

(19)



(11)

EP 3 103 897 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.12.2016 Patentblatt 2016/50

(51) Int Cl.:
C25D 9/10 (2006.01) C25D 21/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15171740.2**

(22) Anmeldetag: **11.06.2015**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL 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 RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA

(71) Anmelder:
• **ThyssenKrupp Steel Europe AG**
47166 Duisburg (DE)
• **ThyssenKrupp AG**
45143 Essen (DE)

(72) Erfinder:
• **Kimpel, Matthias**
58332 Schwelm (DE)
• **Krebs, Stefan**
44536 Lünen (DE)
• **Lostak, Thomas**
47167 Duisburg (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- & Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN ABSCHIEDUNG DÜNNER ANORGANISCHER SCHICHTEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung einer dünnen anorganischen Beschichtung auf mindestens eine Oberfläche eines metallischen, elektrisch leitfähigen Substrats, das während des Abscheidungs Vorgangs durch einen Elektrolyten bewegt wird, der Bestandteile enthält, die als Folge des Abscheidungsprozesses die Beschichtung bilden. Um einen solchen Beschichtungsprozess zu beschleunigen

und um besonders dünne Schichten auf einem metallischen Substrat in einer hinsichtlich der Auswirkungen auf die Umwelt unbedenklichen und gleichzeitig wirtschaftlichen Art und Weise abscheiden zu können, schlägt die Erfindung vor, dass die mit der anorganischen Beschichtung zu belegende Oberfläche des Substrats während des Durchlaufs durch den Elektrolyten kathodisch polarisiert wird.

EP 3 103 897 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemisch unterstützten Abscheidung besonders dünner anorganischer Schichten auf einem metallischen, elektrisch leitfähigen Substrat, das während des Abscheidungs Vorgangs in einem Elektrolyten gehalten wird.

[0002] Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur beschleunigten Abscheidung von so genannten "Konversionsschichten" auf Stahlflachprodukten. Als "Stahlflachprodukte" werden dabei aus Stahl gewalzte Bleche oder Bänder sowie daraus gewonnene Zuschnitte, Platinen und desgleichen bezeichnet.

[0003] Stahlflachprodukte, aber auch andere gegen Korrosion anfällige metallische Substrate, werden zur Verbesserung ihrer Korrosionsbeständigkeit und zur Optimierung ihrer optischen Erscheinung üblicherweise mit einem mehrschichtig aufgebauten Beschichtungssystem versehen. Hierzu wird das jeweilige Substrat zunächst mit einer metallischen Schutzschicht, insbesondere einer auf Zink, Magnesium oder Aluminium basierenden Legierungsschicht, versehen. Diese metallische Schutzschicht opfert sich bei einem korrosiven Angriff und schützt auf diese Weise das darunter liegende korrosionsempfindliche Metall. Auf die metallische Schutzschicht oder, sofern auf sie verzichtet worden ist, direkt auf das unbeschichtete Metallsubstrat wird üblicherweise die Konversionsschicht nasschemisch appliziert, bei der es sich typischerweise um eine anorganische Phosphatschicht handelt. Diese Konversionsschicht schützt einerseits die metallische Schutzschicht bzw. das Metallsubstrat gegen korrosive Angriffe. Andererseits verbessert die Konversionsschicht die Anbindung einer nachfolgend aufgetragenen organischen Beschichtung an die Schutzschicht bzw. das metallische Substrat. Die äußere organische Beschichtung, bei der es sich typischerweise um eine Lackierung oder eine aufkaschierte Polymerschicht handelt, dient ebenfalls als Schutz vor Kontakt mit Wasser sowie damit einhergehender Oxidation und hat zusätzlich eine dekorative Funktion.

[0004] Die Lebensdauer von Beschichtungsverbundsystemen der voranstehend erläuterten Art wird prinzipiell durch die Grenzflächenchemie der verschiedenen Phasengrenzen zwischen den einzelnen Schichten bestimmt. Der Verbund "metallisches Substrat / metallische Schutzschicht" wird hier, soweit seine Dauerhaltbarkeit betrachtet wird, aufgrund der chemischen Verwandtschaft der miteinander verbundenen Stoffe üblicherweise als unkritisch angesehen.

[0005] Im Fall, dass die äußere Beschichtung direkt in Kontakt mit dem metallischen Substrat oder einer darauf aufgetragenen metallischen Schutzschicht kommt, erweist sich die Phasengrenze zwischen dem metallischen Substrat bzw. der darauf aufgetragenen metallischen Schutzschicht und der äußeren organischen Beschichtung als deutlich komplexer. Ein grundsätzliches Problem besteht hier darin, dass die äußere Beschichtung in der Regel semipermeabel für korrosive Medien, insbesondere Sauerstoff und Wasser, ist. Infolgedessen kann es zumindest lokal zu einer Elektronentransferreaktion an der Grenzfläche zwischen dem Metall des Substrats oder der metallischen Schutzschicht und dem Polymer der äußeren Beschichtung kommen. Die Folge ist ein Korrosionsvorgang, bei dem lokal das metallische Substrat bzw. die darauf optional vorhandene metallische Schutzschicht anodisch oxidiert wird. Gleichzeitig wird Sauerstoff kathodisch zu Hydroxylionen reduziert, was mit einer substratnahen Alkalisierung der Verbundgrenzfläche und zu einer Enthftung der äußeren Beschichtung führen kann.

[0006] Um diesen Prozess möglichst weitgehend zu inhibieren, wird auf dem zu schützenden Metallsubstrat bzw. der darauf aufgetragenen metallischen Schutzschicht eine Konversionsschicht aufgebaut, auf der dann die äußere Polymerschicht liegt.

[0007] Technisch etablierte Prozesse zur Herstellung geeigneter Konversionsschichten basieren auf dem Einsatz von Phosphaten und Chromaten. Diese haben neben dem hohen Energieeinsatz, den solche Prozesse typischerweise erfordern, den entscheidenden Nachteil, dass sie Schwermetalle (Nickel, Mangan, Chrom) verwenden. Aufgrund der karzinogenen Wirkung von hexavalentem Chrom, sogenannter Cr(VI)-Verbindungen, sind solche Systeme zur Metallbehandlung in vielen Ländern und Regionen bereits verboten.

[0008] Eine mögliche Alternative zu den klassischen Systemen stellen Zr-basierende Konversionsschichten dar, in denen durch einen sauren Beizangriff der zu behandelnden Metalloberfläche eine lokale Alkalisierung der Grenzfläche erreicht wird, so dass eine dünne ZrO₂-Schicht ausfällt. Die prinzipiellen Mechanismen zur Abscheidung dieser Zr-basierenden Konversionsschichten sind in der Literatur beschrieben (P. Puomi, H. M. Fagerholm, J. B. Rosenholm, K. Jyrkäs, Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and galfan coated steel, Surface and Coatings Technology 115 (1999) 70-78; P. Puomi, H. M. Fagerholm, J. B. Rosenholm, R. Sipilä, Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and galfan coated steel, Surface and Coatings Technology 115 (1999) 79-86; T. Lostak, A. Maljusch, B. Klink, S. Krebs, M. Kimpel, J. Flock, S. Schulz, W. Schuhmann, Zr-based conversion layer on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets: insights into the formation mechanism, Electrochimica Acta 137 (2014) 65-74).

