

10



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 137 540
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 84201280.9

51

Int. Cl.⁴: C 25 D 3/22

22

Anmeldetag: 07.09.84

30

Priorität: 28.09.83 DE 3335009

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.04.85 Patentblatt 85/16

84

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

71

Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

72

Erfinder: Rausch, Werner, Dr.
Ursemerstrasse 43
D-6370 Oberursel(DE)

72

Erfinder: Müller, Gerhard
Hopfenstrasse 29
D-6450 Hanau am Main(DE)

74

Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

54

Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Stahl.

57

Bei einem Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Stahl werden schwefelsaure wäßrige Zinkelektrolyte verwendet, die durch einen Gehalt von ein oder mehreren Sauerstoffsäuren des Schwefels mit der Oxidationszahl von +5 bis +1 gekennzeichnet sind. Derartig erzeugte Zinküberzüge ergeben bei der anschließenden Zinkphosphatierung gleichmäßige stippenfreie Phosphatschichten. Als geeignete Sauerstoffsäuren sind schweflige Säure (H_2SO_3), Sulfoxylsäure (H_2SO_2), dithionige Säure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$) und/oder Thioschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) in Form der Säuren, Salze und Säureanhydride genannt. Die Konzentration der Sauerstoffsäuren im Elektrolyten sollte 0,05 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 2 g/l, betragen.

EP 0 137 540 A2

0137540

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt/M.1

26. September 1983
DROZ/LWÜ/1413 P

Prov. Nr. 9057 M

Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Stahl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Stahl mittels schwefelsaurer, wäßriger Zink-Elektrolytlösungen.

Es ist bekannt, Oberflächen aus Stahl durch kathodische Schaltung in schwefelsauren wäßrigen Zinkelektrolyten mit einem metallischen Zinküberzug zu versehen. Derartig behandelte Stahlflächen zeichnen sich durch eine wesentlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegen Freibewitterung unter den verschiedensten Klimaansprüchen aus.

Sofern eine zusätzliche Aufbringung von Anstrichen und ähnlichen Beschichtungsstoffen beabsichtigt ist, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Zinkoberflächen zuvor durch Behandlung mit einer wäßrigen sauren Phosphatierungslösung, insbesondere mit einer Zinkphosphatlösung mit einer Phosphatschicht zu überziehen. Hierdurch werden im Vergleich zu unbehandelt lackiertem Zink die Haftung und Korrosionsbeständigkeit des Duplexsystems Lack + Zink wesentlich erhöht.

Die Phosphatierbäder für die Zinkbehandlung enthalten insbesondere Zink und Phosphat als die Schichtausbildung bestimmende Komponenten. Daneben können zur Modifizierung der Schichtbildung noch weitere Kationen, wie Nickel, Kupfer, Kalzium, Mangan und

Alkalimetall zugegen sein. Zur Beschleunigung der Schichtbildung werden Oxidationsmittel, z.B. aus der Gruppe Nitrat, Chlorat, Nitrit, Peroxid, organische Nitroverbindungen, mitverwendet. Weitere mögliche Zusätze sind u.a. Fluorid, komplexes Fluorid, Chlorid, organische Polyhydroxykarbonsäure, komplexe Phosphate und Tenside. Die Bäder werden im Tauch-, Spritz/Tauch- und Spritzverfahren bei Temperaturen von üblicherweise 30 bis 70 °C und Behandlungszeiten von beispielsweise 0,5 bis 5 min angewendet (EP-OS 69 950).

Falls Elektrolytzinkflächen phosphatiert werden sollen, die durch Öl- und Fettfilme verunreinigt sind, muß der Phosphatierung eine meist alkalisch-wässrige Entfettung vorausgehen. Zwischen Entfettung und Phosphatierung wird mit Wasser gespült.

Im Anschluß an die Phosphatierung wird mit Wasser gespült und danach üblicherweise noch mit einer passivierenden Nachspülung nachbehandelt.

Nach der Anwendung der Phosphatierung auf verzinkte Stahloberflächen werden häufig auf der an sich einheitlich deckenden Phosphatschicht kleine weißliche Stippen beobachtet, die sich bei mikroskopischer Betrachtung als Beizgrübchen mit am Rand angehäuften Kristallen erweisen. Während des Kontaktes mit der Phosphatierungslösung überzieht sich die Zinkoberfläche mit zunehmender Phosphatierzeit praktisch vollständig mit Phosphatschicht, wobei allerdings aus noch unbekannten Gründen einzelne Punkte mit einem Durchmesser von 0,1 bis 1 mm verbleiben, an denen die Beizwirkung der Phosphatierungslösung andauert. Das hohe, aus den Beizgrübchen stammende Zinkionenangebot führt am Rande der Grübchen zur Ausfällung von tertiärem Zinkphosphat, das wie der Rand eines Kraters aufwächst. Bei der anschließenden Lackierung markieren sich die Stippen als kleine Erhebungen im Lackfilm und verursachen kostspielige Schleifarbeit.

