

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88111374.0**

51 Int. Cl.4: **C25D 5/02 , C25F 5/00**

22 Anmeldetag: **15.07.88**

30 Priorität: **15.08.87 DE 3727246**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.89 Patentblatt 89/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **RASSELSTEIN AG**
Engenser Landstrasse 17
D-5450 Neuwied 1(DE)

72 Erfinder: **Bersch, Horst**
Oberbieberer Strasse 6A
D-5450 Neuwied 13(DE)
Erfinder: **Kilian, Karl-Heinz, Dr.rer.nat.**
Am Breitholz 10
D-5470 Andernach(DE)
Erfinder: **Weigel, Hans Ulrich, Dr.**
Maischeider Weg 18
D-5419 Dernbach(DE)

74 Vertreter: **Liebau, Gerhard, Dipl.-Ing.**
Birkenstrasse 39 Postfach 22 02 29
D-8900 Augsburg 22(DE)

54 **Verfahren zum galvanischen Beschichten eines Stahlbandes mit einem Überzugsmetall, insbesondere Zink oder einer zinkhaltigen Legierung.**

57 Bei dem Verfahren zum galvanischen Beschichten eines Stahlbandes mit einem Überzugsmetall, insbesondere Zink oder einer zinkhaltigen Legierung, wird zunächst auf der einen Seite des Stahlbandes eine aus dem Überzugsmetall bestehende, dünne Schutzschicht vorübergehend galvanisch abgeschieden. Diese Schutzschicht wird nach vollständiger Beschichtung der anderen Seite in einem Entschichtungsschritt, bei dem das beschichtete Stahlband als Anode durch einen Entschichtungselektrolyten bewegt wird, vollständig oder im wesentlichen wieder entfernt. Der Entschichtungselektrolyt enthält einen Komplexbildner, zweckmäßig Natriumgluconat.

EP 0 305 704 A2

Verfahren zum galvanischen Beschichten eines Stahlbandes mit einem Überzugsmetall, insbesondere Zink oder einer zinkhaltigen Legierung.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Beschichten eines Stahlbandes mit einem Überzugsmetall, insbesondere Zink oder einer zinkhaltigen Legierung, wobei zunächst auf der einen Seite des Stahlbandes eine aus dem Überzugsmetall bestehende dünne Schutzschicht vorübergehend galvanisch abgeschieden wird und diese Schutzschicht nach vollständiger Beschichtung der zu beschichtenden
5 anderen Seite in einem Entschichtungsschritt, bei dem das beschichtete Stahlband als Anode durch einen Entschichtungselektrolyten bewegt wird, vollständig oder bis auf eine geringe Restbeschichtung wieder entfernt wird.

In der Automobilindustrie werden für bestimmte Außenbauteile der Karosserie einseitig galvanisch beschichtete Stahlbleche eingesetzt. Die beschichtete Seite, die meist einen zinkhaltigen Metallüberzug aufweist, ist dabei zur Innenseite der Karosserie gerichtet, während die unbeschichtete Außenseite die Lackierung aufnimmt. Da jedoch Lack auf zinkhaltigen Schichten andere Eigenschaften zeigt als auf einer Stahloberfläche, kommt es darauf an, daß die unbeschichtete Seite frei von elektrolytischen Abscheidungen ist, damit sie sich bei der Aufbringung des Lacksystems so verhält wie unbeschichtetes Feinblech. Beim üblichen Durchlauf des Stahlbandes durch eine elektrolytische Veredelungsanlage zum Zwecke der einseitigen
15 Beschichtung ist es unvermeidbar, daß die nicht zu beschichtende Seite mit dem Elektrolyt in Kontakt kommt. Dabei können durch chemische Reaktionen des Elektrolyten mit der Feinblech-Oberfläche Veränderungen der Oberfläche entstehen, die sich in Form von Flecken bemerkbar machen. Insbesondere bei Zink-Nickel-Elektrolyten führt das stromlose Abscheiden von Nickel-Legierungen zu dunklen Verfärbungen. Auch können Ätzungen der Bandoberfläche an der nicht zu beschichtenden Seite auftreten. Desweiteren wurde festgestellt, daß bei einseitiger Beschichtung eines Stahlbandes in unmittelbarer Nähe der Längsränder auch auf der nicht zu beschichtenden Seite das Überzugsmetall in Form von schmalen Streifen abgeschieden wird, was als sogenannter "Umgriff" bezeichnet wird. Seitens der Automobilindustrie besteht die Forderung, daß auch dieser Kantenumgriff nicht vorhanden ist. Es gibt zwar Verfahren zum einseitigen galvanischen Beschichten eines Stahlbandes, bei dem das Stahlband nicht vollständig in einen Elektrolyten
20 eingetaucht wird, sondern der Elektrolyt nur einseitig auf die zu beschichtende Seite aufgespritzt wird (DE-PS 32 09 451). Auch bei derartigen Verfahren lassen sich einzelne Flüssigkeitstropfen und ein eventueller Umgriff an der nicht zu beschichtenden Seite nicht mit Sicherheit vermeiden.

