibung Festkörper mit Schichtgitterstruktur besonders geeignet sein, in der die Verknüpfung der strukturbildenden Schichten untereinander in einer Raumrichtung deutlich schwächer ausgebildet ist als in der Schichtebene. Diese Eigenschaft findet sich z. B. bei Graphit, Molybdädisulfid (MoS_2) oder auch hexagonalem Bornitrid (h-BN). Derartige Feststoffe eignen sich aber in der Regel nicht für den Einsatz auf Blechoberflächen für Automobilkarosserien, da sie auf die im Rohbau verwendete Klebstoffe eine trennende Wirkung ausüben. Weiterhin weisen die oben angeführten Stoffe niedrige Oberflächenenergien auf und sind in den zur Reinigung und Vorbehandlung der Karosseriebleche verwendeten Behandlungsbädern unlöslich, was zu mangelhaften Ergebnissen im Aufbau der Lackierung führen würde.

[0047] Geeignet wären dagegen Verbindungen mit ähnlichem strukturellen Aufbau und einer chemischen Zusammensetzung, die keine negativen Wechselwirkungen in der späteren Prozesskette hervorruft. Ein geeignetes Mineral ist Brucit, welches aus Magnesiumhydroxid, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, besteht. Es bildet ein Schichtgitter vom CdI_2 -Typ (dort bilden die Iodid-Ionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung aus, die Oktaederlücken jedes zweiten Schichtzwischenraums sind komplett mit Cadmium-Ionen gefüllt) mit ausgeprägter Spaltbarkeit in einer Raumrichtung, weist aber im Gegensatz zu Graphit, Molybdädisulfid oder hexagonalem Bornitrid keine ausgeprägt niedrigen Oberflächenenergien auf und ist auf Grund seines überwiegend ionischen Bindungscharakters in Behandlungsbädern löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist aber gering, was die kontinuierliche Applikation aus einem trocknenden Nassfilm erschwert.

[0048] Untersuchungen zeigen, dass bewitterte Oberflächen von verzinktem Blech deutlich geringere Reibungskoeffizienten aufweisen als nicht bewitterte Oberflächen. Bei atmosphärischer Bewitterung bildet sich durch Einwirkung von Wasser und Kohlendioxid Hydrozinkit, $\text{Zn}_5[(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$, auf Zinkoberflächen auf, das strukturelle Ähnlichkeiten zu Brucit aufweist.

[0049] Allerdings ist die Darstellung bewitterter Oberflächen im Rahmen eines vom kontinuierlich laufenden Verzinkungsprozess gespannten Zeitfensters weniger Sekunden allein durch Einwirkung von Wasser und CO_2 nicht zu erreichen bzw. wäre aufgrund der erforderlichen Anlagenlänge nicht wirtschaftlich und nachhaltig realisierbar. Kurz: Bewitterung wird nicht als zeitökonomisch angesehen.

[0050] Es hat sich aber gezeigt, dass durch die Einwirkung wässriger Lösungen von Alkalimetallhydrogencarbonaten (AHCO_3), Alkalimetallcarbonaten (A_2CO_3), Alkalimetallhydroxiden (AOH), Alkalimetalloxiden (A_2O), Alkalimetallalkoholaten (AO-R) und Alkalimetallcarboxylaten (AOCOC-R) sowie Magnesiumoxid und/oder Magnesiumhydroxid auf verzinkten Oberflächen Konversionsschichten mit vergleichbarer Wirkung ausgebildet werden können.

[0051] Die auf der verzinkten Stahloberfläche zu erzeugende Funktions- bzw. Konversionsschicht sorgt für die Verminderung der Reibung beim Umformen des Stahlblechs. Die Konversionsschicht wird durch die Reaktion der auf der Oberfläche eingetrockneten, oben beschriebenen Lösung mit der Metalloberfläche erzeugt. Die Dicke der Konversionsschicht ergibt sich damit aus der Konzentration der Behandlungslösung und der Dicke des aufgetragenen Nassfilms. Das Flächengewicht der Trockensubstanz beträgt 25 bis 200 mg/m^2 , vorzugsweise 40 bis 90 mg/m^2 .

[0052] Der pH-Wert der Behandlungslösung bzw. Suspension soll 8 bis 12 betragen. Generell können die Lösungen bzw. Suspensionen der Carbonat- bzw. Hydroxid-Lieferanten Kationen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, vorzugsweise jedoch Natrium und Kalium, sowie Magnesiumhydroxid oder -oxid enthalten.

[0053] Des Weiteren kann die Behandlungslösung als Zusatz ein Tracersystem enthalten, das zwar nicht zur Erzielung der tribologischen Wirkung erforderlich ist, aber als Indikator zum quantitativen Nachweis der aufgetragenen Menge dient und die Bildung der Konversionsschicht nicht behindert. Hierzu können Substanzen folgender Elemente verwendet werden: Kalium, Phosphor, Silizium, Zinn oder Titan. Diese Elemente können einfacher als das Element Natrium mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) nachgewiesen werden. Vorzugsweise können hierfür die Verbindungen Kalium-Carbonat/Hydrogencarbonat, Na/K-Phosphat bzw. Na/K-Di-/Tri-Phosphate, Alkali-Silikat (besonders Natriumsilikat, Kaliumsilikat) Zinn-Carbonat/Hydrogencarbonat eingesetzt werden. Die Behandlungslösung kann 0,01 bis 1,5 Gew.-% des jeweiligen Tracersystems, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% enthalten.

[0054] Die Applikation der Lösung bzw. Suspension kann generell über Tauchen, Spritzen, Spritzen/Abquetschen, Rollcoater oder Kombinationen dieser Verfahren mit anschließender Trocknung - natürlich oder thermisch unterstützt - erfolgen. In Kombination mit einer Beölung von 0,2 bis 3,0 g/m^2 je Seite weist das erfindungsgemäß beschichtete verzinkte Stahlblech einen reduzierten Reibkoeffizienten auf, wobei zudem das Stick-Slip-Verhalten vermieden oder zumindest reduziert wird. Ferner wird der Materialübertrag vom Werkstück auf das Werkzeug sowie die Bildung von Metallabrieb verringert. Die Lackier- und Verklebbarkeit der Oberfläche hingegen bleibt erhalten. Das erfindungsgemäß beschichtete verzinkte Stahlblech ist waschbeständig gegenüber Waschölen, während die Konversionsschicht sehr gut mit Wasser benetzbar ist.

[0055] Die **Fig. 1** zeigt ein bevorzugtes einfaches Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäß reibungsmindernd beschichteten Stahlblechs. Die zur Durchführung des Verfahrens skizzierte Anlage kann grob in drei Schritte, Aufdüsen, Abquetschen und Trocknen, unterteilt werden.

[0056] Das verzinkte Stahlband 1 wird gemäß Vorschubrichtung a bewegt und zwischen die gummierten Abquetschwalzen 10 geführt, die sich oberhalb und unterhalb des Stahlblechbandes 1 befinden. Mittels geeigneter Applikationsvorrichtungen 12 wird die Behandlungslösung L (oder Suspension) im Überschuss auf die Gummierung 11 der Abquetschwalzen 10 aufgedüst. Der Überschuss der Behandlungslösung L an der Abquetschwalze 10 oberhalb des Stahlblechbandes 1 fließt zuerst auf das Stahlblechband 1, dann über die Bandkante in den Vorlagebehälter 13, während der Überschuss der Behandlungslösung L an der Abquetschwalze 10 unterhalb des Stahlblechbandes 1 direkt von der Walze 10 zurück in den Vorlagebehälter 13 gelangt. Aus dem Vorlagebehälter 13 wird die Behandlungslösung L über entsprechende Speiseleitungen 14 den Applikationsvorrichtungen 12 zugeführt.

