

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89890223.4**

51 Int. Cl.⁵: **C 25 D 3/22**

22 Anmeldetag: **01.09.89**

30 Priorität: **14.09.88 AU 2257/88**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.03.90 Patentblatt 90/13

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

71 Anmelder: **Maschinenfabrik Andritz Actiengesellschaft**
Statteggerstrasse 18
A-8045 Graz-Andritz (AT)

72 Erfinder: **Maresch, Gerald, Dipl.-Ing. Dr. tech.**
Johann Straussgasse 41-47
A-2340 Mödling (AT)

Krupicka, Ulrich
Gebhardtgasse 6/4
A-1190 Wien (AT)

74 Vertreter: **Köhler-Pavlik, Johann, Dipl.-Ing.**
Margaretenplatz 5
A-1050 Wien (AT)

54 **Verfahren zum ein- oder beidseitigen Verzinken von Edelstahl.**

57 Bei einem Verfahren zum ein- und beidseitigen elektrolytischen Verzinken von Edelstahl wird dieser in Form eines Edelstahlbandes in einer galvanischen Zelle als Kathode geschaltet, und aus einer wässrigen Lösung eines Zinksalzes mit einem pH-Wert von 1,0 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,0, metallisches Zink auf dem Edelstahlband abgeschieden, wodurch - wie insbesondere in der Autoindustrie von großer Bedeutung - eine Kontaktkorrosion mit verzinktem Blech vermieden wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum ein- und beidseitigen elektrolytischen Verzinken von Edelstahl.

Verfahren zum elektrolytischen Verzinken von Stahlbändern sind seit vielen Jahren bekannt und in verschiedenen Ausführungsformen in der Literatur ausführlich beschrieben.

Hingegen ist über das elektrolytische Verzinken von Edelstahlbändern bis dato nur sehr wenig bekannt. Die Ursache hierfür liegt darin, daß -wie Versuche gezeigt haben - nur ein sehr enger Bereich von Bedingungen bei derartigen Verfahren zur Verfügung steht.

Die für Stahlbänder üblichen Verfahren arbeiten in einem pH-Bereich von unter 1 bis etwa 4 bei Temperaturen von 40 bis 70°C und Stromdichten bis zu 200 A/dm². Dieser Bereich muß nun bei Verfahren mit Edelstahl stark eingeschränkt werden.

Verwendet man Säurekonzentrationen mit einem pH-Wert 1,5, wird das Edelstahlband durch die Säure angegriffen und infolgedessen matt, und mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen ist deutlich Lochfraßkorrosion zu erkennen. Bei pH-Werten über 2,5 erhält man dagegen eine sehr schlechte Haftung des Zinks am Edelstahl, und die Beschichtung läßt sich wie eine Folie abziehen. Des weiteren haben verschiedene Legierungselemente des Edelstahls zusätzlich die unerwünschte Eigenschaft, die Haftung zu verringern.

Schließlich ist man durch die geringere spezifische Leitfähigkeit des Edelstahls, welche nur etwa ein Fünftel derjenigen des Stahls beträgt, auch in den Stromdichten zur Abscheidung aus wirtschaftlichen Gründen begrenzt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt nun darin, ein Verfahren zum Verzinken von Edelstahl, insbesondere für die Autoindustrie zu schaffen, welches die oben beschriebene Problematik überwindet und die Kontaktkorrosion mit verzinktem Blech vermeidet.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Edelstahl in Form eines Edelstahlbandes in einer galvanischen Zelle als Kathode geschaltet wird, und aus einer wässrigen Lösung eines Zinksalzes mit einem pH-Wert von 1,0 bis 2,5, vorzugsweise von 1,5 bis 2,0, metallisches Zink auf dem Edelstahlband abgeschieden wird.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung erfolgt die Beschichtung bei konstanter Stromdichte. Diese Maßnahme bringt den Vorteil mit sich, daß die Prozeßdauer wesentlich verkürzt werden kann, da eine Vorbehandlung bei niedrigen Stromstärken nicht notwendig ist. Überdies wird auch die Größe der Galvanikanlage gering gehalten, da der Abschnitt zur Vorbehandlung wegfällt.

