



(11) **EP 1 106 707 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.07.2009 Patentblatt 2009/30

(51) Int Cl.:
C23C 2/08 ^(2006.01) **C25D 3/30** ^(2006.01)
G01N 17/02 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **00126368.0**

(22) Anmeldetag: **02.12.2000**

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Weissblech hoher Korrosionsfestigkeit**

Process for manufacturing a tin-plated sheet with higher corrosion resistance

Procédé de fabrication d'une tôle de fer-blanc présentant une meilleure résistance à la corrosion

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **11.12.1999 DE 19959748**
11.12.1999 DE 19959749

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.2001 Patentblatt 2001/24

(73) Patentinhaber: **Rasselstein GmbH**
56626 Andernach (DE)

(72) Erfinder:
• **Becker, Rolf**
56072 Koblenz (DE)
• **Thran, Dietmar**
56566 Neuwied (DE)
• **Oberhoffer, Dr. Helmut**
56727 St.Johann (DE)
• **Sauer, Dr. Reiner**
56566 Heimbach-Weis (DE)

(74) Vertreter: **Rapp, Bertram et al**
Charrier Rapp & Liebau
Patentanwälte
Postfach 31 02 60
86063 Augsburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 813 838 **DE-B- 1 123 536**
FR-A- 673 621 **JP-A- 02 169 111**
JP-A- 61 249 603 **US-A- 2 215 278**
US-A- 2 587 605 **US-A- 3 058 856**
US-A- 3 684 679 **US-A- 4 015 950**

- **HOAIRE AND E HEDGES W E: "tinplate"**
TINPLATE, LONDON, ARNOLD E, GB, 1946, Seite
19,49 XP002164022
- **JOLLY ET AL: "contribution à l'étude des**
composés obtenus par diffusion d'étain dans une
matrice d'acier" METALLURGIE, XX, XX, Bd. 103,
Nr. 10, Oktober 1971 (1971-10), Seiten 441-442,
XP002164021

EP 1 106 707 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Weißblech (= verzinnertes Stahlblech) hoher Korrosionsfestigkeit.

[0002] Zur Herstellung von Behältnissen für Lebensmittel aus Weißblech, wie beispielsweise Getränkedosen, sind Weißbleche erforderlich, die eine geschmacksneutrale Konservierung sowie eine hohe Lagerstabilität ermöglichen. Solche Behältnisse werden insbesondere im Fall von Getränkedosen in einem Tief- und Abstreckziehverfahren (auch Draw-Wall-Ironing-Verfahren oder kurz DWI-Verfahren) hergestellt und innenseitig lackiert. Hierzu werden heutzutage übliche Lacke auf Wasserbasis verwendet, die im Spin-Sprühverfahren aufgebracht werden. Für die Lagerstabilität ist neben der Lackierqualität auch die Korrosionsbeständigkeit des verwendeten Weißbleches von Bedeutung.

[0003] In der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 28 13 838 ist ein Verfahren zum Herstellen eines verzinnnten Produktes beschrieben, bei dem auf einem kaltgewalzten Blech aus Flußstahl eine dünne Schutzbeschichtung auf Zinnbasis elektrolytisch niedergeschlagen wird und anschließend das mit seiner Schutzbeschichtung versehene Stahlblech auf eine Temperatur oberhalb des Zinn-Schmelzpunktes von 232°C erwärmt wird, um das Zinn dieser Schutzbeschichtung umzuschmelzen. Danach wird das Blech wieder abgekühlt, so daß das Zinn der Schutzbeschichtung vollständig in eine Eisen-Zinn-Legierung übergeführt wird, welche angenähert die Zusammensetzung des FeSn_2 aufweist. Mit diesen Verfahrensschritten wird eine verfestigte Schutzschicht erzielt, die am Stahlblech haftet und vollständig aus einer Fe-Sn-Legierung ohne freies Zinn besteht. Mit diesem bekannten Verfahren wird ein verzinnertes Blech erhalten, welches eine vergleichsweise hohe Korrosionsbeständigkeit aufweist und bei dem die Zinnbeschichtung so dünn gehalten ist, daß vergleichsweise wenig Zinn zur Beschichtung erforderlich ist.

[0004] Aus der Veröffentlichung, von Hoaire und E. Hedges W. E. "Tinplate", Tinplate, London, Arnold E, GB 1946, Seiten 19 und 49 ist Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,04 bis 0.13 % bekannt. Daraus ist ferner bekannt, daß Stahl zur Beseitigung einer Oxidschicht nach dem Kaltwalzen (ein zweites Mal) gebeizt wird, um dünne Oxidschichten zu entfernen, die sich auf der Oberfläche während des Ausheilungsprozesses gebildet haben. Aus der US 4 015 950-A ist ein Verfahren zur Behandlung einer Stahloberfläche bekannt, in dem die Oberfläche in ein Bad von geschmolzenem Zinn getaucht wird, solange bis eine Zinnschicht, die diffundiertes Eisen enthält, an der Oberfläche anhaftet. Nach dem Herausnehmen der Oberfläche aus dem Bad wird die Oberflächenschicht, in der Eisen und Zinn im Wesentlichen in der Formulierung FeSn_2 enthalten ist, entfernt, um eine Schicht freizulegen in der Eisen und Zinn im Wesentlichen gemäß der Formulierung FeSn vorliegt. Die Zinnschicht hat typischerweise eine Dicke von 100 bis 200

Mikrometer.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Weißblech mit noch höherer Korrosionsfestigkeit bereitzustellen und ein Verfahren zur Erzeugung von Weißblech hoher Korrosionsfestigkeit aufzuzeigen.

[0006] Diese Aufgabe wird mit den kennzeichnenden Merkmalen des Verfahrensanspruchs 1 sowie mit den kennzeichnenden Merkmalen eines Weißblechs gemäß Anspruch 9 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsbeispiele sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0007] Mittels dieses Verfahrens ist es möglich, ein Weißblech hoher Korrosionsfestigkeit und damit verbundener Lagerstabilität zu erzeugen. Dieses Weißblech, welches im folgenden als "spezialverzinnertes" Weißblech bezeichnet wird, weist eine Grenzschicht auf, die aus Zinn und Eisen besteht, ohne daß sich eine Legierungsschicht gebildet hat, und zeichnet sich außer durch hohe Korrosionsbeständigkeit auch durch gute Zinnhaftung aus.