[0057] Die mit eigenem Antrieb ausgerüsteten Abquetschwalzen 10 werden mit pneumatischem oder hydraulischem Druck auf den Oberflächen des Stahlblechbandes 1 angestellt und streifen die im Überschuss vorhandene Behandlungslösung L darauf ab. Die Oberwalze dient als Widerlager für die Unterwalze und umgekehrt. Durch Wahl des Anstellendrucks, der Härte der Gummierung 11, der Relativgeschwindigkeit der Abquetschwalzen 10, die mit Geschwindigkeit b rotieren, zum Stahlblechband 1 und der Geschwindigkeit a des Stahlblechbandes 1 können Nassfilme 2' von 1 bis 20 µm, vorzugsweise aber 2 bis 3 µm erzeugt werden. Dünnere Nassfilme können bevorzugt sein, da sie kürzere Trocknerstrecken, geringere Bandtemperaturen oder schnellere Bandgeschwindigkeiten zulassen.

[0058] Der Nassfilm 2' wird in einem Umlufttrockner 15 getrocknet, so dass die Funktionsschicht 2 auf der feuerverzinkten Stahlbandoberfläche erhalten wird. Zwischen Auslauf Abquetschwalzen 10 und Auslauf Umlufttrockner 15 ist das Stahlblechband 1 unterstützungsfrei gespannt.

[0059] Generell kann der Nassfilm aber auch luftgetrocknet werden.

[0060] Aufbau und Anordnung der Applikationsvorrichtung können von dem gezeigten Beispiel durchaus abweichen.

[0061] So ist alternativ zum dargestellten Beispiel die Applikation durch einen mit zwei- oder drei Walzen ausgerüsteten Rollcoater denkbar, die größere Freiheiten bei der Ausgestaltung des Nassfilms unabhängig von der Bandgeschwindigkeit erlauben. Auch gehören Rollcoater bei vielen Anlagen zur Standardausrüstung, vor allem zur Inline-Beschichtung von Antifingerprint. Da Rollcoater allerdings deutlich höhere Invest-, Wartungs- und Betriebskosten verursachen, werden sie für einfache Nachbehandlungen, wie sie die erfindungsgemäße Applikation der Behandlungslösung darstellt, seltener eingesetzt.

[0062] Ferner ist auch das Aufsprühen eines Nassfilms ohne Abquetschen (z. B. in einer Nebelkammer) oder Aufdüsen und Abstreifen mit nicht angetriebenen Abquetschwalzen sowie das Durchziehen durch ein Tauchbad denkbar.

[0063] Als Substrat können beispielsweise folgende Bleche eingesetzt werden:

- feuerverzinktes Blech, hot dip galvanized (Blech "Z"), gemäß Stahlinformationszentrum Charakteristische Merkmale CM095 Ausgabe 2010, ISSN 0175-2006, wobei es sich um ein kontinuierlich schmelztauchveredeltes Stahlfeinblech mit Zinküberzug "Z" einer Zinkauflage von 50 bis 600 g/m² - vorzugsweise 50 bis 140 g/m² - kalt nachgewalzt und texturiert mit einer mittleren Rauheit Ra = 0,7 bis 1,6 µm und einer Spitzenzahl RPc = 60 bis 140/cm und einem Dressiergrad von 0,2% bis 2,5% handelt,
- feuerverzinktes Blech, hot dip galvanized (Blech "ZM"), gemäß Stahlinformationszentrum Charakteristische Merkmale CM095 Ausgabe 2010, ISSN 0175-2006, wobei es sich um kontinuierlich schmelztauchveredeltes Stahlfeinblech mit Zink/Magnesium-Überzug "ZM" einer Zink/Magnesium-Auflage von 40 bis 350 g/m² - vorzugsweise 50 bis 140 g/m² - kalt nachgewalzt und texturiert mit einer mittleren Rauheit Ra = 0,7 bis 1,6 µm und einer Spitzenzahl RPc = 60 bis 140/cm und einem Dressiergrad von 0,2% bis 2,5% handelt.
- elektrolytisch verzinktes Blech, electro-galvanized (Blech "ZE"), gemäß Stahlinformationszentrum Charakteristische Merkmale CM092, Ausgabe 2008, ISSN 0175-2006, wobei es sich um kaltgewalztes Stahlfeinblech, kalt nachgewalzt und texturiert mit einer mittleren Rauheit Ra = 0,7 bis 1,6 µm und einer Spitzenzahl RPc = 60 bis 140/cm, kontinuierlich elektrolytisch veredelt mit Zinküberzug "ZE" und einer Zinkschichtdicke von 2,5 bis 10 µm je Seite, vorzugsweise 5 bis 7,5 µm je Seite handelt.

[0064] Als Wirkstoffe in den beispielhaften Behandlungslösungen werden vorzugsweise Natrium- und Kaliumcarbonat und -hydrogencarbonat bzw. Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat und -hydroxid mit einer Gesamtkonzentration in der Behandlungslösung von 3 bis 5 Gew.-% gewählt und der pH-Wert in einem Bereich von 7 bis 13, vorzugsweise 8 bis 12, besonders bevorzugt auf 9 eingestellt.

[0065] Wird ein Tracersystem zum Nachweis der Schichtdicke eingesetzt, liegt dessen Konzentration in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 15 Gew.-% bezogen auf den Wirkstoffgehalt, wenn das Tracersystem aus den folgenden ausgewählt wird:

- Na/K-Phosphat bzw. Na/K- Di-/Tri-Phosphate,
- K-Hydrogencarbonat,
- Na/K-Sulfat,
- Na/K-Silikate, Na/K-Metasilikate, SiO₂-Dispersion Na-haltig.

- Zinn- oder Titan-Verbindungen

[0066] Auch mit Tracersystem soll der pH-Wert der Behandlungslösung in einem Bereich von 8 bis 12, besonders bevorzugt bei etwa 9 liegen, und wird gegebenenfalls eingestellt, vorzugsweise mit NaOH bzw. KOH.

[0067] Das hier beschriebene beispielhafte Verfahren der Bildung von Konversionsschichten durch die Einwirkung von basischen Alkalicarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten auf verzinkte Stahloberflächen sorgt für die Bildung von Strukturen, die dem Hydrozinkit $\text{Zn}_5[(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$ ähneln, das auf reinem Zink durch Korrosion in Gegenwart von luftgebundenem CO_2 als basisches Zink-Carbonat neben weiteren -Hydroxiden, -Carbonaten und -Oxiden.

[0068] Im Unterschied zu reinen Zinkoberflächen enthalten Oberflächen feuerverzinkter Stahlbänder neben Zink auch einen kleineren Anteil Aluminium (Z-Bleche und ZM-Bleche) oder auch Magnesium (ZM-Bleche). Bei diesen Oberflächen enthält die durch Korrosion entstehende Konversionsschicht ebenfalls Aluminium- bzw. Magnesiumverbindungen (Hydroxide, Carbonate, Oxide). Die gebildete Korrosionsschicht ist amorph, eine genaue chemische Zusammensetzung bzw. Kristallstruktur ist nicht gegeben. Die Schichten aus basischem Zink-Aluminiumcarbonat/Hydroxid (Blech "Z"), basischem Zink/Magnesium-Aluminiumcarbonat/Hydroxid (Blech "ZM") bzw. basischem Zink-Carbonat/Hydroxid (Blech "ZE") werden im Folgenden als Konversionsschicht bzw. Funktionsschicht beschrieben.