Die Stromdichten beim erfindungsgemäßen Verfahren liegen für die einseitige Beschichtung zwischen 25 und 200 A/dm², vorzugsweise zwischen 50 und 150 A/dm², und für die beidseitige Beschichtung zwischen 10 und 100 A/dm², vorzugsweise zwischen 25 und 75 A/dm².

Das aus der Lösung abgeschiedene Zink wird in einer Lösestation unter Verwendung von metalli-

chem Zink oder Zinkoxid ergänzt.

Nach einem Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Zinksalz auch als Zinksulfat vorliegen, wobei die Konzentration an gelösten Zinkionen in der Lösung 20 bis 150 g/l, vorzugsweise 100 bis 130 g/l beträgt.

Die Temperatur des Elektrolyts beträgt 20 bis 90°C, vorzugsweise 45 bis 60°C.

Allerdings ist mit steigenden Temperaturwerten des Elektrolyts auch ein vermehrtes Auftreten von Lochfraßkorrosion verbunden, insbesondere bei pH-Werten, die nahe der unteren der genannten Bereichsgrenzen liegen.

Nach einem weiteren Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Anoden unlösliche Anoden verwendet, welche aus Blei, einer Bleilegierung oder aus edelmetallbeschichtetem Titan bestehen.

Die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Zinkschicht kann durch eine nachfolgende Wärmebehandlung erhöht werden, welche vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 400°C, insbesondere bei 200 bis 300°C durchgeführt wird, wobei das Edelstahlband durch Wärmequellen, beispielsweise in einem herkömmlichen Infrarot-Ofen erhitzt und auf Temperatur gehalten wird.

Die zeitliche Dauer der Wärmebehandlung steht in Zusammenhang mit der zur Anwendung kommenden Temperatur und liegt im Bereich zwischen 30 Minuten, vorzugsweise bei Temperaturen im unteren Grenzbereich und 1 Minute, vorzugsweise im oberen Grenzbereich der Behandlungstemperaturen. Jedoch können die Werte für die Behandlungsdauer je nach dem bei der elektrolytischen Verzinkung gewählten Parametern noch innerhalb der angegebenen Werte schwanken.

Nachfolgend werden anhand von Anwendungsbeispielen weitere Einzelheiten bzw. Vorteile des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben:

Beispiel 1

Ein ferritisches Edelstahl-Kaltband aus einer Bankglühanlage wurde zuerst beidseitig entfettet, und gereinigt, danach auf der zu beschichtenden Seite dekapiert, gespült und in eine elektrolytische Verzinkungsanlage eingebracht, die mit Zellen eines Gravitelsystems arbeitet. Als Anoden für die Beschichtung wurden unlösliche Edelmetallanoden auf einem Titanträgermaterial verwendet, der Elektrolyt war eine wässrige Zinksulfat-Lösung, wobei die Konzentration an gelösten Zinkionen in der Lösung 125 g/l betrug. Bei einer Stromdichte von 70 A/dm², einer Elektrolyttemperatur von 60°C und einem pH-Wert des Elektrolyts von 1,2 wurde das Edelstahlband einseitig mit einer Zinkschicht von 15 µm Dicke beschichtet. Eine anschließende Analyse des produzierten Materials ergab eine ausgezeichnete Haftung der Zinkschicht am Grundmaterial, auf der Rückseite trat jedoch ein leichter Lochfraß auf.

Beispiel 2:

Ein ferritisches Edelstahl-Kaltband wurde wie im Beispiel 1 behandelt und bei Bedingungen, die bis auf die Elektrolyttemperatur identisch waren, beschichtet. Die besagte Temperatur des Zink-Elektrolyten wurde diesmal auf 50°C abgesenkt. Es ergab sich gleichfalls eine ausgezeichnete Haftung der Zinkschicht; der Lockfraß war nun nicht mehr so stark ausgeprägt.

Beispiel 3:

Bei sonst analogen Bedingungen zu Beispiel 1 und 2 wurde der pH-Wert auf 1,7 erhöht, was bei beiden angeführten Temperaturen sowohl eine ausgezeichnete Haftung, als auch keinerlei Anzeichen von Lochfraßkorrosion ergab.

Beispiel 4:

Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes auf 2,2 bei sonst identischen Parametern zu den obigen Beispielen ergab bei beiden Temperaturwerten (60°C und 50°C) eine verringerte Haftung der Zinkschicht (ermittelt durch Erichsen-Test).

