

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 809 720 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

08.05.2002 Patentblatt 2002/19

(21) Anmeldenummer: 96900953.9

(22) Anmeldetag: 15.01.1996

(51) Int Cl. 7: C25D 13/18

(86) Internationale Anmeldenummer:  
PCT/EP96/00138

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
WO 96/23090 (01.08.1996 Gazette 1996/35)

### (54) PULSMODULIERTES GLEICHSPANNUNGSApPLIKATIONSVERFAHREN

PULSE-MODULATED D.C. VOLTAGE APPLICATION PROCESS

PROCEDE D'APPLICATION D'UN REVETEMENT PAR TENSION CONTINUE MODULEE PAR IMPULSIONS

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 27.01.1995 DE 19502470

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
03.12.1997 Patentblatt 1997/49

(73) Patentinhaber: BASF Coatings  
Aktiengesellschaft  
48165 Münster (DE)

(72) Erfinder:  
• ARLT, Klaus  
48308 Senden (DE)  
• ECKERT, Karin  
48565 Steinfurt (DE)

• STOCKBRINK, Margret  
48151 Münster (DE)  
• SCHULTE, Rolf  
48329 Havixbeck (DE)  
• BERLIN, Harald  
48301 Nottuln (DE)  
• NIENHAUS, Gerd  
48147 Münster (DE)

(74) Vertreter: Fitzner, Uwe, Dr. et al  
Dres. Fitzner & Münch  
Rechts- und Patentanwälte  
Lintoner Strasse 10  
40878 Ratingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
FR-A- 1 534 494 GB-A- 1 251 808  
US-A- 3 702 813

EP 0 809 720 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**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Beschichtung von Gegenständen mittels Gleichstrom.

[0002] Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur Abscheidung von Schichten auf Gegenständen mittels einer mehr oder weniger ausgeprägten Pulsierspannung bekannt. Mittels thyristorgesteuerter Gleichrichter werden beispielsweise ungeregelte Spannungsspitzen im Microsekundenbereich erzeugt. Diese Spannungsspitzen sind reine Störimpulse und werden nicht als reproduzierbare Methode zur Beeinflussung des Abscheideergebnisses benutzt. Beim Arbeiten mit schlecht geglätteten Thyristor-Gleichrichtern sind darüber hinaus folgende Nachteile symptomatisch:

- 10 1. Funkenbildung auch unterhalb der Lackoberfläche an der zu beschichtenden Blechoberfläche.
2. Starke Elektrolyse.
3. Schichtdickenabnahme.
4. Flockenbildung in der Schaumschicht und an den Blechkanten.
- 15 5. Nach Erzeugung eines Abrisses ist eine höhere Reduzierung der Spannung erforderlich, um bei dem nächsten zu beschichtenden Teil diese Erscheinung sicher zu vermeiden.

[0003] Aus Brown, William B. (Journal of Paint Technology Vol. 47. No. 605. June 1975) ist es bekannt, eine rechteckförmige Pulsform im Sekundenbereich durch Unterbrechung (Abschalten) des Abscheidestroms zu erzeugen. Dieses Vorgehen hat einige Nachteile. So liegen die angegebenen Pulszeiten im Sekundenbereich, vorzugsweise bis 3 - 20 Sekunden. In diesen längeren Pausen wird einerseits die Wärme abgeführt und dadurch der Schichtwiderstand erhöht. Andererseits setzt auch ein Rücklöseeffekt und damit eine Aufweichung des abgeschiedenen Filmes und die Entfernung der Gasbläschen infolge der Lackströmung ein. Dies hat eine Reduzierung des Filmwiderstandes zur Folge.

[0004] Die Reduzierung der Wärmeentwicklung und des Spitzstromes muß in diesem Fall durch langsames Hochregeln der Spannung erfolgen. Startet man nämlich bei pulsförmiger Rechteckspannung sofort mit voller Beschichtungsspannung, so muß die Stromleistung des Gleichrichters mehr als verdoppelt werden. Damit erhöhen sich insbesondere die Kosten für den Gleichrichter.

[0005] Die bisher aus dem Markt befindlichen Gleichrichtergeneratoren weisen darüber hinaus erhebliche Nachteile auf. Je nach Bauart haben diese nämlich eine Restwelligkeit, die von der Art und Güte der Gleichrichtung und Glättung der Eingangswchselspannung abhängt (vgl. Vincent, Journal of Coatings Technology Vol. 62, No. 785, June 1990). Zusätzlich ist diese Restwelligkeit lastabhängig, d.h. man erhält eine Rückkopplung über den Beschichtungsprozeß selbst. Diese Restwelligkeit wird dann auch nur als Störung aufgefaßt.

[0006] Aus T. Ito und K. Shibuya, Metal Finishing, April 1967, S. 48 - 57, "Anodic Behavior in Electrophoretic Coating of Aluminum Alloys" ist bekannt, gepulste Signale durch mehr oder weniger schlecht geglätteten Wechselstrom zu erzeugen. Verfahren mit Wechselstromabscheidungen sind ferner aus der deutschen Offenlegungsschrift 1646130 sowie der britischen Patentanmeldung 1376761 bekannt. Hierbei werden Anodenbleche als Gleichrichter benutzt. Die Anodenbleche sind durch besondere Beschichtung nur in einer Richtung stromdurchlässig.

[0007] Die US-A-3 702 813 beschreibt die Beschichtung von Gegenständen unter Verwendung von Gleichstrom, dem Wechselstrom überlagert ist, wobei unter anderem das Verhältnis der Stromstärken so gewählt werden kann, daß stets eine Spannung gleicher Richtung herrscht.

[0008] Auch die FR-A-1 534 494 beschäftigt sich mit der Beschichtung von Gegenständen und offenbart für diesen Zweck verschiedene Stromverläufe. Diese wechseln entweder ihre Richtung bzw. gehen auf Null zurück, oder es findet eine ständige Überlagerung von Wechselstrom und Gleichstrom statt.

[0009] Alle beschriebenen Verfahren weisen jedoch bis heute erhebliche Mängel auf. Insbesondere Abrißverhalten, Umgriff, Schichtdicke und Filmstörungen sind z.B. bei der Elektrotauchlackierung u.a. von der Höhe der Spannung abhängig. In der Praxis wird sie regelmäßig so gewählt, daß in akzeptabler Beschichtungszeit eine ausreichende Hohlraumbeschichtung bei minimal notwendiger Außenschichtdicke erreicht wird. Um Lackmaterial und somit Kosten bei der Lackierung zu sparen, ist man u.a. bemüht, bei reduzierten Außenschichtstärken einen ausreichenden Umgriff zu erhalten. Mit den gegenwärtigen Produkten und der heutigen oben beschriebenen Technik sind dieser Entwicklung Grenzen gesetzt.

[0010] Die vorliegende Erfindung hat sich demgemäß die Aufgabe gestellt, eine Vorrichtung zur elektrochemischen Beschichtung von Gegenständen zur Verfügung zu stellen, mit der systematisch die Lackfilmeigenschaften und die anwendungstechnischen Eigenschaften beeinflußt werden können, um z.B. bei reduzierten Außenschichtstärken einen ausreichenden Umgriff zu erhalten, oder um bei der Applikation eine Vorrnetzung zu erreichen.

[0011] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine einstellbare Gleichspannung durch Überlagerung mit einstellbaren Wechselspannungskomponenten pulsmoduliert wird.

[0012] Die einstellbaren Wechselspannungskomponenten werden dabei vorzugsweise aus periodischen Signalen, insbesondere harmonischen Schwingungen (Sinusschwingungen) erzeugt, welche leicht verfügbar sind.

Erfindungsgemäß ist es dabei durch geeignete Schaltungen möglich, die periodischen Signale einer Vorverarbeitung zu unterziehen, vorzugsweise einer Sperrung der negativen Spannungsanteile oder einer Gleichrichtung.

[0013] Ferner ist es erfundungsgemäß vorgesehen, die Überlagerung der Gleichspannung mit den Wechselspannungskomponenten in einem einstellbaren Tastverhältnis an und ausschalten zu können. Auf diese Weise kann die 5 Pulsmodulation als Variation des herkömmlichen Beschichtungsverfahrens mit reinem Gleichstrom auf bestimmte Zeitabschnitte der Beschichtung, etwa den Beginn oder das Ende, beschränkt werden.

Als bevorzugte Tastverhältnisse von An:Aus werden die Bereiche zwischen 10:1 und 1:10 genannt. Die Dauer der "An"-Periode, in der eine Pulsmodulation stattfindet, liegt dabei zwischen 10 ms und 100 s.

[0014] Die erfundungsgemäß zur Anwendung kommenden Gleichspannungen liegen im Bereich von 0 bis 500 V. 10 Ebenso liegen die zur Überlagerung kommenden Wechselspannungskomponenten zwischen 0 und 500 V. Dabei erfolgt die Überlagerung so, daß die resultierende Spannung ihre Richtung nicht ändert, also eine pulsmodulierte Gleichspannung ist. Die erfundungsgemäß Vorrichtung ist hierauf allerdings nicht beschränkt, so daß durchaus auch mit einer resultierenden Wechselspannung gearbeitet werden kann, wenn sich hierdurch Vorteile ergeben.