[0069] Der erfindungsgemäß auf der Metalloberfläche aufgetragene Nassfilm wird getrocknet und nachfolgend nicht mit Wasser gespült. Daher verbleiben alle nichtflüchtigen Bestandteile auf der Oberfläche. Das Schichtgewicht der Trockensubstanz liegt in einem Bereich von 25 bis 200 mg/m^2 Oberfläche, vorzugsweise 40 bis 90 mg/m^2 . Das Schichtgewicht der sich bildenden Konversionsschicht ist durch Korrosion und Einbau des Zinks, Aluminiums bzw. Magnesiums aus der Blechoberfläche entsprechend größer.

[0070] Das Schichtgewicht der Trockensubstanz kann durch die Dicke des Nassfilms in Abhängigkeit der Konzentration der Behandlungslösung bestimmt werden. Beispielsweise ist ein Nassfilm einer 3%-igen Lösung 1,3 bis 3,0 μm dick aufzutragen, um das bevorzugte Flächengewicht der Trockensubstanz von 40 bis 90 mg/m^2 zu erzielen. Die Schichtdicke kann durch Röntgenfluoreszenzanalyse der der Lösung hinzugefügten und in der Trockensubstanz vorliegenden Tracerelemente Kalium, Phosphor, Schwefel oder Silizium, Zinn, Titan, überprüft werden.

[0071] Die reibungsmindernde Wirkung der Konversionsschicht kann beispielsweise durch Streifenziehversuche in Anlehnung an VDA 230-213 sowie durch Napfziehversuche nachgewiesen werden, wie nachfolgend unter Bezug auf die **Figuren 2 bis 4** gezeigt wird.

[0072] Die zur Behandlung der Bleche für Streifenziehversuche und Napfziehversuche eingesetzten Behandlungslösungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1: Beispiele für Behandlungslösungen:

Bezeichnung	Behandlung bzw. wässrige Behandlungslösung	FG TS [mg/m^2]
NOT	unbehandelt	-
NC	5 Gew.-% NaHCO_3 / NaOH, pH 9	70
KC	5 Gew.-% KHCO_3 / KOH, pH 9	70
NC+KC	4,25 % NaHCO_3 + 0,75% KHCO_3 / NaOH, pH 9	70
NC+PH	4,25 % NaHCO_3 + 0,75% Na-Tripolyphosphat / NaOH, pH 9	70
NC+S	4,25 % NaHCO_3 + 0,75% Na_2SO_4 / NaOH, pH 9	70
NC+Si	4,25 % NaHCO_3 + 0,75% Na-Metasilikat / NaOH, pH 9	70
NC+SiO ₂	4,25 % NaHCO_3 + 0,75% SiO ₂ -Dispersion Aerodisp W 7520 N (Fa. Evonik, Hanau) / NaOH, pH 9	70
H ₂ O	Wasserdampf	-
NC pH 11.5	5 Gew.-% Na_2CO_3	70
NC pH 8.6	5 Gew.-% NaHCO_3	70
FG TS: Flächengewicht Trockensubstanz		

[0073] So wird für das Beispiel NC die 5 Gew.-%ige Behandlungslösung mit pH 9 erhalten, indem 50 g NaHCO_3 in 950 g vollentsalztem Wasser gelöst und danach die Lösung mit Natronlauge (z. B. mit 50 Gew.-% NaOH) auf pH 9 eingestellt wird.

[0074] **Fig. 2** zeigt in einem Diagramm, in dem der Reibkoeffizient über den Kontaktdruck aufgetragen ist, Ergebnisse

für Flachbahn-Streifenziehversuche, die an einem mit 5 Gew.-% NaHCO_3 / NaOH wässriger Lösung (pH 9) behandelten Blech NC sowie einem mit 5 Gew.-% KHCO_3 / KOH wässriger Lösung (pH 9) behandelten Blech KC (siehe Tabelle 1) und zum Vergleich an einem unbehandelten Blech NOT in Anlehnung an VDA 230-213 durchgeführt wurden. (Werkzeugmaterial GJS-700-2 (GGG 70L), Werkzeugtemperatur 40°C, Werkzeugdimension 74 x 144 mm², Blechsorte = DX54D + Z100, Blechbreite 100 mm, Blechlänge 1500 mm, Blechdicke = 1 mm, Ziehgeschwindigkeit 10 mm/s.) Alle Prüfbleche wurden nach der Konversionsbehandlung vor dem Streifenziehversuch mit 1,1 bis 1,3 g/m² Prelube-Öl Anticorit PL 3802-39S von Fuchs Europe GmbH, Mannheim, geölt. Die erfindungsgemäß behandelten Bleche NC, KC weisen gegenüber dem unbehandelten Blech NOT deutlich reduzierte Reibkoeffizienten auf, wobei zudem das Stick-Slip-Verhalten (Haftgleit-Verhalten), das bei dem unbehandelten Blech NOT auftritt, vermieden wird. Zudem wird ersichtlich, dass die mit NaHCO_3 / NaOH erzeugten Konversionsschichten des Blechs NC tendenziell zu geringeren Reibzahlen führen als die mit KHCO_3 / KOH erzeugten Konversionsschichten des Blechs KC.

[0075] Fig. 3 zeigt die Ergebnisse von Napfziehversuchen mit 0,8 mm starkem HDG-Blech (Presse BUP 200 der Fa. Zwick Roell, Ulm, Werkzeugmaterial Stempel und Ziehring = 1.2510, Werkzeugmaterial Niederhalter = 1.0503, Werkzeugtemperatur 25°C, zylindrischer Napf, Stempeldurchmesser = 50 mm, Stempelradius = 5 mm, Rondendurchmesser = 100 mm, Radius Ziehringrundung = 5 mm, Ziehspalt = 1,3 mm, Ziehverhältnis = 2,0, Niederhalterkraft = 30 kN, Blechsorte = DX54D + Z100, Blechdicke = 0,8 mm, Ziehgeschwindigkeit 10 mm/s). Im Säulendiagramm ist die maximale Stempelkraft am unbehandelten Blech NOT im Vergleich zu den gemäß Tabelle 1 unterschiedlich vorbehandelten Prüfblechen aufgetragen. Auch hier wurden alle Prüfbleche nach der Konversionsbehandlung mit 1,1 bis 1,3 g/m² Prelube-Öl Anticorit PL 3802-39S geölt. Die mit den NaHCO_3 -haltigen Behandlungslösungen behandelten Bleche (NC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) gestatten eine deutlich geringere maximale Stempelkraft als das unbehandelte Blech NOT. Es zeigt sich, dass auch eine Konversionsschicht, die aus einer Reaktion einer verzinkten Oberfläche mit Wasserdampf (Prüfblech H₂O) erhalten wird, eine verringerte maximale Stempelkraft beim Napfziehversuch zur Folge hat und damit ein verbessertes tribologisches Verhalten zeigt.

[0076] Allerdings ist bislang die Behandlung mit Wasserdampf, die zu einer wirksamen Konversionsschicht führt, prozesstechnisch mit den üblicherweise eingesetzten Anlagen der Stahlindustrie nicht realisierbar, da zur Wasserdampfbehandlung deutlich längere Behandlungszeiten erforderlich sind als in dem vollkontinuierlichen Verfahren möglich ist. So bilden sich wirksame Konversionsschichten bei einer Temperatur von 40°C erst nach 1 Stunde und auch bei einer Temperatur von 95°C sind noch 2 Minuten erforderlich. Bei einer typischen Bandgeschwindigkeit im Walzwerk von 200 Metern pro Minute würden Behandlungszeiten von z. B. 2 Minuten eine Behandlungsstrecke auf der Produktionsanlage von 400 Metern erfordern. Behandlungszeiten von Sekunden, die der Fertigungsprozess verlangt, um die notwendige Produktivität der Anlagen zu erzielen, können daher mit Wasserdampf bislang nicht erzielt werden.

