



(11) **EP 2 224 037 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.09.2010 Patentblatt 2010/35

(51) Int Cl.:
C23C 22/53 ^(2006.01) **B05D 7/14** ^(2006.01)
C25D 5/48 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09002068.6**

(22) Anmeldetag: **13.02.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA RS

(72) Erfinder: **Siekmann, Heinz Walter**
58638 Iserlohn (DE)

(74) Vertreter: **Kötter, Ulrich**
Körnerstrasse 27
58095 Hagen (DE)

(71) Anmelder: **H.D. Lenzen Bandverzinkung GmbH &
Co. KG**
58089 Hagen (DE)

(54) **Verfahren zur Passivierung von Metallsubstratbändern**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung von Metallsubstratbändern, insbesondere verzinkten Stahlbändern im Durchlaufverfahren, wobei das beschichtete Band durch ein Bad mit wässriger saurer Passivierungslösung bewegt wird, die Chrom-(III)-Ionen und Kobaltsalze enthält und frei von Chrom-(VI)-Ionen

ist. Hierbei wird das Bad auf eine Temperatur von zwischen 30° und 50° C erhitzt, wobei das Band mit einer Geschwindigkeit von zwischen 20 und 40 Metern pro Minute durch das Bad geführt wird.

EP 2 224 037 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Passivierung von Metallsubstratbändern, insbesondere verzinkten Stahlbändern im Durchlaufverfahren.

[0002] Zur Herstellung von flächigen metallischen Werkstücken, wie beispielsweise Karosserieteilen oder Geräteverkleidungen werden üblicherweise lange Metallbänder eingesetzt, die durch Heißwalzen und/oder Kaltwalzen von Metallblöcken hergestellt werden und zum Lagern und Transportieren zu Coils aufgewickelt werden. Technisch und wirtschaftlich von besonderer Bedeutung sind Bänder mit einer verzinkten Oberfläche, insbesondere Bänder aus galvanisch verzinkten oder feuerverzinkten Stahl.

[0003] Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, dass es unedler ist als der metallische Werkstoff selbst und deshalb zunächst selbst korrodiert, wodurch das Stahlband an sich unversehrt bleibt. Um die korrosionsschützende Wirkung einer solchen Oxidschicht zu erhöhen, werden die Oberflächen regelmäßig einer zusätzlichen Passivierungsbehandlung unterzogen. Dabei löst sich ein Teil des zu schützenden Metalls auf und wird in einen oxidischen Film auf der Metalloberfläche integriert. Dieser Film wird als Passivierungsschicht bezeichnet. Derartige Passivierungsschichten sind vergleichsweise dünn und weisen üblicherweise eine Dicke von bis zu 3 μm auf.

[0004] Als besonders widerstandsfähig haben sich Passivierungsschichten auf Basis von Chrom (VI)-Lösungen erwiesen. Derartige sechswertige Chromverbindungen sind jedoch stark toxisch, weshalb deren Einsatz zunehmend verboten ist. Um die Behandlung mit Chrom (VI)-Lösungen zu vermeiden, ist die Behandlung mit sauren, wässrigen Chrom "III"-Lösungen bekannt. Die sich hieraus ergebenden blauen Passivierungsschichten weisen jedoch eine deutlich geringere Korrosionsbeständigkeit auf. Neuerdings wurden im Bereich der Stückverzinkung Passivierungssysteme entwickelt, welche eine vergleichbare Korrosionsbeständigkeit aufweisen, wie Chrom (VI)-Schichten. Diese Systeme enthalten beispielsweise unter anderem Chrom-(III)-Nitrat und Cobaltnitrathexahydrat. Eine entsprechende Passivierungslösung wird beispielsweise von der Firma Coventya GmbH unter dem Handelsnamen LANTHANE 315 vertrieben. Optimale Ergebnisse werden nach Angaben des Herstellers bei einer Tauchzeit von 60 Sekunden erzielt.

[0005] Diese aus der Stückverzinkung bekannten Passivierungslösungen konnten jedoch bisher für die Behandlung von Metallbändern nicht eingesetzt werden, da Metallbänder im Durchlaufverfahren zunächst verzinkt und anschließend prozessimmanent passiviert werden, bevor sie nachfolgend zu Coils aufgewickelt werden. Bei den anliegenden Durchlaufgeschwindigkeiten von bis zu 40 Meter pro Minute ergibt sich bei einer Badlänge von 4 Metern eine Verweildauer von etwa 8 Sekunden. Ein entsprechendes Verfahren zur Passivierung von Metallsubstratbändern ist derzeit nicht verfügbar.