[0015] Die Periodendauer der zur Überlagerung verwendeten periodischen Wechselspannungskomponenten liegt 15 erfundungsgemäß zwischen 1 und 500 ms. Dies entspricht einer Frequenz von 1000 bis 2 Hz. Vorzugsweise wird mit einer Frequenz gearbeitet, die sich durch die Netzspannung ergibt, also z.B. 50 Hz oder deren Vielfache.

[0016] Für die Erzeugung einer erfundungsgemäß pulsmodulierten Gleichspannung kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage.

[0017] Eine Variante besteht darin, eine Reihenschaltung eines Wechselstrom(stell)transformators mit einem Gleichstromgenerator vorzunehmen.

[0018] Ebenso ist es möglich, die Einkopplung des Wechselstrom(stell)transformators über einen Gleichrichter vorzunehmen, so daß eine gleichgerichtete Wechselspannung eingekoppelt wird. Wenn dabei zwischen Wechselstromquelle und Eingang des Gleichrichters eine Diode geschaltet wird, wird eine weitere Modulation der Spannung erreicht dergestalt, daß nur die positiven oder nur die negativen Halbwellen den Gleichrichter erreichen.

[0019] Das wahlweise Einschalten der Pulsmodulation kann so erfolgen, daß die Einkopplung der Wechselspannungskomponenten über ein mechanisches oder elektronisches Relais erfolgt. Letzteres kann zur Erzielung eines definierten Tastverhältnisses über einen Funktionsgenerator (also mit Schwachstrom) angesteuert werden.

[0020] Eine weitere Variante der Erzeugung einer erfundungsgemäß pulsmodulierten Gleichspannung erhält man durch die Aufschaltung eines Funktionsgenerators auf die Phasenanschnittsteuerung eines Drehstromgleichrichters.

30 Auf diese Weise entfallen Kosten und Platzbedarf für einen zusätzlichen Wechselstromgenerator. Der Funktionsgenerator kann ein handelsübliches elektronisches Gerät sein. Vorzugsweise ist er als programmierbares Mikroprozessorsystem realisiert, besonders bevorzugt durch einen Computer mit entsprechender Software, mit einem Analog/Digitalwandler für die Aufnahme der Steuerspannung und einer Ausgabeeinheit für die Triggerimpulse.

[0021] Eine bevorzugte Verwendung der erfundungsgemäß Vorrichtung findet bei der Elektrotauchlackierung statt. 35 Hierbei hängt die in der Bearbeitungszeit abgeschiedene Lackmenge umittelbar von der geflossenen Ladungsmenge - und damit mittelbar von der Tauchspannung - ab. Dabei ist zu beachten, daß bei der sog. Abrißspannung durch Erwärmung und Siedevorgänge eine Gasschicht entsteht, die den Stromfluß abreißen läßt. Wichtig ist es ferner, eine gleichmäßige und hinreichende Schichtdicke des Lackes auch an unzugänglich gelegenen Stellen zu erhalten, d.h. einen ausreichenden Umgriff bei reduzierten Außenschichtstärken. Mit dem erfundungsgemäß Verfahren wird überraschenderweise ein optimiertes Ergebnis in bezug auf diese z.T. gegenläufigen Anforderungen erzielt.

[0022] Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Figuren näher beschrieben:

In Figur 1 sind der Gleichspannungsgenerator 2 und der galvanisch entkoppelte Wechselstromstelltransformator 45 1 abgebildet. Gemäß Figur 1 ist die Kopplung, die über einen Schalter c wahlweise ein- und ausgeschaltet werden kann, über den Gleichrichter 3 erfolgt. Je nachdem, ob die Diode b über den Schalter a überbrückt wird oder nicht, werden am Gleichrichter alle Halbwellen oder nur die positiven Halbwellen gleichgerichtet. Die jeweils resultierende pulsmodulierte Spannung ist in Diagramm a) (Schalter a offen) bzw. b) (Schalter a geschlossen, Diode überbrückt) in Figur 1 dargestellt.

50 Die aktuellen Werte von Strom und Spannung können durch ein Meßsystem 6 erfaßt und überwacht werden. Das Elektrotauchbad ist mit der Ziffer 7 bezeichnet.

Figur 2 zeigt eine Variante der Schaltung von Figur 1, bei der sich anstelle der Elemente a, b und c ein Halbleiterrelais 4 zwischen Stelltrafo 1 und Gleichrichter 3 befindet. Dieses Halbleiterrelais 4 wird durch einen Funktionsgenerator 5 gesteuert. Dadurch wird die Pulsmodulation in einem definierten Tastverhältnis ein- und ausgeschaltet. Das Diagramm a) am unteren Rand von Figur 2 zeigt schematisch die resultierende pulsmodulierte Spannung  $U_{ges}$  in Abhängigkeit von dem Signal  $U_{St}$  des Funktionsgenerators.

Figur 3 gibt eine Schaltung wieder, bei der der Funktionsgenerator 8 in die Phasenanschnittsteuerung 9 eines

Thyristorbrückengleichrichters 10 für eine Drehstromquelle 11 eingreift. Hierdurch wird periodisch zwischen zwei Phasenwinkeln  $F_1$  und  $F_2$ , die zwei Ausgangsspannungen  $U_1$  und  $U_2$  entsprechen, umgeschaltet. Die Pulse haben dann die in dem Diagramm a) von Figur 3 gezeigte Form von geglätteten Drehstrompulsen bei zwei Spannungsniveaus. Die Restwelligkeit der Signale kann durch die Dimensionierung der Glättung 12 eingestellt werden. Selbstverständlich ist es mit dieser Schaltungsanordnung auch möglich, über den Funktionsgenerator zwischen mehr als 2 Spannungsniveaus umzuschalten.

Figur 4 zeigt eine weitere Variante der erfundungsgemäßen Vorrichtung mit einer Reihenschaltung von Gleich- und Wechselstromgenerator, bei der die Diode 13 hinzugefügt worden ist.

**[0023]** Bei den im folgenden beschriebenen Beispielen wurde die Gleichrichterschaltung gemäß Figur 1 verwendet. Die in dem Versuchsaufbau erreichbare maximale Stromstärke wurde im Mittel durch den Stelltransformator auf 6 A begrenzt. Durch Verkleinern der aktiven Fläche der zu beschichtenden Bleche wurde dann die erforderliche Stromdichte erreicht.

#### **Versuchsprogramm für Beispiele 1 bis 5:**

**[0024]** Beschichten von Metallmaterialien mit verschiedenen Lacken (Handelsprodukte der Firma BASF Lacke und Farben AG)

Qualitäten:	
FT 85-7042	CATHODIP ®
FT 82-7627	CATHOGUARD ®
FT 82-7640	CATHOGUARD 350 ®
FT 25-7225	CATHOGUARD 1008 ®

Abscheidungsbedingungen:

**[0025]** Gleichspannung: Spannungsreihe bis zum Abriß in 20 V Schritten Spannungspulse:

- Beispiel 1: Zwei 10 ms Pulshalbwellen in 20 ms (quasi 100 Hz)
- Beispiel 2: Eine 10 ms Pulshalbwelle in 20 ms (quasi 50 Hz) Schalterstellungen a) + b) mit 0,30, 60, 150, 250 V
- Beispiel 3: 1 Pulshalbwelle; 10 s Pulsspannung, 110 s Gleichspannung (Pulse: 60, 150, 250 V)
- Beispiel 4: 1 Pulshalbwelle; 10 s Gleichspannung, 110 s Pulsspannung (Pulse: 60, 150, 250 V)
- Beispiel 5: 1 Pulshalbwelle; 60 s Gleichspannung, 60 s Pulsspannung (Pulse: 60, 150, 250 V)

Auswertung: Abrißspannung, Schichtdicke SD

#### **Versuchsergebnisse:**

##### **Beispiel 1:**

**[0026]** Es wird eine Pulsmodulation mit zwei Pulshalbwellen eingestellt (Frequenz quasi 100 Hz, vgl. Diagramm a) in Figur 9). Die Ergebnisse sind in Figur 5 sowie den Tabellen 1 und 2 (Spalte 1) wiedergegeben. Bis zu einer Stärke von 60 V wird die Abrißspannung durch die erreichte Spitzenspannung festgelegt. Teilweise wurde der Pulsanteil auf 250 V erhöht. Dadurch konnten Spitzenspannungen erreicht werden, die teilweise 40 - 50 V über denen einer reinen Gleichspannungsabscheidung lagen.

##### **Beispiel 2:**

**[0027]** Es wurde eine Pulsmodulation mit einer Pulshalbwelle eingestellt (Frequenz quasi 50 Hz, vgl. Diagramm b) in Figur 9). Die Ergebnisse sind in Figur 6 sowie den Tabellen 1 und 2 (Spalte 2) wiedergegeben. Durch die Verringerung der Pulshäufigkeit wurden bei allen Produkten deutlich höhere Spitzenspannungen möglich. Dieser Effekt begann schon bei Spannungspulsen von 30 V und nahm mit steigender Pulsstärke zu. Bei Spannungspulsen von 150 - 250 V stieg die Differenz zwischen Abrißspannung einer Gleichspannungsabscheidung und den möglichen Spannungsspitzen auf Werte von 70 - 80 V. Die Schichtdicke bei 20 V unter Abrißspannung nahm mit zunehmendem Pulsanteil ab.

