

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 827 785 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

11.03.1998 Patentblatt 1998/11

(51) Int. Cl.⁶: **B05D 7/14**

(21) Anmeldenummer: **97114344.1**

(22) Anmeldetag: **20.08.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

SI

(30) Priorität: **09.09.1996 DE 19636370**

(71) Anmelder: **RHEINZINK GMBH**

45711 Datteln (DE)

(72) Erfinder:

• **Stradmann, Adolf**

45711 Datteln (DE)

• **Schönnenbeck, Marianne, Dr.**

44789 Bochum (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten auf Flacherzeugnissen aus Titanzink**

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten einheitlicher Farbtonung durch Beizen auf gewalzten Flacherzeugnissen aus Titanzink werden die Flacherzeugnisse in einem Beizbad mit Schwefelsäure und Salpetersäure enthaltender Mischsäure gebeizt. Um eine Zerstörung der Schutzschicht zu vermeiden, werden diese durch Auftragen von chromathaltigem Polymeren unter Bildung einer Schutzschicht passiviert.

EP 0 827 785 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten einheitlicher Farbtönung auf gewalzten Flacherzeugnissen aus Titanzink in der Form von Bändern, Blechen und Streifen zur Verwendung im Bauwesen.

In der Atmosphäre reagiert die Oberfläche von Titanzink zunächst unter Bildung von Zinkoxid mit dem Sauerstoff in der Luft. Durch Einwirkung von Regen und Feuchtigkeit bildet sich dann Zinkhydroxid, welches durch die Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft zu einer dichten, festhaftenden und wasserunlöslichen Schutzschicht zu basischem Zinkcarbonat, der sogenannten Patina, umgewandelt wird. Diese Schutzschicht ist im allgemeinen verantwortlich für den hohen Korrosionswiderstand des Titanzinks. Gemäß DIN EN 988 besteht Titanzink aus 0,06 bis 0,2 Gew.% Titan, max. 0,015 Gew.% Aluminium, 0,08 bis 1,0 Gew.% Kupfer, Rest Zink 99,995 Gew.%.

Das unter ungünstigen Gegebenheiten die Atmosphäre verunreinigende Schwefeldioxid beeinträchtigt bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von über 70 % die Bildung der Schutzschicht des Titanzinks. Die Schutzschicht ergänzt sich bei Abtragung oder Beschädigung durch einen dieser Abtragung entsprechenden Verbrauch von Zink. Die Aggressivität der örtlichen Atmosphäre ist unterschiedlich und damit auch die Intensität der atmosphärischen Korrosion.

Die Ausbildung der Schutzschicht aus basischem Zinkcarbonat benötigt je nach Jahreszeit, Klima und Umweltbedingungen einen mehr oder minder langen Zeitraum, wobei die Ausbildung der Zinkcarbonatschicht nicht regelmäßig erfolgt und dadurch ein optisch negativer Eindruck entsteht.

Es ist deshalb in der DE-C-2 757 592 ein Verfahren zur Herstellung von dunkelgrauen bis schwarzen Schichten einer einheitlichen Farbtönung auf Blechen und Bändern aus Titanzink beschrieben, bei dem diese in einer Lösung, bestehend aus 60 bis 90 Vol.% Wasser, 10 bis 40 Vol.% Salpetersäure und 5 bis 10 Vol.% Schwefelsäure behandelt werden. Mit diesem Verfahren gelingt es, die aus Titanzink bestehenden Bleche, Bänder und Streifen von Anfang an mit einer Schicht zu versehen, die den Oberflächen den optischen Eindruck ähnlich einer natürlichen Patina verleiht. Nachteilig ist jedoch, daß es beispielsweise bei fehlerhafter Stapelung der Bänder, Bleche und Streifen oder bei ungünstigen Witterungseinflüssen zu Zinkhydroxidbildung, dem sogenannten Weißrost, kommt, der die einheitliche Farbtönung der Oberfläche erheblich beeinträchtigt.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren bereitzustellen, mit dem die durch Beizen erzeugten grauen bis schwarzen Schichten einheitlicher Farbtönung auch unter ungünstigen Gegebenheiten, wie z. B. Luftabschluß, nicht zerstört werden.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt durch die im Anspruch 1 aufgeführten Verfahrensmaßnahmen.