[0008] Vorteilhafte Verfahrensmaßnahmen sind in den Unteransprüchen 2 bis 8 gekennzeichnet. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Weißblechs gemäß Anspruch 9 sind den Unteransprüchen 10 bis 12 entnehmbar

[0009] Die hohe Korrosionsfestigkeit des erfindungsgemäß spezialverzinnnten Weißbleches gegenüber herkömmlichem Weißblech konnte vor allem durch ein neuartiges Meßverfahren zur Messung der Korrosionsbeständigkeit von Weißblech überprüft werden, wie es in der nachveröffentlichten Patentschrift DE 19959748 näher beschrieben ist.

[0010] Im Gegensatz zu bisher standardmäßig angewandten Prüfmethode, wie Enamel-Rater-Test, Lagerversuchen, Impedanzmessung, bei denen die Prüfung der Korrosionsbeständigkeit erst an den fertigen Weißblech-Dosen vorgenommen wird, kann nämlich mit dem vorerwähnten neuen Meßverfahren das Weißblech unmittelbar nach seiner Herstellung untersucht und hierbei Rückschlüsse auf dessen Korrosionsfestigkeit gemacht werden. Bei diesem neuartigen Verfahren wird im Wesentlichen nach Entzinnung der zu untersuchenden Weißblechprobe diese polarisiert und das sich nach einer vorbestimmten Zeit einstellende Oberflächenpotential erfaßt. Unter Zugrundelegung der zuvor bei Kalibrierproben mit bekannten, unterschiedlichen Verzinnungsqualitäten festgestellten Oberflächenpotentiale wird der bei der zu prüfenden Weißblechprobe vorhandene Oberflächenreaktionswert, der auch als Steelsurface-Value oder kurz SRV bezeichnet wird, bestimmt. Durch Vergleichsuntersuchungen mit herkömmlichen Meßmethoden zur Messung der Korrosionsbeständigkeit von Weißblech wurde festgestellt, dass Weißblech mit einem Oberflächenreaktionswert oder SRV kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 5, eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit und Lagerstabilität aufweist. Es war daher anzustreben, ein Verfahren zur Herstellung von Weißblech zu schaffen, welches einen Oberflächenreaktionswert oder SRV von weniger als 5 aufweist. Dies ist mit dem erfindungs-

gemäßen Verfahren gelungen, wie die mit dem neuartigen Meißverfahren durchgeführte. Untersuchungen ergeben haben. Es wird daher im folgenden auf die mit vorgenannten Meißverfahren erfaßten Oberflächenreaktionswerte oder kurz SRV Bezug genommen.

[0011] Zur Unterscheidung von herkömmlichem Weißblech wird das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Weißblech im Folgenden als "spezialverzinnertes" Weißblech bezeichnet.

[0012] Spezialverzinnertes Weißblech weist eine kaltgewalzte Stahlphase mit einem Kohlenstoffgehalt von 10 bis 500 ppm, vorzugsweise 40 bis 100 ppm, auf und ist Voraussetzung zur Erzielung von SRV-Werten < 10, vorzugsweise < 5.

[0013] Zur Verringerung des SRV-Wertes erfolgt ein Walzen der Stahlphase nach wahlweise Warmbandbeize in Salzsäure oder Schwefelsäure unter Verwendung von Öl mit Viskositätswerten im Bereich von 30 bis 70 mm²/Sekunde, vorzugsweise 35 bis 55 mm²/Sekunde (Messung bei T = 50°C). Diese Viskositätswerte werden vorzugsweise durch den Einsatz von frischem Öl auf der Basis von Triglyceriden erreicht, Anteile von regeneriertem Walzöl, die zu erhöhten Viskositätswerten im Bereich von 70 bis 140 mm²/Sekunde (Messung bei T = 50°C) führen, bewirken tendenziell höhere SRV-Werte im Bereich von > 10.

[0014] Zur Erzeugung des spezialverzinnerten Weißbleches wird ein kaltgewalztes Stahlband, dessen Kohlenstoffgehalt innerhalb der vorstehend angegebenen Bereiche liegt, in einem Durchlaufglühofen gegläht, so daß dieses eine Oxidbelegung von < 100 C/m² aufweist. Bei einer Oxidbelegung in dieser Größenordnung ist der endgültig erzeugte SRV-Wert unabhängig von der Polarität des Bandes bei einer nachfolgenden Entfettung, die vor der galvanischen Verzinnung erfolgt.

[0015] Jedoch sind höhere Oxidbelegungen von > 100 C/m² nach der Durchlaufglühe an dem Stahlblech unkritisch, wenn für die nachfolgende Entfettung die richtige Bandentfettungspolarität gewählt wird.

[0016] Bevor eine galvanische Verzinnung des Stahlbleches erfolgt, welches vorzugsweise Rauheitswerte von Ra = 0,8 - 1,4 µm aufweist, wird dieses nach einer alkalischen Entfettung und Spülung einer Schwefelsäurebeize und wiederum einer Spülung unterworfen. Zur Erzeugung von spezialverzinnem Weißblech mit geringen SRV-Werten ist eine ausreichende Kontaktzeit von Stahlblech und Beizbad erforderlich.

[0017] Die Schwefelsäurebeize erfolgt ohne Einsatz von Strom bei Temperaturwerten im Bereich von 50 bis 100°C bei einer Beizdauer von 1 bis 3 Sekunden unter Verwendung einer Säurekonzentration von 8 bis 16 Gew. %. Die Bandgeschwindigkeit liegt dabei im Bereich von 200 bis 800 m/min.

[0018] Im folgenden werden einige Eigenschaften des erfindungsgemäß verzinnerten Weißbleches einem herkömmlichen Weißblech gegenübergestellt.

[0019] Normalverzinnertes Weißblech besitzt bei Standard-Zinnauflagen bis 3 g/m² SRV-Werte von ca. > 10.

Die SRV-Werte für spezialverzinnertes Weißblech liegen erheblich niedriger. Bei fehlerhafter Doseninnenlackierung ist die Perforationsrate bei spezialverzinnem Weißblech um den Faktor 3 bis 4 geringer als bei normalverzinnem Weißblech, vgl. Figur 2.

[0020] Neben der verbesserten Korrosionsbeständigkeit im unlackierten Zustand kann das Korrosionsrisiko bis zur Aufbringung der ersten Innenlackierung verringert werden.

