

(19)



(11)

EP 2 130 950 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.12.2009 Patentblatt 2009/50

(51) Int Cl.:
C25D 5/26 ^(2006.01) **C25D 5/36** ^(2006.01)
C25F 1/06 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08010120.7**

(22) Anmeldetag: **03.06.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA MK RS

(71) Anmelder: **Dr.Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG
D-73312 Geislingen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Jordan, Manfred Dr.**
73084 Salach (DE)
• **Pfiz, Roland, Dr.**
89173 Lonsee (DE)

(74) Vertreter: **HOFFMANN EITLE
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München (DE)**

(54) **Verfahren zur Vorbehandlung von gehärtetem Stahl, Schmiedeeisen oder Eisenguss vor einer galvanischen Beschichtung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Vorbehandlung von Werkstücken aus gehärtetem Stahl, Schmiedeeisen oder Gusseisen, so dass die Oberflächen anschließend fehlerfrei galvanisch beschichtet werden können.

Dies wird erfindungsgemäß mittels kathodischem

Beizen gelöst, wobei der Kathoden- und Anodenraum durch eine Ionenaustauschermembran abgetrennt sind und der Kathodenraum Salzsäure enthält, während der der Anodenraum eine wässrige Mineralsäure außer Salzsäure und/oder eine Alkylsulfonsäure enthält.

EP 2 130 950 A1

Beschreibung

[0001] Werkstücke aus Eisen oder Stahl müssen durch geeignete Beschichtungen gegen Korrosion geschützt werden. Sehr gute Korrosionsschutzwerte können durch galvanische Abscheidung von Zink oder Zinklegierungsschichten erreicht werden. Diese Überzugssysteme besitzen gegenüber dem Grundwerkstoff ein stärker negatives Potential und schützen diese im Sinne eines anodischen Korrosionsschutzes. Bei der Ausbildung eines solchen Korrosionselementes bildet der unedlere Überzug die Anode und schützt dadurch das Grundmaterial. Reine Zinkschichten sind für solche Überzugssysteme sehr weit verbreitet. Neben der galvanischen Verzinkung wird hier auch die Feuerverzinkung angewendet.

[0002] Ein wesentlich verbesserter Korrosionsschutz wird durch die galvanische Abscheidung von Zinknickellegierungsschichten mit einem Legierungsanteil von 12 bis 16 Gew.-% Nickel erreicht. Diese Legierungsüberzüge weisen im Salzsprühstest nach DIN EN ISO 9227 Beständigkeiten bis zum Auftreten von Zinkkorrosion von mindestens 120 Stunden gegenüber von lediglich 16 Stunden bei Zinkschichten auf (jeweils mit einer Passivierung auf Basis dreiwertiger Chromverbindung).

[0003] Die galvanische Abscheidung von Zink- oder Zinklegierungsschichten kann aus schwach sauren Verfahren (pH 4,5 - 5,5) oder stark alkalischen Verfahren (pH 14) erfolgen. Beide Verfahrenstypen unterscheiden sich zunächst durch ihren kathodischen Wirkungsgrad. Schwach saure Verfahren weisen einen kathodischen Wirkungsgrad von nahezu 100 % auf, bei alkalischen Verfahren liegt er, je nach Verfahrenstyp und angewandter kathodischer Stromdichte, bei ca. 25 - 50 %.

[0004] Für das Erreichen eines bestimmten Korrosionsschutzwertes ist eine Mindestschichtdicke entscheidend. Bei geometrisch komplex geformten Werkstücken liegen Bereiche wie beispielsweise Vertiefungen, Hinterschnidungen usw. vor, an denen bei der galvanischen Beschichtung nur niedrige kathodische Stromdichten anliegen. Dies resultiert in einem geringeren Schichtdickenwachstum an diesen Stellen.