[0009] Darüber hinaus konnte die Schichtabscheidung mittels Cu²⁺-Ionen signifikant beschleunigt werden (T. Lostak, S. Krebs, A. Maljusch, T. Gothe, M. Giza, M. Kimpel, J. Flock, S. Schulz, Formation and characterization of Fe³⁺ / Cu²⁺-modified zirconium oxide conversion layers on zinc alloy coated steel sheets, Electrochimica Acta 112 (2013) 14-23).

[0010] Jedoch bedeutet dies eine Additivierung der Konversionsbäder mit einem unerwünschten edleren Metall. Dar-

über hinaus zeigen praktische Versuche, dass derart applizierte Schichten die an ihre Funktion als Elektronenbarriere gestellten Anforderungen häufig nicht erfüllen.

[0011] Eine weitere Herausforderung bei der Erzeugung von Konversionsschichten auf einem metallischen Substrat bzw. einer darauf aufgetragenen Schutzschicht besteht in der prozesssicheren Einbindung der dazu erforderlichen Arbeitsschritte in die Abläufe einer großindustriellen Fertigungsweise. Diese verlangt, dass die Konversionsschichten sehr schnell gebildet werden, wozu konventionelle Konversionsbäder noch zu langsam reagieren.

[0012] Schnell laufende Beschichtungsprozesse erfordern Vorbehandlungssysteme, deren Abscheidekinetik ausreichend hoch ist, um bei kurzen Kontaktzeiten mit dem Konversionsbad eine geschlossene Konversionsschicht zu erzeugen. Mittels verschiedener chemischer Zusätze kann die Schichtbildungskinetik signifikant erhöht werden. Oft sind diese Zusätze toxisch oder aus anderen Gründen ökologisch bedenklich. Daher werden alternative Prozesse gesucht, mit denen sich beschleunigt Schichten auf dem jeweiligen Substrat bilden lassen.

[0013] Aus der EP 1 694 879 B1 (US 7,959,982 B2) ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Beschichtung eines sich bewegenden Substrats bekannt, bei dem ein ultrafeiner, zwischen 10 nm und 100 nm dicker Film auf dem Substrat abgeschieden wird. Der Film wird dabei aus einer Lösung gebildet, die unter kontrollierten pH-Bedingungen oxidische Nanopartikel enthält, wobei das Substrat bei der Beschichtung mehr als 120 °C warm ist und die Gesamtdauer der Abscheidung weniger als 5 Sekunden, bevorzugt weniger als eine Sekunde, beträgt. In der Lösung ist mindestens ein chemischer Zusatz eingebracht, der eine antagonistische Wirkung in Bezug auf die Bildung der Beschichtung hat. Durch den dem Ablauf des Abscheidungsprozesses entgegenwirkenden chemischen Zusatz soll es möglich sein, diesen Prozess so zu steuern, dass ein unerwünschtes schnelles Wachstum der Schicht unterdrückt und so die angestrebte minimierte Schichtdicke erreicht wird. Ziel dieses Vorgehens ist ein Verfahren, das es erlaubt, den dünnen, als Haftvermittler zwischen dem jeweiligen Substrat und einer in einem folgenden Prozessschritt aufgetragenen Lackschicht dienenden Film so schnell auf dem Substrat aufzubauen, dass das Verfahren in einen kontinuierlich ablaufenden Gesamtprozess einbezogen werden kann, in dem das Substrat in geeigneter Weise bereitgestellt und anschließend lackiert wird. Die Bereitstellung des Substrats kann insbesondere im Fall, dass es sich dabei um ein Stahlsubstrat handelt, eine in den kontinuierlichen Ablauf des Gesamtprozesses einbezogene Beschichtung mit einer metallischen, vor korrosivem Angriff schützenden Schicht beinhalten.

[0014] Bei einem anderen Verfahren zum Beschichten eines Flachprodukts, das eine Kernlage aus einem Metallwerkstoff, insbesondere aus einem Stahlwerkstoff, und eine optional auf der Kernlage ausgebildete, vor Korrosion schützende metallische Schutzbeschichtung aufweist, wird das Flachprodukt mit einem alkalischen Reinigungsmittel gereinigt, dann mit demineralisiertem Wasser gespült und anschließend getrocknet. Auf das getrocknete Substrat wird eine Konversionslösung appliziert, die in wässriger Lösung eine Zr- oder Ti-Verbindung enthält, die in Zirkon- oder Titan-Fluorkomplexe dissoziiert. Auf diesem Weg wird eine Konversionsschicht erzeugt, wobei hierzu gemäß einer ersten Alternative der Konversionslösung als Haftvermittler zusätzlich ein Organosilan zugegeben ist, das eine Epoxygruppe enthält und wasserlöslich ist, wogegen gemäß einer zweiten Alternative zunächst die Konversionslösung auf das Flachprodukt aufgebracht wird, anschließend das Flachprodukt mit demineralisiertem Wasser oder Brauchwasser gespült und dann eine wässrige Lösung eines als Haftvermittler dienenden Organosilans, das eine Epoxygruppe enthält, aufgetragen wird. Abschließend wird das erhaltene Flachprodukt getrocknet. Auf diesem Wege lassen sich Flachprodukte mit einem 20 - 200 nm, insbesondere 20 - 50 nm, dicken Beschichtungssystem erzeugen, das eine Konversionsschicht mit anorganischen Bestandteilen enthält, die die Haftung einer später aufzutragenden, mindestens ein Polymer aufweisenden Außenlage an der Kernlage verbessert. Das Verfahren ist Gegenstand der deutschen Patentanmeldung 10 2013 113 731.8 vom 9. Dezember 2013 und der unter Inanspruchnahme von deren Priorität eingereichten Internationalen Patentanmeldung PCT/EP2014/076987. Der Inhalt der genannten deutschen und der genannten Internationalen Patentanmeldung werden durch Bezugnahme in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung einbezogen.

[0015] Vor dem Hintergrund des voranstehend erläuterten Standes der Technik hat sich die Aufgabe ergeben, einen schnell laufenden Beschichtungsprozess zu nennen, mit denen sich besonders dünne Schichten, insbesondere Schichten der in der voranstehend genannten deutschen Patentanmeldung 10 2013 113 731.8 und Internationalen Patentanmeldung PCT/EP2014/076987 genannten Art, auf einem metallischen Substrat in einer hinsichtlich der Auswirkungen auf die Umwelt unbedenklichen und gleichzeitig wirtschaftlichen Art und Weise abscheiden lassen.

[0016] Die Erfindung hat diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den im Anspruch 1 angegebenen Arbeitsschritten gelöst.

[0017] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden nachfolgend wie der allgemeine Erfindungsgedanke im Einzelnen erläutert.

[0018] Demnach schlägt die Erfindung bei einem Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung einer dünnen anorganischen Beschichtung auf mindestens eine Oberfläche eines metallischen, elektrisch leitfähigen Substrats, das während des Abscheidungs Vorgangs in einem Elektrolyten gehalten wird, der Bestandteile enthält, die als Folge des Abscheidungsprozesses die Beschichtung bilden, vor, dass die mit der anorganischen Beschichtung zu belegende Oberfläche des Substrats während des Aufenthalts in dem Elektrolyten kathodisch polarisiert wird.