[0021] Wie anhand von Figur 2 erkannt werden kann, steigt mit schlechter werdender Lackierqualität die Perforationsrate eines Kollektivs von 500 Dosen nach sechsmonatiger Lagerung für die weniger gute Weißblechqualität mit einem SRV-Wert von > 10 deutlich an. Bei spezialverzinnem Weißblech ist bei schlechter Lackierqualität ein Anstieg auf eine Perforationsrate von 0,8% zu beobachten, wohingegen diese für das weniger gute Weißblech bei 2,9% liegt. Bei gegebener, nicht optimaler Innenlackierung werden bei erfindungsgemäß verzinnem Weißblechen dann, wie bereits erwähnt, danach um einen Faktor 3 bis 4 geringere Perforationsraten festgestellt, als bei Weißblechen mit einem SRV-Wert > 10. Die Beurteilung der Lackierqualität erfolgt durch Impedanzspektroskopie und Erfassung der elektrischen Barriere Wirkung des Lackes durch Bestimmung des Phasenwinkels. Geringe Lackierqualität, die z.B. durch mangelhaften Lackauftrag oder durch eine ungenügende Reinigung der Doseninnenseite nach Abstreckung begründet sein kann, drückt sich bei der Impedanzanalyse durch deutliche Abweichungen vom Idealwert von 90° aus. Je kleiner der Phasenwinkel ist, desto geringer ist die Lackierqualität.

[0022] Unabhängig von der Lackierqualität ergibt sich, wie in Fig. 1.1 und Fig. 1.2 dargestellt, eine deutliche Korrelation zwischen der durch den SRV-Wert definierten Weißblechqualität und der Perforationsrate einer Serie Softdrink-Testpacks nach einer Lagerzeit von sechs Monaten. Die Messung wurde mit Probenkollektiven von jeweils mehr als 800 Dosen für Zinnauflagen von 2,0 bis 2,4 g/m² für einmal lackierte Dosen durchgeführt. Dabei ergibt sich ein im Wesentlichen linearer Zusammenhang der Perforationsrate in Promille für einen gegebenen SRV-Wert.

[0023] Neben einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit und Lagerstabilität weist erfindungsgemäß verzinnertes Weißblech überdies eine verbesserte Zinnhaftung auf der Stahloberfläche auf. Die Erfassung der Zinnhaftung auf Stahl erfolgt an einer mit Alkohol entfetteten Blechtafel mittels Reibens eines Papiertuchs ("Profix" Allzwecktücher der "TEMCA GmbH, Nürnberg") entlang einer Wegstrecke von 300 bis 400 mm bei einer Breite von 40 bis 50 mm unter Einwirkung eines Anpreßdruckes von 0,05 N/mm² und einer Ziehgeschwindigkeit von 0,5 m/min. Durch Differenz des Papiergewichtes vor und nach dem Abreiben läßt sich der Zinnabrieb quantifizieren. Bei normalem Weißblech treten bei 10% der untersuchten Proben Zinnabriebe in der Größenordnung von 400 bis 1000 mg/m² auf (siehe Figur 3, Kurve mit SRV

> 10), mit zum Teil metallisch glänzenden Zinnflittern. Erfindungsgemäß verzinnertes Weißblech besitzt ausnahmslos Abriebwerte, die ca. die Hälfte betragen und kein metallisches, sondern ein schwarzpulvriges Aussehen aufweisen.

[0024] Wie in Fig. 3 dargestellt, ergeben sich für erfindungsgemäß verzinnertes Weißblech mit SRV-Werten < 5 bei einer Zinnaufgabe von 2 g/m² und einer Oberflächenrauheit von RA = 0,8 bis 1,4 µm mit einer Wahrscheinlichkeit (Häufigkeit) von etwa 50% Zinnabriebswerte von weniger als 150 mg/m² (siehe Figur 3, Kurve mit SRV < 5). Durch die verbesserte Zinnschichthaftung auf der Zinnmatrix ergibt sich gegenüber normalen Weißblechen mit SRV-Werten > 10, die bei einer Häufigkeit von 50% Zinnabriebswerte von etwa 280 mg/m² hatten, eine um den Faktor 1,5 bis 2 verbesserte Zinnschichthaftung. Die verbesserte Verbundhaftung findet im Praxisversuch bei der Herstellung von Getränkedosen ihre Bestätigung. Die Standzeit von Abstreckringen, die der Umformung eines Blechrohrlings in die Dosenform dienen, liegt bei erfindungsgemäß verzinnem Weißblech um 30% höher als bei normalem Weißblech.

[0025] Erfindungsgemäß verzinnertes Weißblech im Bereich von SRV < 5 besitzt gegenüber herkömmlichem Weißblech eine signifikant höhere Helligkeit, wie dies in Fig. 4 dargestellt ist. Dies beruht auf einer erhöhten Stahlreaktivität vor der ersten Zinnabscheidung während des Galvanisierens und einer damit zu erwartenden höheren Keimbildungszahl, die sich positiv auf die Dichte der ersten Zinnkeimbildung auf dem Stahlblech auswirkt. Durch elektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme eines erfindungsgemäß verzinnerten Weißbleches nach einem ersten Abscheidungsimpuls mit einer Dauer von 500 ms wurden Zinnkeime festgestellt. Diese bei erfindungsgemäß verzinnem Weißblech nach der kurzen Dauer von 500 ms auftretenden Zinnkeime sind zu einem entsprechenden Zeitpunkt bei normalverzinnem Weißblech mit SRV-Werten von > 10 nicht vorhanden.

[0026] Mit der Entwicklung des oben beschriebenen Meßverfahrens konnte ein erfindungsgemäß verzinnertes Weißblech mit einer Grenzschicht, die aus Zinn und Eisen besteht, ohne dass sich eine Legierungsschicht gebildet hat, erzeugt werden, das sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit und gute Zinnhaftung auszeichnet.