Bei einem bekannten Verfahren der eingangs erwähnten Art (US-A-3,989,604) wird ein Stahlband zunächst galvanisch auf beiden Seiten mit Zink beschichtet und zwar bevorzugt so, daß die Schichtdicke auf der einen Seite dünner ist als auf der anderen. Diese Art der Beschichtung wird als "Differenz-Beschichtung" (differential coating) bezeichnet. Die dünnere Schicht auf der einen Seite soll dabei 3000 - 45000 mg/m² (0.01 ounce/ft² - 0.15 ounce/ft²) betragen. Das differenzbeschichtete Stahlband wird dann in einen Tank geleitet, der einen aus einer relativ schwachen sauren Lösung, insbesondere aus einer wässrigen Lösung von Zinksulfat und Schwefelsäure bestehenden Elektrolyten mit einem pH-Wert von 1
35 bis 4 und einer Temperatur von 49°-66° C (120°-150° F) enthält. In diesem Tank wird das Stahlband zwischen einer Kathode und einer Anode bei Stromdichten von 22-110 A/dm² (200-1000 amps/ft²) vorzugsweise bei 55 A/dm² (500 amps/ft²) hindurchgeführt. Hierbei soll von der mit einer dünnen Zinkschicht beschichteten einen Seite des Stahlbandes das Zink galvanisch entfernt und gleichzeitig die Dicke der Zinkschicht auf der anderen Seite erhöht werden. Bei Stromdichten unter 55 A/dm² verbleibt jedoch auf der
40 einen Seite eine metallische Zinkschicht in Form eines losen schwarzen Belages, der durch Bürsten entfernt werden muß. Dieses bekannte Verfahren ist unwirtschaftlich, da zum Entfernen der verhältnismäßig dicken Schutzschicht von der einen Seite sehr hohe Stromdichten angewendet werden müssen, um die Entschichtung in technisch vertretbaren Zeiten durchführen zu können. Bei Stromdichten unter 55 A/dm² ist das Abbürsten des bei der Entschichtung zurückbleibenden schwarzen Belages als zusätzlicher Arbeitsgang erforderlich, wobei die Gefahr besteht, daß die Stahloberfläche durch die Bürsten beschädigt wird.
45 Außerdem läßt sich das bekannte Verfahren nur auf rein verzinkte Stahlbänder anwenden. Beim galvanischen Abscheiden von Zink-Nickel- und Zink-Eisen-Legierungen würden bei der Entschichtung der einen Seite und gleichzeitiger Abscheidung auf der anderen Seite an dieser anderen Seite unkontrollierbare und nicht zu beherrschende Zink-Nickel- bzw. Zink-Eisen-Mischphasen abgeschieden werden, die in der
50 Automobilindustrie zu ungleichmäßigen Phosphatier- bzw. Grundierverhalten führen könnten.