**Beispiel 3:**

[0028] Es wurden mit 10 s pulsmodulierter Gleichspannung (quasi 50 Hz), gefolgt von 110 s reiner Gleichspannung Beschichtungen durchgeführt (Diagramm c) in Figur 9). Die Ergebnisse sind in Figur 7 sowie den Tabellen 1 und 2 (Spalte 3) dargestellt und ähneln denen des Beispiels 2, bei der die Gleichspannung während der gesamten Beschichtung von Spannungsimpulsen überlagert war.

**Beispiel 4:**

[0029] Es wurde eine Beschichtung mit 10 s Gleichspannung und dann 110 s Gleichspannung mit überlagerter Pulsspannung (quasi 50 Hz) durchgeführt (Diagramm d) in Figur 9). Die entsprechenden Ergebnisse sind den Tabellen 1 und 2 (Spalte 4) zu entnehmen. Im Gegensatz zu Beispiel 3 wurden hier die Spannungspulse also erst nach 10 s Beschichtungszeit zugeschaltet. Durch diese Variation konnte eine weitere Erhöhung der Spitzenspannung erreicht werden. Bei FT 82-7627 äußerte sich dieser Effekt in Verbesserungen von maximal 20 V; bei FT 82-7640 traten 20 - 40 V höhere Spannungsspitzen auf. Die deutlichste Veränderung zeigte FT 25-7225 mit Spannungserhöhungen bis 60 V.

**Beispiel 5:**

[0030] Es wurden 60 s Gleichspannung und 60 s Gleichspannung mit überlagerter Pulsspannung eingestellt (Diagramm d) in Figur 9). Die Ergebnisse waren mit Beispiel 4 identisch (vgl. Spalte 5 von Tabelle 1 und 2).

**Beispiel 6:**

[0031] In den Versuchsaufbau wurde ein Vorwiderstand integriert. Die Ergebnisse gibt Figur 8 wieder. Durch die Verwendung des Vorwiderstandes wurde die sonst zu beobachtende Verringerung der Schichtdicke bei zunehmender Pulsspannungsamplitude bis 150 V nicht mehr festgestellt. Tabellen 3 und 4 zeigen die zu Figur 8 zugehörigen Daten.

**Ergebnis der Beispiele 1 bis 6:**

[0032] In sämtlichen Grafiken sind die Schichtdicken, die unter 20 V unter der Abrißspannung erreicht werden, an den jeweiligen Balken notiert. Hieraus ist ersichtlich, daß mit steigender Pulssstärke die erreichbare Schichtdicke mit Ausnahme von den Versuchsbedingungen des Beispiels 6 sinken. Dieser Effekt beträgt bis zu einer Pulssstärke von 150 V wenige  $\mu$ m. Die betreffenden Schichtdicken sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

[0033] Nach den oben wiedergegebenen Ergebnissen zeichnet sich das neuartige Verfahren durch folgende Vorteile aus:

1. Die Summenspannung kann erheblich über die Abrißspannung herkömmlicher Verfahren erhöht werden, bevor ein Abriß auftritt.
2. Die Spannung, die zum Erreichen einer bestimmten Schichtdicke angelegt werden muß, kann durch das erfindungsgemäße Verfahren über die Einstellung des Verhältnisses von Pulsspannungs- und Gleichspannungsanteil in einem weiten Bereich variiert werden.

Tabelle 1

Einfluß des Wechselspannungsanteils auf die Abrißspannung					
	100 Hz	50 Hz	50 Hz 10s Puls + 110s Gleich.	50 Hz 10s Gleich. +110s Puls	50 Hz 60s Gleich. +60s Puls
FT 85-7082					
Gleichspannung	400 Volt	380 V	380 V	380 V	380 V
Gleichsp. + 30 V Wechselsp.	360-390 V	380-410 V			
Gleichsp. + 60 V Wechselsp.	340-400 V	360-420 V	360-420 V	380-440 V	380-440

**EP 0 809 720 B1**

Tabelle 1 (fortgesetzt)

<b>Einfluß des Wechselspannungsanteils auf die Abrißspannung</b>					
	100 Hz	50 Hz	50 Hz 10s Puls + 110s Gleich.	50 Hz 10s Gleich. +110s Puls	50 Hz 60s Gleich. +60s Puls
5	FT 85-7082				
	Gleichsp. + 150 V Wechselsp.		300-450 V	300-450 V	320-470 V
10	Gleichsp. + 250 V Wechselsp.				
	FT 82-7627				
15	Gleichspannung	360 V	360 V	360 V	360 V
	Gleichsp. + 30 V Wechselsp.	340-370 V	350-380 V		
20	Gleichsp. + 60 V Wechselsp.	320-380 V	320-400 V	340-400 V	360-420 V
	Gleichsp. + 150 V Wechselsp.	260-410 V	280-430 V	260-410 V	300-450 V
25	Gleichsp. + 250 V Wechselsp.	160-410 V	200-450 V	200-450 V	200-450 V
	FT 82-7640				
30	Gleichspannung	350 V	350 V	350 V	350 V
	Gleichsp. + 30 V Wechselsp.	330-360 V	340-370 V		
35	Gleichsp. + 60 V Wechselsp.	300-360 V	320-380 V	310-370 V	360-420 V
	Gleichsp. + 150 V Wechselsp.	240-390 V	260-410 V	240-390 V	300-450 V
40	Gleichsp. + 250 V Wechselsp.	120-370 V	160-410 V		180-430 V
	FT 25-7225				
45	Gleichstrom	340 V	320 V	320 V	320 V
	Gleichsp. + 30 V Wechselsp.	300-330 V	300-330 V		
50	Gleichsp. + 60 V Wechselsp.	280-340 V	280-340 V	280-340 V	300-360 V
	Gleichsp. + 150 V Wechselsp.		240-390 V	260-410 V	300-450 V
	Gleichsp. + 250 V Wechselsp.				300-450 V

Tabelle 2

Schichtdicke SD, die 20 V unter der Abrißspannung erreicht wird (Variation des Gleichspannungs- und Wechselspannungsanteils)					
	100 Hz	50 Hz	50 Hz 10s Puls + 110s Gleich.	50 Hz 10s Gleich. +110s Puls	50 Hz 60s Gleich 60s Puls
5					
FT 85-7042					
10	Gleichspannung	1 22 µm	22 µm	22 µm	22 µm
	Gleichsp. + 30 V Wechselsp	20 µm	22 µm		
15					
	Gleichsp. + 60 V Wechselsp.	19 µm	20 µm	19 µm	22 µm
	Gleichsp. + 150 V Wechselsp.		18 µm	16 µm	22 µm
20	Gleichsp. + 250 V Wechselsp				
	FT 82-7627				
25	Gleichspannung	26 µm	26 µm	26 µm	26 µm
	Gleichsp. + 30 V Wechselsp.	25 µm	24 µm		
30	Gleichsp. + 60 V Wechselsp.	25 µm	23 µm	25 µm	25 µm
	Gleichsp. + 150 V Wechselsp.	24 µm	22 µm	23 µm	27 µm
	Gleichsp. + 250 V Wechselsp.	23 µm	21 µm	16 µm	21 µm
35	FT 82-7640				
	Gleichspannung	33 µm	33 µm	33 µm	33 µm
	Gleichsp. + 30 V Wechselsp.	33 µm	33 µm		
40	Gleichsp. + 60 V Wechselsp.	30 µm	31 µm	28 µm	34 µm
	Gleichsp. + 150 V Wechselsp.	31 µm	27 µm	22 µm	34 µm
45	Gleichsp. + 250 V Wechselsp.	17 µm	22 µm		22 µm
	FT 25-7225				
50	Gleichstrom	17 µm	15 µm	15 µm	15 µm
	Gleichsp. + 30 V Wechselsp.	16 µm	13 µm		
55	Gleichsp. + 60 V Wechselsp.	16 µm	13 µm	13 µm	14 µm
	Gleichsp. + 150 V Wechselsp.		12 µm	11 µm	15 µm
					13 µm

**EP 0 809 720 B1**

Tabelle 2 (fortgesetzt)

<b>Schichtdicke SD, die 20 V unter der Abrißspannung erreicht wird (Variation des Gleichspannungs- und Wechselspannungsanteils)</b>					
	100 Hz	50 Hz	50 Hz 10s Puls + 110s Gleich.	50 Hz 10s Gleich. +110s Puls	50 Hz 60s Gleich 60s Puls
5					
10	FT 25-7225				
15	Gleichsp. + 250 V Wechselsp.				
20					
25					
30					
35					
40					
45					
50					
55					

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 224/93 Restwelligkeit FT-25-7225 ohne R<sub>x</sub>Tahelleneinträge = Schichtdicke in  $\mu\text{m}$ 