[0019] Der Erfindung liegt der Gedanke zu Grunde, das zu beschichtende, in einem Elektrolyten bewegte Substrat

derart zu polarisieren, dass sich die angestrebte dünne anorganische Konversionsschicht auf der elektrisch leitfähigen Substratoberfläche bildet. Erfindungsgemäß wird daher die Applikation der dünnen Beschichtung dergestalt elektrochemisch unterstützt, dass sich durch die erfindungsgemäß während des Abscheidenvorgangs vorgesehene kathodische Polarisierung die angestrebte dünne Schicht innerhalb kurzer Zeit bildet.

[0020] Dabei lässt sich die erfindungsgemäße Vorgehensweise auf konventionellen elektrolytischen Beschichtungsanlagen kostengünstig so umsetzen, dass sie auch im großindustriellen Maßstab in einen kontinuierlich ablaufenden Gesamtprozess zur Herstellung von Blechen oder Bändern eingebunden werden kann, bei denen es sich bei den erfindungsgemäß beschichteten metallischen Substraten typischerweise handelt.

[0021] Letzteres gilt insbesondere dann, wenn das erfindungsgemäß zu beschichtende Substrat ein Stahlblechprodukt ist. Das als erfindungsgemäß zu beschichtende Substrat dienende Stahlblechprodukt kann dabei in an sich bekannter Weise mit einer metallischen Beschichtung versehen sein, wie beispielsweise einem Zn-Überzug, der aus Zink oder einer zinkhaltigen Legierung besteht.

[0022] Für die erfindungsgemäß vorgesehene Polarisierung geeignete, elektrochemisch unterstützende Verfahren sind beispielsweise:

- Potentiostatische Verfahren, bei dem die elektrisch leitfähige Substratoberfläche auf ein zeitlich konstantes, elektrisches Potential polarisiert wird. Ein solches geeignetes Potential bzw. das daraus resultierende Elektrodenpotential ist negativer als das Ruhepotential der Oberfläche des jeweiligen Substrats in dem jeweiligen Elektrolyten, das um mehr als 100 mV in kathodischer Richtung verschoben ist.
- Galvanostatische Verfahren, bei dem an die elektrisch leitfähige Substratoberfläche eine zeitlich konstante Stromdichte angelegt wird. Dabei ist das zu beschichtende Substrat als Minuspol zu schalten.

[0023] Die Grundlagen der genannten elektrochemischen Verfahren sind beispielsweise in Koryta, J., Dvorak, J., Bohackova, V. "Lehrbuch der Elektrochemie", Springer Verlag, ISBN 978-3-7091-8418-9, 1975, XVI, beschrieben.

[0024] Bei den potentiostatischen Verfahren wird ein zeitlich konstantes Potenzial an die zu beschichtende Metalloberfläche angelegt, bei galvanostatischen Verfahren ein zeitlich konstanter Strom. Dabei ist die Metalloberfläche der Minuspol, also kathodisch polarisiert.

[0025] Die Höhe des Potentials bzw. der Stromdichte wird jeweils individuell an den verwendeten flüssigen Elektrolyten angepasst. Dabei sind der Elektrolytwiderstand, konkurrierende Elektrodenreaktionen oder Nebenreaktionen, die Temperatur des Elektrolyten, die Geschwindigkeit des sich bewegenden Substrats und die elektrische Leitfähigkeit der Substratoberfläche zu berücksichtigen.

[0026] Als Elektrolyte für die erfindungsgemäßen Zwecke kommen beispielsweise Elektrolyte aus der Gruppe der wässrigen und sauren Elektrolytlösungen in Frage.

[0027] Im Fall der Anwendung eines potentiostatischen Verfahrens geeignete elektrische Potentiale sind dabei mindestens 100 mV negativer als das Ruhe- oder Korrosionspotential der Substratoberfläche in dem verwendeten Elektrolyten (kathodische Polarisierung), bzw. eine Spannung der Größenordnung 1 V - 30 V Spannung zwischen Substrat (Kathode) und der den Stromkreis schließenden inerten Gegenelektrode (z.B. dimensionsstabile Anode).

[0028] Im Fall der Anwendung eines galvanostatischen Verfahrens geeignete Stromdichten sind dabei in der Größenordnung 0,1 mA/cm² - 500 mA/cm² zwischen Substrat (Kathode) und der den Stromkreis schließenden inerten Gegenelektrode (z.B. dimensionsstabile Anode).

[0029] Im Hinblick auf die betriebliche Umsetzung kann es vorteilhaft sein, die galvanostatische Verfahrensweise anzuwenden, da hierbei mit einer so genannten Zwei-Elektrodenanordnung gearbeitet werden kann, wogegen bei einer potentiostatischen Polarisierung eine dritte Elektrode, eine Referenzelektrode mit konstantem referenzierbarem Potenzial, notwendig ist.

[0030] Beide hier genannten elektrochemischen Verfahrensvarianten sind in Abwandlung als Puls- bzw. Sprungverfahren anwendbar. Geeignete Pulsverfahren sind aus der Fachliteratur bekannt, s. beispielsweise WO 2010/046392 A2.

[0031] Grundsätzlich ist es denkbar, bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens das zu beschichtende Substrat in dem jeweiligen Elektrolyten über eine ausreichende Dauer still zu halten oder die Beschichtung so vorzunehmen, dass keine Relativbewegung zwischen Elektrolyt und Substrat stattfindet. Als besonders praxisgerecht und im Hinblick auf die Effektivität des Verfahrens vorteilhaft erweist es sich jedoch, wenn das Substrat im Durchlauf durch den Elektrolyten bewegt wird.

[0032] Die Geschwindigkeiten, mit denen das elektrisch leitfähige Substrat durch den Elektrolyten bewegt wird, können im Bereich von 0,5 - 15 m/s liegen. Neben Geschwindigkeit, mit der das elektrisch leitfähige Substrat durch den Elektrolyten bewegt wird, und der Wahl des Elektrolyten kann über Potentialhöhe bzw. Stromdichte eine definierte Schichtdicke der Konversionsschicht zielgenau und reproduzierbar appliziert werden.

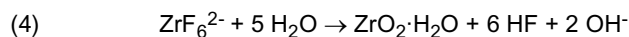
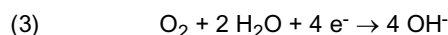
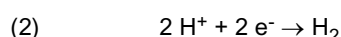
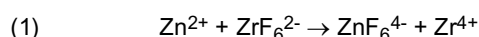
[0033] Das Substrat kann erforderlichenfalls in einem den erfindungsgemäß durchgeführten Arbeitsschritten vorgeschalteten Schritt elektrochemisch vorgereinigt werden.

[0034] Die erfindungsgemäße aufgebraachte dünne Beschichtung kann, wie im Stand der Technik üblich, als Konversionsschicht die Doppelfunktion "Korrosionsschutz / Haftvermittler" übernehmen. Es ist jedoch genauso möglich, durch geeignete Wahl der jeweils abgeschiedenen Komponenten die erfindungsgemäß gebildete anorganische Beschichtung so auszubilden, dass jeweils nur die eine oder andere Funktion im Vordergrund steht, dass die Beschichtung also im Wesentlichen nur zur Verbesserung der Anhaftung oder nur zur Verbesserung des Korrosionsschutzes beiträgt.

[0035] Die Erfindung ist insbesondere zur Abscheidung einer dünnen Schicht auf ZrO_2 -Basis geeignet. In diesem Fall wird als Elektrolyt eine wässrige Lösung eingesetzt, die eine Zr- oder Ti-Verbindung enthält, die in Zirkon- oder Titan-Fluorkomplexe dissoziiert.

