



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
02.02.94 Patentblatt 94/05

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

②① Anmeldenummer : **90890216.6**

②② Anmeldetag : **24.07.90**

⑤④ **Verfahren zur einseitigen elektrolytischen Beschichtung flächiger Werkstücke aus Stahl.**

③⑩ Priorität : **24.07.89 AT 1778/89**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
30.01.91 Patentblatt 91/05

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
02.02.94 Patentblatt 94/05

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE ES FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
US-A- 3 959 099
US-A- 4 464 232
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 103, Nr. 6,
1985, Seite 514, Zusammenfassung Nr. 44861f,
Columbus, Ohio, US; & DD-A-217 541 (FI-
SCHER) 16-01-1985

⑦③ Patentinhaber : **Maschinenfabrik Andritz**
Aktiengesellschaft
Statteggerstrasse 18
A-8045 Graz-Andritz (AT)

⑦② Erfinder : **Maresch, Gerald, Dr. Dipl.-Ing.**
Johann Straussgasse 41-47
A-2340 Mödling (AT)
Erfinder : **Krupicka, Ulrich**
Gebhardtgasse 6/4
A-1190 Wien (AT)

⑦④ Vertreter : **Köhler-Pavlik, Johann, Dipl.-Ing.**
Margaretenplatz 5
A-1050 Wien (AT)

EP 0 410 955 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur einseitigen elektrolytischen Beschichtung flächiger Werkstücke aus Stahl, insbesondere Stahlbänder, mit einem Metall bzw. einer Metallegierung, insbesondere mit einer Zink-Nickel-Legierung, wobei nach Aufbringen einer dünnen Schicht aus demselben Material, das für die einseitige Beschichtung vorgesehen ist, auf beiden Seiten des Werkstückes die einseitige Beschichtung durchgeführt wird und schließlich eine elektrolytische Ablösung der dünnen Schicht auf der Seite, welche der dauerhaft zu beschichtenden Seite gegenüberliegt, erfolgt, wobei das Werkstück zur elektrolytischen Ablösung als Mittelleiter geschaltet wird.

In den letzten Jahren sind verschiedene Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung eines Stahlbandes mit einer Zink-Nickel-Legierung beschrieben worden, die sich aber alle auf die beidseitige Beschichtung beziehen. Will man jedoch die Beschichtung nur einseitig durchführen und transportiert dabei das Stahlband durch den Elektrolyt, der Zink und Nickelsalze enthält, so bekommt man auf der unbeschichteten Seite eine Zementation des Nickels auf dem Stahlblech, die in der anschließenden Weiterverarbeitung stört.

Die Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zu schaffen, welches den oben angeführten Nachteil der Zementation auf der unbeschichteten Seite vermeidet.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Elektrolyt bei der Ablösung eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalichlorids, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumchlorid, bei einem pH-Wert von 7 bis 12 verwendet wird.

In der nachfolgenden Beschreibung soll die Erfindung und weitere Merkmale davon unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung näher erläutert werden.

Fig. 1 zeigt ein Schema einer Galvanikanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, und

Fig. 2 den schematischen Aufbau der Ablösezelle.

Das Stahlband wird nach Durchlaufen der Reinigungsanlage 1 in der ersten Zelle bzw. im Einlaufteil 2 in die Galvanikanlage 3 auf beiden Seiten mit einer Zink-Nickel-Legierung beschichtet, die in den weiteren Zellen die chemische Zementation des Nickels auf dieser Seite vermeiden soll.

Erst danach erfolgt in einer weiteren Zelle, bzw. in einem anschließenden Teil 2' der Anlage 3 die einseitige Beschichtung mit herkömmlichen Einrichtungen (wie z.B. Stromrolle als Kontaktelement für das Band, etc.)

