



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

0 061 130
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82102134.2

51 Int. Cl.³: C 25 D 5/36
C 25 D 21/14, C 25 D 3/56

22 Anmeldetag: 16.03.82

30 Priorität: 17.03.81 DE 3110317

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.09.82 Patentblatt 82/39

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL

71 Anmelder: Rasselstein AG
Postfach 2020
D-5450 Neuwied 1(DE)

72 Erfinder: Elzer, Richard
Tonnenberg 21
D-5450 Neuwied 13(DE)

72 Erfinder: Kilian, Karl-Heinz
Im Breitholz
D-5470 Andernach 13(DE)

72 Erfinder: Siewert, Johannes
Kirchberg 51
D-5470 Andernach 1(DE)

72 Erfinder: Weigel, Hans-Ulrich
Country-Hotel Appartement 94
D-5419 Dernbach(DE)

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

54 Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Legierungsüberzuges auf einem Metallgegenstand, insbesondere eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf Bandstahl.

57 Bei dem Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Legierungsüberzuges auf einem Metallgegenstand, insbesondere eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf Bandstahl, (1) schaltet man dem galvanischen Abscheiden des Legierungsüberzuges eine intensive stromlose Vorbehandlung: (20) des Metallgegenstandes mit dem Elektrolyten voraus, um zunächst eine zink-nickelhaltige dünne Primärschicht abzuscheiden, so daß die eigentliche elektrolytische Zink-Nickel-Beschichtung auf dieser Primärschicht erfolgt. Damit die Abscheidung des Legierungsüberzuges mit einer gewünschten konstanten prozentualen Zusammensetzung erfolgt, verwendet man getrennte, jeweils nur ein Legierungselement enthaltende Anoden (5) (10), die man an getrennte Stromkreise (6) (11) anschließt, um den Strom an den unterschiedliche Legierungselemente enthaltenden Anoden getrennt zu steuern.

EP 0 061 130 A1

Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Legierungs-
überzuges auf einem Metallgegenstand, insbesondere eines
Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf Bandstahl.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Ab-
scheiden eines Legierungsüberzuges auf einem Metallgegen-
stand, insbesondere eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges
auf Bandstahl, unter Verwendung löslicher; jeweils nur ein
5 Legierungselement enthaltender Anoden.

Bandstähle mit Zink-Nickel-Legierungsüberzügen finden Ver-
wendung, wenn Korrosionsbeständigkeit gefordert wird. Da-
bei ist wichtig, daß sie auch im verformten Zustand eine
10 gute Korrosionsbeständigkeit behalten. Diesbezüglich füh-
ren bekannte galvanische Abscheidungsverfahren zu nicht
ganz befriedigenden Ergebnissen.

Bei dem galvanischen Abscheiden eines Legierungsüberzuges
15 auf einem Metallgegenstand, insbesondere eines Zink-Nickel-
Legierungsüberzuges auf Bandstahl kommt ^{auch} es darauf an, daß
der Legierungsüberzug eine vorbestimmte konstante prozentu-
ale Zusammensetzung der Legierungselemente enthält. Die
Abscheidung eines Legierungsüberzuges mit einer konstanten
20 Zusammensetzung hängt jedoch von verschiedenen Faktoren,
in erster Linie von der Konzentration der verschiedenen
Legierungselemente im Elektrolyten ab. Eine einfache Steue-
rung der Konzentration der verschiedenen Legierungselemen-
te im Elektrolyten ist bisher praktisch nicht möglich.

25

Bei einem bekannten Verfahren zum galvanischen Abscheiden
eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf einem Stahldraht
(US-PS 2 419 231) wurden getrennte Nickel- und Zinkanoden
verwendet, deren jeweilige Oberfläche in einem Verhältnis
30 gewählt wurde, wie die gewünschte prozentuale Zusammen-

setzung des Legierungsüberzuges. Es wurden hierbei eine Vielzahl von Zinkanoden und Nickelanoden auf einem gemeinsamen Anodenträger so verteilt, daß sich die gewünschte Stromverteilung ergab. Hierbei führte jedoch jede Änderung
5 der Verfahrensbedingungen, beispielsweise der Stromdichte oder der Abscheidungsspannung zu einer Verschiebung in der Konzentration des Elektrolyten und damit zu einer unkontrollierbaren Änderung der Legierungszusammensetzung und zu Abweichungen in der Beschichtungsdicke. Auch war es bei dem
10 bekannten Verfahren nur möglich, die Legierungszusammensetzung dadurch zu ändern, daß man das jeweilige Verhältnis der auf dem Anodenträger angeordneten Nickel- und Zinkanoden änderte, was einen erheblichen Arbeitsaufwand bedeutete.