[0036] Gerade die ZrO_2 -Abscheidung kann durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise so beschleunigt werden, dass innerhalb kurzer Applikationszeiten eine Beschichtung mit hinreichend elektronischer Barrierewirkung erzeugt werden kann.

[0037] Dem Reaktionsmechanismus der ZrO_2 -Abscheidung liegt eine Alkalisierung der zu beschichtenden metallischen Oberfläche zu Grunde, wodurch aus der Konversionslösung ZrO_2 ausfällt. Folgende Reaktionen laufen an der Grenzfläche Metallsubstrat | Konversionslösung ab:



[0038] Erfindungsgemäß wird die Alkalisierung beschleunigt durch kathodische Polarisation der zu beschichtenden Oberfläche (Gl. (2) und (3)). Infolge dessen wird die ZrO_2 -Fällung forciert. Die Polarisation kann entweder einerseits moderat erfolgen, d.h. bei relativ schwacher kathodischer Polarisation, bei der im Wesentlichen im Sinne einer Sauerstoffverzehrkathode die Sauerstoffumsetzung (Gl. (3)) erfolgt.

[0039] Andererseits kann die Polarisation unter Berücksichtigung des jeweiligen pH-Wertes des Elektrolyten so erfolgen, dass hauptsächlich eine Wasserstoffentwicklung (Gl. (2)) einsetzt. Hierbei muss ein geeignetes Prozessfenster gewählt werden, da eine zu schwache Polarisation keine ausreichend beschleunigte Alkalisierung und eine zu starke Polarisation kontraproduktiv für die Schichtausbildung ist, und zwar aufgrund der Wasserstoffentwicklung, die zu einer Verwirbelung bzw. Konvektion des Elektrolyten führt und darüber hinaus die zu beschichtende Oberfläche mit Gasblasen belegt. Deshalb wird erfindungsgemäß das Prozessfenster in der oben bereits erläuterten Weise eingestellt.

[0040] Typische Dicken der erfindungsgemäß auf dem jeweiligen metallischen Substrat abgeschiedenen anorganischen Schichten liegen im Bereich von 20 - 200 nm.

[0041] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert. Es zeigen jeweils schematisch:

Fig. 1 ein Diagramm, in dem die durch Anwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens und die durch eine konventionelle Verfahrensweise erzielten Schichtdicken gegenübergestellt sind;

Fig. 2 eine Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme einer durch Feuerverzinken beschichteten und anschließend dressierten Stahl Flachproduktprobe nach 60 s potenzialfreier und potenzialunterstützter ZrO_2 -Abscheidung (-1,8 V (vs. SHE) für 60 s);

Fig. 3 eine Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme einer durch Feuerverzinken beschichteten und anschließend dressierten Stahl Flachproduktprobe nach 60 s potenzialfreier und potenzialunterstützter ZrO_2 -Abscheidung (-1,4 mA/cm² für 5 s und anschließend -0,3 mA/cm² für 55 s) ;

Fig. 4 eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Vorrichtung.

[0042] Zur Demonstration der Erfindung sind Blechproben aus einem automobiltypischen Tiefziehstahl bereitgestellt worden, der durch sein Eigenschaftsprofil besonders zum Herstellen von Bauteilen für die Außenhaut von Automobilen geeignet ist. Ein Tiefziehstahl dieser Art ist unter der Bezeichnung HC180B (Werkstoffnummer 1.0395) bekannt.

[0043] Die Blechproben sind aus zum Schutz gegen Korrosion in einem Feuerverzinkungsverfahren beidseitig verzinktem und dressiergewaltem Stahlband abgeteilt worden. Die Zinkschichtdicke betrug bei den Proben im Mittel 10 µm. Derartige Zinkbeschichtungen sind in der Fachwelt auch unter der Kurzbezeichnung "Z100" bekannt. Alternativ können die Blechproben auch mit einer Zink-Magnesium-Beschichtung versehen sein.

[0044] Die Blechproben sind mit einem alkalischen Reinigungsmittel vorentfettet und durch Wasserspülung neutralisiert worden. Anschließend ist die gereinigte Oberfläche im erwärmten Luftstrom getrocknet worden.

[0045] Daraufhin ist eine vorwiegend wässrige Formulierung auf die Blechproben appliziert worden, die wie folgt charakterisiert ist:

- H_2ZrF_6 -Gehalt von 0,003 mol/l bis 0,1 mol/l der Konversionslösung, insbesondere 0,01 mol/l;
- pH-Bereich: 4 - 5,5, insbesondere bevorzugt 4, beispielsweise eingestellt mittels 10 Gew.-% Ammoniumbicarbonat-Lösung;
- Elektrische Leitfähigkeit 2000 +/- 500 $\mu\text{S/m}$, die erforderlichenfalls beispielsweise durch Zugabe eines geeigneten Leitsalzes, wie beispielsweise Natriumsulfat, eingestellt werden kann.
- Optionale Konvektion des Elektrolyten während der Schichtabscheidung.
- Optionale Begasung des Elektrolyten mit Luft oder Sauerstoff.

[0046] Die Barriereigenschaften der applizierten Konversionsschichten wurden mittels Zyklovoltammetrie charakterisiert und mit entsprechenden stromlos abgeschiedenen ZrO_2 -Schichten verglichen (Figuren 2 und 3). Die Applikationszeit betrug jeweils 60 s. Durch die Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme wird deutlich, dass die Barriereigenschaften im Fall der potenzial- bzw. stromunterstützten Variante höher sind als im Fall der potenzial- bzw. stromfreien Abscheidung. Komplementäre oberflächenanalytische Messungen (XPS) zeigten darüber hinaus, dass die potenzialunterstützte Variante eine deutlich dickere ZrO_2 -Schicht aufweist (Fig. 1).

Beispiel 1 (Potentiostatisches Verfahren)

- Potenzial max. -2,4 V vs. SHE, insbesondere $-1,8 \pm 0,1$ V vs. SHE;
- Dauer der potentiostatischen Polarisation bis 900 s, insbesondere 15 s;
- Optional kann das vorgereinigte Substrat zwecks einer zusätzlichen anodischen Reinigung für 2 - 5 sec um $0,4 \pm 0,1$ V positiver relativ zum Ruhepotential polarisiert werden.

Beispiel 2 (Galvanostatisches Verfahren)

- Stromdichte max. -2,7 mA/cm², insbesondere $-0,3 \pm 0,1$ mA/cm²;
- Dauer der galvanostatischen Polarisation bis 900 s, insbesondere 15 s;
- Optional kann das vorgereinigte Substrat zwecks einer zusätzlichen anodischen Reinigung für 2 - 5 sec anodisch polarisiert werden.

Beispiel 3 (Puls- oder Potenzialsprungverfahren bzw. Stromsprungverfahren)

[0047] Potenzialsprung:

- Zunächst Potenzial max. -3,5 V vs. SHE, insbesondere $-2,2 \pm 0,1$ V vs. SHE, für 5 s, anschließend Potenzialsprung auf
- Potenzial max. -1,9 V vs. SHE, insbesondere $-1,3 \pm 0,1$ V vs. SHE, für 55 s;

[0048] Stromsprung:

- Stromdichte max. -2,7 mA/cm², insbesondere $-1,4 \pm 0,1$ mA/cm², für 5 s, anschließend Stromsprung auf
- Stromdichte max. -0,7 mA/cm², insbesondere $-0,3 \pm 0,1$ mA/cm², für 55 s.