	Verlängerung der Frequenz			10s Anfang			nach 10s			nach 60s		
	30 V	60 V	150 V	60 V	150 V	60 V	150 V	60 V	150 V	60 V	150 V	
200 V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
220 V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
240 V	10.3 $\pm$ 0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13.0 $\pm$ 0.4
260 V	11.4 $\pm$ 0.2	10.1 $\pm$ 0.3	12.5 $\pm$ 0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	14.4 $\pm$ 0.6
280 V	14.3 $\pm$ 0.4	12.8 $\pm$ 1.1	27.6 $\pm$ 13.2	—	—	—	—	—	—	—	—	10.9 $\pm$ 0.2
300 V	15.0 $\pm$ 0.4	40.7 $\pm$ 2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11.9 $\pm$ 0.5
				51.7 $\pm$ 11	—	—	—	—	—	—	—	12.5 $\pm$ 0.7
				—	28.1 $\pm$ 10.4	—	—	—	—	—	—	13.6 $\pm$ 0.9

Tabelle 3

FP 224/93 Restwelligkeit FT-25-7225 R<sub>s</sub> = 150 Ω  
Tabellenendeinträge = Schichtdicke in μm

Spannung (U Abriß-20)	Veränderung der Frequenz				10s Anfang		nach 10s		nach 60	
	-	30 V	60 V	150 V	60 V	150 V	60 V	150 V	60 V	150 V
240 V		14.8 ± 0.2								
260 V		16.7 ± 0.7			13.0 ± 0.5		15.3 ± 0.5		13.1 ± 0.4	
280 V		18.0 ± 0.7			14.1 ± 0.7		16.4 ± 0.7		14.5 ± 0.5	
300 V	15.5 ± 0.5	16.5 ± 0.6	16.8 ± 1.1	19.1 ± 0.7	15.3 ± 0.5	17.1 ± 0.7	17.7 ± 0.7	18.4 ± 1.0	15.6 ± 0.5	17.0 ± 0.6
320 V	16.9 ± 0.7	17.5 ± 0.7	18.8 ± 0.9		17.3 ± 0.5	22.5 ± 6.6	17.4 ± 0.6		16.8 ± 0.4	18.7 ± 0.7
340 V	18.5 ± 2.0	31.4 ± 4.6	19.8 ± 1.6		20.6 ± 5.7		19.3 ± 2.0		18.4 ± 1.1	
360 V	26.4 ± 11.2									
	Abriß									

Tabelle 4

## Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Beschichtung von Gegenständen mittels Gleichstrom, wobei die Gleichspannung einstellbar ist und durch Überlagerung von einstellbaren Wechselspannungskomponenten derart pulsmoduliert wird, daß
  - a) die resultierende Spannung ihre Richtung nicht ändert und
  - b) die Pulsmodulation auf bestimmte Zeitabschnitte der Beschichtung beschränkt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wechselspannungskomponenten aus einer periodischen Wechselspannung, insbesondere einer harmonischen Schwingung, gewonnen werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wechselspannungskomponenten das komplette Periodensignal, dessen positiver Anteil oder das gleichgerichtete Periodensignal sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Pulsmodulation der Gleichspannung in einem einstellbaren Tastverhältnis an- und ausgeschaltet werden kann.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gleichspannungsanteil zwischen 0 und 500 V liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Wechselspannungsanteil zwischen 0 und 500 V liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die periodische Wechselspannung eine Periodendauer von 1 ms bis 500 ms hat.
8. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tastverhältnis Anschalten:Ausschalten zwischen 10:1 und 1:10 liegt, wobei die Dauer des Anschaltens zwischen 10 ms und 100 s liegt.
9. Vorrichtung zur Erzeugung einer pulsmodulierten Gleichspannung für ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie aus der Reihenschaltung eines einstellbaren Gleichstromgenerators mit einem an- und ausschaltbaren sowie einstellbaren Wechselstromgenerator entsteht, wobei die Einstellungen der Gleichspannung und der Wechselspannung so erfolgen, daß die resultierende Spannung ihre Richtung nicht ändert.
10. Vorrichtung zur Erzeugung einer pulsmodulierten Gleichspannung für ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie durch die über einen Gleichrichter erfolgende Einkopplung eines Wechselstromgenerators in den Gleichstromkreis entsteht.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Gleichrichter eingangsseitig eine Diode vorgeschaltet ist, so daß ihn nur die positive oder nur die negative Halbwelle erreicht.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einkopplung der Wechselspannung über ein elektronisches oder mechanisches Relais an- und ausgeschaltet werden kann, welches von einem Funktionsgenerator zur Erzeugung eines einstellbaren Tastverhältnisses angesteuert wird.
13. Vorrichtung zur Erzeugung einer pulsmodulierten Gleichspannung für ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die pulsmodulierte Gleichspannung durch Aufschalten eines Funktionsgenerators

auf die Phasenanschnittsteuerung eines Drehstromgleichrichters erfolgt.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13,  
**dadurch gekennzeichnet, daß** der Funktionsgenerator durch ein programmierbares Mikroprozessorsystem rea-  
5 lisiert wird, vorzugsweise durch einen Computer mit entsprechender Software, mit einem Analog/Digitalwandler  
zur Aufnahme der Steuerspannung und einer Ausgabeeinheit für die Triggerimpulse.
15. Verwendung des Verfahrens und/oder der Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 14 zur Elektrotauchlackie-  
rung.

10

### Claims

1. Process for electrochemical coating of objects by means of direct current, in which case the DC voltage is adjustable and is pulse-modulated by superimposition of adjustable AC voltage components such that  
15 a) the resultant voltage does not change its direction, and  
b) the pulse modulation is restricted to specific time intervals during the coating process.
2. Process according to Claim 1,  
**characterized in that** the AC voltage components are obtained from a cyclic AC voltage, in particular a harmonic oscillation.
3. Process according to one of Claims 1 or 2,  
25 **characterized in that** the AC voltage components are the complete cycle signal, its positive element or the rectified cycle signal.
4. Process according to one of Claims 1 to 3,  
**characterized in that** the pulse modulation of the DC voltage can be connected and disconnected with an adjustable duty ratio.
- 30 5. Process according to one of Claims 1 to 4,  
**characterized in that** the DC voltage element is between 0 and 500 V.
6. Process according to one of Claims 1 to 5,  
35 **characterized in that** the AC voltage element is between 0 and 500 V.
7. Process according to one of Claims 2 to 6,  
**characterized in that** the cyclic AC voltage has a cycle duration of 1 ms to 500 ms.
- 40 8. Process according to Claim 4,  
**characterized in that** the connection:disconnection duty ratio is between 10:1 and 1:10, the connection duration being between 10 ms and 100 s.
9. Apparatus for producing a pulse-modulated DC voltage for a process according to one of Claims 1 to 8,  
45 **characterized in that** said apparatus is formed by connecting an adjustable DC generator in series with an adjustable AC generator which can be switched on and off, with the DC voltage and AC voltage being set such that the resultant voltage does not change its direction.
10. Apparatus for producing a pulse-modulated" DC voltage for a process according to one of Claims 1 to 8,  
50 **characterized in that** said apparatus is produced by introducing an AC generator into the DC circuit via a rectifier.
11. Apparatus according to Claim 10,  
**characterized in that** a diode is connected upstream of the rectifier on the input side, so that only the positive or  
55 only the negative half-cycle reaches said rectifier.
12. Apparatus according to one of Claims 9 to 11,  
**characterized in that** the introduction of the AC voltage can be connected and disconnected via an electronic or

mechanical relay, which is driven by a function generator in order to produce an adjustable duty ratio.

- 5        13. Apparatus for producing a pulse-modulated DC voltage for a process according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the pulse-modulated DC voltage is produced by connecting a function generator to the phase-gating controller of a three-phase rectifier.
- 10      14. Apparatus according to Claim 13, **characterized in that** the function generator is a programmable microprocessor system, preferably a computer with appropriate software, having an analogue/digital converter for receiving the control voltage, and having an output unit for the trigger pulses.
- 15      15. Application of the method and/or the apparatus according to one of Claims 1 - 14 to electro-dipping.

