

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

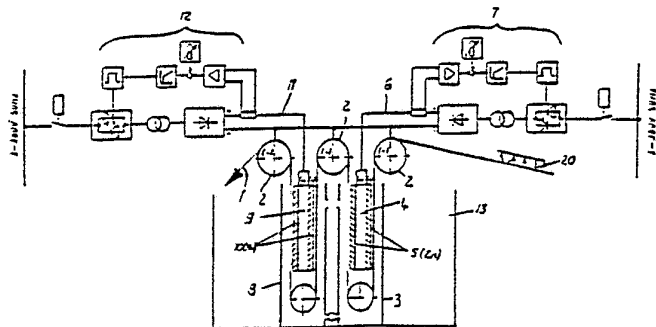
<p>(51) Internationale Patentklassifikation³ : C25D 5/36, 21/14, 3/56</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 82/ 03232 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1982 (30.09.82)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE82/00061 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. März 1982 (16.03.82) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 31 10 317.0 (32) Prioritätsdatum: 17. März 1981 (17.03.81) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (nur für JP): RASSELSTEIN AG [DE/DE]; Postfach 2020, D-5450 Neuwied 1 (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ELZER, Richard [DE/DE]; Tonnenberg 21, D-5450 Neuwied 13 (DE). KILIAN, Karl, Heinz [DE/DE]; Im Breitholz, D-5470 Andernach 13 (DE). SIEWERT, Johannes [DE/DE]; Kirchberg 51, D-5470 Andernach 1 (DE). WEIGEL, Hans-Ulrich [DE/DE]; Country-Hotel Apartment 94, D-5419 Dernbach (DE).</p>		<p>(74) Anwalt: LIEBAU, G.; Birkenstr. 39, D-8900 Augsburg 22 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>

(54) Title: METHOD FOR ELECTRO-PLATING AN ALLOY LAYER ON A METAL OBJECT, ESPECIALLY A ZINC-NICKEL ALLOY ON A STEEL STRIP

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM GALVANISCHEN ABSCHIEDEN EINES LEGIERUNGSÜBERZUGES AUF EINEM METALLGEGEBENSTAND, INSBESONDERE EINES ZINK-NICKEL-LEGIERUNGSÜBERZUGES AUF BANDSTAHL

(57) Abstract

When electro-plating an alloy layer on a metal object, especially when depositing a zinc-nickel coating on a steel strip (1), the electro-plating of the alloy coating is preceded by a previous intensive treatment (20) without current intended to deposit a primary layer containing zinc and nickel so that the electro-plating can be performed on this layer. In order to obtain a constant composition of the coating components separate electrodes are used containing only one of the elements of the alloy (5) (10), connected to separate current circuits to control the current separately for the anodes having distinct elements of the alloy.



(57) Zusammenfassung

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 enthaltenden Anoden (5) (10), die man an getrennte Stromkreise (6) (11) anschliesst, um den Strom an den unterschiedliche Legierungselemente enthaltenden Anoden getrennt zu steuern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KP	Demokratische Volksrepublik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BE	Belgien	LK	Sri Lanka
BR	Brasilien	LU	Luxemburg
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MC	Monaco
CG	Kongo	MG	Madagaskar
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Sowjet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

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

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Legierungsüberzuges auf einem Metallgegenstand, insbesondere eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf Bandstahl, unter Verwendung löslicher, jeweils nur ein
5 Legierungselement enthaltender Anoden.

Bandstähle mit Zink-Nickel-Legierungsüberzügen finden Verwendung, wenn Korrosionsbeständigkeit gefordert wird. Dabei ist wichtig, daß sie auch im verformten Zustand eine
10 gute Korrosionsbeständigkeit behalten. Diesbezüglich führen bekannte galvanische Abscheidungsverfahren zu nicht ganz befriedigenden Ergebnissen.

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

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 Zusammensetzung des Legierungsüberzuges. Es wurden hierbei eine Vielzahl von Zinkanoden und Nickelanoden auf einem gemeinsamen Anodenträger so verteilt, daß sich die gewünschte

BAD ORIGINAL

A circular stamp with the text "BUREAU OMPI" inside. The stamp is partially cut off on the right side.

- 2 -

Stromverteilung ergab. Hierbei führte jedoch jede Änderung 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 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.

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, 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 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.

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 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

BAD ORIGINAL



- 3 -

die Abscheidung eines Legierungsüberzuges mit einer gewünschten konstanten prozentualen Zusammensetzung möglich sein.