- Optional kann das vorgereinigte Substrat zwecks einer zusätzlichen anodischen Reinigung für 2 - 5 sec anodisch polarisiert werden.

[0049] Die voranstehend erläuterten Versuche sind im Labor (Becherglasversuche) mit praxisgerechten Parametern und Bedingungen durchgeführt worden.

[0050] Für die Abscheidung der in den Beispielen 1 - 3 abgeschiedenen ZrO_2 -Beschichtung kann in der betrieblichen Praxis jeweils eine Vorrichtung 1 der in Fig. 4 schematisch dargestellten Art eingesetzt worden. Nach diesem Prinzip aufgebaute Vorrichtungen werden bisher beispielsweise für die elektrolytische Bandreinigung verwendet.

[0051] Die Vorrichtung 1 umfasst mehrere in Förderrichtung F durchlaufene, in Linie hintereinander angeordnete so genannte Horizontalzellen 2,3,4 mit jeweils einem Becken 5, das mit der voranstehend erläuterten wässrigen Lösung als Elektrolyten gefüllt ist und durch das die zu beschichtende Blechprobe P in horizontaler Ausrichtung gefördert wird. Der Elektrolyt wird dabei durch eine Pumpe 6 im Umlauf gefördert und über Düsen 7 in an sich bekannter Weise so auf die Ober- und Unterseite der Blechprobe P aufgebracht, dass der austretende Elektrolytstrom großflächig an der betreffenden Seite der Blechprobe P entlangströmt.

[0052] Am Eingang und Ausgang des jeweiligen Beckens 5 ist jeweils ein Rollenpaar angeordnet. Jedes der Rollenpaare umfasst eine oberhalb des Förderwegs der Blechprobe P angeordnete Stromrolle 8,9 und eine unterhalb des Förderwegs angeordnete Andrückrolle 10,11, die die Blechprobe P gegen die zugeordnete Stromrolle 8,9 drückt.

[0053] Die Stromrollen 8,9 sind an den Minuspol (-) einer Gleichrichter/Stromversorgungseinheit 12 angeschlossen, deren Pluspol (+) über Stromschienen 13 mit Anoden 14 verbunden ist, die sich ober- und unterhalb des Förderwegs zwischen den Stromrollen/Andrückrollenpaaren 8,10;9,11 erstrecken.

[0054] Alternativ zu der Vorrichtung gemäß Fig. 4 kann die erfindungsgemäße Polarisation auch in einem elektrisch ausreichend dichten Sprühvorhang oder in einem entsprechend gestalteten Rollercoating-Verfahren erfolgen, wobei hierbei eine nachgelagerte Abluftzone oder direkt angeschlossene Trocknung in einer Heizstrecke mit erwärmter Luft oder IR-Trocknungsunterstützung vorgesehen sein kann, so dass die Trocknung bei 90 °C +/- 10 °C innerhalb von 1 - 10 Sekunden erfolgt.

[0055] Die unter den voranstehend dargelegten Bedingungen in einer Vorrichtung der in Fig. 4 dargestellten Art innerhalb einer Behandlungsdauer von 60 s absolvierte Abscheidung resultiert in einer Zr-Konversionsschicht, deren Auflagengewicht 20 und 200 mg/m² beträgt. Zusätzlich bildet sich eine Si-Auflage mit einem Auflagengewicht von 5 - 500 mg/m².

[0056] Um einen antikorrosiven Schutz beim Transport zum Verarbeiter der Blechproben P zu gewährleisten, können die Blechproben P mit einem nichtkorrosiven Schutzöl oder mit einem ihre Umformbarkeit unterstützenden Mittel mit einem typischen Auflagengewicht von typischerweise bis zu 1,2 g/m² beschichtet werden. Die erfindungsgemäße Konversionsschicht ermöglicht dabei auch deutlich unter diesem Grenzwert liegende Auflagengewichte, so dass das Schutzöl bzw. das die Umformbarkeit verbessernde Mittel erforderlichenfalls für die Weiterverarbeitung besonders leicht von der jeweiligen Probe bzw. dem daraus geformten Bauteil entfernt werden kann.

[0057] In der großtechnischen Produktion werden statt der Blechproben P üblicherweise Stahlbänder verarbeitet, die im kontinuierlichen Durchlauf die Vorrichtung 1 durchlaufen. Das erhaltene Stahlflachprodukt wird typischerweise zu einem Coil aufgewickelt und lagerfähig gemacht.

[0058] Bei der Erzeugung von Karosseriebauteilen werden die aus den in der voranstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen Weise erhaltenen Bleche oder Bänder zum jeweiligen Bauteil umgeformt, mit dem dann die Fahrzeugkarosse gebildet wird. Vor der Montage der Fahrzeugkarosse erfolgt der Auftrag der äußeren Beschichtung, deren Haftung auf dem Stahlsubstrat durch die in erfindungsgemäßer Weise aufgetragene Konversionsschicht gewährleistet ist.

[0059] In einem weiteren Versuch ist eine in der oben bereits erläuterten Weise bereitgestellte Probe P ebenfalls mit einem alkalischen Reinigungsmittel vorentfettet und durch Wasserspülung neutralisiert worden. Die gereinigte Oberfläche ist anschließend im erwärmten Luftstrom getrocknet worden.

[0060] Die zu erzielende oberflächenzustandskonvertierende Belegung ist durch Auftrag einer vorwiegend wässrigen Formulierung im Tauchverfahren (mit 15 sec direkter Tauchzeit) mit nachfolgender Abluftzeit von bis zu 30 sec bei Raumtemperatur und ggf. anschließender forcierter Trocknung im, beispielsweise auf 140 °C temperiertem Umluftofen getrocknet worden. Eine Temperaturerhöhung des Ersttrocknungsschrittes bis zu 90 °C gleicht erhöhte Bandgeschwindigkeiten aus.

[0061] Die applizierte Konversionslösung enthielt als vorwiegend wässrige Formulierung Zr resultierend aus dem H_2ZrF_6 -Gehalt von 0,003 mol/l bis 0,1 mol/l der Konversionslösung oder in Kombination mit 1 bis 1,5 Gew.-% Organosilan resultierend aus den kombinierten, epoxygruppenhaltigen Epoxisilanen.

[0062] Das Elektrolytsystem ist auf einen pH-Bereich von 4 - 5,5, insbesondere 4 - 4,2, eingestellt worden. Dieser pH-Bereich ist durch Zugabe von Ammoniumbicarbonat oder einem anderen aus dem Stand der Technik bekannten Puffersystem stabilisiert worden.

[0063] Im Beispiel ist eine elektrische Leitfähigkeit des Applikationselektrolyten von 2000 +/- 500 mS/m, welcher durch

einen Leitelektrolyten justiert wird, und ein Elektrodenabstand von 30 mm +/- 10 mm verwendet worden.

[0064] Die vorgereinigte Probe ist zusätzlich für 2..5 s um 400 +/- 100 mV positiver relativ zum Ruhepotential polarisiert worden.

[0065] Folgende Variationen der Schichterzeugung sind möglich:

A) Es erfolgt eine Polarisation bis auf 2400 mV negativer relativ zum Ruhepotential (bevorzugt 1500 mV) für mindestens 8 sec, insbesondere 15 sec.