15      **Revendications**

1. Procédé d'enrobage électrochimique d'objets au moyen d'un courant continu, la tension continue étant réglable et modulée par impulsions en superposant des composantes alternatives réglables de manière à ce que
- 20      a) la tension résultante ne change pas de sens et  
b) la modulation par impulsions est limitée à des intervalles de temps donnés de l'enrobage.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les composantes alternatives sont obtenues à partir d'une tension alternative périodique, notamment d'une oscillation harmonique.
- 25      3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les composantes alternatives sont le signal périodique complet, sa partie positive ou le signal périodique redressé.
- 30      4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la modulation par impulsions de la tension continue peut être activée et désactivée selon un rapport cyclique variable.
- 35      5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la composante continue est comprise entre 0 et 500 V.
- 40      6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la composante alternative est comprise entre 0 et 500 V.
- 45      7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, **caractérisé en ce que** la tension alternative périodique présente une durée de période comprise entre 1 ms et 500 ms.
- 50      8. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le rapport cyclique activation:désactivation est compris entre 10:1 et 1:10, la durée de l'activation étant comprise entre 10 ms et 100 s.
- 55      9. Dispositif pour générer une tension continue modulée par impulsions pour un procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** se compose du circuit série constitué d'un générateur de courant continu réglable avec un générateur de courant alternatif activable et désactivable ainsi que réglable, les réglages de la tension continue et de la tension alternative étant réalisés de manière à ce que la tension résultante ne change pas de sens.
- 60      10. Dispositif pour générer une tension continue modulée par impulsions pour un procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** qu'elle est produite par le branchement par le biais d'un redresseur d'un générateur de courant alternatif dans le circuit à courant continu.
- 65      11. Dispositif selon la revendication 10, **caractérisé en ce qu'une** diode est branchée en amont de l'entrée du redresseur de manière à ce que seules les demi-ondes positives ou négatives ne lui parviennent.
- 70      12. Dispositif selon l'une des revendications 9 à 11, **caractérisé en ce que** l'injection de la tension alternative peut être activée et désactivée par le biais d'un relais électronique ou mécanique qui est commandé par un générateur

de fonction afin de générer un rapport cyclique variable.

- 5           13. Dispositif pour générer une tension continue modulée par impulsions pour un procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la tension continue modulée par impulsions est obtenue en connectant un générateur de fonction sur la commande d'angle de phase d'un redresseur triphasé.
- 10          14. Dispositif selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le générateur de fonction est réalisé par un système programmable à microprocesseur, de préférence par un ordinateur muni d'un logiciel approprié, d'un convertisseur analogique/numérique pour l'acquisition de la tension de commande et d'une unité de sortie pour les impulsions de déclenchement.
- 15          15. Utilisation du procédé et/ou du dispositif selon l'une des revendications 1 à 14 pour le vernissage par immersion en bain d'électrolyte.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

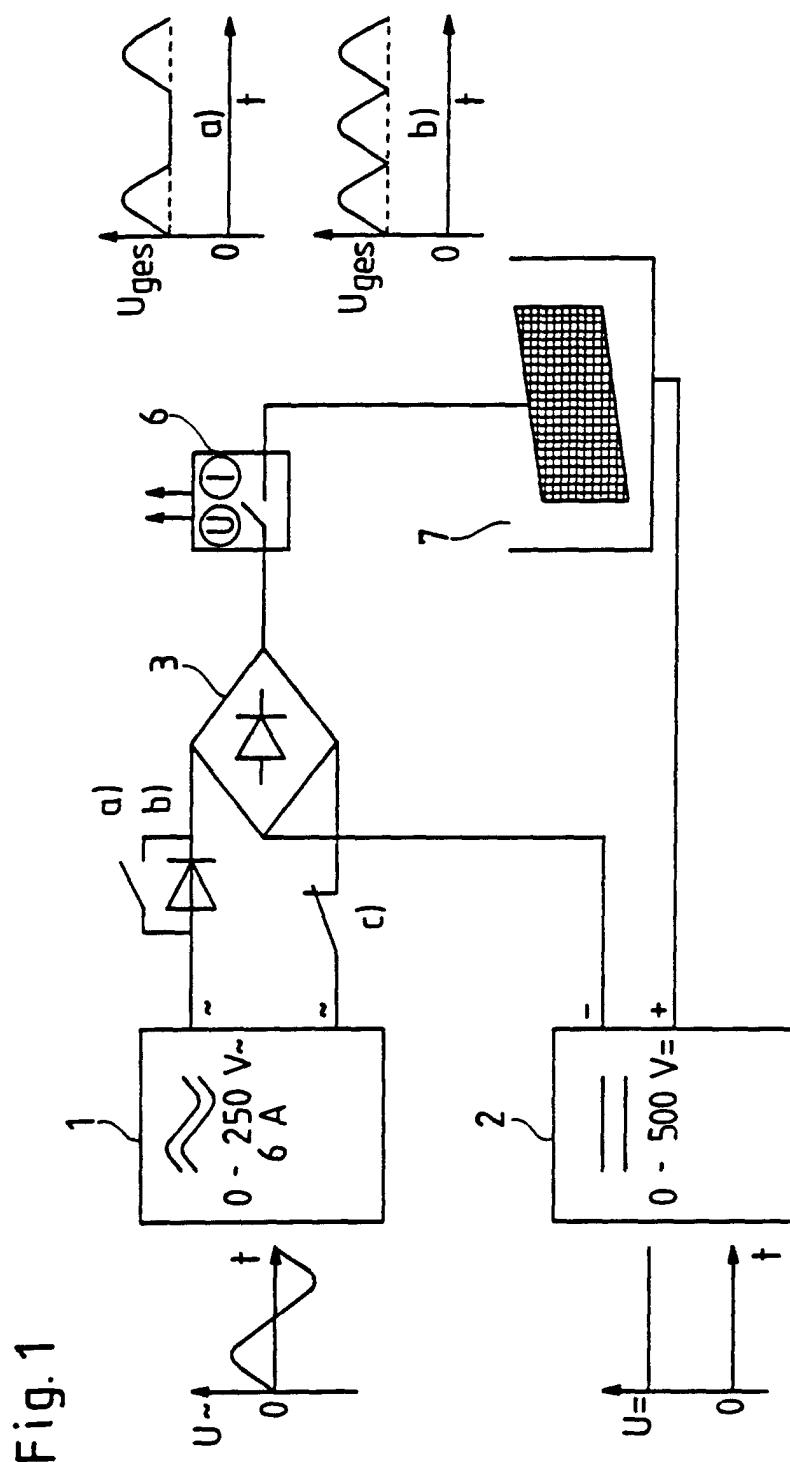
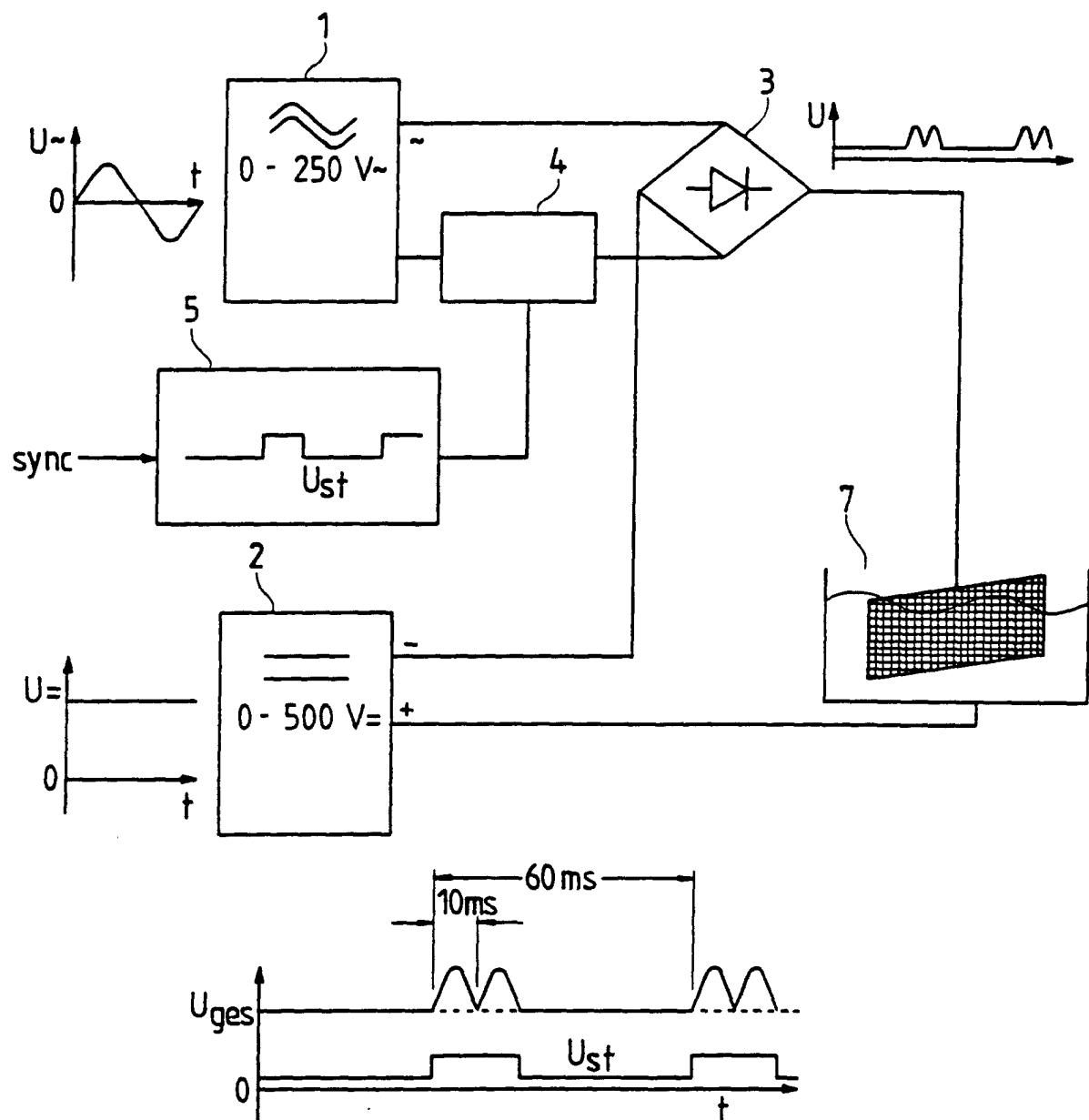
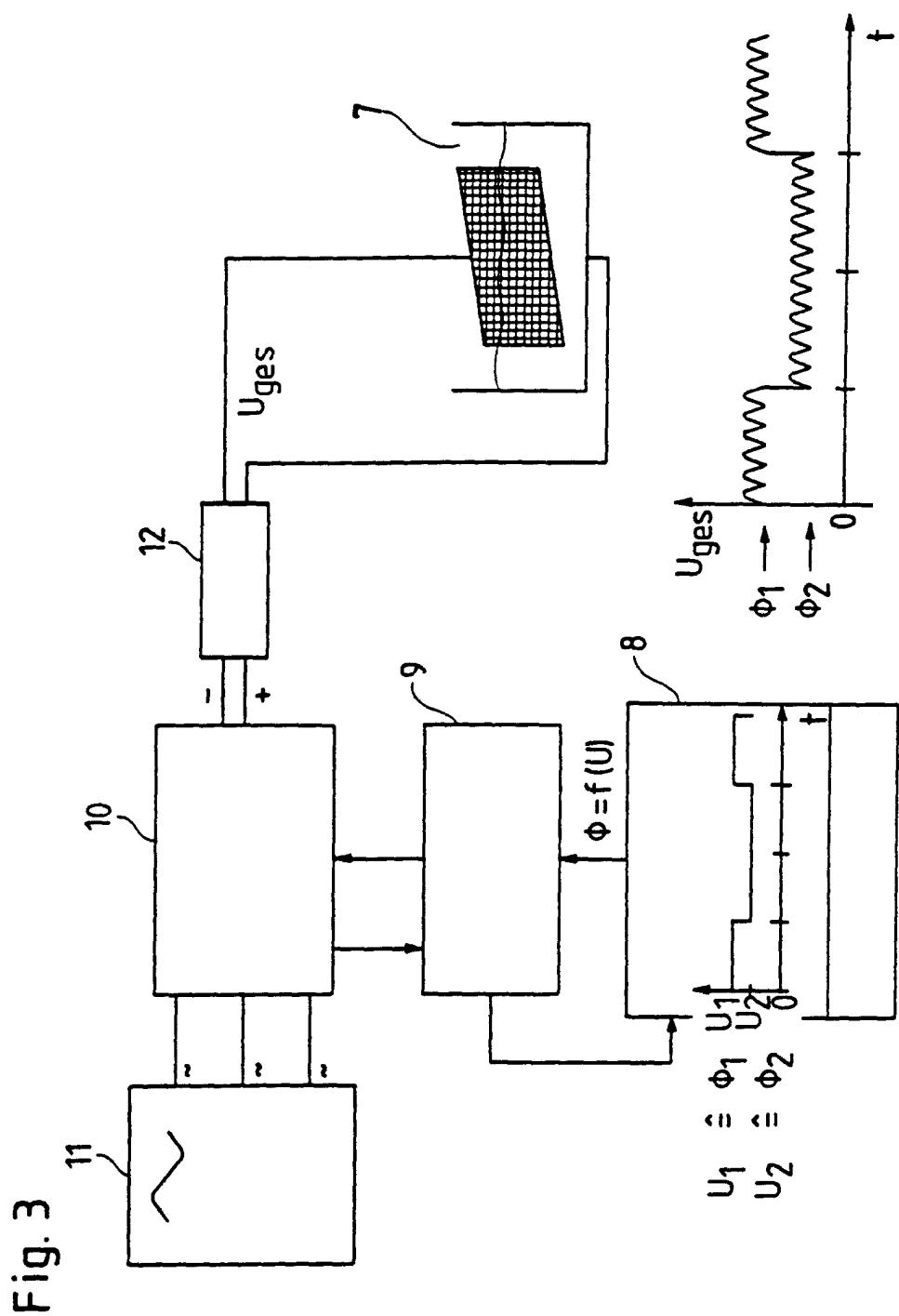