15 In Dettner, Elze "Handbuch der Galvanotechnik" Band II, Carl Hanser Verlag 1966, Seiten 468/469 ist beschrieben, zur Abscheidung von Nickel-Kobalt-Legierungen einen Elektrolyten zu verwenden, der Nickel und Kobalt in einem bestimmten Verhältnis enthält,
20 wobei zur Aufrechterhaltung der konstanten Zusammensetzung des Elektrolyten Anoden aus beiden Metallen mit getrennten Stromkreisen empfehlenswert seien. Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Elektrolytzusammensetzung müsse man entweder Anoden aus Legierungen
25 mit hohem Kobaltgehalt (70%) oder Anoden aus den einzelnen Metallen mit einem Oberflächenverhältnis Kobalt : Nickel = 3 : 1 verwenden. Eine Steuerungsmöglichkeit zur Anpassung an veränderte Verfahrensbedingungen oder zur Änderung der Legierungszusammensetzung ist auch hier nicht gegeben.
30

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Legierungsüberzuges auf einem Metallgegenstand, insbesondere eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf Bandstahl der eingangs
5 erwähnten Art zu schaffen, das zu Legierungsüberzügen mit guter Korrosionsbeständigkeit auch im verformten Zustand führt. Weiter soll in einfacher Weise eine Steuerung der Konzentration der unterschiedlichen Legierungselemente im Elektrolyten und damit die Abschei-
10 dung eines Legierungsüberzuges mit einer gewünschten konstanten prozentualen Zusammensetzung möglich sein.

Die gestellte Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, wie es durch den Anspruch 1 gekennzeichnet ist. Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen be-
15 schrieben.

Überraschenderweise hat sich bei Versuchen zur Herstellung einer Zink-Nickel-Beschichtung herausgestellt, daß eine gute Korrosionsbeständigkeit dieses Werkstoffs im verformten Zustand nur erhalten wird, wenn dem galvanischen Abscheidungsprozeß eine intensive stromlose Vor-
20 behandlung des Metallgegenstandes wie des Bandstahls mit dem Elektrolyten vorangeht, und zwar zweckmäßig bei einer Strömungsgeschwindigkeit am Band von mindestens 2m/Sek. und einer Behandlungszeit von mindestens
25 5 Sekunden. Die stromlose Vorbehandlung kann dabei vonstatten gehen, indem der Bandstahl zunächst ein stromloses Elektrolytbad durchläuft oder indem der Elektrolyt auf den vorbeilaufenden Bandstahl aufgesprüht wird.
Durch diese stromlose Vorbehandlung unter hoher Relativ-
30 geschwindigkeit zwischen Elektrolytbad und Band wird eine zink-nickel-haltige dünne Primärschicht abgeschieden, so daß die eigentliche elektrolytische Zink-Nickel-Beschichtung auf dieser Primärschicht erfolgt.

Eine Steuerung der Konzentration der unterschiedlichen Legierungselemente im Elektrolyten und damit die Abscheidung eines Legierungsüberzuges mit einer gewünschten konstanten prozentualen Zusammensetzung wird dadurch erreicht, daß man die jeweils unterschiedliche Legierungselemente enthaltenden Anoden an getrennte Stromzuführungen anschließt und den Strom an den Anoden getrennt steuert.

Dies bedeutet, daß man beispielsweise mehrere Zinkanoden an einem gemeinsamen Anodenträger anordnet und diesen an eine eigene Stromzuführung anschließt. Anoden, die das zweite Legierungselement, beispielsweise Nickel, enthalten, werden an einem anderen Anodenträger angeordnet, der an eine zweite, getrennte Stromzuführung angeschlossen ist. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß man durch unterschiedliche Steuerung des Stromes an den beiden Zink- bzw. Nickel-Anodenträgern die Konzentration der Komponenten im Elektrolyten leicht regeln kann. Die jeweils nur ein Legierungselement enthaltenden Anodenträger können hierbei in zwei verschiedenen Elektrolyttanks angeordnet sein, die miteinander über einen Vorratstank verbunden sind, so daß die Zusammensetzung des Elektrolyten, trotz getrennter Anodenträger, die Abscheidung einer einheitlichen Legierungszusammensetzung gewährleistet. Durch entsprechende Steuerung der Stromführung kann man in einfacher Weise auch andere prozentuale Zusammensetzungen des Legierungsüberzuges im Hinblick auf Erreichen einer guten Korrosionsbeständigkeit erhalten und diese Zusammensetzung auch dann konstant halten.

