

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 352 399 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 88890198.0

51

Int. Cl.4: **C23G 1/08 , C25D 5/02**

22

Anmeldetag: 28.07.88

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.01.90 Patentblatt 90/05

71

Anmelder: **VOEST-ALPINE STAHL
GESELLSCHAFT m.b.H.**
Turmstrasse 45
A-4020 Linz(AT)

64

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

72

Erfinder: **Kösters, Kurt, Dipl.-Ing. Dr.**
Kürnbergblick 4
A-4040 Puchenu(AT)
Erfinder: **Androsch, Franz M., Dipl.-Ing.**
Schmiedegasse 16
A-4040 Linz(AT)
Erfinder: **Paesold, Dieter, Dipl.-Ing. Dr.**
Bachstrasse 6
A-4501 Neuhofen/Krems(AT)

74

Vertreter: **Wolfram, Gustav, Dipl.-Ing.**
Schwindgasse 7 P.O. Box 205
A-1041 Wien(AT)

54

Verfahren zur chemischen Nachbehandlung von Stahlblechoberflächen.

57

Zur Behandlung von einseitig elektrolytisch verzinkten Stahlblechen wird die unverzinkte Seite mit einer wässrigen Beizflüssigkeit in Kontakt gebracht, die eine Hydroxycarbonsäure und eine Peroxverbindung enthält. Auf diese Weise gelingt es, äußerst widerstandsfähige Mischoxide abzulösen, die zu streifenförmigen Gelb- bzw. Braunverfärbungen auf der unverzinkten Stahlblechoberfläche einseitig elektrolytisch verzinkter Feinbleche führen. Die dabei entstehende frische Metalloberfläche wird gleichzeitig passiviert.

EP 0 352 399 A1

Verfahren zur chemischen Nachbehandlung von Stahlblechoberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von einseitig elektrolytisch verzinkten Stahlblechen.

Werden Stahlbleche auf elektrolytischem Weg einseitig verzinkt, so entstehen auf der unverzinkten Stahloberfläche streifenförmige, Gelb- bzw. Braunfärbungen unterschiedlicher Intensität. Die die Verfärbungen verursachenden Beläge mit einer Dicke von etwa 10 bis 100 nm entstehen infolge einer Anrostung in der Galvanisier- und Sprühsektion der Verzinkungsanlage. Diese Anrostung ist eine Nachreaktion, die bedingt ist durch die notwendige Entfettung und Beizung der Stahloberfläche im Zuge der Vorbehandlung unmittelbar vor der Verzinkung: Diese Verfärbungen werden weiter beeinflusst bzw. verstärkt durch Einflüsse aus dem Feinblech selbst, durch die thermischen Behandlungen im Rahmen der Feinblechproduktion bzw. durch die Betriebsparameter der elektrolytischen Verzinkung.

Die gegenständlichen Beläge unterscheiden sich von herkömmlichem Rost, der sich beispielsweise auf Eisenoberflächen an freier Luft bildet, ganz wesentlich: Während herkömmliche Anrostungen durch Erwärmen in verdünnter Salzsäure unter Bildung von löslichem Eisen(III)-chlorid von der Eisenoberfläche abgelöst werden können, gelingt dies mit den gegenständlichen Belägen nicht. Sie sind sogar so widerstandsfähig, daß sie nicht einmal durch heiße, 10 %ige Salzsäure gelöst werden können. Die Ursache für dieses ungewöhnliche chemische Verhalten dürften Eisen-Mangan-Spinelle in den Gelb- bzw. Braunfärbungen der unverzinkten Oberfläche sein.

Die Entfernung dieser Beläge ist wünschenswert, weil sie eine Qualitätsminderung des einseitig verzinkten Bleches bedeuten. Das, obwohl sie nur das Aussehen, nicht aber die Weiterverarbeitung der Bleche beeinträchtigen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Entfernung des Belages auf der unverzinkten Seite einseitig verzinkter Stahlbleche zu schaffen, das weiters eine Passivierung der damit geschaffenen metallischen Oberfläche gewährleistet, so daß es in der Folge nicht zur Ausbildung eines Eisenhydroxidfilmes kommen kann, wobei naturgemäß die verzinkte Seite nicht in Mitleidenschaft gezogen werden darf.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die unverzinkte Seite mit einer wässrigen Beizflüssigkeit in Kontakt gebracht wird, die eine wasserlösliche Hydroxycarbonsäure und eine wasserlösliche Peroxoverbindung, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, enthält.