[0077] Für die Wirksamkeit einer erfindungsgemäßen Funktionsschicht hinsichtlich der Reibungsminderung ist die Gegenwart von Tracern nicht erforderlich. Die angegebenen Beispiele zeigen jedoch, dass die unterschiedlichen Tracersysteme einen gewissen Einfluss auf die Reibung der Gesamtschicht haben, wenn auch in einem geringeren Ausmaß. So gestatten die Konversionsschichten aus Behandlungslösungen mit den Tracersystemen, vor allem mit Phosphat (NC+PH) und Siliziumdioxid (NC+SiO₂) die geringsten Stempelkräfte. Dies deutet darauf hin, dass entweder die Gegenwart bestimmter Tracerkomponenten die Ausbildung einer wirksameren Konversionsschicht fördert oder bestimmte Tracerkomponenten zur besseren tribologischen Wirksamkeit beitragen und beispielsweise selbst in die Konversionsschicht eingebaut werden. So sind Phosphate als Schmierkomponenten bekannt, und auch der SiO₂-Dispersion wird Schmierwirkung zugeschrieben. Gegebenenfalls kommen auch beide Effekte in Betracht.

[0078] Im Säulendiagramm in Fig. 4 sind die Ergebnisse von Napfziehversuchen mit HDG-Blech der Stärke 1,0 mm aufgetragen, wobei das unbehandelte Blech NOT mit einem bei pH 11,5 mit Na_2CO_3 und einem bei pH 8,6 mit NaHCO_3 behandelten Blech (NC pH 11,5 und NC pH 8,6, siehe Tabelle 1) gegenübergestellt wird. (Prüfparameter: Werkzeugmaterial Stempel und Ziehring = 1.2510, Werkzeugmaterial Niederhalter = 1.0503, Werkzeugtemperatur 25°C, zylindrischer Napf, Durchmesser = 50 mm, Rondendurchmesser = 100 mm, Ziehverhältnis = 2,0, Niederhalterkraft = 30 kN, Blechsorte = DX54D + Z100, Blechdicke = 1,0 mm, Ziehgeschwindigkeit 10 mm/s) Die Prüfbleche wurden nach der Behandlung mit 1,1 bis 1,3 g/m² Prelube-Öl Anticorit PL 3802-39S geölt.

[0079] Beide behandelten Bleche NC pH 11,5 und NC pH 8,6 erfordern im Napfziehversuch überraschend eine deutlich verringerte maximale Stempelkraft im Vergleich zu dem unbehandelten Blech NOT, wobei das bei pH 8,6 behandelte Blech NC pH 8,6 noch besser abschneidet als das bei pH 11,5 behandelte Blech NC pH 11,5, was daraus resultiert, dass bei pH 8,6 die Bildung des tribologisch besonders wirksamen Hydrozinkit $\text{Zn}_5[(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$ thermodynamisch bevorzugt erfolgt, während bei pH 11,5 die Bildung des weniger wirksamen Zinkoxid und -hydroxid erfolgt.

[0080] Ferner hat sich überraschend gezeigt, dass die Konversionsschicht mit einem nachfolgenden Fertigungsprozess einer Auto-Rohkarosse verträglich ist: In der Praxis ist für die Lagerung und den Transport von Stahlcoils sowie von noch unlackierten Pressteilen der temporäre Korrosionsschutz des Stahlbleches unverzichtbar. Dies wird normalerweise durch das Applizieren von Korrosionsschutz- oder Prelube-Ölen bzw. wachsartigen Hotmelt-Trockenschmierstoffen im Walzwerk erreicht. Der Nachweis der Korrosionsschutzeigenschaften kann beispielhaft durch einen Kondenswasser-Wechselklimatest erfolgen, wie er in der Prüfvorschrift VDA 230-213 beschrieben ist.

[0081] Für die Kondenswasser-Wechselklimatestung wurden jeweils fünf Bleche nach Tabelle 1 (NOT, NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) vorbehandelt, mit 1,1 bis 1,3 g/m² Anticorit PL 3802-39 S geölt und während 30 Zyklen einer korrosionsfördernden Atmosphäre gemäß VDA 230-213 (5.4.8) ausgesetzt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Schutzwirkung der behandelten Bleche (NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) der der nur geölten Referenzbleche ohne Konversionsschicht (NOT) entspricht. Das zur Beölung verwendete Prelube-Öl Anticorit PL 3802-39 S wird seit Jahren für die Coilbeölung in der deutschen Stahl- und Automobilindustrie eingesetzt. Daher kann von einer guten Eignung der Konversionsschichten für den temporären Korrosionsschutz von Coils und Pressteilen ausgegangen werden.

[0082] Weiter ist für den Rohbau von Autokarosserien eine gute Haftung der verwendeten Klebstoffe unerlässlich. Die Verträglichkeit der Konversionsschicht mit solchen Rohbauklebstoffen kann beispielhaft mit einem Klebstoffraupentest untersucht werden. Hierbei wird ein Strang (Raupe) des noch flüssigen Klebstoffs auf das vorbehandelte und mit 2,8 bis 3,2 g/m² Anticorit PL 3802-39 S geölte Prüfblech aufgetragen und nachfolgend thermisch ausgehärtet. Nach dem Erkalten wird die Klebstoffraupe mechanisch abgeschält und die Oberflächen des Bleches und der entfernten Raupe begutachtet. Ein Verbleib von Klebstoffresten auf der Metalloberfläche zeigt eine gute Haftung Klebstoff-Metall an. Eine solche gute Haftung geht einher mit einer rauen, und damit weißlichen Oberfläche der Klebstoffraupe. Als Klebstoff wurden beispielhaft die Produkte Betamate™ 1496 F und Betamate™ 1040 der Firma Dow Automotive verwendet.

[0083] Es konnte gezeigt werden, dass die Haftungseigenschaften der Prüfbleche mit Konversionsschicht (NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) vorteilhaft denen ohne eine solche Vorbehandlung (NOT) entsprechen. Es wurde in allen Fällen ein kohäsives (CF) bzw. oberflächennah-kohäsives (SCF) Bruchbild erzielt.

[0084] In einem weiteren Versuch wurden die auf den Blechen ausgehärteten Klebstoffraupen vor dem Abschälen einer Korrosionsbelastung ausgesetzt. Hierzu wurden exemplarisch Feuchtebelastungen über einen Zeitraum von 504 h bei 50°C und 95% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Es zeigte sich, dass das Bruchbild nach der Korrosionsbelastung ebenfalls kohäsiv (CF) bzw. oberflächennah-kohäsiv (SCF) ist. Diese Ergebnisse legen die Eignung der erfindungsgemäßen Konversionsschichten für die Klebeverfahren in der Herstellung von Autokarosserien nahe.

[0085] Vor der Lackierung von Autokarosserien ist die Entfernung ölig und die Lackhaftung negativ beeinflussender Schichten erforderlich. Dies geschieht durch eine wässrigalkalische Reinigung. Die restlose Entfernung von solchen Schichten wird durch eine vollständige Wasserbenetzbarkeit der Oberfläche angezeigt. Ein Nachweis der Entfernbarekeit kann beispielhaft durch die Entfernbarekeitsprüfung gemäß VDA 230-213 (5.10) erbracht werden.