Die Ansprüche 2 bis 8 enthalten vorzugsweise und/oder weitere Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens nach Anspruch 1.

Die Geschwindigkeit der Beizreaktion ist im wesentlichen abhängig von dem Gehalt an freier Säure. Die Reduktion der Salpetersäure ist die dominierende Reaktion und verhindert eine Wasserstoff-Entwicklung. Einen weiteren Einfluß auf das Beizergebnis übt das Verhältnis der Säuregehalte aus.

Die Vorteile der auf erfindungsgemäße Art und Weise behandelten Flacherzeugnisse aus Titanzink bestehen darin, daß beim Transport bzw. bei der Montage von Bändern, Blechen und Streifen keine Fingerabdrücke entstehen, das Verformen der Bleche, Bänder und Streifen ölfrei durchführbar ist, die Passivierungsschicht einen permanenten Korrosionsschutz auch unter ungünstigsten Bedingungen gewährleistet, so daß auch eine vollkommene Resistenz gegen alle Witterungseinflüsse gegeben ist. Darüber hinaus ist die Passivierungsschutzschicht mit diversen Beschichtungssystemen lackierbar.

Die Erfindung ist nachstehend näher durch ein Ausführungsbeispiel erläutert.

Ein aus Titanzink bestehendes Band von 0,8 mm Dicke und 600 mm Breite wird durch Spülen mit einer alkalischen Entfettungslösung bei einer Temperatur von ca. 60 °C und einem Druck von ca. 2,5 bar entfettet und anschließend in einer Spüle mit Wasser mit einer Temperatur von 65 °C und einem Druck von 2,5 bar abgespritzt. Zur Unterstützung des Spülvorgangs und zur Oberflächenaufräuhung wird in der letzten Spülstufe das Band gebürstet. Anschließend wird das Band in einer Beisanlage mit einer Beizbadtemperatur von ca. 50 °C, enthaltend eine Mischsäure aus ca. 30 bis 60 g/l Schwefelsäure und ca. 20 bis 50 g/l Salpetersäure sowie ca. 50 g/l Zink-Ionen behandelt. Das aus der Beisanlage austretende Band wird wie oben beschrieben mit Wasser gespült. Nach Entfernung des Restwassers wird auf das Band mittels Walzen ein Gemisch aus 95 % Polymeren und 5 % Chromatlösung aufgebracht und dieser Auftrag bei ca. 80 °C getrocknet. Die Schichtdicke des erzeugten Films beträgt im trockenen Zustand 1,5 µm. Unter dem Lichtmikroskop ist die Schicht nicht zu erkennen.

Mit zwei Bandabschnitten wurde eine Schweißwasserprüfung nach DIN 50017 (8 Stunden incl. Aufwärmen bei 40 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit, danach 16 Stunden Abkühlen bei geöffneter Kammer) durchgeführt. Nach 10maliger Wiederholung dieses Tests konnte keine Bildung von Zinkhydroxid festgestellt werden. Ein gleichzeitig dem Test unterzogenes Titanzink-Blech, das nur nach dem Verfahren gemäß DE-C-2 757 592 gebeizt worden war, zeigte flächenhafte Bildung von Zinkhydroxid.

Das Tiefziehverhalten der erfindungsgemäß behandelten Bandabschnitte wurde getestet, indem aus den beiden Bandabschnitten Platinen geschnitten wurden, die mit einer Presse zur Rohrbogen-Halbschalen

tiefgezogen wurden. Es wurden sowohl unbeölte als auch beölte Platinen tiefgezogen; Abplatzungen der Passivierungsschicht waren an keiner Stelle erkennbar.

