



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132839

(51) Int. Cl.² C 23 D 3/00

(21) Patentsøknad nr. 4823/73

(22) Inngitt 17.12.73

(23) Løpedag 07.04.71

(62) Avdelt fra søknad nr. 1349/71
(Patent nr. 130692)

(41) Alment tilgjengelig fra 12.10.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 06.10.75

(30) Prioritet begjært 09.04.70, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 20 16 989

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved ensjiktsemaljering av bånd og
plater av stål.

(71)(73) Søker/Patenthaver HOESCH AKTIENGESELLSCHAFT,
Eberhardstr. 12,
D-46 Dortmund,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner Sieckmann, Werner, D-46 Dortmund-Aplerbeck,
JÜRGING, Klaus, D-563 Remscheid,
ZWACH, Jan, D-56 Wuppertal-Oberbarmen,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved ensjikts-
emaljering av et bånd eller en plate av stål, hvorved båndet
eller platen avfettes og syrebehandles før emaljeringen,
hvorefter de forsynes galvanisk med metall-holdige over-
trekk, så-vel som med et fjernbart sinksjikt.

Fremgangsmåter for ensjikts-
emaljering av stålplater, dvs. frem-
gangsmåter hvorved ingen grunn-
emalje anvendes, er kjente.
Ifølge en av disse kjente fremgangsmåter (sml. britisk patent-
skrift 763.379) blir platen, som skal emaljer-
es, først avfettet elektrolytisk, og etter spyling med vann kjemisk eller
elektrolytisk beiset i svovelsyre eller en blanding av maursyre.

og salpetersyre, hvorefter gjenstanden igjen spyles. Etter beisingen blir platen elektrolytisk plettet med nikkel i et nikkelbad, og deretter emaljert. Hvis denne emaljeringen ikke foretas kort tid etter forniklingen, så blir platen, som skal fornikles, elektrolytisk overtrukket med et sinksjikt, som igjen blir fjernet før emaljeringen. En tilstrekkelig adhesjon mellom stålplaten og emaljeovertrekket oppnås imidlertid ikke med denne fremgangsmåte. Ifølge en fremgangsmåte (sml. U.S.-patent 2.748.066), som er forskjellig fra den forannevnte, er det også kjent etter beisingen og før påføring av nikkel-sjiktet å foreta en behandling i 10%ig svovelsyre ved ca. 80°C for fjerning av oksyder fra overflaten. I stedet for sink-beskyttelsessjiktet kan ifølge denne fremgangsmåte den forniklede platen innoljes. Basert på denne kjente fremgangsmåte er det imidlertid ikke mulig å foreta en kontinuerlig behandling av bånd og plater.

Ifølge en ytterligere kjent fremgangsmåte for emaljering av plater (sml. DT.PS 828.626) foreslås likeledes en elektroplettering av plater med nikkel, hvorefter man foretar en oksydasjonsglødning med etterfølgende beising. I stedet for nikkel kan også (sml. DAS 1.017.876) kobolt eller en blanding av nikkel og kobolt (sml. fransk patent 1.286.330) anvendes. Den oksyderende glødningen ved forholdsvis høye temperaturer og den etterfølgende avkjøling i en helt bestemt atmosfære medfører imidlertid forholdsvis store omkostninger, slik at denne kjente fremgangsmåten ikke er tilfredsstillende. I tillegg til denne kjente fremgangsmåte foreslås i U.S.-patent 2.755.210 å gjennomføre en syrebehandling av platen etter den oksyderende glødningen.

Foruten den elektrolytiske utskillingen av nikkel og kobolt på platen, som skal emaljeres, er det videre kjent (sml. U.S.-patent 2.101.950) å overtrekke den beisete platen med en i varme spaltende saltløsning av nikkel eller kobolt, hvorved man oppvarmer stålet for spaltning av saltløsningen slik at det dannes et nikkel- eller kobolt-overtrekk, som forbinder seg med stålet, og hvorefter platen blir behandlet med syre.

Foruten disse fremgangsmåter for utskilling av et nikkel- og/-

eller koboltsjikt på platen, som skal emaljeres, er det også kjent (sml. fransk patent 731.233) å legere stålet, hvorav det skal tilvirkes plater for ensjiktsemaljering, med slike metaller som f.eks. nikkel, kobolt eller metalloider, hvilke bevirker en passivisering av stålet.

Nærværende oppfinnelse har som formål å eliminere de ulemper som hefter til de kjente fremgangsmåter for ensjiktsemaljering av stålplater eller stålband, og da spesielt fremskaffe en fremgangsmåte, med hvilken man på enkel måte kan forkorte behandlingstiden, foreta en kontinuerlig behandling også av stålband, og hvormed såvel stålplater som band med normalt karboninnhold, såvel som slike som tidligere har gjennomgått en avkullingsbehandling, kan fremstille et feilfritt og meget godt vedhengende emaljeovertrekk.