Zweckmäßig wird das Verfahren so durchgeführt, daß man jeweils mehrere Anoden eines Legierungselementes, z.B. Zink, in einem gemeinsamen Anodenkorb anordnet und diesen an eine eigene, von Stromzuführungen zu Anodenkörben, die Anoden eines anderen Legierungselementes, z.B. Nickel, enthalten, getrennte Stromzuführung anschließt.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nicht auf das galvanische Abscheiden eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges beschränkt sein. Es kann gegebenenfalls auch zum Abscheiden von Blei-Zinn- oder Kupfer-Zink-Legierung angewendet werden.

Anhand der beiliegenden Zeichnung soll das erfindungsgemäße Verfahren kurz erläutert werden.

Die Zeichnung zeigt schematisch eine Anlage zum galvanischen Abscheiden eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf ein Stahlband 1. Dieses Stahlband 1 soll einseitig mit einem derartigen Legierungsüberzug versehen werden. Das Stahlband 1 ist über die Stromzuführungsrollen 2 als Kathode geschaltet.

Bevor das Stahlband 1 durch die Elektrolyttanks läuft, wird es bei 20 auf der zu beschichtenden Seite einer Vorbehandlung unterzogen, indem es stromlos mit Elektrolyt besprüht wird, um auf dem Band eine zink-nickel-haltige dünne Primärschicht abzuscheiden.

In einem ersten, mit einem geeigneten Elektrolyten gefüllten Tank 3 ist ein Anodenkorb 4 angeordnet, der mit Zinkanoden 5 gefüllt ist. Dieser Anodenkorb ist an eine Stromzuführung 6 angeschlossen. Mittels der elektrischen Schaltung 7, deren Aufbau ansich bekannt ist, kann der Strom abhängig von der Auflagedicke, der Bandgeschwindigkeit, der Bandbreite und der gewünschten Zusammensetzung des Legierungsüberzuges gesteuert werden.

Es ist ferner ein zweites, ebenfalls mit Elektrolyt gefüllter Tank 8 vorgesehen, in dem ein Anodenkorb 9 angeordnet ist. Dieser Anodenkorb 9 ist mit Nickelanoden 10 gefüllt.

5 Die Stromzuführung 11 zu dem zweiten Anodenkorb 9 ist unabhängig von der ersten Stromzuführung 6. Über eine der Schaltung 7 entsprechende Schaltung 12 kann der Strom am
-- Anodenkorb 9 unabhängig von dem Anodenkorb 4 geregelt werden.

10

Auf dem die Anlage von rechts nach links durchlaufenden Stahlband 1 wird im Tank 3 zunächst Zink aufgelöst. Im Tank 8 erfolgt dann die Auflösung von Nickel. Die Metallabscheidung erfolgt in beiden Tanks 3,8 als Legierung.