[0005] Schwach saure Elektrolyte haben im gesamten Stromdichtebereich einen annähernd konstanten Wirkungsgrad. Dadurch wird auf einem Werkstück in Bereichen hoher kathodischer Stromdichte sehr viel Metall abgeschieden, in Bereichen niedriger kathodischer Stromdichten dagegen relativ wenig. Da für die geforderte Korrosionsbeständigkeit die Mindestschichtdicke an der ungünstigsten Stelle des Werkstückes entscheidend ist, bedingt die Abscheidung aus einem schwach sauren Verfahren, dass an Stellen hoher kathodischer Stromdichte wesentlich mehr Metall abgeschieden wird als für den Korrosionsschutz erforderlich ist, bevor in Bereichen niedriger Stromdichte die definierte Mindestschichtdicke erreicht ist. Die Abscheidung unnötig dicker Schichten in Bereichen hoher Stromdichte ist aus wirtschaftlicher Sicht unerwünscht. Nachteilig kann sie auch aus technischer Sicht sein, da dicke Schichten im Allgemeinen relativ spröde sind und bereits bei leichter mechanischer Belastung abplatzen können.

[0006] Bei alkalischen Zink- oder Zinklegierungselektrolyten verändert sich der kathodische Wirkungsgrad mit der anliegenden kathodischen Stromdichte. In Bereichen hoher kathodischer Stromdichte ist der kathodische Wirkungsgrad gering, bei niedriger kathodischer Stromdichte dagegen hoch. Insgesamt resultiert aus dieser Charakteristik, dass bei einem komplex geformten Bauteil eine wesentlich gleichmäßigere Schichtverteilung erhalten wird als aus einem schwach sauren Zink- oder Zinklegierungselektrolyten.

[0007] Alkalische Zink- oder Zinklegierungselektrolyte sind aus dieser Sicht die bevorzugten Systeme für die Beschichtung geometrisch komplexer Bauteile.

[0008] Sie besitzen aber den Nachteil, dass verschiedene Basismaterialien nur unzureichend beschichtet werden können. Bei der Abscheidung aus einem alkalischen Zink- oder Zinklegierungselektrolyt erfolgt parallel zur Zink- oder Zinklegierungsabscheidung immer eine Wasserstoffabscheidung. Je nach Materialbeschaffenheit kann es dann dazu kommen, dass in Bereichen niedriger Stromdichten nur noch Wasserstoffabscheidung und keine Metallabscheidung mehr erfolgt. Der Fachmann spricht dann davon, dass die Metallabscheidung in diesen Bereichen nicht mehr anspringt.

[0009] Zu den schwer beschichtbaren Basismaterialien auf Eisenbasis gehören zum Beispiel gehärteter Stahl, geschmiedete Bauteile und Eisenguss. Bei gehärtetem Stahl können es verschiedene Legierungskomponenten im Stahl sein, die das Ansprungsverhalten verschlechtern. Bei geschmiedeten Bauteilen sind es oftmals Eisenoxidrückstände auf der Oberfläche (z.B. Haematit), welche zu einem schlechten Anspringen führen. Bei Eisenguss handelt es sich um einen Werkstoff, der Ausscheidungen von Graphit enthält. Die Wasserstoffüberspannung ist an Graphit sehr niedrig. Für eine zu beschichtende Gussoberfläche bedeutet dies, dass an den Stellen, wo solche Graphitausscheidungen vorliegen, hauptsächlich Wasserstoff abgeschieden wird. Wegen der lokal niedrigen Wasserstoffüberspannung wird das negativere Potential für die Zink- oder Zinklegierungsabscheidung dort nicht erreicht. Diese springt daher nicht an. Neben Graphit liegen auf der Oberfläche von Gusseisen oft auch noch Reste von Formsand und aus der Schmelze erstarrter Metalloxide vor. Diese Verunreinigungen werden in der Regel vor dem gesamten Prozess der elektrolytischen Beschichtung mechanisch durch Strahlen entfernt. Verunreinigungen in leicht zugänglichen Bereich können dabei sehr zuverlässig entfernt werden. An Vertiefungen oder anderen schwer zugänglichen Bereichen können die Rückstände dagegen nicht immer vollständig entfernt werden oder gegebenenfalls nur unter hohem Zeitaufwand, was im Rahmen einer wirtschaftlichen Produktion aber nicht mehr vertretbar ist. Diese Bereiche, die durch das Strahlen nur schwer erreichbar sind, stellen

bei der elektrolytischen Beschichtung oftmals auch den Bereich niedriger Stromdichte dar. Das Problem des schlechten Anspringverhaltens bei der Metallabscheidung wird daher durch die unzureichend vorbehandelte Oberfläche noch verstärkt.

