



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 393 513 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1778/89

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **C25D 7/06**  
C25D 5/02

(22) Anmeldetag: 24. 7.1989

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1991

(45) Ausgabetag: 11.11.1991

(56) Entgegenhaltungen:

DE-C1 3727246 DE-A1 2646697 EP-A2 92342 DD-A1 217541

(73) Patentinhaber:

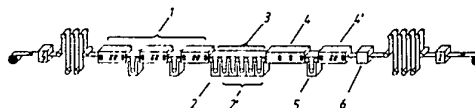
MASCHINENFABRIK ANDRITZ ACTIENGESellschaft  
A-8045 GRAZ-ANDRITZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

MARESCH GERALD DIPL.ING. DR.  
MÖDLING, NIEDERÖSTERREICH (AT).  
KRUPICKA ULRICH ING.  
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR EINSEITIGEN ELEKTROLYTISCHEN BESCHICHTUNG FLÄCHIGER WERKSTÜCKE AUS STAHL

(57) Verfahren zur einseitigen elektrolytischen Beschichtung flächiger Werkstücke aus Stahl, insbesondere Stahlbänder, mit einem Metall bzw. einer Metallegierung, insbesondere mit einer Zink-Nickel-Legierung, gekennzeichnet durch das Aufbringen einer dünnen Schicht aus demselben Material, das für die einseitige Beschichtung vorgesehen ist, auf beiden Seiten des Werkstückes; anschließende einseitige Beschichtung; und schließlich elektrolytische Ablösung der dünnen Schicht auf der Seite, welche der dauerhaft zu beschichtenden Seite gegenüberliegt. Als Elektrolyt bei der Ablösung wird eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalichlorids, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumchlorid bei einem pH-Wert von 7 - 12 verwendet.



AT 393 513 B

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, umfassend das Aufbringen einer dünnen Schicht aus demselben Material, das für die einseitige Beschichtung vorgesehen ist, auf beiden Seiten des Werkstückes, wobei das Werkstück 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.

So beschreibt beispielsweise die DE-OS 26 46 697 ein Verfahren, bei dem das Zink von einer Seite eines beidseitig beschichteten und als Mittelleiter geschalteten Bandes anodisch abgelöst und gleichzeitig an der gegenüberliegenden Seite aus dem gleichen Zinkelektrolyt kathodisch abgeschieden wird. Wie in den Ausführungsbeispielen beschrieben, kommt es dabei aber zu einer unzulässigen Verfärbung der unbeschichteten Seite. Bei Verwendung eines Zink-Nickel-Elektrolytes würde es außerdem zu einer chemischen Zementation (stromlosen Abscheidung) von edlerem Nickel auf dem Stahlband kommen.

Bei dem Verfahren gemäß der DE-OS 37 27 246 ist eine dünne Schutzschicht auf nur einer Seite des Stahlbandes, nämlich auf der der bleibend zu beschichtenden Seite gegenüberliegenden Seite vorgesehen, wobei das Band beim Ablösen der Schutzschicht nicht als Mittelleiter geschaltet ist. Als Elektrolyt werden Alkalisalze organischer Säuren verwendet. Diese organischen Säuren können bei der Neutralisation des Abwassers zu unerwünschter Komplexbildung mit den vorhandenen Metallionen und damit zu einer Gefährdung der Umwelt führen.

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 der einleitend beschriebenen Art vorgeschlagen, das gekennzeichnet ist durch anschließende einseitige Beschichtung auf die gewünschte Schichtdicke und eine davon räumlich und zeitlich getrennte elektrolytische Ablösung der dünnen Schicht auf der Seite, welche der dauerhaft zu beschichtenden Seite gegenüberliegt.

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 platiniierte 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 Ablösezone (5) kommende Band durchläuft noch eine weitere Spülanlage (4') und schließlich einen Trockner (6).

#### Ausführungsbeispiele:

- 5 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 Zone elektrolytisch eine Schutzschicht aufgebracht. Als Elektrolyt wurde eine wäßrige Natriumsulfatlösung verwendet und die
- 10 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
- 15 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 Natriumchlorid-elektrolyts und nach Einbau von Elektroden, die es ermöglichten, 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.
- 20

### PATENTANSPRÜCHE

25

1. Verfahren zur einseitigen elektrolytischen Beschichtung flächiger Werkstücke aus Stahl, insbesondere Stahlbänder, mit einem Metall bzw. einer Metallegierung, insbesondere mit einer Zink-Nickel-Legierung, umfassend das Aufbringen einer dünnen Schicht aus demselben Material, das für die einseitige Beschichtung vorgesehen ist,
- 30 auf beiden Seiten des Werkstückes, wobei das Werkstück als Mittelleiter geschaltet wird, **gekennzeichnet durch** anschließende einseitige Beschichtung auf die gewünschte Schichtdicke und eine davon räumlich und zeitlich getrennte elektrolytische Ablösung der dünnen Schicht auf der Seite, welche der dauerhaft zu beschichtenden Seite gegenüberliegt.
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, **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.
- 40 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur des Elektrolyts in der Ablösezone zwischen 20 und 90 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 60 °C beträgt.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