Fig. 1

Fig. 2





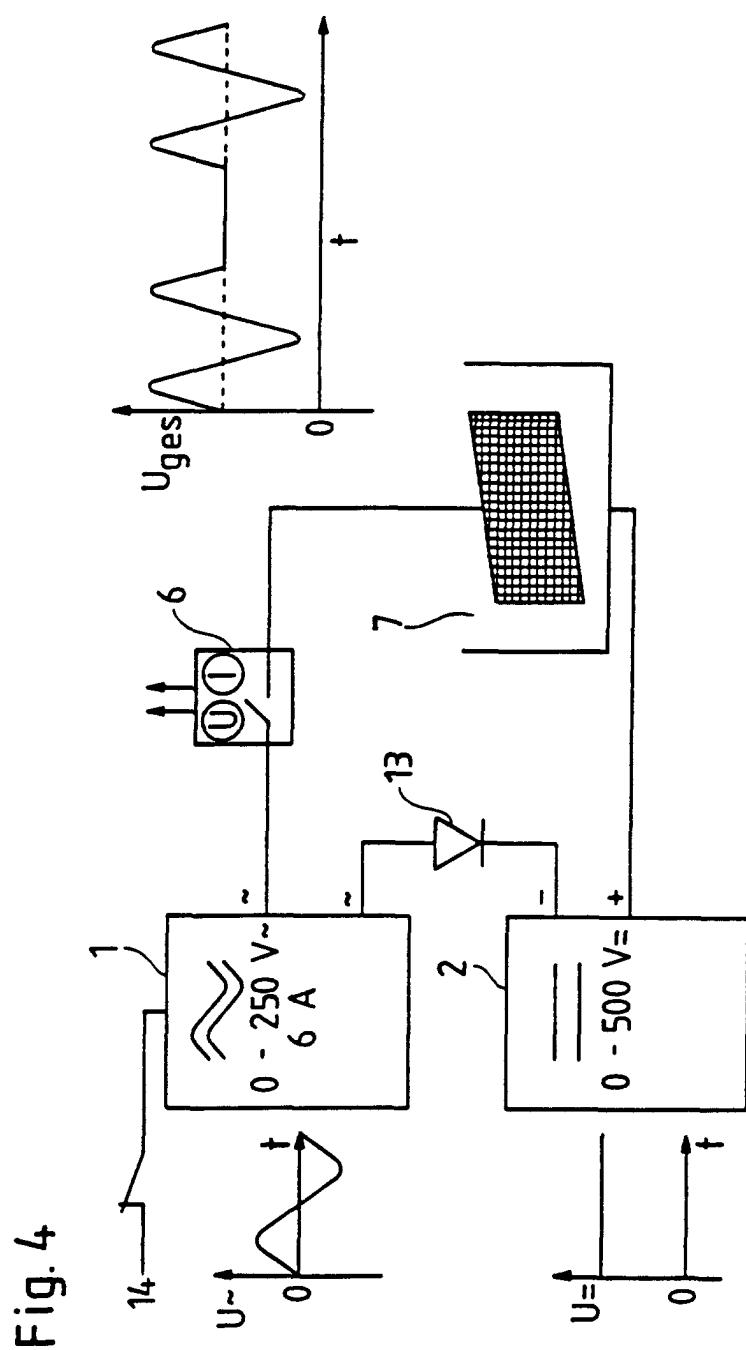
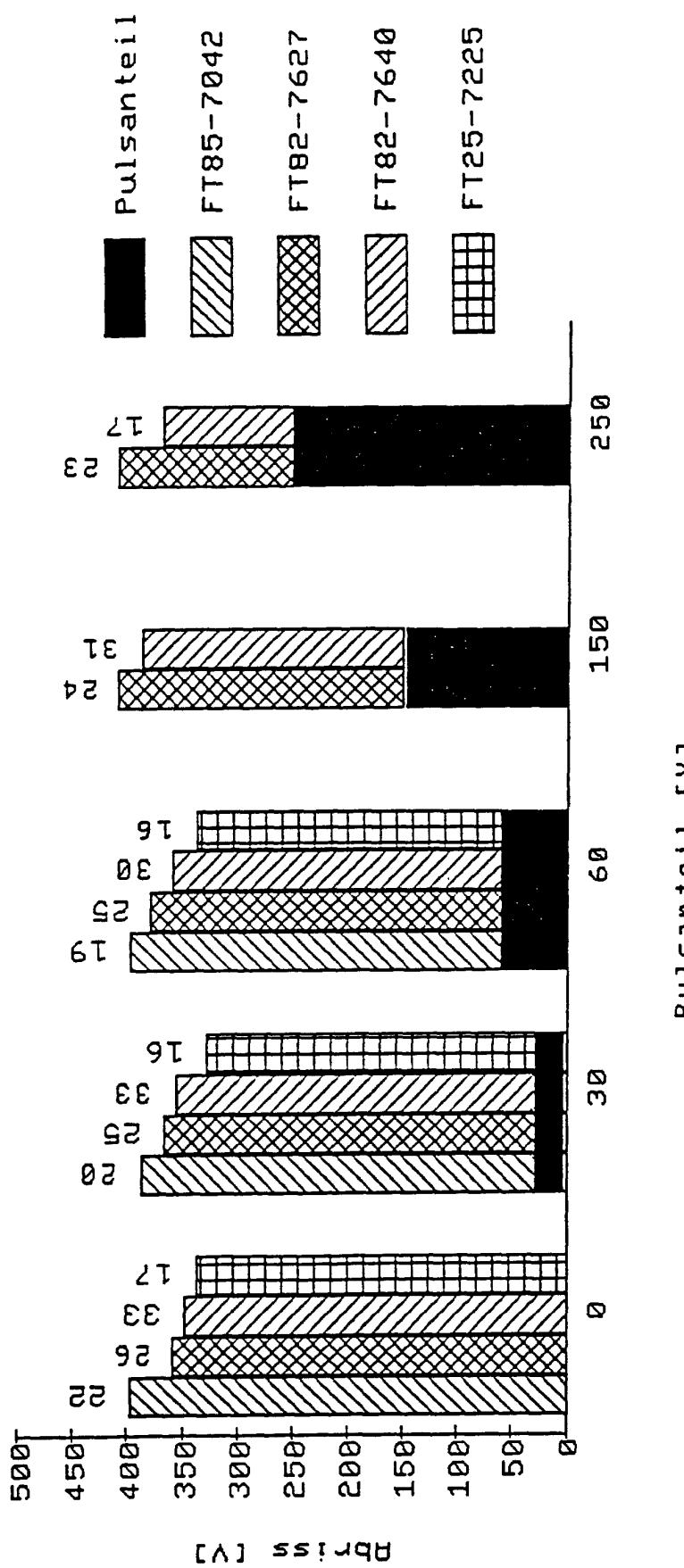