Beispiel 5:

Der pH-Wert des Elektrolyten betrug nun 3,2, alle anderen Werte entsprachen denjenigen der ersten Beispiele. Die Zinkschicht ließ sich nun vom Edelstahlband wie eine Folie komplett abziehen.

Beispiel 6:

Die Verzinkungsanlage wurde nun auf beidseitigen Betrieb umgestellt und ein Edelstahlband gleicher Qualität nach nunmehr beidseitiger identischer Vorbehandlung auch beidseitig auf je 7,5 µm Dicke beschichtet. Die Stromdichte betrug 35 A/dm² und die Zinkion-Konzentration wiederum 125 g/l. Sowohl bei pH-Werten von 1,2 als auch 1,7 waren die hergestellten Proben bei 50°C und bei 60°C einwandfrei bei ausgezeichneter Haftung der Beschichtung.

Beispiel 7:

Bei einem pH-Wert des Elektrolyts von 2,2 und einer Temperatur von 50°C waren die Proben ebenfalls einwandfrei.

Beispiel 8:

Bei ansonst identischen Bedingungen zu Beispiel 6 und 7 war bei einem pH-Wert von 2,2 und einer Temperatur von nunmehr 60°C eine verringerte Haftung der Zinkschicht am Grundmaterial nachzuweisen.

Beispiel 9:

Nach Erhöhung des pH-Wertes auf 3,2 wurde sowohl bei 50°C als auch bei 60°C verringerte Haftung festgestellt.

Beispiel 10:

Des weiteren wurde nach identischer Vorbehandlung zu Beispiel 1 ein Edelstahlband der Qualität AISI 410Cb verzinkt. Als überraschender Effekt zeigt sich dabei, daß im gesamten, von den Beispielen 1 bis 9 überdeckten Bereich für die Verfahrensparameter

eine verringerte Haftung der Zinkschicht gegeben war.

Beispiel 11:

Das beschichtete Material aus Beispiel 10 wurde einer thermischen Nachbehandlung unterzogen. Es wurde in einem Infrarot-Ofen bei 220°C über eine Dauer von 20 Minuten behandelt, wodurch die Haftung der Beschichtung auf jene Werte verbessert werden konnte, die mit dem ferritischen Edelstahl-Kaltband bei den in Beispiel 4 oder 7 angeführten Verfahrensparametern erzielt wurden.

Beispiel 12:

Bei der hergestellten Probe aus Beispiel 8 wurde ebenfalls eine thermisch Nachbehandlung durchgeführt. In einem Infrarot-Ofen wurde das Material bei 300°C über einen Zeitraum von ca. 1-5 Minuten erhitzt. Daraufhin war eine ebenso gute Haftung der Zinkschicht am Grundmaterial gegeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zum ein- und beidseitigen elektrolytischen Verzinken von Edelstahl, dadurch gekennzeichnet, daß der Edelstahl in Form eines Edelstahlbandes in einer galvanischen Zelle als Kathode geschaltet wird, und aus einer wässrigen Lösung eines Zinksalzes mit einem pH-Wert von 1,0 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,0, metallisches Zink auf dem Edelstahlband abgeschieden wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung bei konstanter Stromdichte erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichten zwischen 25 und 200 A/dm², vorzugsweise zwischen 50 und 150 A/dm² für die einseitige Beschichtung und zwischen 10 und 100 A/dm², vorzugsweise zwischen 25 und 75 A/dm², für die beidseitige Beschichtung liegen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinksalz als Zinksulfat vorliegt, wobei die Konzentration an gelösten Zinkionen in der Lösung 20 bis 150 g/l, vorzugsweise 100 bis 130 g/l beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Elektrolyts 20 bis 90°C, vorzugsweise 45 bis 60°C, beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anoden unlösliche Anoden verwendet werden, welche aus Blei, einer Bleilegierung oder aus edelmetallbeschichtetem Titan bestehen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Zinkschicht durch eine an sich bekannte nachfolgende Wärmebehandlung erhöht wird, welche vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 400°C, insbesondere bei 200 bis 300°C, über eine Dauer von 1 bis 30 Minuten durchgeführt wird, wobei das Edel-

stahlband durch Wärmequellen erhitzt und auf Temperatur gehalten wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4