45

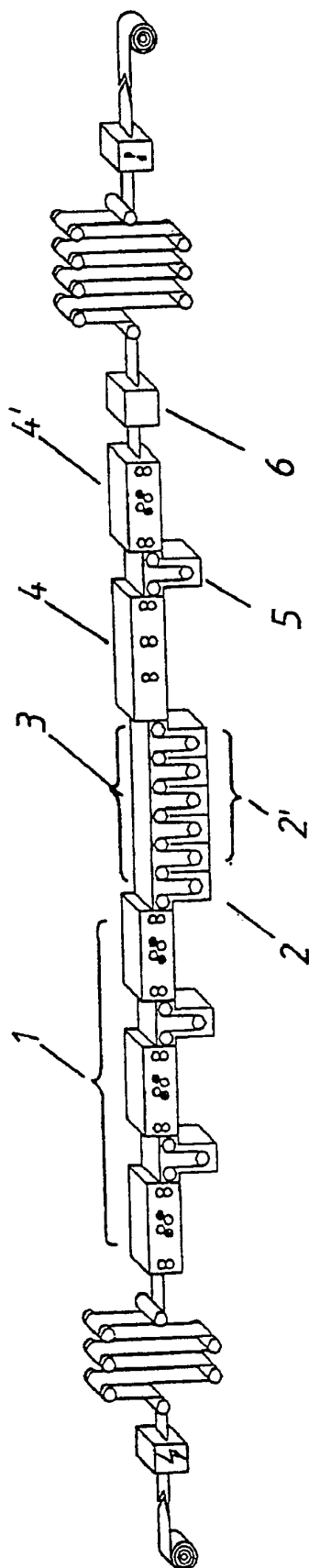


Fig.1

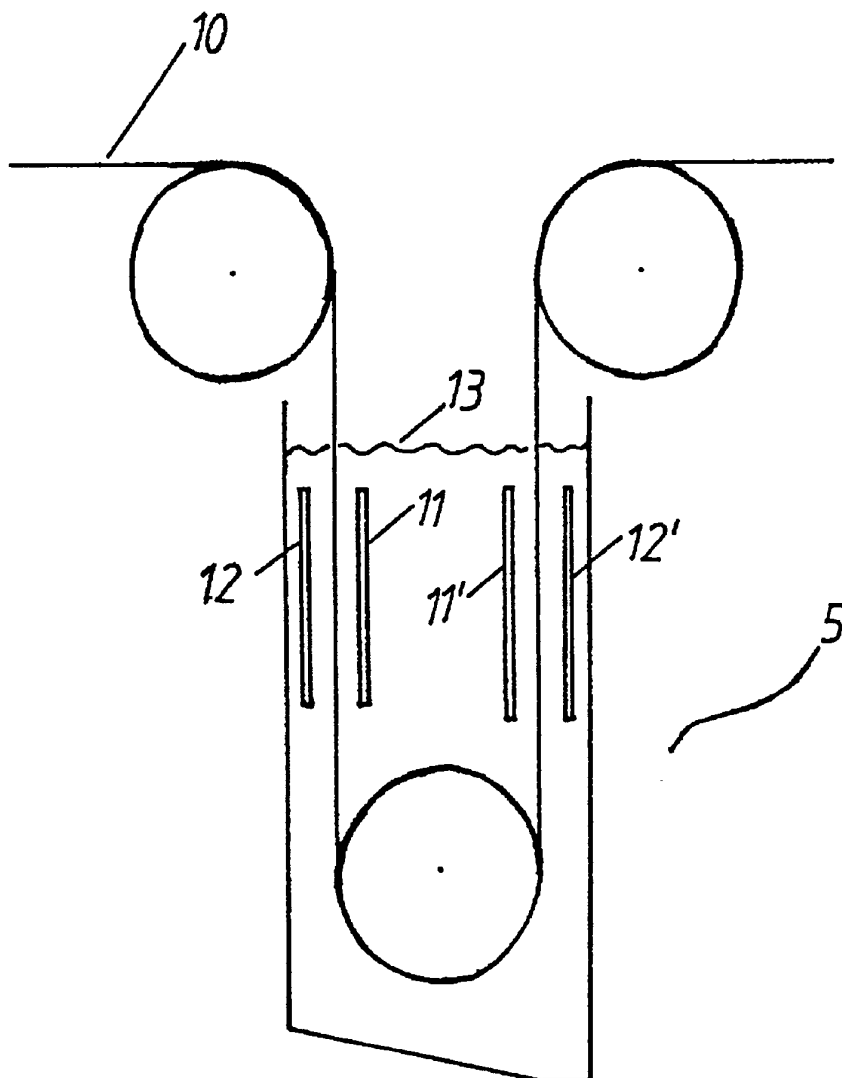


Fig. 2