Sobald diese Beschichtung abgeschlossen und

das Band durch die Spülanlage 4 gelaufen ist, wird gemäß der Erfindung die zuerst aufgebrachte Beschichtung in einer weiteren Zelle 5, der sogenannten "Deplating"-Zelle, die mit einem speziellen Elektrolyt betrieben wird, wieder abgelöst. Als besonders vorteilhaft hat sich dabei ein Elektrolyt auf Basis einer wässrigen Natriumchloridlösung herausgestellt. Es können aber selbstverständlich auch andere lösliche Metallchloride, wie z.B. Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und ähnliche verwendet werden. Als pH-Wert der Lösung hat sich als besonders günstig eine neutrale Lösung von pH = 7 bzw. leicht alkalische Lösung mit einem pH-Wert bis zu 12 herausgestellt, da in diesem pH-Bereich die gelösten Metalle Zink und Nickel sofort als Hydroxide ausfallen und keine weitere Zementation auf dem Stahlband verursachen können. Diese aus dem Elektrolyt ausgefallenen Hydroxide werden mit bekannten Methoden wie z.B. Absetzen und/oder Filtration sowie Hydrozyklone oder Zentrifugieren aus der Lösung entfernt.

Zum Auflösen der Zink-Nickel-Legierung muß das Band anodisch geschaltet werden. Versuche haben gezeigt, daß dafür eine Schaltung, die man in der Technik als Mittelleiter bezeichnet, von Vorteil ist. Die Fig. 2 zeigt ein Schema einer derartig aufgebauten "Deplating"-Zelle. Dabei durchläuft das Band 10 zumindest ein Elektrodenpaar 11, 12 bzw. 11', 12', von dem ein Teil anodisch und ein Teil kathodisch geschaltet ist. Die der Anode 11, 11' gegenüberstehende Seite des Bandes wird dadurch kathodisch polarisiert und die der Kathode 12, 12' gegenüberliegende Seite anodisch polarisiert und von dieser Seite wird die Legierung abgelöst.

Überraschenderweise ist der Strom, der zum Auflösen der Beschichtung notwendig ist, nicht gleich dem Strom zur Beschichtung, sondern beträgt etwa das Zwei- bis Fünffache davon.

Für die Anordnung der Elektroden in der Ablösezelle ist es weiters notwendig, daß diese stets komplett mit Elektrolyt bedeckt sind und daß der Elektrolytspiegel 13 in der Zelle höher als die Oberkante der Anode ist, um die Bildung von gasförmigem Chlor zu vermeiden. Als Elektrodenmaterial für die Ablösezelle können sowohl Edelstahl als auch Nickel oder andere bekannte Elektrodenmaterialien und als Anode auch plattinierte bzw. mit Iridiumoxid beschichtete Titanbleche verwendet werden.

Der Temperaturbereich für den Elektrolyten in der Ablösezelle liegt zwischen 20 und 90° C, vorzugsweise zwischen 40 und 65° C.

Das aus der Ablösezelle 5 kommende Band durchläuft noch eine weitere Spülanlage 4' und schließlich einen Trockner 6.

Ausführungsbeispiele:

In einer elektrolytischen Bandbeschichtungsanlage wurde ein Stahlband einseitig mit einer Zink-