- 5 Die gestellte Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, wie es durch den Anspruch 1 gekennzeichnet ist. Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.
- 10 Überraschenderweise hat sich bei Versuchen zur Herstellung einer Zink-Nickel-Beschichtung herausgestellt, daß eine gute Korrosionsbeständigkeit dieses Werkstoffes im verformten Zustand nur erhalten wird, wenn dem galvanischen Abscheidungsprozeß eine intensive stromlose Vorbehandlung
- 15 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 5 Sekunden. Die stromlose Vorbehandlung kann dabei vonstatten gehen, indem der Band-
- 20 stahl zunächst ein stromloses Elektrolytbad durchläuft oder indem der Elektrolyt auf den vorbeilaufenden Bandstahl aufgesprüht wird. Durch diese stromlose Vorbehandlung unter Relativgeschwindigkeit zwischen Elektrolytbad und Band wird eine zink-nickel-haltige dünne Primärschicht abgeschie-
- 25 den, so daß die eigentliche elektrolytische Zink-Nickel-Beschichtung auf dieser Primärschicht erfolgt.

- Eine Steuerung der Konzentration der unterschiedlichen Legierungselemente im Elektrolyten und damit die Abschei-
- 30 dung 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.
- 35

Dies bedeutet, daß man beispielsweise mehrere Zinkanoden an einem gemeinsamen Anodenträger anordnet und diesen an

BAD ORIGINAL



EBCATZDI ATT

- 4 -

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.

5 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
10 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
15 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.

20

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
25 eines anderen Legierungselementes, z.B. Nickel, enthalten, getrennte Stromzuführungen anschließt.

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

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

35

Die Zeichnung zeigt schematisch eine Anlage zum galvanischen Abscheiden eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf ein Stahlband 1. Dieses Stahlband 1 soll einseitig mit

- 5 -

einem derartigen Legierungsüberzug versehen werden. Das Stahlband 1 ist über die Stromzuführungsrollen 2 als Kathode geschaltet.

5 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.

10

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 Aufledgedicke, der Bandgeschwindigkeit, der Bandbreite und der gewünschten Zusammensetzung des Legierungsüberzuges gesteuert werden.

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

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. 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

- 6 -

der gleiche und wird den Tanks 3, 8 aus einem gemeinsamen Vorratsbehälter 13 zugeführt.

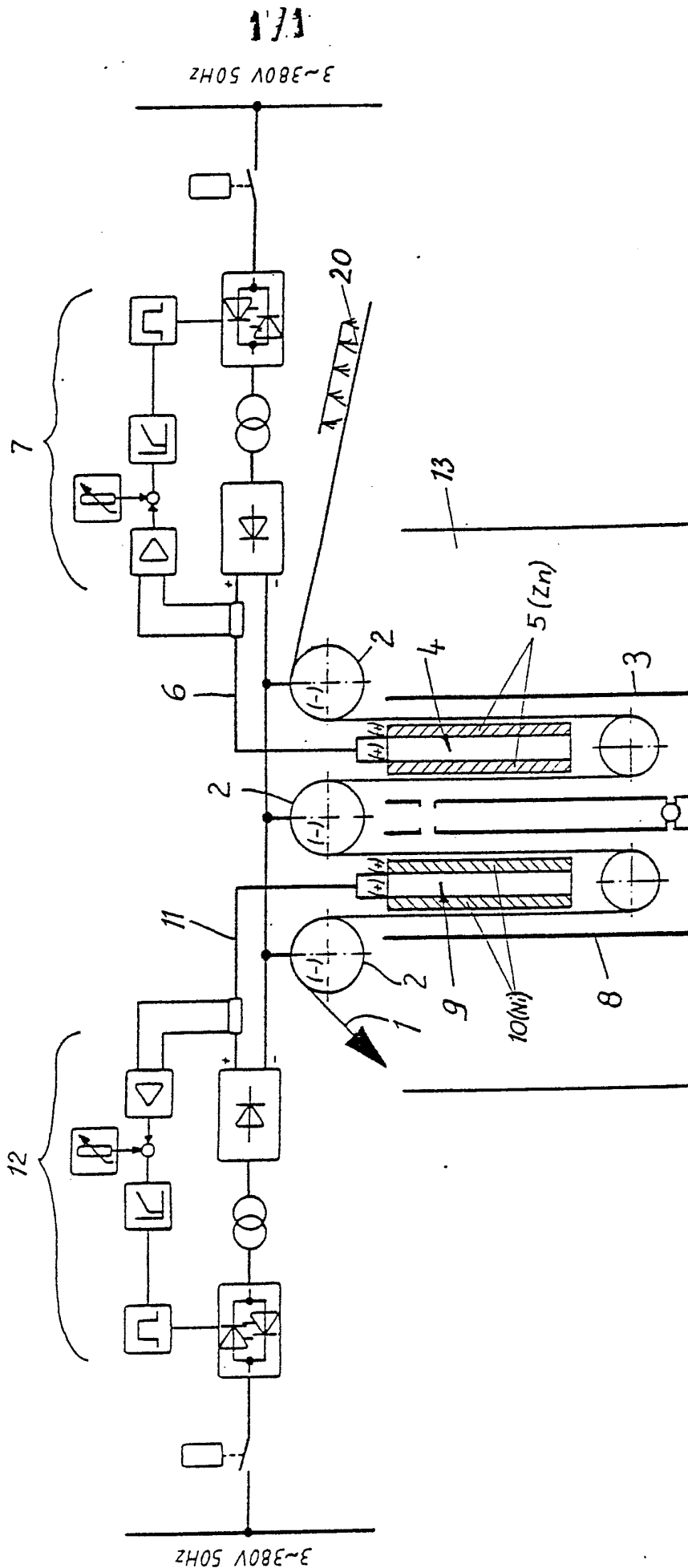
Gegebenenfalls wäre es auch denkbar, eine elektrisch isolierte Bauweise jedes Anodenkorbes 4 bzw. 9 nach Eingang- und Ausgangstrum des Bandes 1 vorzusehen.