[0086] Es hat sich gezeigt, dass sowohl Bleche ohne (NOT) als auch mit Konversionsschicht (NC, KC, NC+KC, NC+PH, NC+S, NC+Si, NC+SiO₂) nach einer solchen Entfernbarekeitsprüfung vorteilhaft vollständig wasserbenetzbar sind. Es wird daher die Eignung der Konversionsschichten für die Vorbehandlung bzw. die Lackierung von Autokarosserien postuliert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur zeitökonomischen Herstellung eines verzinkten Stahlblechs (1) mit einer Umformhilfsschicht aus zumindest einer anorganischen Funktionsschicht (2),
umfassend die Schritte:

- Herstellen einer wässrigen, siliziumwasserstofffreien Lösung (L) oder Suspension aus zumindest einem Carbonat-Lieferanten oder einer wässrigen, siliziumwasserstofffreien Lösung (L) oder Suspension aus zumindest einem Carbonat-Lieferanten und zumindest einem Hydroxid-Lieferanten, wobei der zumindest eine Carbonat-Lieferant ausgewählt ist aus Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonaten, Alkalimetallcarbonaten und Alkalimetallcarboxylaten und der zumindest eine Hydroxid-Lieferant ausgewählt ist aus Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetalloxiden, Alkalimetallalkoholaten, Magnesiumhydroxiden und Magnesiumoxid,

- wobei eine Konzentration des zumindest einen Carbonat-Lieferanten in einem Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung (L) oder Suspension, liegt,

- Einstellen des pH-Werts der Lösung (L) oder Suspension in einem Bereich von 8 bis 12,

- Aufbringen der wässrigen Lösung (L) oder Suspension auf zumindest eine Seite des verzinkten Stahlblechs (1) und Erzeugen eines Nassfilms (2') mit einer vorbestimmten Dicke, die in Abhängigkeit der Konzentration der Behandlungslösung von 1 bis 20 µm eingestellt wird,

- ohne Durchführen eines Spülschritts Trocknen des Nassfilms (2') unter Erhalten eines Schichtgewichts einer Trockensubstanz von 25 bis 200 mg/m² Oberfläche, wobei das Schichtgewicht der Trockensubstanz durch die Dicke des Nassfilms (2') und die Konzentration bestimmt wird, und wobei als anorganische Funktionsschicht (2) eine Konversionsschicht aus Zink und Zink-Salzen (2), die zumindest teilweise Carbonate sind, erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

wobei

die Konzentration des zumindest einen Carbonat-Lieferanten in einem Bereich von 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung (L) oder Suspension, liegt, und/oder

das Schichtgewicht der Trockensubstanz aus dem Nassfilm (2') 40 bis 90 mg/m² beträgt, und/oder

- der pH-Wert der Lösung (L) oder Suspension auf $9 \pm 0,5$, gegebenenfalls durch Zugabe von Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid, eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

wobei

das Alkalimetall Natrium oder Kalium ist, wobei bevorzugt der zumindest eine Carbonat-Lieferant Natrium- und/oder Kalium-hydrogencarbonat und/oder -carbonat und der zumindest eine Hydroxid-Lieferant Natrium- und/oder Kalium-Hydroxid ist.

4. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

umfassend den Schritt:

- zum Nachweisen der Schichtdicke durch Röntgenfluoreszenzanalyse beim Herstellen der wässrigen, siliziumwasserstofffreien Lösung (L) oder Suspension Zugabe eines in der Röntgenfluoreszenzanalyse nachweisbaren Tracersystems, das

- Natrium- und/oder Kalium-Phosphat oder Natrium- und/oder Kalium- Di- und/oder Tri-Phosphate oder

- Kalium-Hydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder

- Natrium- und/oder Kalium-Sulfat oder

- Natrium- und/oder Kalium-Silikate, Natrium- und/oder Kalium-Metasilikate oder eine Natrium-haltige SiO₂-Dispersion und/oder Zinn- oder Titan-Verbindungen mit einer Konzentration in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an Carbonat- und Hydroxid-Lieferanten, aufweist.

5. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,

wobei das Aufbringen durch

- Tauchen

- Aufsprühen ohne Abquetschen oder

- Aufsprühen und Abstreifen mit nicht angetriebenen Abquetschwalzen oder

- Aufwalzen mittels eines Rollcoaters oder bevorzugt mittels zweier Abquetschwalzen (10), zwischen denen das verzinkte Stahlblech (1) geführt wird,

erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

wobei das Aufwalzen mittels zweier Abquetschwalzen (10) die Schritte umfasst:

- Aufdüsen der wässrigen Lösung (L) oder Suspension im Überschuss auf die beidseitig des verzinkten Stahlblechs (1) angeordneten Abquetschwalzen (10), wobei überschüssige Lösung oder Suspension aufgefangen und in einen Vorlagebehälter (13) geführt wird,

- mit Druck Anstellen der Abquetschwalzen (10) an die Oberflächen des verzinkten Stahlblechs (1) und Abstreifen der wässrigen Lösung (L) oder Suspension auf die Oberflächen des verzinkten Stahlblechs (1) und

- Einstellen der Dicke des Nassfilms (2') in einem Bereich von 1 bis 20 µm durch Wahl des Anstelldrucks, einer Härte einer Gummierung (11) der Abquetschwalzen (10), einer Geschwindigkeit (b) der Abquetschwalzen (10) und einer Geschwindigkeit (a) des Stahlblechs.

7. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

umfassend die Schritte:

- Applizieren eines Korrosionsschutzöls und/oder eines Prelube-Öls und/oder eines Trockenschmierstoffes auf die Konversionsschicht (2), so dass eine Schmierölschicht mit einem Flächengewicht von 0,2 bis 3,0 g/m² erhalten wird.

8. Beschichtetes verzinktes Stahlblech (1), dessen Oberfläche eine Umformhilfsschicht aus zumindest einer anorganischen Funktionsschicht (2) aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass
die anorganische Funktionsschicht (2) eine Konversionsschicht aus Zink und Zink-Salzen mit einer hydrozinkitartigen Mineralstruktur ist, die aus einer mit dem Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7 durch Applikation und Trocknung eines Nassfilms (2') abgeschiedenen Trockensubstanz mit einem Schichtgewicht von 25 bis 200 mg/m² Oberfläche gebildet wird.
9. Verzinktes Stahlblech (1) nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
das verzinkte Stahlblech (1) ein feuerverzinktes Stahlblech (1) ist.
10. Verzinktes Stahlblech (1) nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, dass die Konversionsschicht (2) ein Tracersystem zum Nachweis der Schichtdicke aufweist, das durch Röntgenfluoreszenzanalyse nachweisbar ist und aus Kalium-, Phosphor-, Schwefel-, Silizium-, Zinn- oder Titan-Verbindungen ausgewählt wird.
11. Verzinktes Stahlblech (1) nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Umformhilfsschicht eine Schmierölschicht umfasst, die auf die Konversionsschicht (2) aufgebracht ist, wobei die Schmierölschicht bevorzugt
 - ein Korrosionsschutzöl und/oder ein Prelube-Öl und/oder einen Trockenschmierstoff umfasst, und
 - ein Flächengewicht von 0,2 bis 3,0 g/m², bevorzugt 1,0 bis 1,5 g/m² aufweist.
12. Verwendung eines beschichteten verzinkten Stahlblechs (1) nach zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11 zur Herstellung eines Kraftfahrzeugbauteils unter Durchführung zumindest eines Umformschritts.