Um die nicht beschichtete Seite eines einseitig beschichteten Stahlbandes frei von unerwünschten Verunreinigungen zu halten, wurde ein ähnliches Verfahren vorgeschlagen, bei dem auf der nicht zu beschichtenden Seite vorübergehend eine Schutzschicht aus dem Überzugsmetall galvanisch aufgebracht und später wieder galvanisch entfernt wird (EP-A 292 342). Bei diesem bekannten Verfahren wird die auf

dem Stahlband vorübergehend abgeschiedene Schutzschicht wieder mittels eines Entschichtungsselektrolyten entfernt, der mindestens ein Phosphat aus der Gruppe der Alkalimetallphosphate und Amoniumphosphate enthält. Bei Verwendung dieses Entschichtungsselektrolyten wird jedoch auf der nicht zu beschichtenden Seite eine dünne Phosphatschicht gebildet. Diese dünne Phosphatschicht ist bei vielen Automobilherstellern unerwünscht, da sie das spätere Aufbringen einer Phosphatierung seitens des Automobilherstellers beeinträchtigt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum galvanischen Beschichten eines Stahlbandes mit einem Überzugsmetall, insbesondere Zink oder einer zinkhaltigen Legierung, der eingangs erwähnten Art aufzuzeigen, welches die wirtschaftliche Herstellung eines beschichteten Stahlbandes ermöglicht, bei dem die eine Seite unbeschichtet oder mit einer geringen Restbeschichtung versehen ist, sonst aber frei ist von Verunreinigungen sowie von Phosphat, so daß es sich bezüglich späterer Lackierung oder Phosphatierung wie eine unbeschichtete Stahloberfläche verhält.

Dies wird nach der Erfindung dadurch erreicht, daß das Abscheiden der Schutzschicht bei Stromdichten von 1 - 30 A/dm² in einer Schichtdicke von 20 - 100 mg/m² und das spätere Entfernen der Schutzschicht in einem einen organischen Komplexbildner enthaltenden Entschichtungsselektrolyten bei Stromdichten von 5 - 30 A/dm² durchgeführt wird.

Durch das Aufbringen der Schutzschicht wird verhindert, daß die eine Seite, die später keine Beschichtung oder nur eine Restbeschichtung aufweisen soll, während der galvanischen Beschichtung der anderen Seite durch Spritzer oder sonstigem Kontakt mit dem Elektrolyten undefinierte Veränderungen, wie metallische Abscheidungen oder Anätzungen erhält. Da die Schutzbeschichtung mit verhältnismäßig geringer Schichtdicke aufgebracht wird, kann sie nach vollständiger Beschichtung der anderen Seite auch wieder mit einem verhältnismäßig geringen Energieaufwand entfernt werden. Hierbei ist die Wahl des Entschichtungsselektrolyten von wesentlicher Bedeutung. Die im Entschichtungsselektrolyten anodisch abgelösten Metalle werden nämlich komplex gebunden, so daß eine Rückbeschichtung der zu entschichtenden Bandseite mit den Metallen verhindert wird. Durch die Alkalität des Entschichtungsselektrolyten wird ferner die Stahloberfläche passiviert, so daß die anodisch in Lösung gehende Eisenmenge gering ist. Dies bedeutet, daß der Komplexbildner nicht durch Eisenionen verbraucht wird. Der erfindungsgemäß vorgeschlagene Entschichtungsselektrolyt hat darüber hinaus den Vorteil, daß er nicht mit der Stahloberfläche unter Bildung einer unlöslichen, an der Stahloberfläche haftenden Verbindung reagiert. Es wird also keine Phosphatschicht oder dgl. gebildet. Die "entschichtete" Bandseite verhält sich also nach dem Entschichtungsvorgang im späteren technischen Einsatz, z.B. beim Aufbringen einer Lackierung oder Phosphatierung, wie eine normale, unbeschichtete Stahloberfläche, was für eine spätere einwandfreie Phosphatierung und Lackierung von wesentlicher Bedeutung ist. Beim Entschichtungsvorgang werden auch eventuelle "Umgriffe" beseitigt. Man kann mit Hilfe eines speziellen, einen Komplexbildner enthaltenden, Entschichtungsselektrolyten und bei Einhaltung sonstiger elektrochemischer Entschichtungsbedingungen vorzugsweise auch so steuern, daß noch eine geringe Restbeschichtung von bis zu 50 mg/m² auf der einen Bandseite verbleibt. Diese dünne Restbeschichtung stört eine spätere Phosphatierung und Lackierung, wie sie z.B. beim Automobilhersteller erfolgt, in keiner Weise. Sie bietet jedoch bis zur Durchführung dieser Phosphatierung einen ausreichenden, vorübergehenden Korrosionsschutz.