[0006] Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Passivierung von Metallsubstratbändern, insbesondere von verzinkten Stahlbändern im Durchlaufverfahren zu schaffen, welches beim Einsatz von Chrom (III)-Lösungen einen zumindest gleichwertigen Korrosionsschutz wie bisherige Chrom "VI"-basierte Passivierungsverfahren ermöglicht. Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0007] Mit der Erfindung ist ein Verfahren zur Passivierung von Metallsubstratbändern mittels Chrom (III)-basierenden Passivierungssystemen zu schaffen, welche eine zu bisherigen Chrom (VI)-basierten Passivierungsverfahren zu mindest gleichwertige Korrosionsbeständigkeit ermöglicht.

[0008] Überraschend wurde herausgefunden, dass durch die Erhöhung der Badtemperatur die erforderliche Verweildauer bei Verwendung von Chrom (III)-haltigen Passivierungssystemen deutlich gesenkt werden kann. Bevorzugt wird das Bad über einen Kunststoffwärmetauscher erhitzt. Es hat sich gezeigt, dass konventionelle Edelstahlwärmetauscher in derartigen Bädern nur eine äußerst geringe Standzeit aufweisen.

[0009] Bevorzugt wird das Band mit einer Geschwindigkeit von zwischen 25 und 35 m/min. durch das Bad bewegt. Gute Ergebnisse wurden bei einer Geschwindigkeit von 30 m/min. pro Sekunde erzielt.

[0010] Bevorzugt wird das Bad auf eine Temperatur von zwischen 35°C und 40°C eingestellt. In diesem Temperaturbereich sind gute Schichteigenschaften erzielbar.

[0011] Die gestellte Aufgabe wird weiterhin durch eine Vorrichtung zur Durchführung des vorgenannten Verfahrens geschaffen. Die Vorrichtung umfasst dabei wenigstens ein Chromatierungsbad, in dem wenigstens ein Kunststoffwärmetauscher angeordnet ist. Über den Kunststoffwärmetauscher ist eine gleichmäßige Einstellung der Temperatur auf den bevorzugten Temperaturbereich zwischen 35° und 40° ermöglicht.

[0012] Die Erfindung wird an einem nachstehenden Ausführungsbeispiel näher erläutert: Zur Korrosionsschutzbehandlung eines auf einem Coil aufgewickelten Stahlblechbandes wird dieses zunächst einer bürst- und elektrolytischen Entfettung zugeführt. Nach einer anschließenden Dekapierung ist die Vorbehandlung abgeschlossen und das Stahlband wird in Horizontalzellen mittels Elektrolyse mit einer Zinkschicht versehen. Die aufgetragene Schicht weist eine Stärke von 3 μm auf. Das derart beschichtete Stahlband wird anschließend einem Chromatisierungsbad mit einer Chrom "III"-haltigen Passivierungslösung der Firma Coventya GmbH zugeführt, die unter dem Handelsnamen LANTHANE 315 vertrieben wird. Diese Passivierungslösung enthält gemäß Sicherheitsdatenblatt unter anderem Chrom-(III)-Nitrat und Cobaltnitrathexahydrat. Nach Einstellung eines PH-Wertes im Bereich von 1,8 bis 2,2, wobei die Einstellung mit Salpetersäure oder Natronlauge vorzunehmen ist, ist die Lösung betriebsbereit.

[0013] Das Chromatisierungsbad wird über einen in dem Bad angeordneten Kunststoffwärmetauscher auf eine Temperatur von 35°C erhitzt. Das verzinkte Stahlband wird durch das Bad mit einer Geschwindigkeit von 30 Meter pro Minute geführt. Anschließend wird das Stahlband mehrfach mit fließendem Wasser abgespült und anschließend einer Trockenstufe zugeführt. Die aufgebraachte Passivierungsschicht weist eine bläuliche Farbe auf und ist Chrom-(VI)-frei. Das so passivierte Stahlband wurde anfolgend einem Korrosionstest nach DIN 50 021 unterzogen, wobei sich die erreichte Korrosionsschutzleistung auf 72 Stunden belief. Im Gegensatz zu den bisher zur Passivierung von Stahlbändern eingesetzten Chrom-(VI)-Verfahren, welche eine Korrosionsschutzleistung von 48 Stunden erreichen, bedeutet dies eine Steigerung der Korrosionsleistung auf 150 %. Bisherige bei der Stahlbandpassivierung im Durchlaufverfahren eingesetzte Chrom-(III)-Verfahren, welche bei Raumtemperatur durchgeführt werden, ermöglichen lediglich eine Korrosionsleistung von 6 Stunden (jeweils bezogen auf Weißrost).