[0027] Untersuchungen mittels Auger-Elektronen-Spektrometrie haben gezeigt, dass bei der Galvanisierung des Stahlbleches mit Zinn eine Zinn/Eisen-Grenzschicht entsteht, welche aus Zinn- und Eisenatomen besteht. Diese Zinn/Eisen-Grenzschicht weist eine Schichtdicke von < 30 nm auf. Selbst bei einer 100.000-fachen Mikroskopie-Vergrößerung sind keine Kristallstrukturen erkennbar, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die Zinn- und Eisenatome nicht im Sinne einer chemischen Verbindung aneinander gebunden sind. Diese Zinn/Eisen-Grenzschicht besteht aus einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung von Eisen- und Zinn-Atomen und unterscheidet sich damit deutlich von

den Zinn-Eisen-Legierungszwischenschichten, welche bei den herkömmlichen Verzinnungsverfahren (beispielsweise wie in der DE 28 13 838 beschrieben) durch Umschmelzen der Zinnschicht bei Temperaturen oberhalb des Zinn-Schmelzpunktes (232°C) entstehen. Diese Eisen-Zinn-Legierungsschichten, welche bei den bekannten Verzinnungsverfahren durch Aufschmelzen entstehen, weisen wesentlich größere Schichtdicken im Bereich von 100 nm auf und bestehen aus einer Eisen-Zinn-Legierung, welche angenähert die stöchiometrische Zusammensetzung des FeSn₂ aufweist.

[0028] Figur 5 zeigt ein Auger-Spektrum von erfindungsgemäß verzinnem Stahlblech im Bereich der Zinn/Eisen-Grenzschicht. Dieses Spektrum wurde aufgenommen, nachdem die Zinnschicht in einer alkalischen Kaliumjodat-Lösung (40 bis 60 g/l NaOH; 7 bis 15 g/l KIO₃) bei einer Temperatur von 50°C über einen Zeitraum von 30 bis 80 Sekunden von der Stahloberfläche abgelöst wurde. Die Zinn/Eisen-Grenzschicht löst sich bei diesem Prozeß nicht ab. Dem Spektrum von Figur 5 ist eine mittlere Dicke der Grenzschicht von ca. 20 nm zu entnehmen. Hierbei zeigt die mit Sn bezeichnete Linie den Verlauf der Zinn-Konzentration, welche proportional zur Intensität des Auger-Spektrums von Figur 5 ist. Die Abszisse des Auger-Spektrums von Figur 5 zeigt dabei die Sputter-Tiefe, gemessen von der Oberfläche (Null-Punkt der Abszisse) in Richtung des Stahlblechs. Die mit Fe bezeichnete Linie im Spektrum von Figur 5 zeigt die Konzentration des Eisens im Bereich der Grenzschicht, welche proportional ist zur Intensität des Auger-Spektrums des Eisens. Die in Figur 5 mit O bezeichnete Kurve zeigt den Konzentrationsverlauf von gebundenem Sauerstoff und die mit C bezeichnete Linie zeigt die Konzentration des Kohlenstoffs im Bereich der Grenzschicht.

[0029] Die Ausbildung der Zinn/Eisen-Grenzschicht (Diffusionsschicht) ist mikroskopisch wie folgt erklärbar:

[0030] In der ersten Abscheidephase bei der galvanischen Verzinnung bilden sich Zinnkeime auf der Stahloberfläche, die nach allgemeiner Kenntnis bevorzugt an den Korngrenzen der Eisenkörner lokalisiert sind. Dieses Zinn ist verantwortlich für die Erzeugung der Zinn/Eisen-Grenzschicht unmittelbar auf der Stahloberfläche, indem sich das Zinn auf und in der Stahloberfläche anlagert. Diese Zinn/Eisen-Grenzschicht wird bei einem chemischen Ablösevorgang des galvanisch abgeschiedenen Zinns nicht von der Oberfläche entfernt. In dem oben beschriebenen Verfahren zur Messung der Korrosionsbeständigkeit von Weißblech wird die beschichtete Weißblechprobe zunächst entfettet und anschließend entzint. Dabei löst sich bei erfindungsgemäß verzinnem Weißblech lediglich die reine Zinnschicht, nicht jedoch die Zinn/Eisen-Grenzschicht vom Stahlblech ab. Die nach der Entzinnung die Oberfläche bildende Zinn/Eisen-Grenzschicht ist also für das gemäß dem dort beschriebenen Verfahren zu messende elektrochemische Oberflächenpotential verantwortlich.

[0031] Die SRV-Werte des erfindungsgemäß verzinnerten Weißbleches liegen deutlich unter der herkömmlicher

Weißbleche von < 10, vorzugsweise unter 5, wobei Toleranzbreiten von ca. +/- 2 über die gesamte DWI-Oberfläche realisiert werden. Die verbesserte Oberflächengleichheit ermöglicht überdies auch eine unter optischen Gesichtspunkten ansprechende Farbe des Weißbleches, das bevorzugt für alle Arten von Behältern, insbesondere jedoch für Getränkedosen, einsetzbar ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Weißblech hoher Korrosionsfestigkeit, wobei
 - a) als Ausgangsmaterial ein Stahlblech mit einem Kohlenstoffgehalt von 10 bis 500 ppm verwendet wird,
 - b) das Stahlblech unter Verwendung von Öl mit bei 50°C gemessenen Viskositätswerten im Bereich von 30 bis 70 mm²/s kaltgewalzt wird,
 - c) das Stahlblech rekristallisierend gegläht wird.
 - d) die zu beschichtende Oberfläche des Stahlbandes mit Mineralsäure gebeizt wird.
 - e) die gebeizte Oberfläche in einem Zinnbad hoher Reinheit ohne nachfolgendes Umschmelzen galvanisiert wird, so dass sich zwischen Zinnschicht und Stahlblech eine Zinn/Stahl-Grenzschicht bildet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Ausgangsmaterial Stahlblech mit einem Kohlenstoffgehalt von 10 bis 100 ppm verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** während der galvanischen Verzinnung Niederschläge aus Zinnoxid durch ein Filtrationsverfahren entfernt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein kaltgewalztes Stahlblech verwendet wird, welches an seiner zu beschichtenden Oberfläche einen Kohlenstoffgehalt von maximal 1,5 mg/m² aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Kaltwalzen des Stahlbleches unter einer Schmiermittel-Viskosität von 35 - 55 mm²/s erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Stahlblech eine Rauigkeit Ra von 0,8 bis 1,4 µm aufweist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beizen bei Temperaturen von mindestens 50°C erfolgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Beizen über eine Zeitdauer von 1 bis 3 Sekunden und einer Säurekonzentration von 8 bis 16 Gew.% bei Bandgeschwindigkeiten von 200 bis 800 m/min erfolgt.
9. Stahlblech erhältlich mit einem Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dessen Oberfläche mit einer Zinnschicht versiegelt ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** zwischen der Stahlblech-Oberfläche und der Zinnschicht eine nicht-kristalline Diffusionsschicht ausgebildet ist, welche aus einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung von Eisen- und Zinnatomen besteht.
10. Stahlblech nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Diffusionsschicht eine Dicke von < 30 nm aufweist.
11. Stahlblech nach einem der Ansprüche 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Stahlblech einen Kohlenstoffgehalt von 10 bis 500 ppm aufweist.
12. Stahlblech nach einem der Ansprüche 9 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich die Diffusionsschicht bei der Entzinnung in einer alkalischen Kaliumjodat-Lösung (40 bis 60 g/l NaOH; 7 bis 15 g/l KIO₃) bei einer Temperatur von 50°C über einen Zeitraum von 30 bis 80 Sekunden nicht von der Stahloberfläche ablöst.