Fig. 4

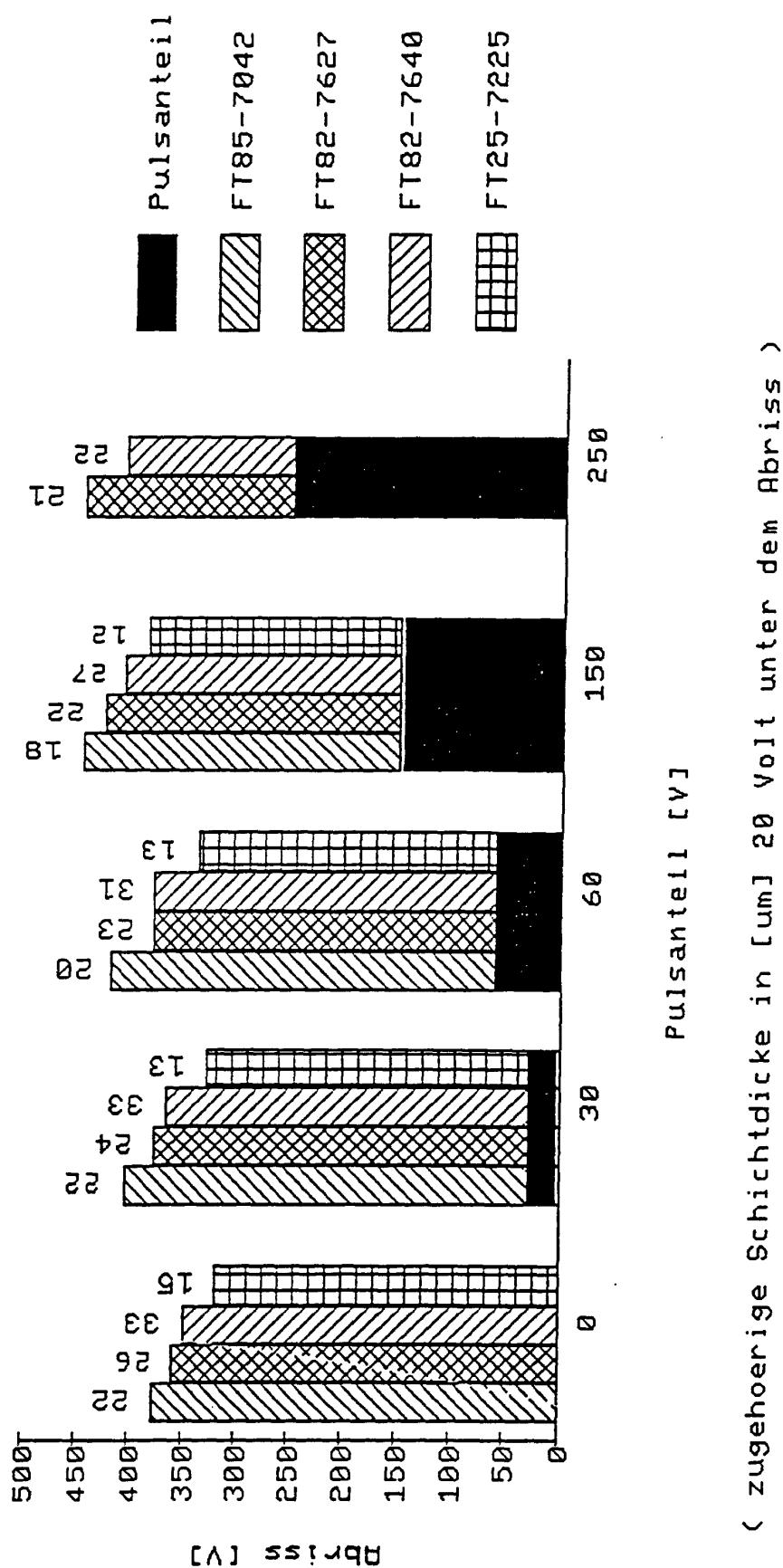
Gleichspannung mit ueberlagerter Pulsspannung  
( 120 Sek. Beschichtung; Zwei Pulshalbwellen )



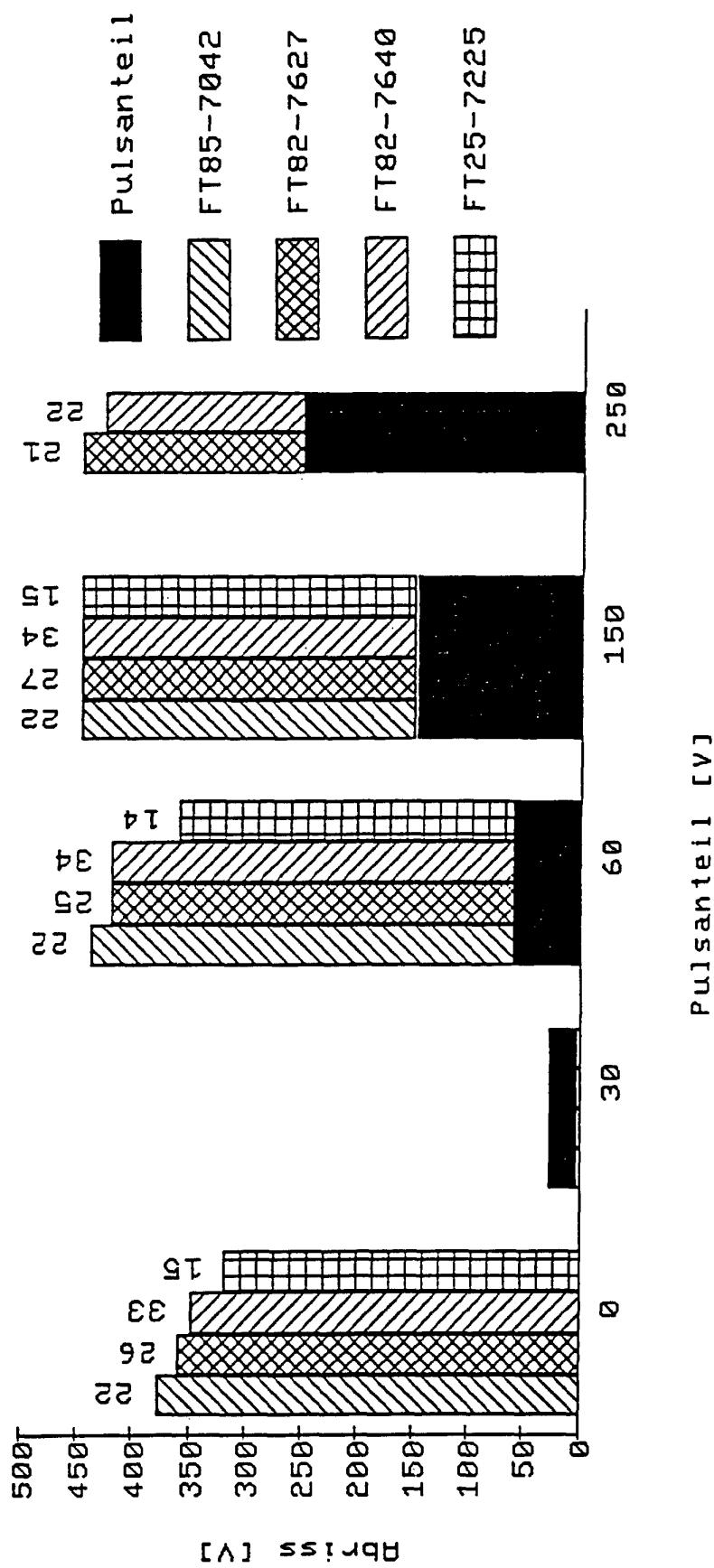
( zugehoerige Schichtdicke in [um] 20 Volt unter dem Abriss )