Claims

1. A method for time-saving production of a galvanised steel sheet (1) comprising a forming aid layer of at least one inorganic functional layer (2),
comprising the steps of:
 - producing an aqueous, silane-free solution (L) or suspension of at least one carbonate supplier or an aqueous, silane-free solution (L) or suspension of at least one carbonate supplier and at least one hydroxide supplier, wherein the at least one carbonate supplier is selected from ammonium hydrocarbonate, ammonium carbonate, alkali metal hydrocarbonates, alkaline metal carbonates and alkaline metal carboxylates, and the at least one hydroxide supplier is selected from alkaline metal hydroxides, alkaline metal oxides, alkaline metal alcoholates, magnesium hydroxides and magnesium oxide, wherein a concentration of the at least one carbonate supplier lies in a range of between 1 and 5% by weight, based on the total weight of the solution (L) or suspension,
 - setting the pH value of the solution (L) or suspension in a range of between 8 and 12,
 - applying the aqueous solution (L) or suspension to at least one side of the galvanised steel sheet (1) and generating a wet film (2') comprising a predetermined thickness, which is set as a function of the concentration of the treatment solution of between 1 and 20 µm,
 - drying the wet film (2') without carrying out a rinsing step by maintaining a layer weight of a dry substance of between 25 and 200 mg/m² surface, wherein the layer weight of the dry substance is determined by the thickness of the wet film (2') and the concentration, and wherein a conversion layer of zinc and zinc salts (2), which are at least partially carbonates, is obtained as inorganic functional layer (2).
2. The method according to claim 1,
wherein
the concentration of the at least one carbonate supplier lies in a range of between 3 and 5% by weight, based on the total weight of the solution (L) or suspension,
and/or
the layer weight of the dry substance from the wet film (2') is between 40 and 90 mg/m², and/or

- the pH value of the solution (L) or suspension is set to 9 ± 0.5 , if necessary by adding sodium hydroxide and/or potassium hydroxide.

3. The method according to claim 1 or 2,

wherein

the alkaline metal is sodium or potassium, wherein the at least one carbonate supplier is preferably sodium and/or potassium hydrocarbonate and/or carbonate and the at least one hydroxide supplier is sodium and/or potassium hydroxide.

4. The method according to at least any one of claims 1 to 3,
comprising the step of:

- adding a tracer system, which can be detected in the X-ray fluorescence analysis, to detect the layer thickness by means of X-ray fluorescence analysis in response to producing the aqueous, silane-free solution (L) or suspension, said tracer system having
- sodium and/or potassium phosphate or sodium and/or potassium diphosphate and/or triphosphate or
- sodium hydrocarbonate, potassium carbonate or
- sodium and/or potassium sulphate or
- sodium and/or potassium silicates, sodium and/or potassium metasilicates or a sodium-containing SiO_2 dispersion and/or tin or titanium compounds comprising a concentration in a range of between 1 and 30% by weight, preferably between 10 and 20% by weight, particularly preferably 15% by weight, based on the content of carbonate and hydroxide suppliers.

5. The method according to at least any one of claims 1 to 4,

wherein the application takes place by

- dipping
- spraying without squeezing or
- spraying and wiping off by means of non-driven squeezing rollers or
- rolling on by means of a rollcoater or preferably by means of two squeezing rollers (10), between which the galvanised steel sheet (1) is guided.

6. The method according to claim 5,

wherein the rolling on by means of two squeezing rollers (10) comprises the steps of:

- spraying an excess of the aqueous solution (L) or suspension onto the squeezing rollers (10) arranged on both sides of the galvanised steel sheet (1), wherein excess solution of suspension is caught and is guided into a storage container (13),
- setting the squeezing rollers (10) against the surfaces of the galvanised steel sheet (1) under pressure and wiping off the aqueous solution (L) or suspension to the surfaces of the galvanised steel sheet (1) and
- setting the thickness of the wet film (2') in a range of between 1 and 20 μm by selecting the surface pressure, a hardness of a rubber coating (11) of the squeezing rollers (10), a speed (b) of the squeezing rollers (10), and a speed (a) of the steel sheet.

7. The method according to at least any one of claims 1 to 6,

comprising the steps of:

- applying an anticorrosive oil and/or a prelube oil and/or a dry lubricant to the conversion layer (2), so that a lubricating oil layer comprising a surface weight of between 0.2 and 3.0 g/m^2 is obtained.

8. A coated galvanised steel sheet (1), the surface of which has a forming aid layer of at least one inorganic functional layer (2),

characterised in that

the inorganic functional layer (2) is a conversion layer of zinc and zinc salts comprising a hydrozincite-like mineral structure, which is formed from a dry substance separated by means of the method according to at least any one of claims 1 to 7 by application and drying a wet film (2') comprising a layer weight of between 25 and 200 mg/m^2 surface.

9. The galvanised steel sheet (1) according to claim 8,

characterised in that

the galvanised steel sheet (1) is a hot-dip galvanised steel sheet (1).

10. The galvanised steel sheet (1) according to claim 8 or 9,

characterised in that

the conversion layer (2) has a tracer system for detecting the layer thickness, which can be detected by means of X-ray fluorescence analysis and which is selected from potassium, phosphor, sulphur, silicon, zinc or titanium compounds.

11. The galvanised steel sheet (1) according to at least any one of claims 8 to 10,

characterised in that

the forming aid layer comprises a lubricating oil layer, which is applied to the conversion layer (2), wherein the lubricating oil layer preferably

- comprises an anticorrosive oil and/or a prelube oil and/or a dry lubricant, and
- has a surface weight of between 0.2 and 3.0 g/m², preferably between 1.0 and 1.5 g/m².

12. A use of a coated, galvanised steel sheet (1) according to at least any one of claims 8 to 11 for producing a motor vehicle component by carrying out at least one forming step.

Revendications

1. Procédé pour la fabrication économique en temps d'une tôle d'acier galvanisée (1) avec une couche auxiliaire de formage composée au moins d'une couche fonctionnelle inorganique (2),

englobant les étapes:

- production d'une solution (L) ou suspension aqueuse, sans silanes, composée d'au moins une source de carbonate, ou d'une solution (L) ou suspension aqueuse, sans silanes, composée d'au moins une source de carbonate et d'au moins une source d'hydroxyde, au moins une source de carbonate étant sélectionnée à partir d'hydrogénocarbonate d'ammonium, de carbonate d'ammonium, d'hydrogénocarbonates de métaux alcalins, de carbonates de métaux alcalins, de carboxylates de métaux alcalins et au moins une source d'hydroxyde étant sélectionnée à partir d'hydroxydes de métaux alcalins, d'oxydes de métaux alcalins, d'alcoolates de métaux alcalins, d'hydroxydes de magnésium et d'oxyde de magnésium,
- une concentration d'au moins une source de carbonate se situant dans la plage de 1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la solution (L) ou suspension,
- définition de la valeur du pH de la solution (L) ou suspension dans une plage de 8 à 12,
- appliquer de la solution aqueuse (L) ou suspension sur au moins une face de la tôle d'acier galvanisée (1) et produire d'un film humide (2') avec une épaisseur prédéterminée qui est définie en fonction de la concentration de la solution de traitement de 1 à 20 µm,
- sans l'exécution d'une étape de rinçage, séchage du film humide (2') par l'obtention d'un poids de couche d'une substance sèche d'une surface de 25 à 200 mg/m², le poids de couche de la substance sèche étant défini par l'épaisseur du film humide (2') et la concentration, et une couche de conversion en zinc et sels de zinc (2) qui sont au moins partiellement des carbonates, étant obtenue comme couche fonctionnelle inorganique (2).

2. Procédé conformément à la revendication n°1,

la concentration d'au moins une source de carbonate se situant dans une plage de 3 à 5 % en poids par rapport au poids total de la solution (L) ou suspension et/ou le poids de couche de la substance sèche issue du film humide (2') étant de 40 à 90 mg/m² et/ou

- la valeur du pH de la solution (L) ou suspension étant définie sur 9 ± 0,5, le cas échéant par l'ajout d'hydroxyde de sodium et/ou d'hydroxyde de potassium.

3. Procédé conformément à la revendication n°1 ou n°2,

les métaux alcalins étant du sodium ou du potassium, de préférence au moins une source de carbonate étant de l'hydrogénocarbonate de sodium et/ou de potassium et/ou du carbonate de sodium et/ou de potassium et au moins une source d'hydroxyde étant de l'hydroxyde de sodium et/ou de potassium.