Besonders geeignet sind solche Hydroxycar-

bonsäuren, die die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe an ein und demselben Kohlenstoffatom tragen, wie z.B. Äpfelsäure oder insbesondere Zitronensäure, die sich als besonders geeignet herausgestellt hat.

Vorteilhaft weist die Beizflüssigkeit einen pH-Wert von 1,0 bis 3,5, vorzugsweise 2,0 bis 3,5, auf, wobei die Hydroxycarbonsäure in einer Konzentration von 10 bis 100 g/l und die Peroxoverbindung in einer Konzentration entsprechend 0,1 bis 7 g Aktivsauerstoff/l vorliegen.

Zur Einstellung des pH-Wertes der Beizlösung kann zusätzlich noch eine anorganische Säure beigefügt werden.

Es ist für den Fachmann überraschend, daß eine Beizflüssigkeit gemäß der Erfindung einen solchen besonders widerstandsfähigen Belag lösen kann, weil die Azidität von Hydroxycarbonsäuren weit unter jener der Salzsäure liegt und die Reaktionstemperatur verhältnismäßig niedrig ist, vorzugsweise maximal 40 °C beträgt.

Diese überraschende Wirkung beruht auf dem Zusammenwirken der Hydroxycarbonsäure mit der Peroxoverbindung, wobei auch die azide, komplexierende und oxidierende Wirkung dieser Kombination eine Rolle spielt. Es wird angenommen, daß das Oxidationsmittel zuerst die schwer löslichen Metalloxide zu höherwertigen Oxiden aufoxidiert, die leichter löslich sind und daher von Hydroxycarbonsäure angegriffen werden können. Dem Zusammenspiel der aziden, oxidierenden und komplexierenden Wirkung wird das besondere Lösungsvermögen der erfindungsgemäß verwendeten Beizflüssigkeit zugeschrieben. Es konnte beobachtet werden, daß die Reaktivität der Beizflüssigkeit umso größer ist, je kleiner ihr Gehalt an Fe^{3+} ist. Eine besonders große Reaktivität ist dann gegeben, wenn der Gehalt an Fe^{3+} unter 50 mg/l liegt.

In der Literatur sind zwar Verfahren zur Entrostung und Entzunderung von Metalloberflächen bekannt; kein Verfahren befaßt sich jedoch mit der Ablösung der ganz anders gearteten und besonders widerstandsfähigen Oxidschicht, die sich bei der elektrolytischen Verzinkung bildet.

Die DE-A - 29 42 934 bezieht sich auf ein Verfahren zur Ablösung von oberflächlichen Oxidschichten, die während einer thermischen Behandlung von Stahlblechen entstehen, mittels organischer Säuren, wobei zur Regeneration der Beizflüssigkeit durch Zugabe von H_2O_2 Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert und als solches ausgefällt werden kann.

Die DE-B - 20 41 871 beschreibt ein Verfahren zur Vorbehandlung von Stahlblechen vor ihrer Phosphatierung und anschließenden Lackierung mit einem Entrostungsmittel, das zu mehr als 5 %

Zitronensäure enthält.

Gemäß der DE-A - 25 04 990 kann Magnetit mit einer organische Säure enthaltenden Beizflüssigkeit von Metalloberflächen abgelöst werden.

Keines dieser Verfahren eignet sich zur Entfernung der besonders widerstandsfähigen Oxidschicht auf der unverzinkten Seite einseitig verzinkter Stahlbleche.

Die erfindungsgemäß verwendete Beizflüssigkeit weist somit zum Unterschied von vorbekannten Beizflüssigkeiten sowohl eine azide als auch eine komplexierende und oxidierende Wirkung auf. Dem Zusammenspiel dieser drei Wirkungen wird das besondere Lösungsvermögen und die passivierende Wirkung der erfindungsgemäßen Beizflüssigkeit zugeschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sehr einfach durchgeführt werden, indem das Stahlblech kontinuierlich durch eine Beizzone, in der die unverzinkte Seite mit Beizflüssigkeit und die verzinkte Seite mit Wasser jeweils homogen über die gesamte Breite des Stahlbleches besprüht wird, und danach durch eine Waschzone geführt wird, in der beide Seiten mit Wasser gespült werden, das anschließend abgepreßt wird, worauf gegebenenfalls eine weitere Wasserspülung vorgenommen wird.