Nickel-Legierung beschichtet. Beim Auslauf des Bandes war die unbeschichtete Seite braun verfärbt und im Rasterelektronenmikroskop konnte chemische Zementation des Nickels auf der unbeschichteten Seite nachgewiesen werden. Die Anlage wurde daraufhin mit einer Ablösezone gemäß der Erfindung erweitert und in der ersten Zelle elektrolytisch eine Schutzschicht aufgebracht. Als Elektrolyt wurde eine wässrige Natriumsulfatlösung verwendet und die Stromzuführung zum Ablösen erfolgte durch eine anodisch geschaltete Stromrolle. Bei Einstellen eines Stroms, der der theoretischen Schutzschicht entsprach, war diese nur zum Teil entfernt. Erst bei Erhöhung des Stroms auf den dreifachen Wert war das Band frei von der abgeschiedenen Schicht, die Oberfläche war nach dem Spülvorgang jedoch hellbraun verfärbt. Der Elektrolyt wurde daraufhin gegen eine wässrige Natriumphosphatlösung, die auf pH = 7 eingestellt war, ausgetauscht. Auch hier war die Oberfläche erst nach der dreifachen theoretischen Strommenge frei von Zink-Nickel-Resten, doch leicht braun verfärbt und im Rasterelektronenmikroskop konnten teilweise auf der Oberfläche Phosphatkristalle nachgewiesen werden. Nur nach Verwendung eines Natriumchloridelektrolyts und nach Einbau von Elektroden, die es ermöglichen, das Band nach dem Mittelleiterverfahren zu behandeln, war die Oberfläche nach der Ablösezone metallisch blank und selbst im Rasterelektronenmikroskop konnten keine Verunreinigungen wie Zink- und Nickelreste nachgewiesen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur einseitigen elektrolytischen Beschichtung flächiger Werkstücke aus Stahl, insbesondere Stahlbänder, mit einem Metall bzw. einer Metallegierung, insbesondere mit einer Zink-Nickel-Legierung, wobei nach Aufbringen einer dünnen Schicht aus demselben Material, das für die einseitige Beschichtung vorgesehen ist, auf beiden Seiten des Werkstückes die einseitige Beschichtung durchgeführt wird und schließlich eine elektrolytische Ablösung der dünnen Schicht auf der Seite, welche der dauerhaft zu beschichtenden Seite gegenüberliegt, erfolgt, wobei das Werkstück zur elektrolytischen Ablösung als Mittelleiter geschaltet wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt bei der Ablösung eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalichlorids, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumchlorid, bei einem pH-Wert von 7 bis 12 verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Elektrolyts in der Ablösezone zwischen 20 und 90° C, vorzugsweise zwischen 40 und 65° C, beträgt.

Claims

1. A process for the one-sided electrolytic coating of flat workpieces made of steel, in particular steel strips, with a metal or metal alloy, in particular with a zinc-nickel alloy, the one-sided coating being carried out after a thin layer of the same material provided for the one-sided coating has been applied to both sides of the workpiece, and the thin layer subsequently being detached on the side opposite the side to be coated permanently, the workpiece being connected as a neutral conductor for the purpose of electrolytic detachment, **characterised in that** an aqueous solution of an alkali chloride or alkaline earth chloride, preferably sodium chloride or potassium chloride, with a pH value of 7 to 12 is used as an electrolyte for this detachment.
2. A process according to Claim 1, **characterised in that** the temperature of the electrolyte in the detachment cell is between 20 and 90° C, preferably between 40 and 65° C.

Revendications

1. Procédé pour la déposition électrolytique sur une face sur des pièces planes à usiner en acier, en particulier des feuillards d'acier, d'une couche de métal resp. d'un alliage de métaux, en particulier d'un alliage de nickel-zinc, la déposition sur une face, après le dépôt d'une couche mince du même matériau prévu pour la déposition sur une face, étant alors réalisée sur les deux faces de la pièce à usiner et pour finir, une séparation électrolytique de la couche mince étant effectuée sur la face à revêtir d'une couche de manière durable, la pièce à usiner intervenant pour ce faire en tant que conducteur médian pour la séparation électrolytique, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant qu'électrolyte pour la séparation, une solution aqueuse d'un chlorure alcalin ou alcalino-terreux, de préférence d'un chlorure de potassium ou de sodium présentant une valeur de pH de 7 à 12.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de l'électrolyte dans la cellule de séparation s'élève entre 20 et 90°C, de préférence entre 40 et 65°C.