B) Alternativ kann eine gepulste Polarisation durchgeführt werden. Das 500 mV negativer relativ zum Ruhepotential polarisierte Substrat wird wie folgt mit einem gepulsten Potential beaufschlagt:

Pulshöhe: bis 2400 mV negativer relativ zum Ruhepotential

Pulsdauer: 0,1 msec

Zeitabstand zwischen zwei Pulsen: 1 msec

C) Die Zr-Belegung kann durch gezielte Kombination von Puls- und Konstantpolarisationsphasen eingestellt werden.

[0066] Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere zum Auftrag von Schichten der in den eingangs bereits genannten, durch Bezugnahme in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung einbezogenen deutschen Patentanmeldung 10 2013 113 731.8 vom 9. Dezember 2013 und Internationalen Patentanmeldung PCT/EP2014/076987 geeignet.

BEZUGSZEICHEN

[0067]

- | | |
|---------|---------------------------------------|
| 1 | Vorrichtung zum Abscheiden |
| 2, 3, 4 | Horizontalzellen |
| 5 | Becken |
| 6 | Pumpe |
| 7 | Düsen |
| 8, 9 | Stromrollen |
| 10, 11 | Andrückrollen |
| 12 | Gleichrichter/Stromversorgungseinheit |
| 13 | Stromschienen |
| 14 | Anoden |

- | | |
|---|----------------|
| F | Förderrichtung |
| P | Blechprobe |

Patentansprüche

- Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung einer dünnen anorganischen Beschichtung auf mindestens eine Oberfläche eines metallischen, elektrisch leitfähigen Substrats, das während des Abscheidungs Vorgangs in einem Elektrolyten gehalten wird, der Bestandteile enthält, die als Folge des Abscheidungsprozesses die Beschichtung bilden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mit der anorganischen Beschichtung zu belegende Oberfläche des Substrats während des Aufenthalts in dem Elektrolyten kathodisch polarisiert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das metallische Substrat ein Stahl Flachprodukt ist.
- Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahl Flachprodukt mit einer metallischen Schutzschicht beschichtet ist.
- Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Elektrolyt ein Elektrolyt aus der Gruppe der wässrigen und sauren Elektrolytlösungen verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt eine wässrige Lösung ist, die eine Zr- oder Ti-Verbindung enthält, die in Zirkon- oder Titan-Fluorkomplexe dissoziiert.
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kathodische Polarisation durch Anwendung eines potentiostatischen Verfahrens erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein zeitlich konstantes Potenzial an die zu beschichtende Metalloberfläche angelegt wird, welches dem Ruhepotenzial eines Substrats in dem jeweiligen Elektrolyten entspricht und um mehr als 100 mV in kathodischer Richtung verschoben ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kathodische Polarisation durch Anwendung eines galvanostatischen Verfahrens erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Stromdichten von betragsmäßig 0,1 mA/cm² eingestellt werden.
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polarisation in einem Puls- oder Sprungverfahren zur Anwendung kommt.
11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat im Durchlauf durch den Elektrolyten geleitet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Relativgeschwindigkeit, mit der das elektrisch leitfähige Substrat durch den Elektrolyten bewegt wird, 0,5 - 15 m/s beträgt.
13. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der auf dem Substrat durch die Abscheidung erzielten anorganischen Beschichtung 20 - 200 nm beträgt.
14. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat in einem Abscheidvorgang vorgeschalteten Schritt elektrochemisch vorgereinigt wird.