Eine lokale Korrosion der Zinkoberfläche kann aber auch während der Reinigungs- und Spülprozesse auftreten. Insbesondere beim Reinigen entstehen Kristallausblühungen mit einer flächenparallelen Ausdehnung von mehreren Millimetern.

Sowohl die während des Reinigens als auch während des Phosphatierens mögliche Stippenbildung kann zwar durch spezielle Formulierung der Behandlungslösungen unterbunden werden. Dieser Weg bedeutet jedoch eine Beschränkung der Variationsbreite für die Zusammensetzung der Behandlungslösungen und erschwert Optimierungen, die zur Erreichung anderer Ziele, beispielsweise zur Verbesserung von Lackhaftung und Korrosionsschutz, wünschenswert wären. Aus diesem Grunde besteht Bedarf an verzinkten Oberflächen, die die Erscheinung der Stippenbildung weniger oder gar nicht zeigen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist, insbesondere nicht mit der erwähnten Stippenbildung bei der nachfolgenden Behandlung verbunden ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art gemäß der Erfindung derart ausgebildet wird, daß man die Verzinkung mit einer Elektrolytlösung vornimmt, die eine oder mehrere Sauerstoffsäuren des Schwefels mit einer Oxidationszahl des Schwefels von +5 bis +1 enthält.

Als Oxidationszahl ist hierbei die Ladung verstanden, die ein Atom (des Schwefels) im Molekül haben würde, wenn das Molekül ausschließlich aus Ionen bestünde.

Unter dem Begriff schwefelsaure Zink-Elektrolytlösungen sind solche Elektrolyte verstanden, die einen pH-Wert unter 5 besitzen und - neben Zink - zumindest einen erheblichen Anteil an Sulfationen aufweisen. Weitere Anionen, die zugegen sein können, sind z.B. Chlorid, Acetat, Zitrat und Borsäure. Als weitere Kationen

kann der Elektrolyt z.B. Ammonium, Alkali, Aluminium, Eisen, Nickel, Blei, Antimon, Zinn, Erdalkali enthalten, wobei diese dem Elektrolyten bewußt zur Beeinflussung seiner Eigenschaften zugesetzt sein können oder über das Ansatz- und Ergänzungswasser die Anoden oder sonstige Quellen zufällig oder unbeabsichtigt in diesen gelangen.

Die Elektrolytlösungen werden meist oberhalb Raumtemperatur und bei Kathodenstromdichten zwischen beispielsweise 1 und 100 A/dm² eingesetzt. Die Elektrolyse erfolgt üblicherweise so lange, bis ein Zinküberzug mit einer Dicke zwischen 2 und 15 µm abgeschieden ist. Das Verfahren wird vorzugsweise im kontinuierlichen Durchlauf für die Verzinkung von Stahlband eingesetzt. Es ist jedoch auch für die Behandlung von Trommel- und Gestellware anwendbar. Im Anschluß an die Verzinkung wird mit Wasser gespült und in der Regel mit geeigneten Mitteln zur Vermeidung von Weißrostbildung bei Lagerung und Versand, beispielsweise mit wäßrigen Ölemulsionen, nachbehandelt. Verzinktes Band wird häufig zur Glättung der Oberfläche und/oder zur Verbesserung der Zieheigenschaften leicht nachgewalzt.

Die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzenden Sauerstoffsäuren des 1- bis 5-wertigen Schwefels können in Form der Säuren, der Salze oder der Säureanhydride in den Elektrolyten eingebracht werden.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Verzinkung mit einer Elektrolytlösung vorzunehmen, die als Sauerstoffsäure des Schwefels schweflige Säure (H₂SO₃; Oxid.-Zahl 4), Sulfoxylsäure (H₂SO₂; Oxid.-Zahl 2), dithionige Säure (H₂S₂O₄; Oxid.-Zahl 3) und/oder Thioschwefelsäure (H₂S₂O₃; Oxid.-Zahl 2) bzw. Salze oder Anhydride hiervon enthält.

Weiterhin ist es vorteilhaft, die Konzentration der Sauerstoffsäuren des Schwefels im Elektrolyten auf einen Wert zwischen 0,05 und 10 g/l, vorzugsweise zwischen 0,1 und 2,0 g/l, einzustellen.

0137540

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher und beispielsweise erläutert.

Beispiele

Blanke, fettfreie Tiefziehbleche aus Stahl wurden nach folgendem allgemeinem Arbeitsgang behandelt:

- 1) Beizen; 10 Gew.-% H_2SO_4 ; 5 g/l Fe(II) als Sulfat; 5 g/l Fe(III) als Sulfat; 3 s Tauchen bei Raumtemperatur;
- 2) Spülen mit Wasser und Abquetschen;
- 3) Elektrolytische Verzinkung mit einer Elektrolytlösung, die

120 g/l Zn als $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, p.A.
4 g/l H_2SO_4 (100 Gew.-%)
0,3 g/l Fe(II) als Sulfat
0,2 g/l Fe(III) als Sulfat
ggf. Zusätze

enthält und bei 55 °C unter leichtem Rühren und 20 A/dm² Kathodenstromdichte mit Feinzinkanoden als Gegenelektroden zur Anwendung kommt. Elektrolysedauer 80 s.