Disse formål er oppnådd med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved at bandet eller platen behandles anodisk eller kjemisk med salpetersyre hhv. svovelsyre for fremstilling av et tynt oksydsjikt, at det på det forbehandlede bandet eller den forbehandlede platen utskilles galvanisk et i våt tilstand avtørkbart, porig hhv. svampaktig, metallisk sjikt av jern og ett eller to av metallene nikkel, kobolt og mangan, fra ett eller flere bad ved en temperatur mellom romtemperatur og 80°C , hvor ved anvendelse av bare ett bad dette tilsettes metallene nikkel, kobolt og mangan i en total-konsentrasjon på opptil 50 g/l, og at bandet eller platen forsinkes galvanisk på i og for seg kjent måte i en sinkelektrolytt, hvilket sinksjikt fjernes av forbrukeren på kjemisk vei i 3 - 8 volum-%ig salpetersyre ved romtemperatur, hvorefter emaljering finner sted.

For den i fremgangsmåten innledningsvis nødvendige syrebehandling for fremstilling av det tynne oksydsjiktet, er det alt etter følgende fremgangsmåte-trinn fordelaktig at platen eller bandet behandles i 3 - 8 volum-%ig salpetersyre kjemisk ved romtemperatur i 30 til 60 sekunder, eller at bandet eller platen behandles anodisk i 3 - 8 volum-%ig salpetersyre ved en strømtetthet på 10 A/dm^2 ved romtemperatur i 10 sekunder.

På hensiktsmessig måte kan badet tilsettes en mengde på 10 volum-%'ig svovelsyre (100%'ig) eller badet kan ved den anodiske syrebehandlingen utelukkende bestå av en 10 volum-%'ig svovelsyre ved en temperatur på 40 - 80°C.

For påføringen av det avtørkbare metalliske sjiktet har man forskjellige fordelaktige utførelsesformer. Herved foretrekker man å utfelle på platen eller båndet jern fra en elektrolytt, som inneholder to-verdig jern, ved en strømtetthet på 5 - 10 A/dm² i en tid på 10 - 30 sekunder, og deretter utfelle nikkel fra en ikke-inhibert nikkel-elektrolytt, f.eks. Watts type eller den sitronsure typen ved en strømtetthet på 3 - 10 A/dm² i løpet av 6 - 15 sekunder. I stedet for nikkelelektrolytten kan man imidlertid hensiktsmessig anvende en koboltholdig sulfatelektrolytt, hvorved kobolt utfelles katodisk på båndet eller platen ved en strømtetthet på 3 - 10 A/dm² i en tid på 6 - 15 sekunder.

Hvis det foruten jern på fordelaktig måte samtidig skal utskilles minst ett eller maksimalt to metaller, så anbefales det å anvende en elektrolytt som inneholder to-verdig jern, såvel som samtidig ett eller to av metallene mangan i en mengde på 1 - 20 g/l, og da tilsatt som mangan-sulfat, nikkel i en mengde på 10 til 50 g/l, kobolt i en mengde på 10 til 50 g/l, og foreta utskillingen ved en strømtetthet på 5 - 20 A/dm² i en tid på 10 til 30 sekunder.

For nærmere å forklare fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skal man henlede oppmerksomheten på følgende: Ved syrebehandlingen, som foretas i begynnelsen av arbeidsoperasjonen, blir først de ved avfetting på plateoverflaten gjenværende alkali-restene nøytralisert og overflaten lett oksydert, hvorved imidlertid ikke noe materiale føres bort fra plateoverflaten. Det dannede tynne oksydsjiktet understøtter ved det etterfølgende fremgangsmåtettrinn dannelsen av et likeledes forholdsvis tynt, porig hhv. svampaktig, ikke sammenhengende metallsjikt. Den spesielle virkningen av dette metallsjikt består i at emaljen, som senere skal påføres, under innbrenningen kan reagere gjennom porene med det samtidig påførte metallsjiktet

som også med den lett oksyderte grunnmassen, slik at man får en dannelse av f.eks. jern-titanater, hvilket bevirker god vedheftning av emaljen på underlagsmaterialet under formidling av oksydsjiktet og det porige metallsjiktet.

Forøvrig henfører angivelsen av totalkonsentrasjonen av opptil 50 g/l av fremmedmetaller (beregnet som metall) på fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, hvorved utskillelsen av jern og ett eller to av fremmedmetallene gjennomføres sammen i en elektrolytt. Blir derimot utskillelsen av jern foretatt i et første bad og utskillelsen av ett eller to av fremmedmetallene i et andre bad, så har det andre badet en forholdsvis høy konsentrasjon av fremmedmetallene som skal utskilles.

Fordelene med fremgangsmåten ifølge nærværende oppfinnelse er spesielt at man på enkel måte kan foreta en kontinuerlig og forholdsvis kort behandling av stålbånd, hvilke har et normalt karboninnhold på ca. 0,04 til 0,10%, såvel som stålbånd med meget lavt karboninnhold på ca. 0,006%, på samme måte, og at man herved får et feilfritt og meget vedheftnings-fast emaljesjikt på disse bånd eller plater.

I det følgende skal fremgangsmåten for ensjiktsemaljering av stålbånd og stålplater nærmere anskueliggjøres ved hjelp av eksempler.