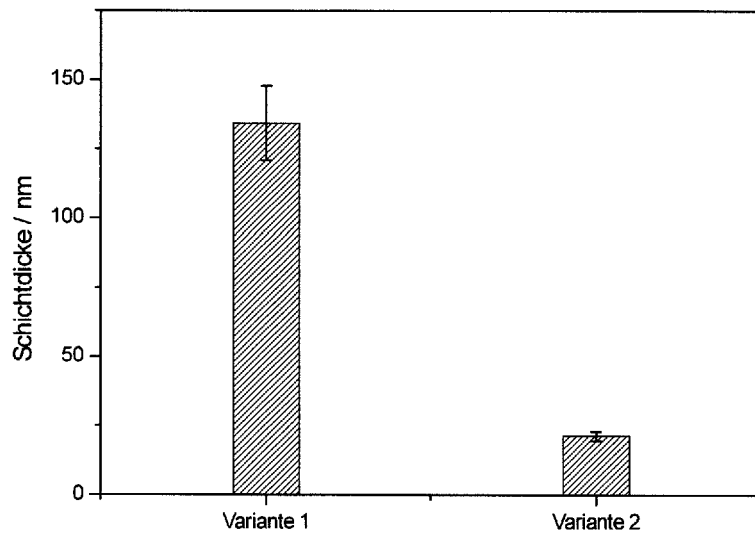


Fig. 1

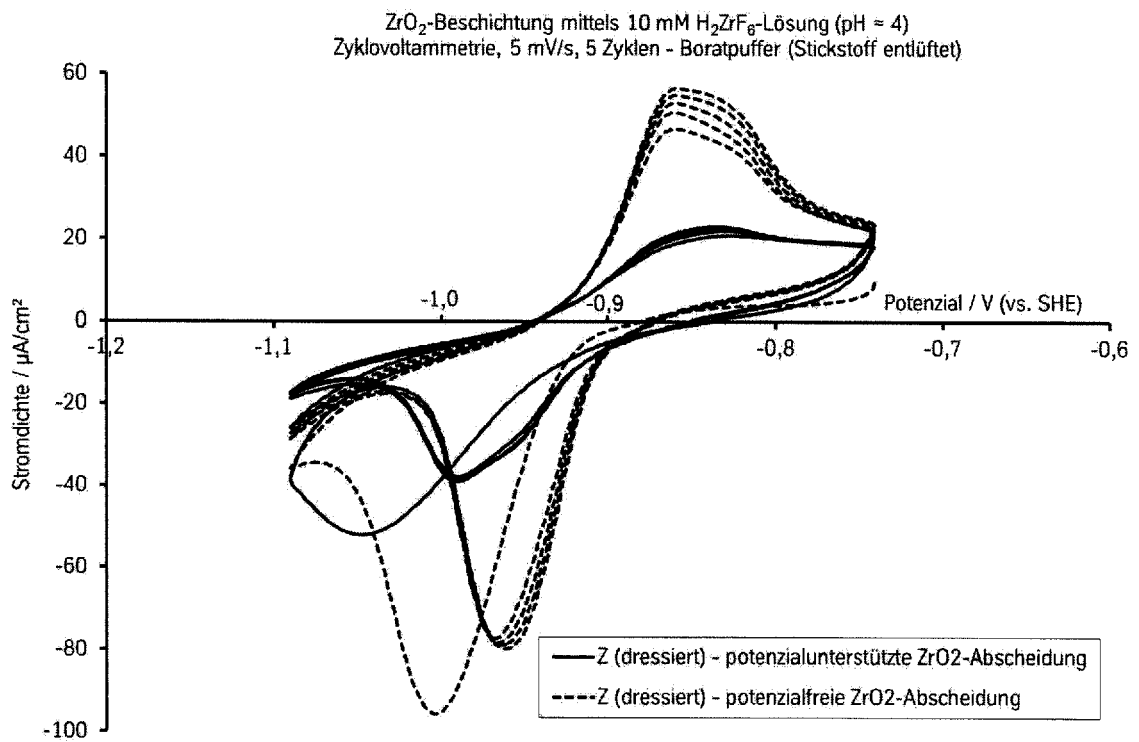


Fig. 2

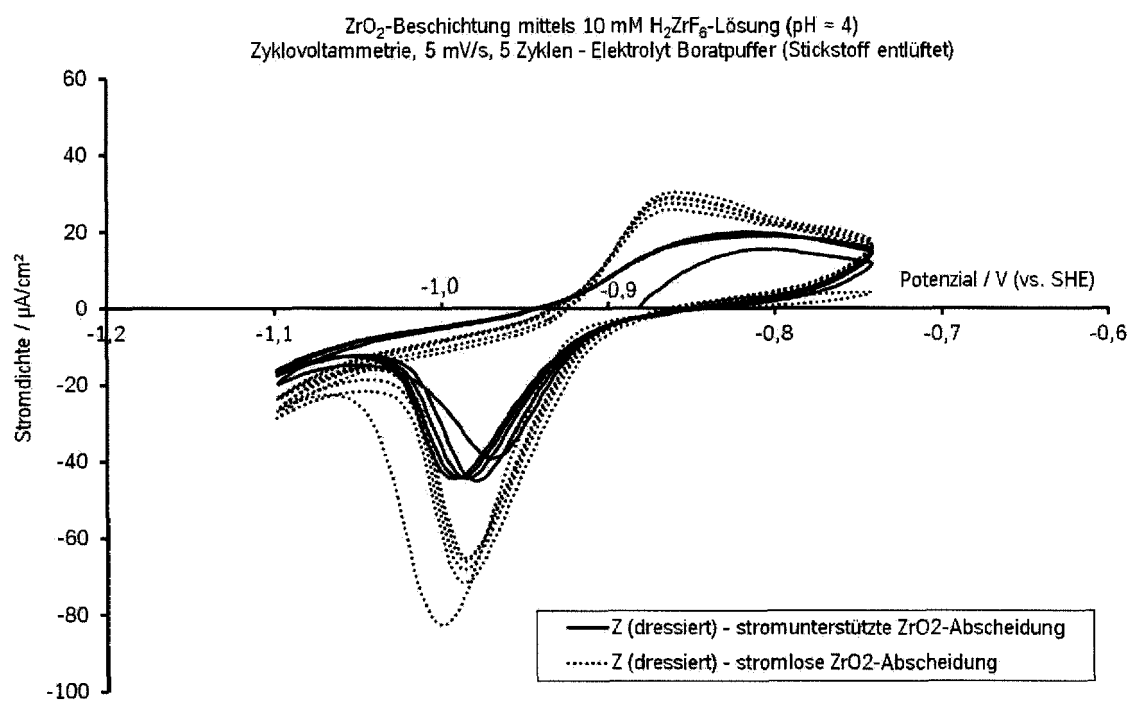


Fig. 3

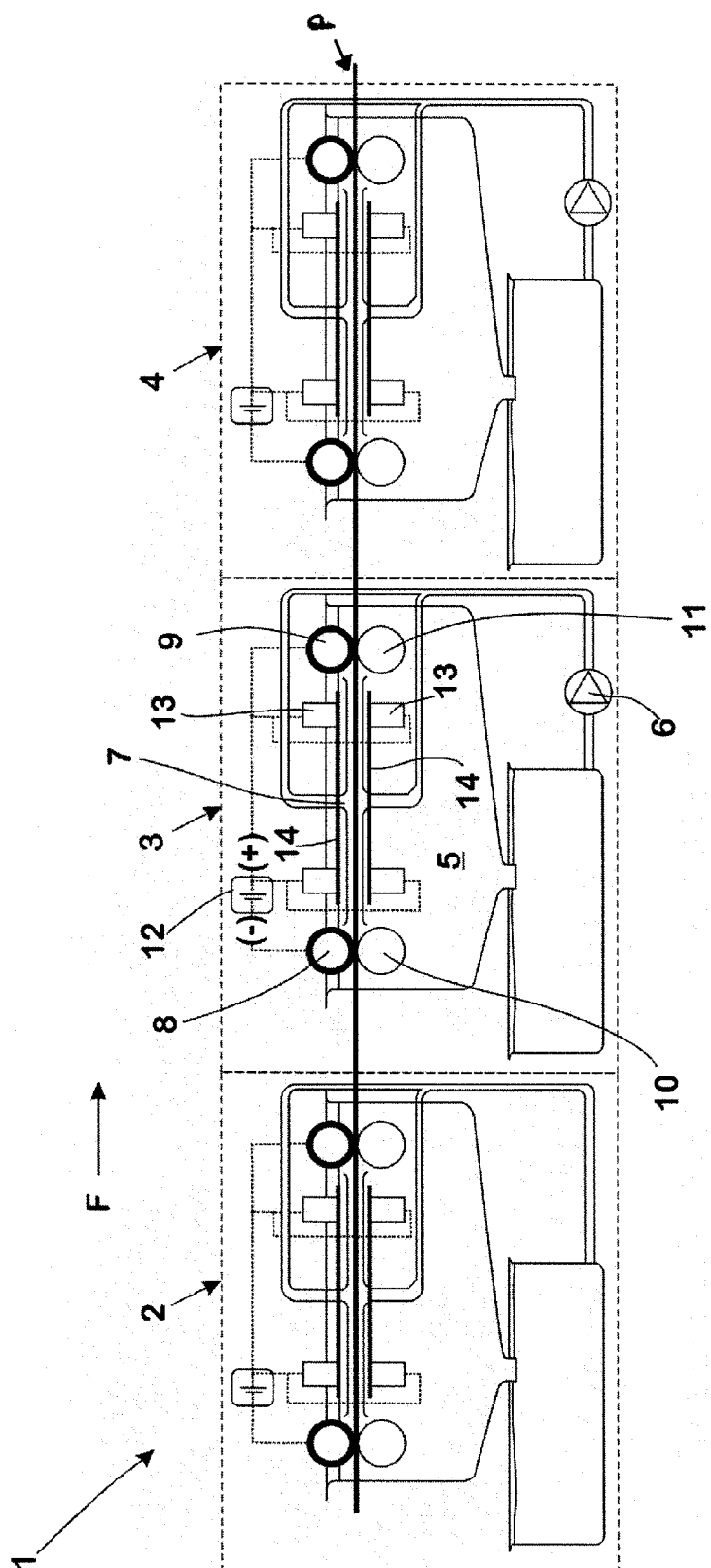


Fig. 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 15 17 1740

5

10

15

20

25

30

35

40

45

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 2 439 310 A1 (NIPPON STEEL CORP [JP]) 11. April 2012 (2012-04-11) * Zusammenfassung * * Vergleichsbeispiel 3 * * Tabelle 2 * * Absätze [0023] - [0033], [0038], [0063], [0064] *	1-4,13,14	INV. C25D9/10 C25D21/12
X	US 2011/300402 A1 (TACHI KI AKIRA [JP] ET AL) 8. Dezember 2011 (2011-12-08) * Zusammenfassung * * Tabelle 2 * * Absätze [0074], [0075], [0178] - [0195] *	1-5,14	
X	US 2013/216858 A1 (SUZUKI TAKESHI [JP] ET AL) 22. August 2013 (2013-08-22) * Zusammenfassung * * Absätze [0030], [0031], [0053] - [0057], [0064], [0065] *	1-5,13,14	
X	US 2011/259756 A1 (HIRANO SHIGERU [JP] ET AL) 27. Oktober 2011 (2011-10-27) * Zusammenfassung * * Beispiel C * * Absätze [0031], [0032] *	1-5,13,14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
X	EP 2 787 102 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]) 8. Oktober 2014 (2014-10-08) * Zusammenfassung * * Absätze [0005], [0068], [0078], [0098] *	1-5,14	
X	US 2012/183753 A1 (HIRANO SHIGERU [JP] ET AL) 19. Juli 2012 (2012-07-19) * Zusammenfassung * * Absätze [0038], [0045], [0079], [0080] *	1-5,13,14	
----- -/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. November 2015	Prüfer Lange, Ronny
KATEGORIE DER GENANNTEN 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 Patentedokument, 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	

