

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 101 793
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83104800.4

(51) Int. Cl.³: **C 25 D 3/56**
C 25 D 5/10

(22) Anmeldetag: 16.05.83

(30) Priorität: 24.07.82 DE 3227755

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.84 Patentblatt 84/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **Hoesch Werke Aktiengesellschaft**
Eberhardstrasse 12
D-4600 Dortmund 1(DE)

(72) Erfinder: **Meuthen, Bernd, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.**
Euler Weg 6b
D-5650 Solingen(DE)

(72) Erfinder: **Pflug, Peter**
Pestalozzistrasse 5
D-4703 Bönen(DE)

(72) Erfinder: **Wolfhard, Dietrich, Dr.-Ing.**
Schulzstrasse 7
D-4600 Dortmund(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von elektrolytisch legierterzinktem Stahlblech.**

(57) Um ein elektrolytisch legierterzinktes Stahlblech herzustellen, das im Vergleich zu einem Überzug aus reinem Zink gleicher Schichtdicke eine höhere Korrosionsbeständigkeit, auch im lackierten Zustand und bei eventuellen Beschädigungen der Lackschicht im Gebrauch, aufweist, enthält der elektrolytisch abgeschiedene Überzug aus Zinklegierung 1 bis 20 Gew.-% Nickel und 0,1 bis 5 Gew.-% Eisen.

EP 0 101 793 A2

Hoesch Werke Aktiengesellschaft,
Eberhardstraße 12, 4600 Dortmund 1

Verfahren zur Herstellung von elektrolytisch
legierterverzinktem Stahlblech

Elektrolytisch verzinktes Stahlblech, das auf
kontinuierlich arbeitenden Veredlungsanlagen her-
gestellt wird, gelangt in zunehmendem Maß für die
Herstellung von Haushalt- und Elektrogeräten und
5 in der Automobilindustrie zum Einsatz. Das zwei-
seitig oder nur auf einer Seite vorveredelte
Stahlblech erhält durch den Zinküberzug einen
aktiven Korrosionsschutz und bietet zusammen mit
einer entsprechenden chemischen Vorbehandlung
10 einen ausgezeichneten Haftgrund für nachträgliche
Lackierungen bzw. Beschichtungen.

Für Erzeugnisse, die einer starken korrosiven
Belastung ausgesetzt sind, wie z. B. Karosserie-
15 bleche bei Kraftfahrzeugen, werden vielfach
elektrolytisch verzinkte Stahlbleche mit erhöhter
Zinkauflage eingesetzt.

Im Vergleich zur Schmelztauchveredlung können bei
20 der elektrolytischen Abscheidung dünnere Überzüge
abgeschieden und engere Schichtdickentoleranzen
eingehalten werden. Die elektrolytisch abgeschie-
denen Überzüge sind gleichmäßig und feinkörnig;
die mechanisch-technologischen Kennwerte des
25 Stahlträgerwerkstoffes werden bei der Elektrolyse
nicht verändert. Die Möglichkeit der einseitigen
elektrolytischen Veredlung ist vom Verfahrensprin-
zip her gesehen einfach; die unveredelte Seite

des derart elektrolytisch verzinkten Stahlbleches entspricht den Anforderungen, z. B. der Automobilindustrie.

- 5 Es ist bekannt, daß mit elektrolytisch abgeschiedenen Zinklegierungen, deren Potentialunterschied gegenüber Stahl in sauren Korrosionsmedien geringer ist als der von elektrolytisch abgeschiedenem reinen Zink gegenüber Stahl, eine höhere Korrosions-
- 10 schutzwirkung bei gleichen Schichtdicken erreicht werden kann. Aus diesem Grunde kann andererseits die erforderliche Schichtdicke bei vergleichbarer Korrosionsschutzwirkung vermindert werden.
- 15 Eine verminderte Schichtdicke gestattet eine Einsparung an Überzugsmetall und an für die Abscheidung erforderlichen elektrischen Energie, aber auch die Erhöhung der Durchsatzgeschwindigkeit in bestehenden Veredlungsanlagen.
- 20 Darüber hinaus muß vorausgesetzt werden, daß die üblichen Gebrauchseigenschaften, insbesondere Lackhaftung und Korrosionsschutz, auch im verarbeiteten Zustand, d. h. nach Umformen und Lackieren,
- 25 und bei einer Beschädigung der Lackschicht im Gebrauch nicht verschlechtert werden.