Claims

1. Method for producing tin plate with high corrosion resistance, wherein
 - a) a sheet steel with a carbon content of 10 to 500 ppm is used as starting material,
 - b) the sheet steel is cold-rolled using oil with viscosity values measured at 50°C in the range from 30 to 70 mm²/s,
 - c) the sheet steel is recrystallization-annealed,
 - d) the surface of the steel strip to be coated is pickled with mineral acid,
 - e) the pickled surface is galvanised in a tin bath of high purity without subsequent remelting so that a tin/steel interface layer is formed between the tin coating and the sheet steel.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** sheet steel with a carbon content of 10 to 100 ppm is used as starting material.
3. Method according to claim 1, **characterised in that** sediments of tin oxide are removed by a filtration process during the galvanic tinning.

4. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** a cold-rolled sheet steel is used which exhibits a carbon content of a maximum of 1.5 mg/m² on its surface to be coated.
5. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the cold rolling of the sheet steel takes place at a lubricant viscosity of 35 to 55 mm²/s.
6. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the sheet steel exhibits a surface roughness Ra of 0.8 to 1.4 µm.
7. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the pickling takes place at temperatures of at least 50°C.
8. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the pickling takes place over a period of 1 to 3 hours and with an acid concentration of 8 to 16 weight % at strip speeds of 200 to 800 m/min.
9. Sheet steel obtainable with a method according to one of the preceding claims, the surface of which is sealed with a coating of tin, **characterised in that** a non-cristalline diffusion coating is formed between the surface of the sheet steel and the coating of tin, which diffusion coating consists of a non-stoichiometric composition of iron and tin atoms.
10. Sheet steel according to claim 9, **characterised in that** the diffusion coating exhibits a thickness of <30 nm.
11. Sheet steel according to one of claims 9 or 10, **characterised in that** the sheet steel exhibits a carbon content of 10 to 500 ppm.
12. Sheet steel according to one of claims 9 to 10, **characterised in that** the diffusion coating is not detached from the surface of the steel during detinning in an alkaline potassium iodate solution (40 to 60 g/l NaOH; 7 to 15 g/l KIO₃) at a temperature of 50°C over a period of time of 30 to 80 seconds.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une tôle de fer-blanc présentant une meilleure résistance à la corrosion, dans lequel
- a) on utilise comme matériau de départ, une tôle d'acier présentant une teneur en carbone de 10 à 500 ppm,
- b) la tôle d'acier est laminée à froid en utilisant

de l'huile présentant une viscosité mesurée à 50°C de l'ordre de 30 à 70 mm²/s,

c) la tôle d'acier est recuite de façon à recristalliser,

d) la surface à revêtir de la bande d'acier est décapée avec un acide minéral,

e) la surface décapée est galvanisée dans un bain d'étain présentant une pureté élevée sans refusion consécutive de sorte qu'il se forme entre la couche d'étain et la tôle d'acier, une couche limite étain/acier.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme matériau de départ, une tôle d'acier présentant une teneur en carbone de 10 à 100 ppm.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, pendant l'étamage galvanique, les précipités d'oxyde d'étain sont éliminés par un procédé de filtration.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'on utilise une tôle d'acier laminée à froid qui présente sur sa surface à revêtir, une teneur en carbone d'au maximum 1,5 mg/m².
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le laminage à froid de la tôle d'acier s'effectue à une viscosité du lubrifiant de 35 à 55 mm².
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la tôle d'acier présente une rugosité Ra de 0,8 à 1,4 µm.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le décapage s'effectue à des températures d'au moins 50 °C.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le décapage s'effectue sur une durée de 1 à 3 secondes et à une concentration d'acide de 8 à 16 % en poids à des vitesses de bande de 200 à 800 m/min.
9. Tôle d'acier pouvant être obtenue avec un procédé selon l'une des revendications précédentes, dont la surface est scellée avec une couche d'étain, **caractérisée en ce que**, entre la surface de la tôle d'acier et la couche d'étain est formée une couche de diffusion mon cristalline qui est constituée d'une composition non stoechiométrique d'atomes de fer et d'étain.
10. Tôle d'acier selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** la couche de diffusion présente une épaisseur de < 30 nm.

11. Tôle d'acier selon l'une des revendications 9 ou 10, **caractérisée en ce que** la tôle d'acier présente une teneur en carbone de 10 à 500 ppm.
12. Tôle d'acier selon l'une des revendications 9 à 10, **caractérisée en ce que** la couche de diffusion ne se détache pas de la surface d'acier lors du déséta-
mage dans une solution alcaline d'iodate de potas-
sium (40 à 60 g/l de NaOH ; 7 à 15 g/l de KIO₃) à
une température de 50°C pendant une durée de 30
à 80 secondes.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