Zwei weitere Bandabschnitte wurden dem Gitterschnitt-Test nach DIN 53 151 unterzogen; das Ergebnis für beide Bandabschnitte war G 0, d. h. das Haftvermögen der Beschichtung ist als sehr gut zu bezeichnen. Ergänzend wurden nach dem Gitterschnitt-Test die Bandabschnitte einer Runde in der Klimakammer ausgesetzt. Mit bloßem Auge waren keine Veränderungen der Oberflächen erkennbar. Zusätzlich wurden zwei Bandabschnitte einem Gitterschnitt-Test mit anschließender Erichsen-Tiefung gemäß DIN 50 101 unterworfen. Es waren keinerlei Abplatzungen der Schicht zu erkennen.

Mit zwei weiteren Bandabschnitten wurden Faltests mit einer Faltung um 180 ° durchgeführt und zwar sowohl längs als auch quer zur Walzrichtung; in beiden Fällen konnten keine Abplatzungen der Passivierungsschicht erkannt werden.

Zur Simulation der Verhältnisse bei fehlerhafter Stapelung wurden mehrere Bandabschnitte gestapelt. Zwischen je zwei Bandabschnitte wurde ein Tropfen destilliertes Wasser gegeben und der Stapel dann fest zusammengepreßt, um den Zutritt von Kohlendioxid zu verhindern. Nach einer Woche wurde der Stapel wieder gelöst.

Dabei zeigte sich, daß die erfindungsgemäß beschichteten Bleche frei von Zinkhydroxid geblieben waren, während die zu Vergleichszwecken gestapelten Bleche, die gemäß dem Verfahren nach DE-C-2 757 592 gebeizt worden waren, in größerem Umfang Zinkhydroxidbildungen aufwiesen.

Probebleche von den zwei Bandabschnitten wurden bei erhöhter Temperatur von 60 bis 70 °C unter eine UV-Lampe gelegt, auch nach 5 Wochen war weder ein Abblättern noch eine Verfärbung der Passivierungsschicht zu erkennen.

Patentansprüche

3. Verfahren nach Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Beizbad 25 bis 80 g/l Zink-Ionen enthält.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das chromhaltige Polymere aus einer Mischung von 65 bis 98 % Polymerem und 2 bis 35 % Chromat besteht.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymere aus einem Gemisch von Styrol-Acrylat, aliphatischen Polyestern und Polyurethan besteht.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Beizbad einer Temperatur von 30 - 80 °C aufweist.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülwasser eine Temperatur von 20 bis 80 °C aufweist.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das chromathaltige Polymere durch Aufsprühen, Tauchen, Walzen, Rollen oder dergl. Maßnahmen aufgetragen wird.
 9. Flacherzeugnisse, behandelt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch eine Schutzschicht aus chromathaltigem Polymeren mit einer Dicke von 0,4 bis 3,0 µm, vorzugsweise 1 bis 2 µm, wobei die Chromatauflage 5 bis 40 mg/m² beträgt.
1. Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten einheitlicher Farbtönung durch Beizen auf gewalzten Flacherzeugnissen aus Titanzink, in der Form von Bändern, Blechen oder Streifen zur Verwendung im Bauwesen, dadurch gekennzeichnet, daß die Flacherzeugnisse in einem Beizbad mit Schwefelsäure und Salpetersäure enthaltender Mischsäure gebeizt und nach dem Spülen durch Auftragen von chromathaltigem Polymeren unter Bildung einer Schutzschicht passiviert werden.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischsäure 2 bis 10 Vol.-% Schwefelsäure und 2 bis 10 Vol.-% Salpetersäure enthält, wobei das Mischungsverhältnis von Schwefelsäure zu Salpetersäure < 3 ist und der Gehalt an freier Säure 25 bis 100 g/l beträgt.