1

50

55

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 15 17 1740

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2013/206285 A1 (SUZUKI TAKESHI [JP] ET AL) 15. August 2013 (2013-08-15) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1, 6 * * Absätze [0038] - [0043], [0063] - [0069] * -----	1-5, 13, 14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. November 2015	Prüfer Lange, Ronny
KATEGORIE DER GENANNTEN 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	

 1
 EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

2-5, 13, 14(vollständig); 1(teilweise)

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 15 17 1740

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 2-5, 13, 14(vollständig); 1(teilweise)

Erfindung I betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung einer dünnen anorganischen Beschichtung auf mindestens eine Oberfläche eines metallischen, elektrisch leitfähigen Substrats, das während des Abscheidungs Vorgangs in einem Elektrolyten gehalten wird, der Bestandteile enthält, die als Folge des Abscheidungsprozesses die Beschichtung bilden, wobei die mit der anorganischen Beschichtung zu belegende Oberfläche des Substrats während des Aufenthalts in dem Elektrolyten kathodisch polarisiert wird und wobei entweder das metallische Substrat ein Stahl Flachprodukt ist und das Stahl Flachprodukt mit einer metallischen Schutzschicht beschichtet ist und/oder ein Elektrolyt aus der Gruppe der wässrigen und sauren Elektrolytlösungen verwendet wird und/oder der Elektrolyt eine wässrige Lösung ist, die eine Zr- oder Ti-Verbindung enthält, die in Zirkon- oder Titan-Fluorkomplexe dissoziiert.

2. Ansprüche: 6-10(vollständig); 1(teilweise)

Erfindung II betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung einer dünnen anorganischen Beschichtung auf mindestens eine Oberfläche eines metallischen, elektrisch leitfähigen Substrats, das während des Abscheidungs Vorgangs in einem Elektrolyten gehalten wird, der Bestandteile enthält, die als Folge des Abscheidungsprozesses die Beschichtung bilden, wobei die mit der anorganischen Beschichtung zu belegende Oberfläche des Substrats während des Aufenthalts in dem Elektrolyten kathodisch polarisiert wird und wobei entweder die kathodische Polarisation durch Anwendung eines potentiostatischen Verfahrens erfolgt und ein zeitlich konstantes Potenzial an die zu beschichtende Metalloberfläche angelegt wird, welches dem Ruhepotenzial eines Substrats in dem jeweiligen Elektrolyten entspricht und um mehr als 100 mV in kathodischer Richtung verschoben ist oder die kathodische Polarisation durch Anwendung eines galvanostatischen Verfahrens erfolgt und Stromdichten von betragsmäßig 0,1 mA/cm² eingestellt werden und/oder die Polarisation in einem Puls- oder Sprungverfahren zur Anwendung kommt.

3. Ansprüche: 11, 12(vollständig); 1(teilweise)

Erfindung III betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung einer dünnen anorganischen Beschichtung auf mindestens eine Oberfläche eines metallischen, elektrisch leitfähigen Substrats, das während des Abscheidungs Vorgangs



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 15 17 1740

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

in einem Elektrolyten gehalten wird, der Bestandteile enthält, die als Folge des Abscheidungsprozesses die Beschichtung bilden, wobei die mit der anorganischen Beschichtung zu belegende Oberfläche des Substrats während des Aufenthalts in dem Elektrolyten kathodisch polarisiert wird und wobei das Substrat im Durchlauf durch den Elektrolyten geleitet wird und optional die Relativgeschwindigkeit, mit der das elektrisch leitfähige Substrat durch den Elektrolyten bewegt wird, 0,5 - 15 m/s beträgt.

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

EP 15 17 1740

5 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.

12-11-2015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2439310 A1	11-04-2012	CN 102459697 A	16-05-2012
		EP 2439310 A1	11-04-2012
		JP 5672775 B2	18-02-2015
		JP 2011012344 A	20-01-2011
		KR 20120012464 A	10-02-2012
		KR 20140090692 A	17-07-2014
		TW 201107535 A	01-03-2011
		US 2012064369 A1	15-03-2012
		WO 2010140711 A1	09-12-2010
US 2011300402 A1	08-12-2011	KEINE	
US 2013216858 A1	22-08-2013	CN 103097583 A	08-05-2013
		CO 6680725 A2	31-05-2013
		JP 2012082514 A	26-04-2012
		TW 201217578 A	01-05-2012
		US 2013216858 A1	22-08-2013
		WO 2012036203 A1	22-03-2012
US 2011259756 A1	27-10-2011	KEINE	
EP 2787102 A1	08-10-2014	CA 2857436 A1	06-06-2013
		CN 104105822 A	15-10-2014
		EP 2787102 A1	08-10-2014
		JP 5215509 B1	19-06-2013
		JP WO2013080325 A1	27-04-2015
		KR 20140084363 A	04-07-2014
		TW 201329286 A	16-07-2013
		US 2015021192 A1	22-01-2015
		WO 2013080325 A1	06-06-2013
US 2012183753 A1	19-07-2012	US 2012183753 A1	19-07-2012
		US 2015086720 A1	26-03-2015
US 2013206285 A1	15-08-2013	CN 103097581 A	08-05-2013
		CO 6680711 A2	31-05-2013
		JP 5754099 B2	22-07-2015
		JP 2012062518 A	29-03-2012
		TW 201224205 A	16-06-2012
		US 2013206285 A1	15-08-2013
		WO 2012036200 A1	22-03-2012

EPO FORM P0461

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

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

- EP 1694879 B1 [0013]
- US 7959982 B2 [0013]
- DE 102013113731 [0014] [0015] [0066]
- EP 2014076987 W [0014] [0015] [0066]
- WO 2010046392 A2 [0030]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- P. PUOMI ; H. M. FAGERHOLM ; J. B. ROSENHOLM ; K. JYRKÄS. Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and galfan coated steel. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 115, 70-78 [0008]
- P. PUOMI ; H. M. FAGERHOLM ; J. B. ROSENHOLM ; R. SIPILÄ. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and galfan coated steel. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 115, 79-86 [0008]
- T. LOSTAK ; A. MALJUSCH ; B. KLINK ; S. KREBS ; M. KIMPEL ; J. FLOCK ; S. SCHULZ ; W. SCHUHMANN. Zr-based conversion layer on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets: insights into the formation mechanism. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 137, 65-74 [0008]
- T. LOSTAK ; S. KREBS ; A. MALJUSCH ; T. GOTHE ; M. GIZA ; M. KIMPEL ; J. FLOCK ; S. SCHULZ. Formation and characterization of Fe³⁺- / Cu²⁺-modified zirconium oxide conversion layers on zinc alloy coated steel sheets. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 112, 14-23 [0009]
- KORYTA, J. ; DVORAK, J. ; BOHACKOVA, V. Lehrbuch der Elektrochemie. Springer Verlag, 1975, XVI [0023]