4. Procédé conformément au moins à l'une des revendications n°1 à n°3,
englobant l'étape:

- pour la détection de l'épaisseur de couche au moyen de l'analyse par fluorescence de rayons X lors de la production de la solution (L) ou suspension aqueuse, sans silanes (L), par l'ajout d'un système de traceur détectable dans l'analyse par fluorescence de rayons X, lequel présente
- du phosphate de sodium et/ou de potassium ou du diphosphate et/ou triphosphate de sodium et/ou de potassium ou
- de l'hydrogénocarbonate de potassium, du carbonate de potassium ou
- du sulfate de sodium et/ou de potassium ou
- des silicates de sodium et/ou de potassium, des métasilicates de sodium et/ou de potassium ou une dispersion SiO₂ contenant du sodium et/ou des composés d'étain ou de titane avec une concentration dans une plage de 1 à 30 % en poids, de préférence de 10 à 20 % en poids, en particulier de préférence de 15 % en poids, par rapport à la teneur en sources de carbonate et d'hydroxyde.

5. Procédé conformément au moins à l'une des revendications n°1 à n°4, l'application s'effectuant par

- immersion
- pulvérisation sans pressage ou
- pulvérisation et raclage au moyen de rouleaux de pressage non entraînés ou
- laminage au moyen d'une coucheuse à rouleaux ou de préférence au moyen de deux rouleaux de pressage (10), entre lesquels la tôle d'acier galvanisée (1) est guidée.

6. Procédé conformément à la revendication n°5,
le laminage au moyen de deux rouleaux de pressage (10) englobant les étapes:

- pulvérisation de la solution (L) ou suspension aqueuse en excédent sur les rouleaux de pressage (10) disposés des deux côtés de la tôle d'acier galvanisée (1), la solution ou la suspension excédentaire étant collectée et guidée dans un récipient collecteur (13),
- engagement par pression des rouleaux de pressage (10) sur les surfaces de la tôle d'acier galvanisée (1) et raclage de la solution (L) ou suspension aqueuse sur les surfaces de la tôle d'acier galvanisée (1) et
- réglage de l'épaisseur du film humide (2') dans une plage de 1 à 20 µm en sélectionnant la pression de surface, une dureté d'un caoutchoutage (11) des rouleaux de pressage (10), une vitesse (b) des rouleaux de pressage (10) et une vitesse (a) de la tôle d'acier.

7. Procédé conformément au moins à l'une des revendications n°1 à n°6,
englobant les étapes:

- application d'une huile de protection anticorrosion et/ou d'une huile de prélubrification et/ou d'un lubrifiant sec sur la couche de conversion (2) de façon à ce qu'une couche d'huile lubrifiante présentant un poids superficiel de 0,2 à 3,0 g/m² soit obtenue.

8. Tôle d'acier galvanisée (1) revêtue, dont la surface présente une couche auxiliaire de formage composée d'au moins une couche fonctionnelle inorganique (2).

caractérisée en ce que

la couche fonctionnelle inorganique (2) est une couche de conversion en zinc et sels de zinc avec une structure minérale de type hydrozincite, qui est formée à partir d'une substance sèche avec un poids de couche d'une surface de 25 à 200 mg/m², séparée par l'application et le séchage d'un film humide (2') au moyen du procédé conformément au moins à l'une des revendications n°1 à n°7.

9. Tôle d'acier galvanisée (1) conformément à la revendication n°8,
caractérisée en ce que
la tôle d'acier galvanisée (1) est une tôle d'acier zinguée (1).

10. Tôle d'acier galvanisée (1) conformément à la revendication n°8 ou n°9,
caractérisée en ce que

la couche de conversion (2) présente un système de traceur permettant la détection de l'épaisseur de couche qui est détectable par l'analyse par fluorescence de rayons X et qui est sélectionnée à partir de composés de potassium,

de phosphore, de soufre, de silicium, d'étain ou de titane.

11. Tôle d'acier galvanisée (1) conformément au moins à l'une des revendications n°8 à n°10,
caractérisée en ce que

la couche auxiliaire de formage comprend une couche d'huile lubrifiante qui est appliquée sur la couche de conversion (2), la couche d'huile lubrifiante comprenant de préférence

- une huile de protection anticorrosion et/ou une huile de prélubrification et/ou un lubrifiant sec et
- présentant un poids superficiel de 0,2 à 3,0 g/m², de préférence de 1,0 à 1,5 g/m².

12. Utilisation d'une tôle d'acier galvanisée (1) revêtue conformément au moins à l'une des revendications n°8 à n°11 pour la fabrication d'une pièce de véhicule automobile par la réalisation au moins d'une étape de formage.