Fig. 5

Gleichspannung mit überlagerter Pulsspannung  
( 120 Sek. Beschichtung; Eine Pulshalbwelle )



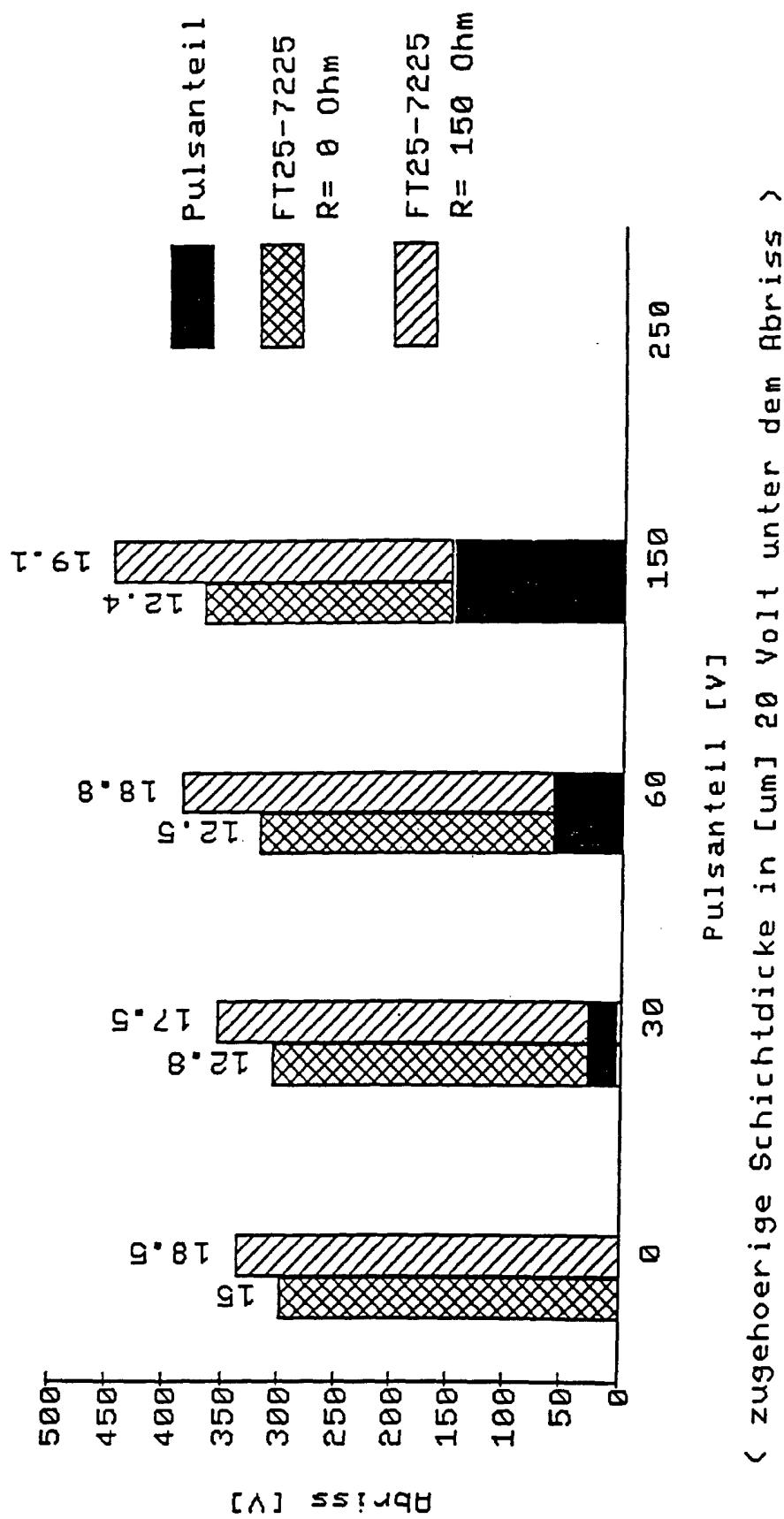
Gleichspannung mit ueberlagerter Pulsspannung nach 10 s  
( 120 Sek. Beschichtung ; Eine Pulshalbwelle )



( zugehoerige Schichtdicke in [um] 20 Volt unter dem Abriss )

Fig. 7

( 120 Sek. Beschichtung; Eine Pulshalbwelle; 0-150 Ohm )



( zugehoerige Schichtdicke in [Um] 20 Volt unter dem Abriss )

Fig. 8

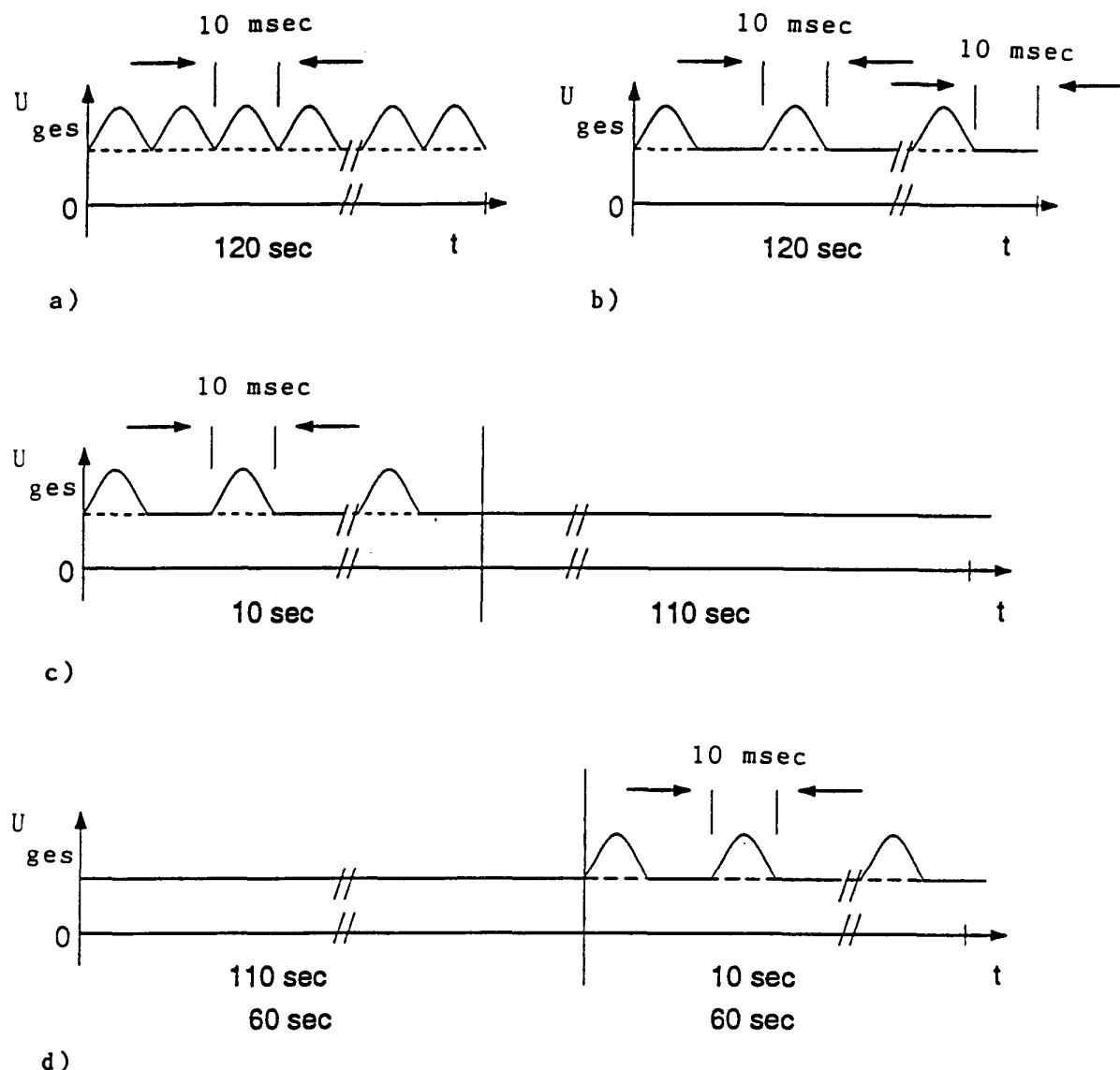


Fig. 9