EKSEMPEL 1

1. Anodisk avfetting i natronlut ved en temperatur på 80°C og ved en strømtetthet på 15 A/dm² i løpet av en tid på 6 sekunder.
2. Spyling.
3. Behandling ved romtemperatur i 8 volum-%ig salpetersyre i løpet av en tid på 30 sekunder.
4. Spyling.
5. Katodisk utskilling av jern ved romtemperatur fra en elektrolytt med følgende sammensetning:
140 g/l jern-(II)-sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
100 g/l magnesiumsulfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)
50 g/l ammoniumsulfat,

- hvis pH-verdi innstilles med svovelsyre på 2,0, ved en strømtetthet på 10 A/dm^2 , i løpet av en tid på 10 sekunder.
Anodemateriale: mykt karbonstål.
6. Spyling.
 7. Katodisk utskilling av nikkell fra en elektrolytt med følgende sammensetning:
200 g/l nikkelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$)
50 g/l nikkellorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$)
40 g/l natriumcitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5 \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$),
hvis pH-verdi innstilles med svovelsyre på 2,0, ved en strømtetthet på 6 A/dm^2 og en temperatur på 50°C i løpet av en tid på 10 sekunder.
 8. Spyling.
 9. Katodisk utskilling av sink fra en elektrolytt med følgende sammensetning:
320 g/l sinkulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$)
20 g/l ammoniumklorid,
hvis pH-verdi innstilles med svovelsyre på 2,0, ved en strømtetthet på 30 A/dm^2 og en temperatur på 60°C i løpet av en tid på 10 sekunder.
 10. Spyling og tørking.
 11. Den emaljerte platen avsinkes hos fremstilleren i 5 volum%ig salpetersyre ved romtemperatur i løpet av en tid på 20 sekunder.
 12. Spyling.
 13. Emaljering.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved ensjiktsemaljering av bånd eller plater av stål, hvor båndet eller platen før emaljeringen avfettes, syrebehandles og forsynes galvanisk med et metallholdig overtrekk såvel som med et fjernbart sinksjikt, k a r a k t e r i s e r t v e d at båndet eller platen behandles anodisk eller kjemisk med salpetersyre hhv. svovel-

syre for fremstilling av et tynt oksydsjikt, at det på det forbehandlede båndet eller den forbehandlede platen utskilles galvanisk et i våt tilstand avtørkbart, porig hhv. svampaktig, metallisk sjikt av jern og ett eller to av metallene nikkel, kobolt og mangan, fra ett eller flere bad ved en temperatur mellom romtemperatur og 80°C , hvor ved anvendelse av bare ett bad dette tilsettes metallene nikkel, kobolt og mangan i en totalkonsentrasjon på opptil 50 g/l; og at båndet eller platen forsinkes galvanisk på i og for seg kjent måte i en sinkelektrolytt, hvilket sinksjikt fjernes av forbrukeren på kjemisk vei i 3 - 8 volum-%ig salpetersyre ved romtemperatur, hvorefter emaljering finner sted.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at for fremstilling av det tynne oksyd-sjikt behandles båndet eller platen kjemisk i 3 - 8 volum-%ig salpetersyre ved romtemperatur i 30-60 sekunder.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at for fremstilling av det tynne oksyd-sjikt behandles båndet eller platen anodisk i 3 - 8 volum-%ig salpetersyre ved en strømtetthet på 10 A/dm^2 ved romtemperatur i 10 sekunder.

4. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 og 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at båndet eller platen behandles anodisk i et bad som ytterligere inneholder 10 volum-% svovelsyre (100%ig).

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at for fremstilling av det tynne oksyd-sjikt behandles båndet eller platen anodisk i et bad som består av 10 volum-%ig svovelsyre.

6. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at det på platen eller båndet utfelles jern fra en elektrolytt inneholdende to-verdig jern, ved en strømtetthet på $5 - 10 \text{ A/dm}^2$ i 10-30 sekunder, og at det deretter utfelles nikkel fra en ikke-inhibert nikkelelek-

132839

trolytt, f.eks. av Watts type eller den sitronsure type, ved en strömtetthet på 3 - 10 A/dm² i 6-15 sekunder.

7. Fremgangsmåte ifölge et av kravene 1 - 6, k a r - a k t e r i s e r t v e d at det på platen eller båndet utfelles jern fra en elektrolytt som inneholder toverdig jern, ved en strömtetthet på 5 - 10 A/dm² i 10 - 30 sekunder, og at det deretter utfelles kobolt fra en koboltholdig sulfat-elektrolytt ved en strömtetthet på 3 - 10 A/dm² i 6 - 15 sekunder.

8. Fremgangsmåte ifölge et av kravene 1 - 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at det på båndet eller platen utfelles metaller fra en elektrolytt som inneholder toverdig jern, såvel som samtidig ett eller to av metallene mangan, som forekommer i elektrolytten i en mengde på 1 - 20 g/l som mangansulfat, nikkel, som forekommer i elektrolytten i en mengde på 10 - 50 g/l, og kobolt, som forekommer i elektrolytten i en mengde på 10 - 50 g/l, og at utfellingen skjer ved en strömtetthet på 5 - 20 A/dm² i 10 - 30 sekunder.