7

Fig. 1.1

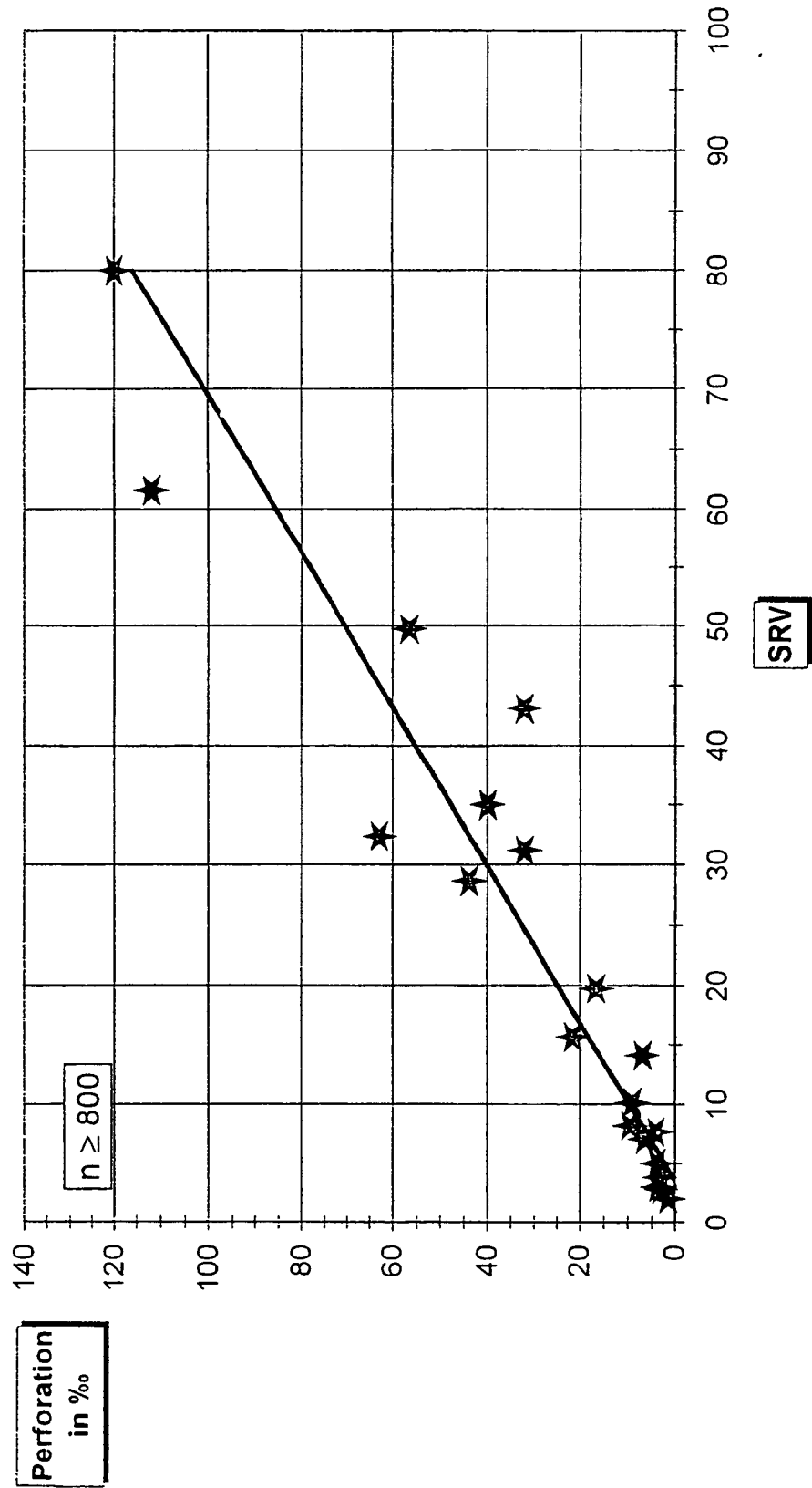


Fig. 1.2

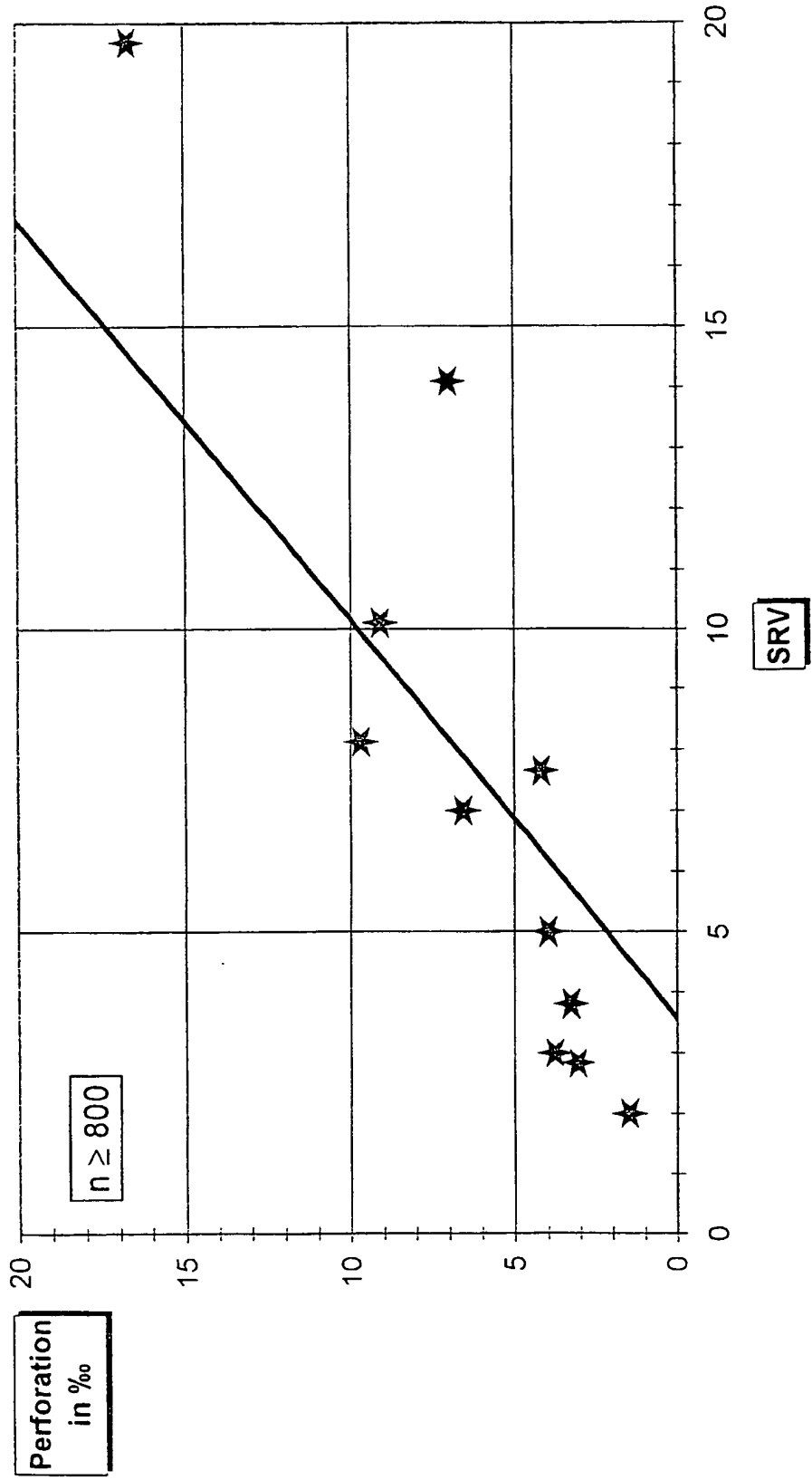


Fig. 2

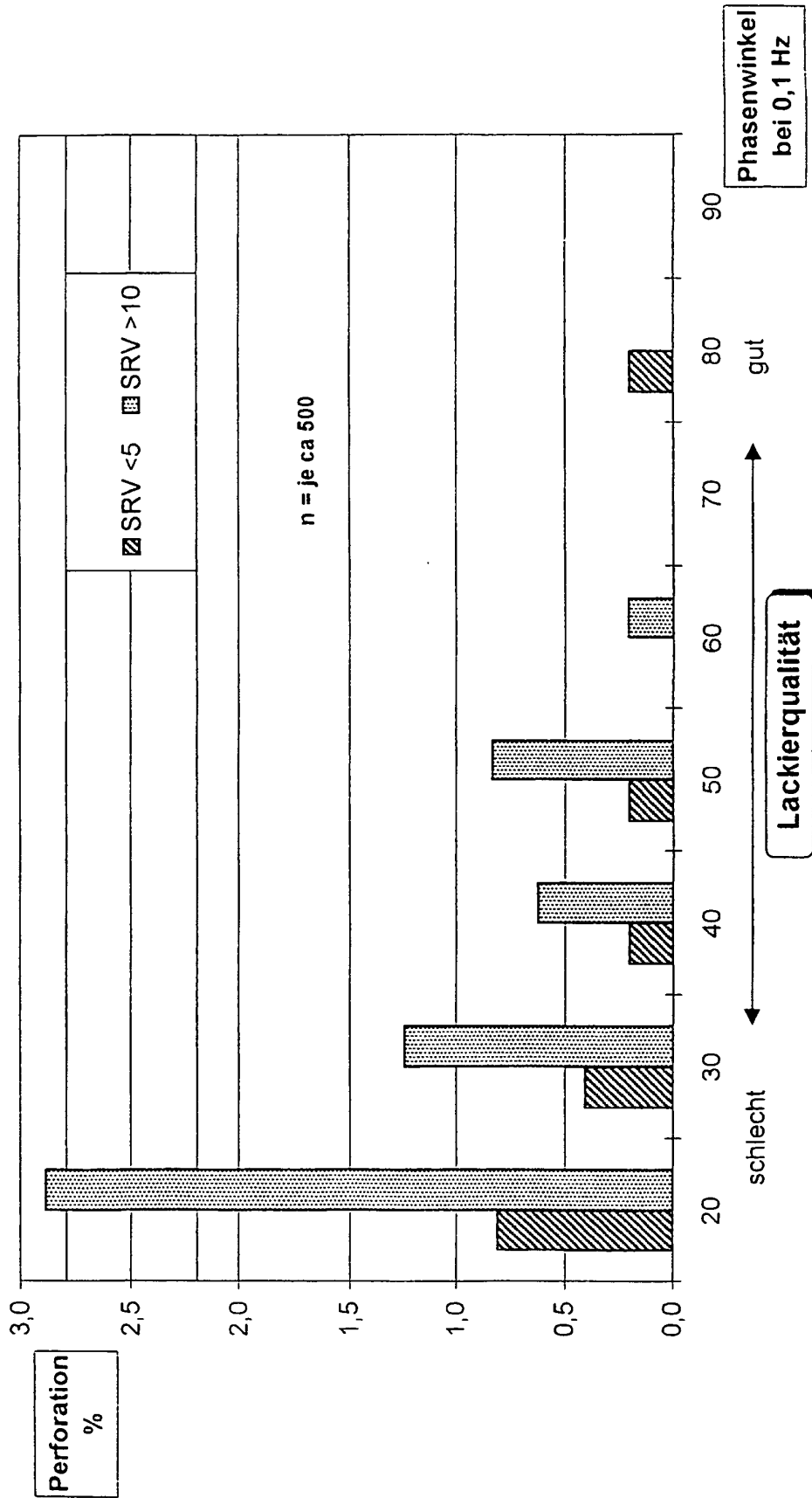


Fig. 3