[0014] Durch die Erhöhung der Temperatur des von dem verzinkten Stahlband durchlaufenden Passivierungsbades wird zusätzlich der Effekt erzielt, dass die erforderliche Trocknungszeit verringert wird, wodurch eine höhere Durchlaufgeschwindigkeit erzielbar ist. Durch die erfindungsgemäße Verwendung des aus der Stückverzinkung bekannten Chrom-(III)-Passivierungssystems LANTHANE 315 für die Bandbeschichtung im Durchlaufverfahren, welche erst durch die Erhitzung des Passivierungsbades möglich wurde, konnte sowohl die Korrosionsbeständigkeit der verzinkten Stahlbänder gegenüber bisherigen Chrom-(VI)-Verfahren deutlich erhöht werden, als auch die Durchlaufzeiten der Korrosionsbehandlungsprozesses verringert werden.

zugsweise 30 m/min durch das Bad bewegt wird.

4. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bad auf eine Temperatur von zwischen 35° C und 40° C eingestellt wird.
5. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche, umfassend wenigstens ein Chromatisierungsbad, wobei in dem Chromatisierungsbad wenigstens ein Kunststoffwärmetauscher angeordnet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Passivierung von Metallsubstratbändern, insbesondere verzinkten Stahlbändern, im Durchlaufverfahren, wobei das beschichtete Band durch ein Bad mit wässriger saurer Passivierungslösung bewegt wird, die Chrom-(III)-Ionen und Kobaltsalze enthält und frei von Chrom-(VI)-Ionen ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bad auf eine Temperatur von zwischen 30° C und 50°C erhitzt wird und das Band mit einer Geschwindigkeit von zwischen 20 m/min und 40 m/min durch das Bad geführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bad über einen Kunststoffwärmetauscher erhitzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Band mit einer Geschwindigkeit von zwischen 25 m/min und 35 m/min, vor-



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 00 2068

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	GB 2 144 773 A (OMI INT CORP) 13. März 1985 (1985-03-13) * Seite 1, Zeilen 34-53,56-64 * * Seite 2, Zeilen 8-12,20-25,34-55 * * Seite 3, Zeilen 6-14 * * Seite 4, Zeilen 46-52,5965 * * Seite 5 - Seite 6; Beispiele 3b,5a-5d; Tabelle 1 *	1-5	INV. C23C22/53 B05D7/14 C25D5/48
Y	US 4 578 122 A (CROTTY DAVID E [US]) 25. März 1986 (1986-03-25) * Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 30 * * Spalte 2, Zeilen 33-54 * * Spalte 3, Zeilen 1-8 * * Spalte 3, Zeile 24 - Spalte 5, Zeile 16 * * Spalte 7, Zeilen 50-60 * * Spalte 8, Zeilen 5-17 * * Beispiele 3,5 *	1-5	
A	DE 23 51 153 A1 (PARKER SANGYO CO LTD) 12. Juni 1974 (1974-06-12) * Seite 3, Absatz 2 * * Beispiel 1 *	1-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C B05D C25D
A	WO 03/083171 A (BALDWIN KEVIN RICHARD [GB]) 9. Oktober 2003 (2003-10-09) * Abbildung 1 *	1-5	
A	US 2003/145909 A1 (DIADDARIO LEONARD L [US] ET AL DIADDARIO JR LEONARD L [US] ET AL) 7. August 2003 (2003-08-07) * das ganze Dokument *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 24. Juni 2009	Prüfer Handrea-Haller, M
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 09 00 2068

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-06-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 2144773	A	13-03-1985	BR	8403535 A		25-06-1985
			CA	1236655 A1		17-05-1988
			DE	3423990 A1		31-01-1985
			ES	8606527 A1		01-10-1986
			FR	2549498 A1		25-01-1985
			IT	1177900 B		26-08-1987

US 4578122	A	25-03-1986	JP	1775650 C		28-07-1993
			JP	4059392 B		22-09-1992
			JP	61119677 A		06-06-1986

DE 2351153	A1	12-06-1974	JP	876994 C		22-08-1977
			JP	49077842 A		26-07-1974
			JP	52006257 B		21-02-1977
			US	3971539 A		27-07-1976

WO 03083171	A	09-10-2003	AU	2002367829 A1		13-10-2003

US 2003145909	A1	07-08-2003	KEINE			

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82