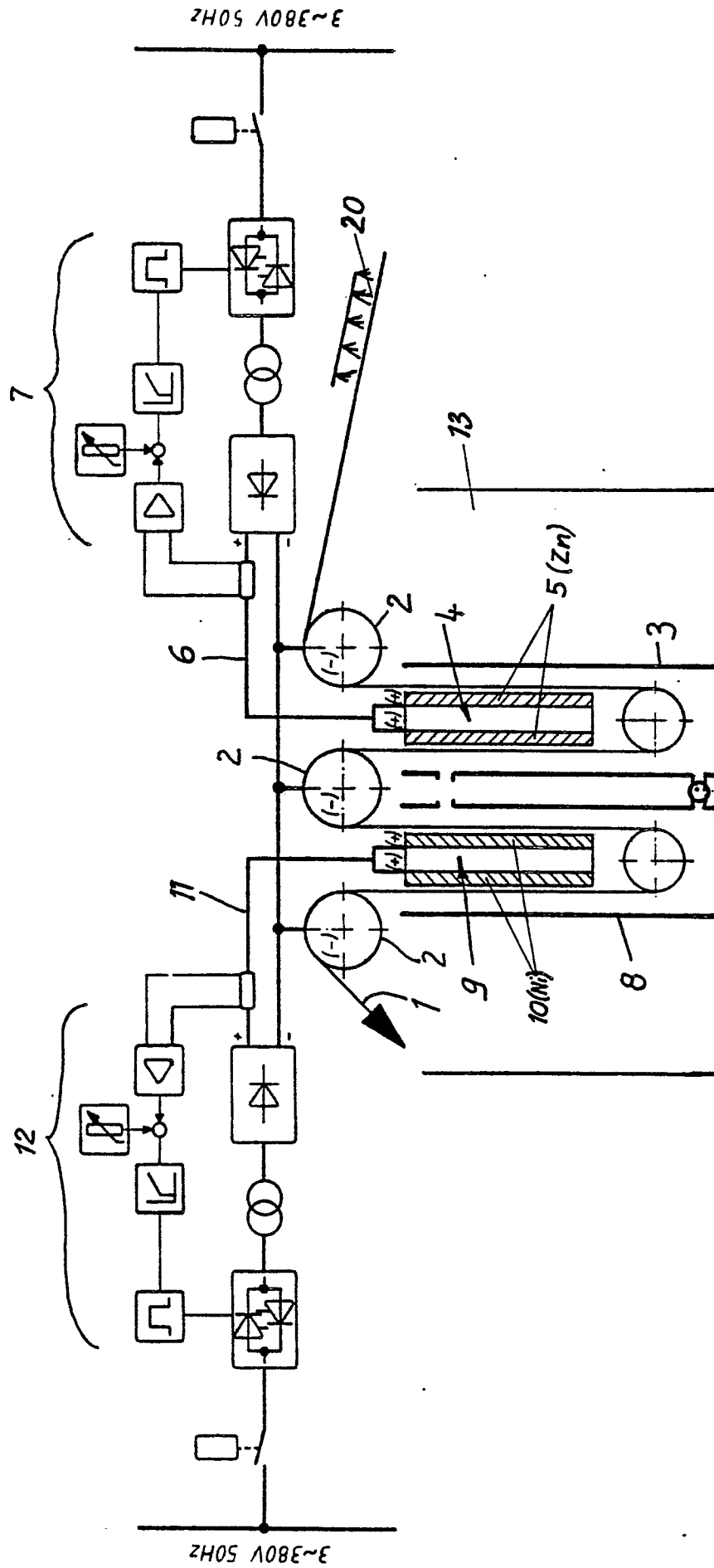
15 Durch die getrennte Stromregelung an den Anodenkörben 4 und 9 wird die Konzentration von Zink und Nickel im Elektrolyten beeinflusst und dadurch die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung im gewünschten Verhältnis konstant gehalten. Der Elektrolyt ist in beiden Tanks 3,8
20 der gleiche und wird den Tanks 3,8 aus einem gemeinsamen Vorratsbehälter 13 zugeführt.

Gegebenenfalls wäre es auch denkbar, eine elektrisch isolierte Bauweise jedes Anodenkorbes 4 bzw. 9 nach Eingangs-
25 und Ausgangstrum des Bandes 1 vorzusehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Legierungsüberzuges auf einem Metallgegenstand, insbesondere eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf Bandstahl, unter Verwendung löslicher, die Legierungselemente enthaltender Anoden, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem galvanischen Abscheiden des Legierungsüberzuges eine intensive stromlose Vorbehandlung des Metallgegenstandes mit dem Elektrolyten erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung durch Durchleiten des Metallgegenstandes durch ein Elektrolytbad erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung durch Aufsprühen des Elektrolyten auf den Metallgegenstand erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung bei einer Relativströmungsgeschwindigkeit von mindestens 2m/Sek. und einer Behandlungszeit von mindestens 5 Sekunden erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, unter Verwendung löslicher, jeweils nur ein Legierungselement enthaltender Anoden, die man an getrennte Stromkreise anschließt, dadurch gekennzeichnet, daß man den Strom an den unterschiedliche Legierungselemente enthaltenden Anoden getrennt steuert.

4/1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0061130

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2134

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	US-A-3 449 222 (FREEMAN) * Insgesamt *	1-3	C 25 D 5/36 C 25 D 21/14 C 25 D 3/56
A	US-A-2 778 787 (SALT) * Spalte 3, Zeilen 1-7 *	5	
A	FR-A-2 449 140 (SUMITOMO)		
A	FR-A- 654 734 (BUTZINGER)		
			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 25 D 3/56 C 25 D 5/36 C 25 D 7/06 C 25 D 21/14
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum des Recherche 22-06-1982	
		Prüfer VAN LEEUWEN R.H.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	