Damit ist gewährleistet, daß das erfindungsgemäße Verfahren problemlos und mit geringem Aufwand in jede beliebige elektrolytische Verzinkungsanlage integriert werden kann.

Die Erfindung umfaßt weiters ein einseitig elektrolytisch verzinktes Stahlblech, welches dadurch gekennzeichnet ist,

- daß die Oberfläche der unverzinkten Seite frei ist von Oxiden, die sich während der Verzinkung bilden, und
- daß sie durch eine Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise Zitronensäure, passiviert ist.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird anhand der Zeichnung näher beschrieben.

Es ist schematisch der Querschnitt einer Kammer gezeigt, in der die Beizung und Spülung der einseitig verzinkten Stahlbleche durchgeführt wird. Mit 2 und 3 ist der Eintritt und der Austritt für die durchlaufenden Stahlbleche 1 bezeichnet, deren Laufrichtung mittels eines Pfeiles angedeutet ist. Die Stahlbleche werden mit der unverzinkten Seite nach oben in eine vordere Beizzone 4 geführt, in der sie von oben mit Beizflüssigkeit und von unten mit Wasser besprüht werden. Die Beizflüssigkeit wird in einer Leitung 5 einem Sprühbalken 6 zugeführt, der die Beizflüssigkeit quer über die gesamte Breite des Stahlbleches aufsprüht. Um zu verhindern, daß die Beizflüssigkeit auf die verzinkte Seite des Stahlbleches übergreift, wird das Blech von unten mit Wasser besprüht, das in der Leitung 7 mehreren Sprühbalken 8 zugeführt wird, die eben-

falls die gesamte Breite der Stahlbleche erfassen.

Nach Durchlaufen der Beizzone 4 gelangen die Stahlbleche in die Waschzone 9, in der die Beizflüssigkeit mit Wasser abgespült wird, das mittels einer Leitung 10 dem Sprühbalken 11 zugeführt wird. Der Reaktionsweg, der sich aus dem Abstand der beiden Sprühbalken 6 und 11 ergibt, beträgt etwa 1 m. Dieser kurze Reaktionsweg reicht aus, um die Oxidschicht aufzulösen, wobei die Stahlbleche mit einer Geschwindigkeit bis 90 m/min durch die Kammer geführt werden. Um einen allfälligen letzten Rest von Beizflüssigkeit von den Stahlblechen noch zu beseitigen, wird das aufgesprühte Wasser mittels Abpreßrollen 12 entfernt und gewünschtenfalls die gebeizte Oberfläche noch einmal mit Wasser besprüht, das mittels einer Leitung 13 einem Sprühbalken 14 zugeführt wird. Mit 15 und 16 sind Öffnungen der Kammer bezeichnet, an denen Waschflüssigkeit abgelassen bzw. Sprühregen abgesaugt werden kann.

In dem folgenden Beispiel wird die Erfindung noch näher erläutert.

Einseitig verzinkte Stahlbleche mit einer Dicke von 0,8 mm und einer Breite von 1500 mm wurden mit einer Geschwindigkeit von 40 m/min durch die Beizzone 4 geführt. Die unverzinkte Seite wurde homogen über ihre gesamte Breite mit 10 l Beizflüssigkeit pro min besprüht. Die Beizflüssigkeit wies eine Temperatur von 40 °C auf und enthielt 25 g/l Zitronensäure und 0,60 Vol.% Wasserstoffperoxid.

Die unverzinkte Seite erwies sich nach dem Waschvorgang als frei von zu Verfärbungen führenden Mischoxiden und passiviert mit Zitronensäure. Die verzinkte Seite wurde durch die Beizung nicht in Mitleidenschaft gezogen.

Ähnlich gute Resultate wurden erhalten, wenn anstelle der Zitronensäure Apfelsäure oder Weinsäure (ebenfalls in einer Konzentration von 25 g/l) als Hydroxycarbonsäuren oder anstelle des Wasserstoffperoxides Ammoniumperoxodisulfat (in einer Konzentration von 24 g/l) verwendet wurden.