Für die Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung und der Lackhaftung bei elektrolytisch verzinktem

30 Stahlblech unter Verwendung von binären oder ternären Zinklegierungsüberzügen im Einschicht- oder Zweischichtenaufbau, abgeschieden aus sauren Elektrolyten, sind verschiedene Möglichkeiten bekanntgeworden.

Verfahren gemäß DE-OS 30 31 501 ist gekennzeichnet durch einen Überzug aus einer Zink-Nickel-Legierung mit einem Nickelgehalt von 10 bis 15 Gew.-%, die direkt auf Stahl oder auf eine dünne
5 Nickel-Grundierung, d. h. als Zweischichtenaufbau, abgeschieden wird.

Ein derartig legierverzinktes Stahlblech besitzt im nicht umgeformten Zustand eine größere Korrosionsbeständigkeit als ein Stahlblech mit gleich
10 dickem Zinküberzug; es treten jedoch erfahrungsgemäß beim Umformen deutliche Risse im Überzug auf, die den Korrosionsschutz beeinträchtigen.

15 Das ferner bekannte Verfahren gemäß DE-OS 30 05 159 ist ebenfalls durch eine Zink-Nickel-Abscheidung gekennzeichnet, die unter anderen Verfahrensbedingungen vorgenommen wird.

20 Ein derartig legierverzinktes Stahlblech verhält sich erfahrungsgemäß nicht besser als das vorher genannte.

Weiterhin ist das Verfahren gemäß DE-OS 30 24 932
25 gekennzeichnet durch einen einschichtigen Überzug aus einer Zink-Eisen-Legierung mit einem Eisengehalt von 5 bis 35 Gew.-% bzw. durch einen Überzug aus einer Zink-Eisen-Legierung mit Zusätzen von Nickel und/oder Chrom und/oder Kupfer, wobei der
30 Gehalt der Legierungsmetalle Nickel, Chrom und/oder Kupfer 0,01 bis 10 Gew.-% des Überzugs beträgt.

Erfahrungsgemäß zeigt ein Überzug aus einer Zink-Eisen-Legierung eine mit steigendem Eisengehalt
35 abnehmende sogen. Blankkorrosionsbeständigkeit.

Weitere Zusätze wie Nickel führen zu einer mit steigendem Gehalt verringerten Umformbarkeit. Außerdem nimmt die kathodische Schutzwirkung des Überzuges insbesondere im Bereich von Schnittflächen und Beschädigungen der Lackschicht ab.

Das Verfahren gemäß der DE-OS 29 46 668 ist gekennzeichnet durch einen Überzug aus einer Zink-Eisen-Legierung mit einem Eisenhalt von 1 bis 60 Gew.-%, im Zweischichtenaufbau auf einem Überzug aus Reinzink oder einer Zinklegierung mit geringen Gehalten an Kobalt und Chrom und/oder Indium und/oder Zirkonium.

Ein derartig legierverzinktes Stahlblech verhält sich erfahrungsgemäß nicht besser als das vorher genannte.

Von daher ist es Aufgabe der Erfindung, ein elektrolytisch legierverzinktes Stahlblech herzustellen, das im Vergleich zu einem Überzug aus reinem Zink gleicher Schichtdicke eine höhere Korrosionsbeständigkeit, auch im lackierten Zustand und bei eventuellen Beschädigungen der Lackschicht im Gebrauch, aufweist. Dabei sollen die bei den bisher bekanntgewordenen Verfahren erfahrungsgemäß auftretenden Nachteile wie deutliche Rißbildung beim Umformen, verminderte sogenannte Blankkorrosionsbeständigkeit und stark verringerte kathodische Schutzwirkung vermieden werden. Ferner soll die Eignung des Werkstoffes zum Widerstandsschweißen und zum Phosphatieren erhalten bleiben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Stahlblech durch eine kontinuierliche elektrolytische Abscheidung ein- oder zweiseitig mit

einem Überzug aus einer Zinklegierung versehen wird, die 1 bis 20 Gew.-% Nickel und 0,1 bis 5 Gew.-% Eisen enthält. Dabei soll der Nickelgehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-% gehalten werden, der
5 Eisengehalt vorzugsweise bei 3 bis 5 Gew.-% liegen. Dieser Überzug aus der genannten Zinklegierung kann sowohl einschichtig als auch im Zweischichtenverfahren auf oder unter einem elektrolytisch abgeschiedenen Überzug aus reinem Zink oder einer an-
10 deren Zinklegierung auf das Stahlblech aufgebracht werden.