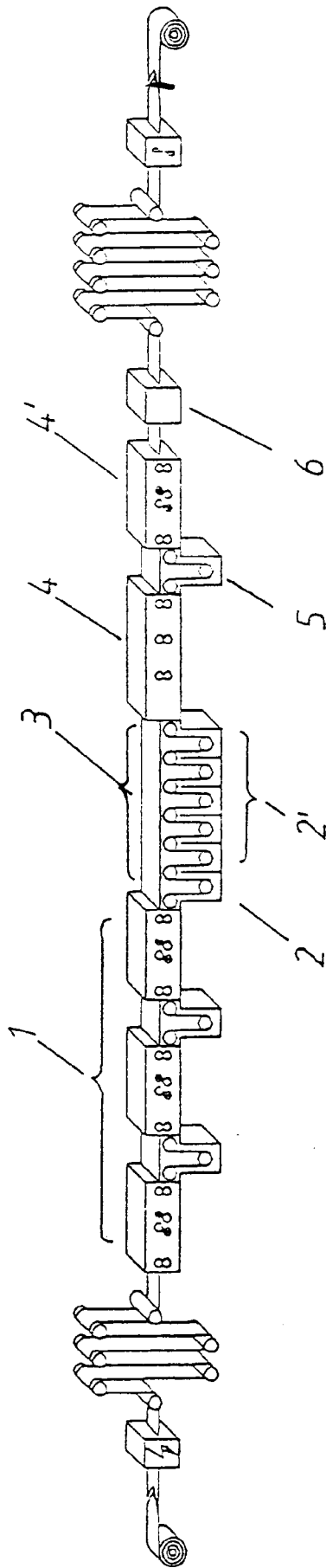


Fig. 1

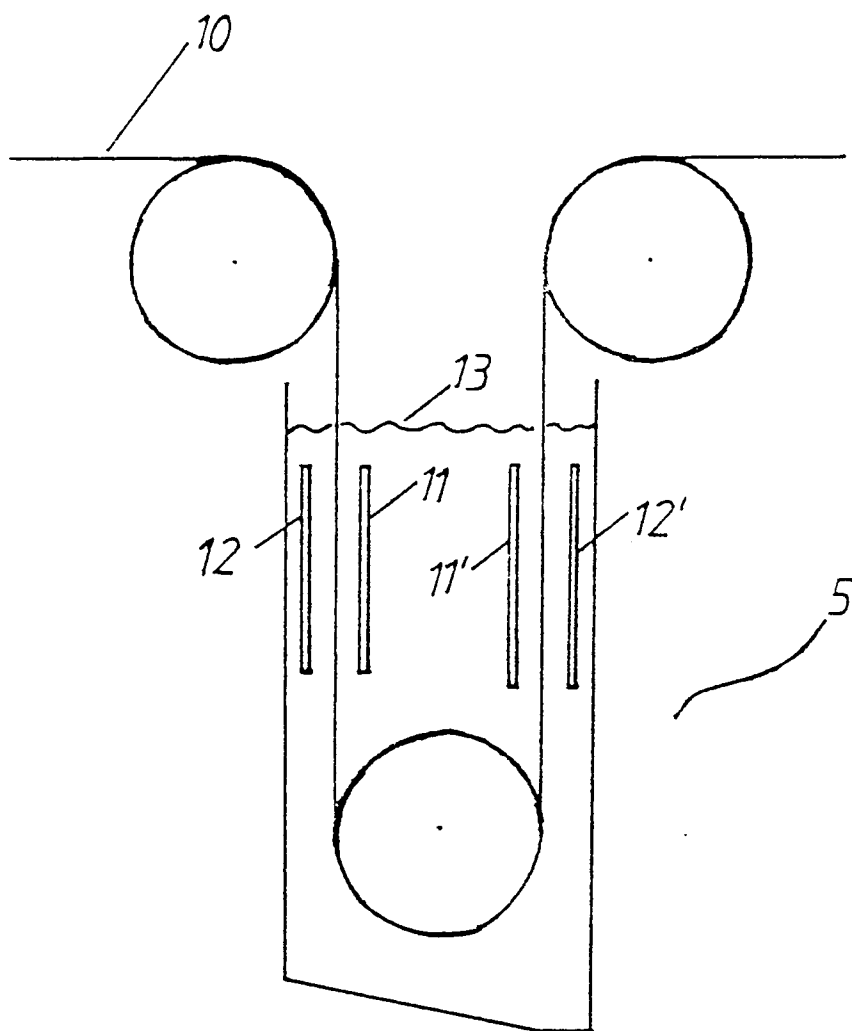


Fig. 2