45 Ansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von einseitig elektrolytisch verzinkten Stahlblechen, dadurch gekennzeichnet, daß die unverzinkte Seite mit einer wässrigen Beizflüssigkeit in Kontakt gebracht wird, die eine wasserlösliche Hydroxycarbonsäure und eine wasserlösliche Peroxoverbindung, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hydroxycarbonsäure verwendet wird, die die Hydroxylgruppe und die Carboxylgruppe an ein und demselben Kohlenstoffatom trägt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxycarbonsäure Zitronensäure verwendet wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beizflüssigkeit einen pH-Wert von 1,0 bis 3,5, vorzugsweise 2 bis 3,5, aufweist, wobei die Hydroxycarbonsäure in einer Konzentration von 10 bis 100 g/l und die Peroxoverbindung in einer Konzentration entsprechend 0,1 bis 7 g Aktivsauerstoff/l vorliegen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Einstellung des pH-Wertes der Beizlösung zusätzlich noch eine anorganische Säure beigelegt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stahlblech (1) kontinuierlich durch eine Beizzone (4), in der die unverzinkte Seite mit Beizflüssigkeit und die verzinkte Seite mit Wasser jeweils homogen über die gesamte Breite des Stahlbleches besprüht wird, und danach durch eine Waschzone (9) geführt wird, in der beide Seiten mit Wasser gespült werden, das anschließend abgepreßt wird (12), worauf gewünschtenfalls eine weitere Wasserspülung vorgenommen wird.

7. Einseitig elektrolytisch verzinktes Stahlblech, dadurch gekennzeichnet,
- daß die Oberfläche der unverzinkten Seite frei ist von Oxiden, die sich während der Verzinkung bilden, und
- daß sie durch eine Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise Zitronensäure, passiviert ist.

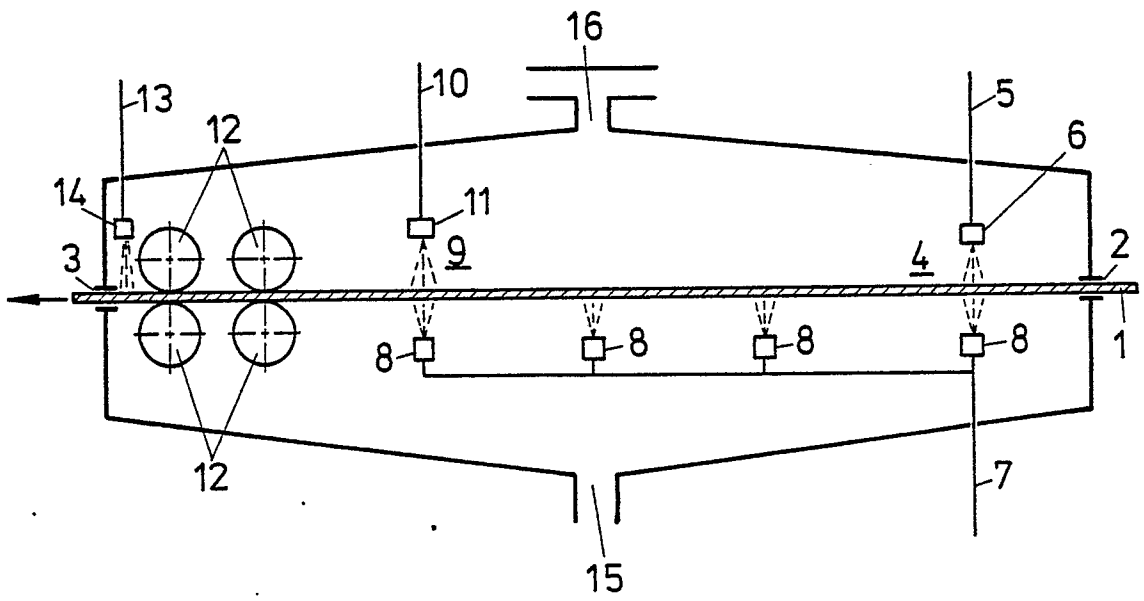
35

40

45

50

55





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	US-A-4 632 733 (TERUMASA JIMBA) * Ansprüche 1,2; Figur 1 * ---	1-4,6,7	C 23 G 1/08 C 25 D 5/02
Y	US-A-4 452 643 (L.D. MARTIN) * Ansprüche 1,2,5 * ---	1-4,6,7	
A	US-A-4 708 779 (S.G. FOUNTOULAKIS) ---		
A	LU-A- 60 299 (MILES LABORATORIES) ---		
A	EP-A-0 183 894 (MULTI-CHEMIE AG) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 G 1/00 C 23 C 22/00 C 25 D 5/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-03-1989	Prüfer TORFS F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			