- 7 -

Patentansprüche

1. Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Legierungs-
Überzuges auf einem Metallgegenstand, insbesondere eines
5 Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf Bandstahl, unter Ver-
wendung löslicher, die Legierungselemente enthaltender
Anoden, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem galvanischen
Abscheiden des Legierungsüberzuges eine intensive strom-
lose Vorbehandlung des Metallgegenstandes mit dem Elek-
10 trolyten erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Vorbehandlung durch Durchleiten des Metallgegenstan-
des durch ein Elektrolytbad erfolgt.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Vorbehandlung durch Aufsprühen des Elektrolyten auf
den Metallgegenstand erfolgt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorbehandlung bei einer Relativströmungsgeschwin-
digkeit von mindestens 2m/Sek. und einer Behandlungs-
zeit von mindestens 5 Sekunden erfolgt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, unter Ver-
wendung löslicher, jeweils nur ein Legierungselement
enthaltender Anoden, die man an getrennte Stromkreise
anschließt, dadurch gekennzeichnet, daß man den Strom
an den unterschiedliche Legierungselemente enthalten-
30 den Anoden getrennt steuert.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 82/00061

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ³ : C 25 D 5/36; C 25 D 21/14; C 25 D 3/56		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ³	C 25 D 3/56; C 25 D 5/36; C 25 D 7/06; C 25 D 21/14	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category *	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	US, A, 3449222 (FREEMAN), 10 June 1969, see the whole document,	1,2,3
A	US, A, 2778787 (SALT) 22 January 1957, see column 3, lines 1-7	5
A	FR, A, 2449140 (SUMITOMO) 14 February 1980	
A	FR, A, 654734 (BUTZIGER) 10 April 1929	
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁹</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ³	
22 June 1982 (22.06.82)	30 June 1982 (30.06.82)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
European Patent Office		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Anzeichen PCT/DE 82/00061

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (die mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. ³ : C 25 D 5/36; C 25 D 21/14; C 25 D 3/56		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff*		
Klassifikationssystem:	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. ³	C 25 D 3/56; C 25 D 5/36; C 25 D 7/06; C 25 D 21/14	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN *		
Art:	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹	Betr. Anspruch Nr. ¹
A	US, A, 3449222 (FREEMAN), 10. Juni 1969, siehe die ganze Patentschrift ---	1,2,3
A	US, A, 2778787 (SALT), 22. Januar 1957, siehe Spalte 3, Zeilen 1-7 ---	5
A	FR, A, 2449140 (SUMITOMO), 14. Februar 1980 ---	
A	FR, A, 654734 (BUTZIGER), 10. April 1929 -----	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeturnt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ² 22. Juni 1982		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ³ 30. Juni 1982
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des Bevollmächtigten Sekretärs ⁴ G.L.M. KRUYDENBERG