Im Entschichtungsselektrolyten werden vorzugsweise als Komplexbildner die wässrigen Lösungen der Alkalimetallsalze, insbesondere der Natriumsalze, einer oder mehrerer der nachfolgenden Säure verwendet:

- Aldonsäuren
- Diäthylentriaminpentaessigsäure
- Ethylendiamintetraessigsäure
- Hydroxycarbonsäuren
- Nitrilotriessigsäure
- Polycarbonsäuren.

Um die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhöhen, kann diesem eine die Leitfähigkeit erhöhende Substanz zugesetzt werden. Hierfür ist Natriumsulfat besonders geeignet.

Der pH-Wert des Elektrolyten soll so eingestellt werden, daß die komplexbildende Wirkung des Elektrolyten voll erhalten bleibt, aber eine elektrolytische Anlösung der Stahloberfläche nicht oder nur geringfügig erfolgt. Aus diesem Grund wird zweckmäßig der pH-Wert des Elektrolyten auf über 8, vorzugsweise zwischen 8 - 10, eingestellt.

Damit die vorübergehend aufgebrachte Schutzschicht bei der Entschichtung auch wieder problemlos entfernt werden kann, ist es zweckmäßig, wenn die Schichtdicke der Schutzschicht etwa 20 - 30 mg/m² beträgt. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß während der Beschichtung der anderen Seite auch auf der einen Seite, die vorher mit der Schutzschicht versehen wurde, durch stromlose Abscheidung zusätzlich Veränderungen der Schutzschicht auftreten können, die zu einer Erhöhung der Schichtdicke, zumindest in

Teilbereichen des Bandes, führen. Nach vollständiger Beschichtung der anderen Seite kann deshalb auch auf der mit der Schutzschicht versehenen einen Seite, eine Schichtdicke vorhanden sein, die größer ist als die Dicke der ursprünglich aufgetragenen Schutzschicht.

Das galvanische Abscheiden der Schutzschicht erfolgt zweckmäßig gleichzeitig mit dem Beginn der galvanischen Abscheidung auf der anderen Seite in demselben Beschichtungselektrolyten.

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn vor dem galvanischen Abscheiden der Schutzschicht eine kurzzeitige stromlose Benetzung des Stahlbandes mit dem Beschichtungselektrolyten durchgeführt wird.

Die Temperatur des Entschichtungselektrolyten sollte auf ca. 30 - 70 °C gehalten werden. Die Entschichtung kann dann innerhalb von weniger als 10 sec. durchgeführt werden.

Um die Gebrauchsdauer des Entschichtungselektrolyten zu erhöhen, ist es möglich, mit sauren Kationenaustauschern eine Regenerierung durchzuführen.

Nachfolgend werden Beispiele von Zusammensetzungen von geeigneten Entschichtungselektrolyten angegeben:

Beispiel 1:		
Natriumsalz einer Polycarbonsäure	vorzugsweise	10 - 20 g/l
Natriumsulfat	"	5 - 25 g/l
Stromdichte		10 A/dm ²
Temperatur		30 °C
Zeit		2 sec.

Beispiel 2:		
Natriumsalz der 2,3,4,5,6-pentahydroxycarbonsäure (D) (Dextronsäure)	vorzugsweise	20 - 100 g/l
Natriumsulfat	"	5 - 25 g/l
Stromdichte		10 A/dm ²
Temperatur		30 °C
Zeit		2 sec.

Beispiel 3:		
Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure Titriplex ® I	vorzugsweise	10 - 50 g/l
Natriumsulfat	"	5 - 25 g/l
Stromdichte		10 A/dm ²
Temperatur		30 °C
Zeit		2 sec.