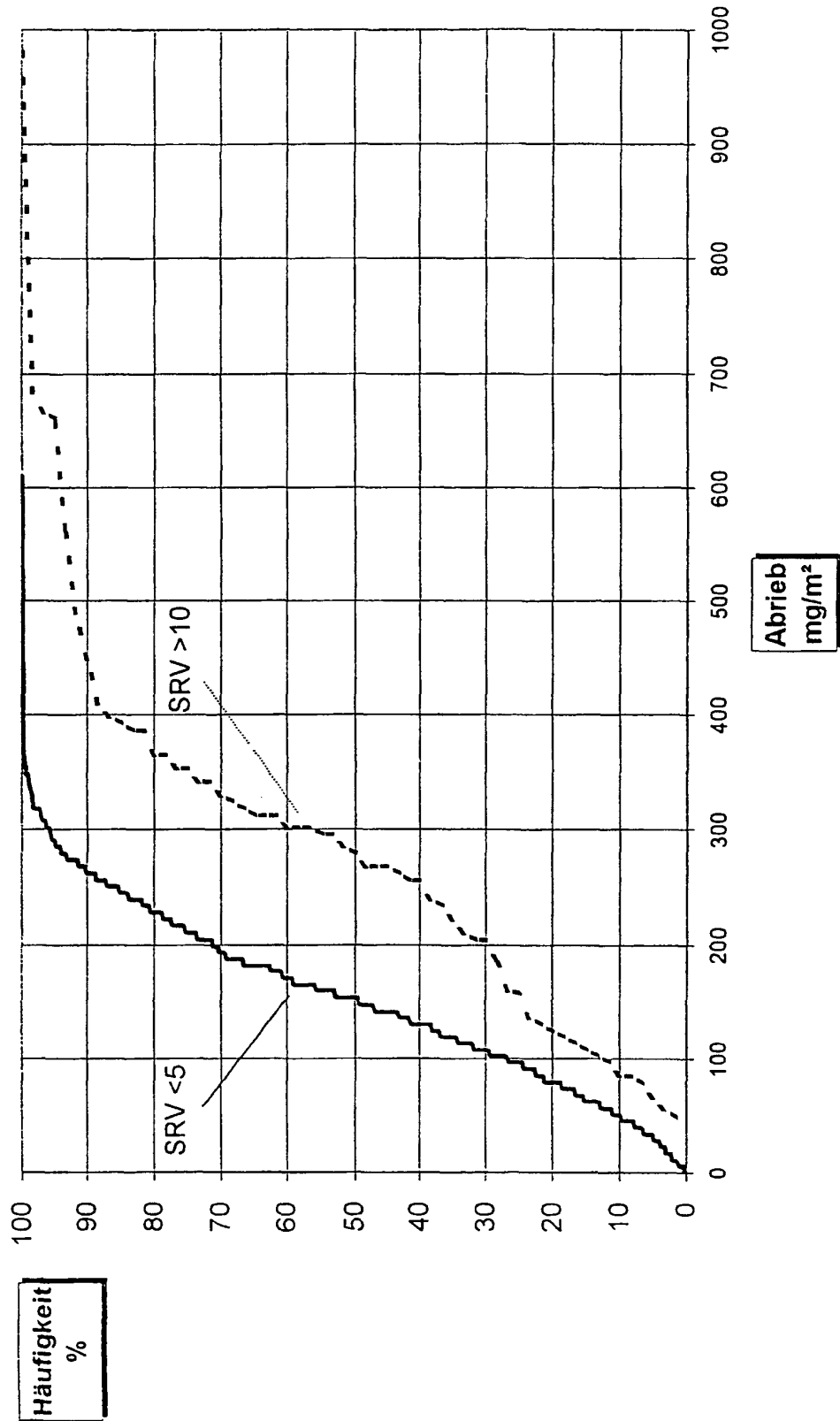
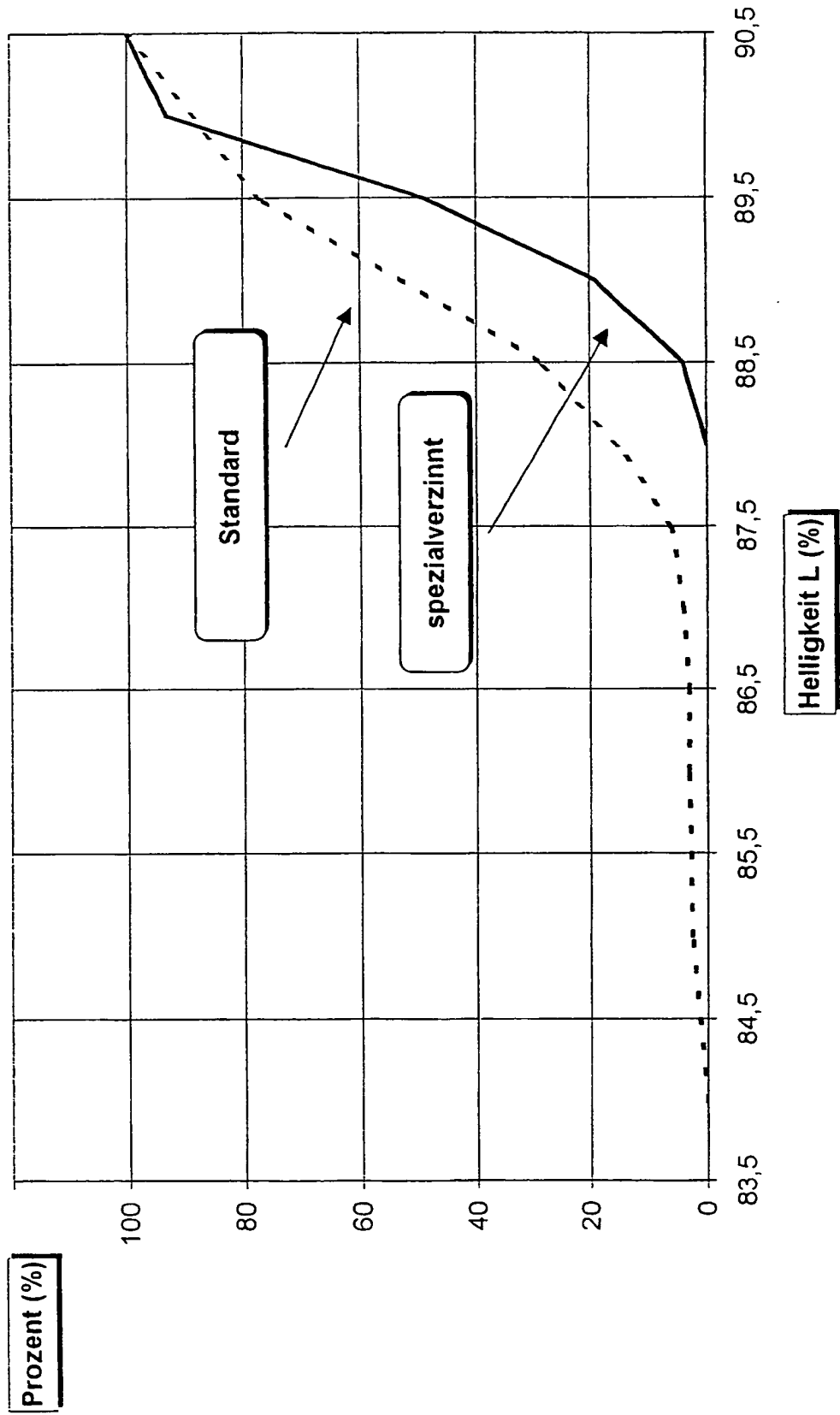


Fig. 4



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 2813838 [0003] [0027]
- US 4015950 A [0004]
- DE 19959748 [0009]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- von Hoaire ; E. Hedges W. E. *Tinplate*, 1946, 19, 49 [0004]