- 4) Spülen mit Wasser;
- 5) Spülen mit vollentsalztem Wasser und Abquetschen;
- 6) Trocknen.

Die so elektrolytisch verzinkten Bleche wurden folgendermaßen weiterbehandelt:

- 7) Alkalisches Reinigen mit einem Reiniger, enthaltend

0137540

6,9 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
2,3 g/l $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,5 g/l $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
1,5 g/l $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
1,5 g/l Na_3PO_4
1,4 g/l Tensid

während 5 min im Tauchen bei 60 °C;

- 8) Spülen mit Wasser;
- 9) Aktivierendes Vorspülen mit einer Dispersion, die 2 g/l eines Gemisches aus Titanphosphat und Dinatriumphosphat enthält, während 1 min im Tauchen bei 40 °C;
- 10) Zinkphosphatieren mit einer Phosphatierungslösung, die

1,51 g/l Zn
1,00 g/l Ni
4,80 g/l Na
16,08 g/l P_2O_5
3,06 g/l ClO_3
2,19 g/l NO_3
0,40 g/l Cl
0,6 g/l Na-m-nitrobenzolsulfonat

enthält, und

ca. 1,8 Punkte Freie Säure (entsprechend einem Verbrauch von ca 1,8 ml N/10 NaOH bei Titration einer Badprobe von 10 ml gegen Dimethylgelb) sowie

ca. 28 Punkte Gesamt-Säure (entsprechend einem Verbrauch von ca. 28 ml N/10 NaOH bei Titra-

tion einer Badprobe von 10 ml gegen Phenolphthalein)

aufweist;

Behandlungsform: 5 min Tauchen bei 60 °C;

- 11) Spülen mit Wasser;
- 12) Spülen mit vollentsalztem Wasser;
- 13) Trocknen.

Der Zink-Elektrolytlösung gemäß Verfahrensschritt 3) wurden unterschiedliche Mengen Natriumthiosulfat, Natriumsulfit, Natrium-dithionit und Natriumformaldehyd-sulfoxylat zugegeben. Menge und Art des Zusatzes sind in der nachfolgenden Tabelle, die zudem die Versuchsergebnisse zusammenfassend wiedergibt, aufgeführt.

-0137540

Tabelle

Zusatz zum Verzin- zinkungsbad		Aussehen der Zinkschicht	Dicke der Zink- schicht (μ m)	Stippenzahl in der Phosphatschicht
ohne		silbergrau	6 - 8	mittel
0,1 g/l		silber- hellgrau	7 - 8	sehr wenig
0,3 g/l		hellgrau	6 - 8	keine
1,0 g/l	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	mittelgrau	6 - 8	keine
3,0 g/l		mittelgrau	7 - 9	keine
10,0 g/l		dunkelgrau	7 - 9	keine
0,3 g/l		hellgrau	6 - 8	keine
1,0 g/l	Na_2SO_3	mittelgrau	6 - 8	keine
3,0 g/l		dunkelgrau	7 - 8	keine
10,0 g/l		dunkelgrau	7 - 9	keine
0,3 g/l		hellgrau	6 - 8	keine
1,0 g/l	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	mittelgrau	6 - 8	keine
3,0 g/l		mittelgrau	6 - 8	keine
10,0 g/l		dunkelgrau	7 - 9	keine
0,3 g/l		silbergrau	6 - 8	stark
1,0 g/l	Na-formalde-	hellgrau	6 - 7	wenig
3,0 g/l	hyd-sulfoxylat	hellgrau	5 - 7	sehr wenig
10,0 g/l		hellgrau	6 - 8	keine

Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß bei der elektrolytischen Verzinkung in Gegenwart von Sauerstoffsäuren des Schwefels, in denen die Oxidationszahl des Schwefels +5 bis +1 beträgt, Zinkschichten entstehen, die bei der anschließenden Phosphatierung zu praktisch keiner Stippenbildung führen. Dieses Ergebnis wird bei Einsatz anorganischer Sauerstoffsäuren bereits bei äußerst geringen Gehalten erzielt. Lediglich bei Verwendung von Natrium-Formaldehyd-sulfoxylat sind etwas höhere Zusätze zum Elektrolyt erforderlich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Stahl mittels schwefelsaurer, wäßriger Zink-Elektrolytlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verzinkung mit einer Elektrolytlösung vornimmt, die eine oder mehrere Sauerstoffsäuren des Schwefels mit einer Oxidationszahl des Schwefels von +5 bis +1 enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verzinkung mit einer Elektrolytlösung vornimmt, die als Sauerstoffsäure des Schwefels schwefelige Säure (H_2SO_3), Sulfoxylsäure (H_2SO_2), dithionige Säure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$) und/oder Thioschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) bzw. Salze oder Anhydride hiervon enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verzinkung mit einer Elektrolytlösung vornimmt, die die Sauerstoffsäuren des Schwefels in einer Menge von 0,05 bis 10 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 2 g/l, enthält.