Der Zink-, Nickel- und Eisengehalt in der Komplexlösung spielt für den Entschichtungsprozess keine Rolle. Er ist eine Folge der Entschichtung. Trotzdem darf die Zink-, Nickel-, Eisenkonzentration im Entschichtungselektrolyten nicht so weit ansteigen, daß sämtliche komplexierende, organische Moleküle verbraucht sind, da sonst eine Rückbeschichtung nicht mehr verhindert werden kann.

Folgende Verunreinigungen des Entschichtungselektrolyten sind z.B. bei der Entschichtung von Zink-Nickel-beschichtetem Feinblech zulässig:

Zink	maximal	1.000 mg/l
Nickel	"	2.000 mg/l
Eisen	"	500 mg/l

Da der Entschichtungsprozess mit verhältnismäßig niedrigen Stromdichten durchgeführt wird, ist eine mögliche Mitablösung an den Rändern der anderen Seite (Kantenumgriff) vernachlässigbar. Soll dies trotzdem vermieden werden, so können Elektrodenanordnungen, wie sie für die einseitige Beschichtung

entwickelt wurden, auch für den Entschichtungsvorgang eingesetzt werden. Derartige Elektroden sind in der DE-PS 32 09 451 beschrieben.

Es hat sich gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet ist zum einseitigen, galvanischen Beschichten eines Stahlbandes mit Zink oder einer Zink-Nickel-Legierung.

5

Ansprüche

1. Verfahren zum galvanischen Beschichten eines Stahlbandes mit einem Überzugsmetall, insbesondere Zink oder einer zinkhaltigen Legierung, wobei zunächst auf der einen Seite des Stahlbandes eine aus dem Überzugsmetall bestehende, dünne Schutzschicht vorübergehend galvanisch abgeschieden wird und diese Schutzschicht nach vollständiger Beschichtung der anderen Seite in einem Entschichtungsschritt, bei dem das beschichtete Stahlband als Anode durch einen Entschichtungselektrolyten bewegt wird, vollständig oder bis auf eine geringe Restbeschichtung wieder entfernt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Abscheiden der Schutzschicht bei Stromdichten von 1 - 30 A/dm² in einer Schichtdicke von 5 - 100 mg/m² und daß das spätere Entfernen der Schutzschicht in einem einen organischen Komplexbildner enthaltenden Entschichtungselektrolyten bei Stromdichten von 5 - 30 A/dm² durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Entschichtungselektrolyten als Komplexbildner die wässrigen Lösungen der Alkalimetallsalze, insbesondere der Natriumsalze, einer oder mehrerer der folgenden Säuren verwendet werden:
Aldonsäuren
Diäthylentriaminpentaessigsäure
Ethyldiamintetraessigsäure
Hydroxycarbonsäuren
Nitrilotriessigsäure
Polycarbonsäuren.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Entschichtungselektrolyten als Komplexbildner das Natriumsalz einer Polycarbonsäure eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Entschichtungselektrolyt als Komplexbildner ein Natriumsalz der Dextronsäure enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Entschichtungselektrolyt als Komplexbildner ein Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure enthält.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Entschichtungselektrolyten eine seine Leitfähigkeit erhöhende Substanz verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Entschichtungselektrolyten Natriumsulfat verwendet wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert im Entschichtungselektrolyten auf über 8, vorzugsweise auf 8 - 10 eingestellt wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur des Entschichtungselektrolyten auf 30 - 70 °C gehalten wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 9 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Entschichtung innerhalb von weniger als 10 sec. durchgeführt wird.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 10 **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schutzschicht von der einen Seite so weit entfernt wird, daß eine Restbeschichtung von weniger als 50 mg/m² verbleibt.
12. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das galvanische Abscheiden der Schutzschicht in einer Schichtdicke von 20 - 30 mg/m² durchgeführt wird.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das galvanische Abscheiden der Schutzschicht auf der einen Seite gleichzeitig mit dem Beginn des galvanischen Abscheidens einer Vorbeschichtung auf der anderen Seite in demselben Beschichtungselektrolyten durchgeführt wird.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor dem galvanischen Abscheiden der Schutzschicht eine kurzzeitige stromlose Benetzung des Stahlbandes mit dem Beschichtungselektrolyten durchgeführt wird.

55