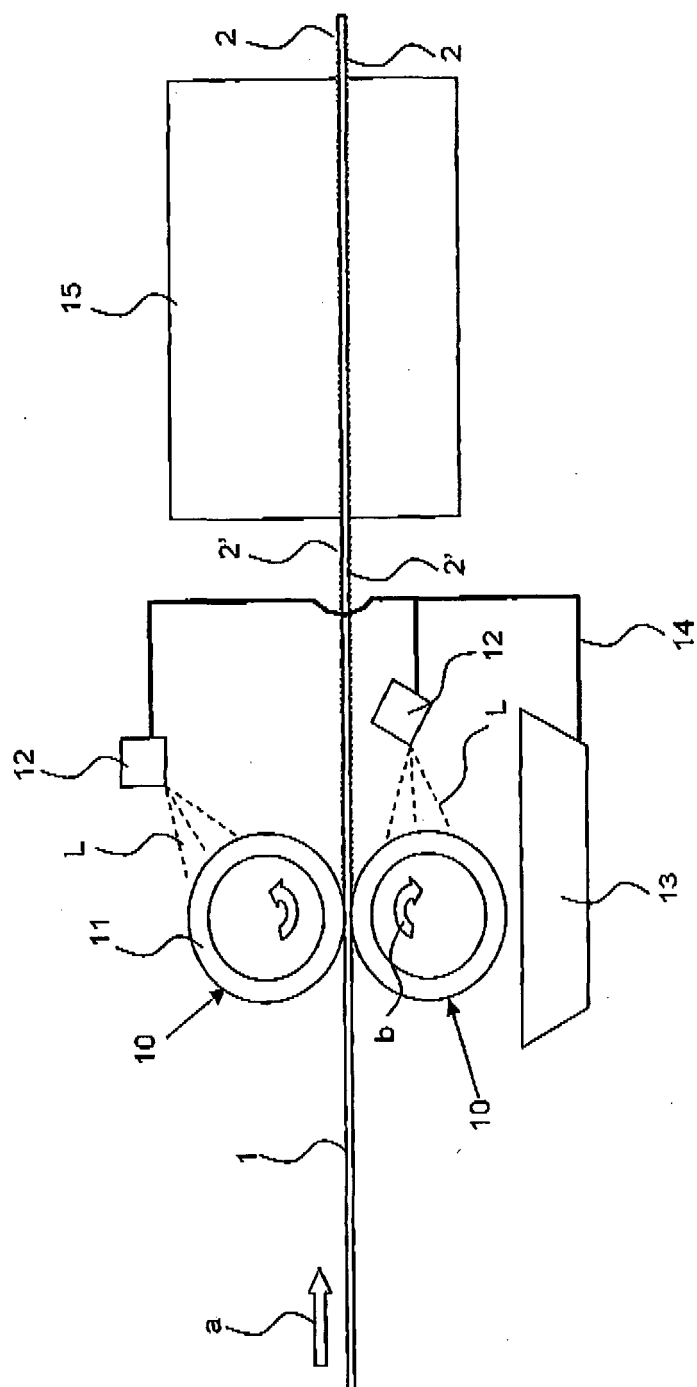


Fig. 1

Fig. 2

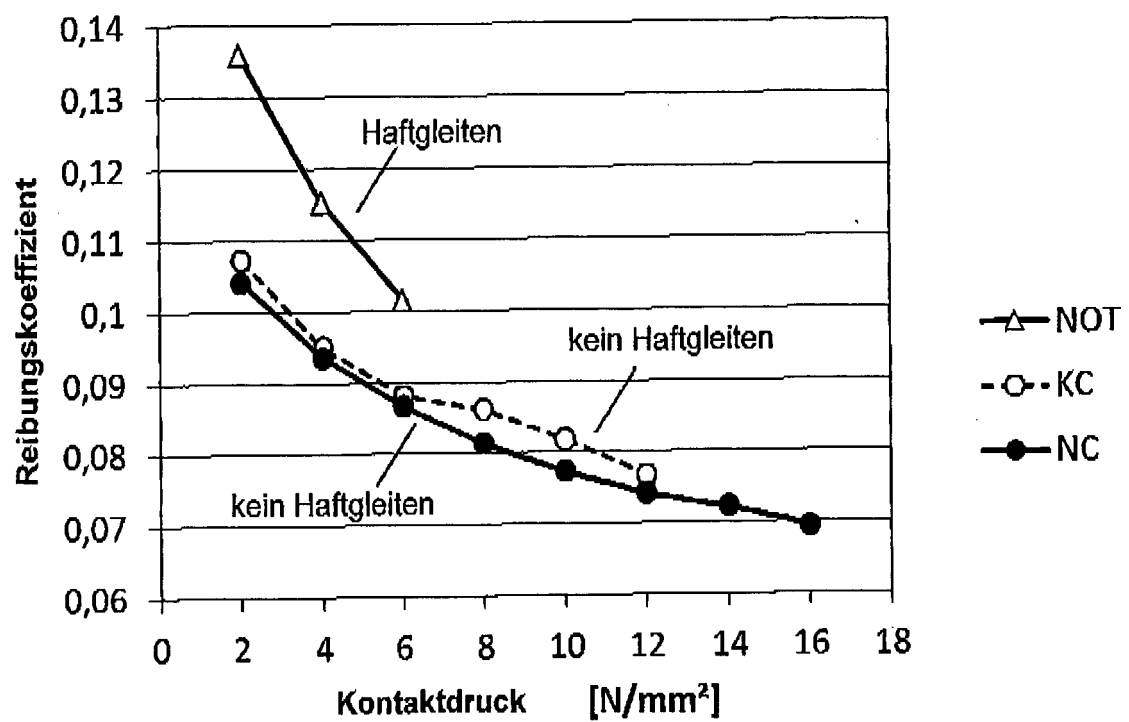


Fig. 3

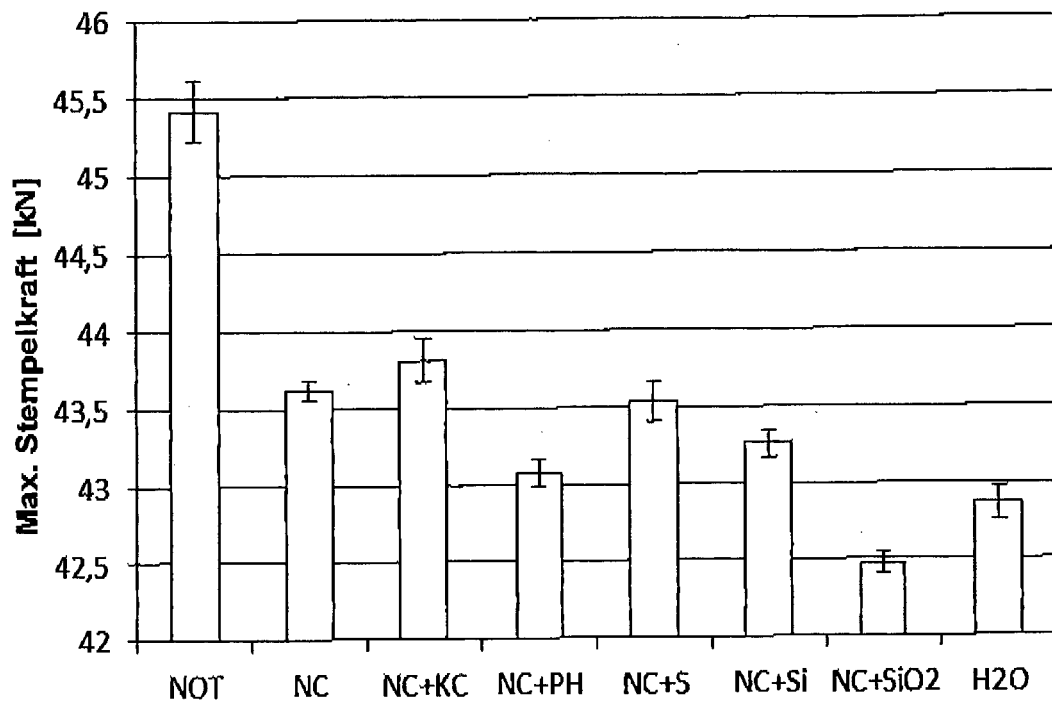
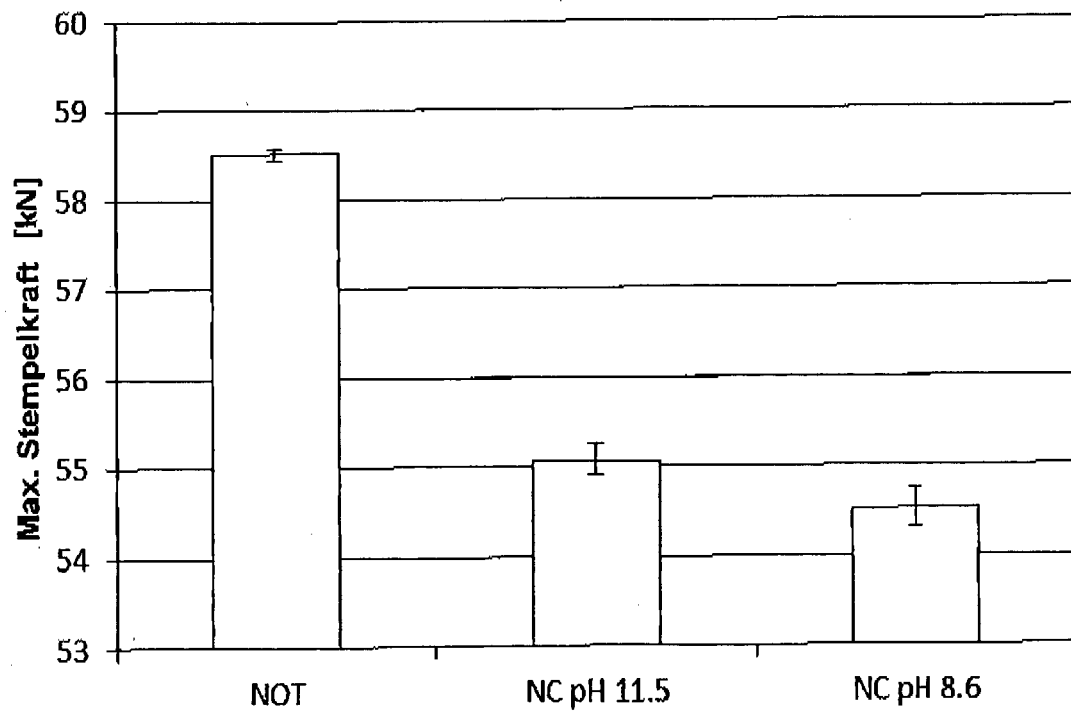


Fig. 4



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2005071140 A1 **[0007]**
- DE 102008016050 A1 **[0011]**
- WO 2004050808 A1 **[0013]**
- EP 2570515 A2 **[0014]**
- US 5660707 A **[0015]**
- US 6231686 B1 **[0016]**