Die Gesamtdicke des Überzuges beträgt im Einschicht- bzw. Zweischichtenaufbau 0,5 bis 15 μm je Seite, wobei die Dicke des Überzuges aus der genannten
15 Zinklegierung im Zweischichtenaufbau bei mindestens 0,1 μm je Seite liegen soll.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird die Zinklegierung vorzugsweise aus einem sulfatsauren
20 Elektrolyten abgeschieden, wobei vorzugsweise lösliche Anoden verwendet werden.

Im folgenden ist das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Beispiels näher erläutert:

25

Beispiel

Die Oberfläche eines kaltgewalzten Stahlbandes wird in einem kontinuierlichen Verfahren zunächst
30 elektrolytisch in einer alkalischen Lösung entfettet, gespült und anschließend im Einschichtaufbau elektrolytisch mit einem Überzug aus Zinklegierung versehen, gespült und getrocknet.

1 Chemische Zusammensetzung des sulfatsauren Elektrolyten

5	Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	:	195 g/l
	Nickelsulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	:	180 g/l
	Eisensulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)	:	180 g/l
	Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)	:	30 g/l
10	Borsäure (H_3BO_3)	:	40 g/l
	Netzmittel	:	4 ml/l
	pH-Wert	:	2

15 2 Abscheidungsbedingungen

20	Elektrolyttemperatur	:	60 °C
	kathodische Stromdichte	:	60 A/dm ²
	Elektrolytströmung	:	
	(gegen Bandrichtung)	:	30 m/min
25	Anoden	:	Zink
	Bandgeschwindigkeit	:	1,2 m/min

3 Überzugseigenschaften

Zusammensetzung des Überzugs:

30	Nickel	:	4,5 Gew.-%
	Eisen	:	3,0 "
	Zink	:	Rest

In der Salzsprühnebelprüfung (DIN 50 021) ist
der erfindungsgemäße Legierungsüberzug bei einer
Überzugsdicke von 5 μ m nach Phosphatierung
und Chromatpassivierung doppelt so korrosions-
5 beständig wie ein gleich dicker und gleich nach-
behandelter Zinküberzug. In der gleichen Prüfung
verhält sich ein Prüfmuster mit Legierungsüberzug
nach Phosphatierung, kathodischer Elektrotauch-
lackierung und simulierter Steinschlagbelastung
10 dreimal besser als ein Prüfblech mit Zinküberzug.

Hoesch Werke Aktiengesellschaft,
Eberhardstraße 12, 4600 Dortmund 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von elektrolytisch
legierverzinktem Stahlblech, bei dem das Stahl-
blech durch eine kontinuierliche elektrolytische
Abscheidung aus einem sauren Elektrolyten ein-
5 oder zweiseitig im Einschicht- oder Zweischich-
tenaufbau mit einem Überzug aus einer Zink-
legierung versehen wird, dadurch gekennzeichnet,
daß der elektrolytisch abgeschiedene Überzug
aus Zinklegierung 1 bis 20 Gew.-% Nickel und
10 0,1 bis 5 Gew.-% Eisen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß der elektrolytisch abgeschiedene
Überzug aus Zinklegierung vorzugsweise unter 10
15 Gew.-% Nickel und vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%
Eisen enthält.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß der elektrolytisch abgeschie-
20 dene Überzug aus Zinklegierung im Einschichtauf-
bau eine Schichtdicke von 0,5 bis 15 μm je
Seite hat.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch
25 gekennzeichnet, daß der elektrolytisch abgeschie-
dene Überzug aus Zinklegierung im Zweischichten-
aufbau auf einen zuvor elektrolytisch abgeschie-

denen Überzug aus reinem Zink aufgebracht wird.

- 5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrolytisch abgeschiedene Überzug aus Zinklegierung im Zweischichtenaufbau unter einem nachfolgend elektrolytisch abgeschiedenen Überzug aus reinem Zink oder einer anderen Zinklegierung aufgebracht wird.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtschichtdicke 0,5 bis 15 μm je Seite, die Dicke des Überzuges aus der Zinklegierung mindestens 0,1 μm je Seite beträgt.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinklegierung vorzugsweise aus einem sulfatsauren Elektrolyten abgeschieden wird.
- 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise lösliche Anoden verwendet werden.