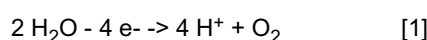
[0010] Im Stand der Technik wurden daher Verfahren zur Vorbehandlung von gehärtetem Stahl, Schmiedeeisen oder Gusseisen entwickelt, damit derart vorbehandelte Oberflächen anschließend fehlerfrei beschichtet werden können.

[0011] So wird in DE 100 35 102 B4 ein Vorbehandlungsverfahren beschrieben, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass das Substrat aus gehärtetem Stahl oder Eisenguss vor der elektrolytischen Beschichtung in einer Lösung, die eine oder mehrere Mineralsäuren und/oder eine oder mehrere Alkylsulfonsäuren umfasst, elektrolytisch aktiviert wird (kathodisches Beizen).

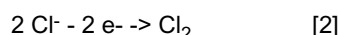
[0012] Beim kathodischen Beizen wird die bereits beim chemischen Beizen (Säurebehandlung) vorhandene Wasserstoffentwicklung und die hiermit verbundene Wirkung der mechanischen Abspaltung von Rost und Zunder kräftig unterstützt und um ein Vielfaches erhöht. Die Menge des entwickelten Wasserstoffes hängt bei der elektrolytischen Behandlung gemäß diesem Verfahren nur von der angelegten kathodischen Stromdichte ab und ist daher unabhängig von der Art der verwendeten Säure.

[0013] In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass das kathodische Beizen in verdünnter Salzsäure im Vergleich zu anderen Säuren Vorteile hat. Die Galvanisierbarkeit von insbesondere geschmiedeten Teilen oder Gussteilen kann verfahrensbedingt trotz gleicher Materialzusammensetzung unterschiedlich sein. So können z.B. auf geschmiedeten Teilen unterschiedlich starke Haematitablagerungen vorhanden sein. Bei Gusseisen kann es, je nach Gießbedingungen und Abkühlen der Gussform zu unterschiedlichen Formen von Graphitausscheidungen kommen. Es ist dadurch erklärlich, dass trotz vermeintlich gleicher Materialbeschaffenheit die Eignung zur fehlerfreien Beschichtung unterschiedlich sein kann. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, dass diese bauteilbedingten Unterschiede ausgeglichen werden können, wenn zur kathodischen Aktivierung verdünnte Salzsäure eingesetzt wird.

[0014] Die Verwendung von Salzsäure bringt jedoch auch Nachteile mit sich. Während die kathodische Reaktion bei der elektrolytischen Aktivierung in verdünnten Mineralsäuren und/oder Alkylsulfonsäuren immer gleich ist, nämlich die Entwicklung von Wasserstoff, gibt es bezüglich der Anodenreaktion Unterschiede. Bei Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Tetrafluoroborsäure oder bei Alkylsulfonsäuren besteht bei Einsatz von unlöslichen Anoden (z.B. platinbeschichtetes Titan oder Iridium-Ruthenium-Mischoxidanoden) die Anodenreaktion in einer Oxidation von Wasser entsprechend Gleichung [1]:



[0015] Bei Verwendung von Salzsäure ist die Hauptreaktion an den Anoden dagegen die Bildung von Chlor entsprechend Reaktion [2]:



[0016] Die Chlorentwicklung bringt verfahrenstechnisch wesentliche Nachteile mit sich: Erstens muss das an der Anode gebildete Chlorgas durch eine wirkungsvolle Absaugung abgetrennt und die Abluft durch einen geeigneten Wäscher gereinigt werden.

[0017] Zweitens löst sich das Chlor teilweise in der Salzsäure auf. Dadurch kann es zu einer chemischen Reaktion mit dem Beizinhibitor kommen, mit dem die Salzsäure zur Verhinderung von Wasserstoffversprödung versetzt ist. Als Beizinhibitoren werden organische Verbindungen, wie z.B. Butindiol eingesetzt. Diese Verbindungen addieren Chlor sehr leicht unter Bildung von halogenorganischen Verbindungen. Für das Ableiten von Abwasser gilt ein sehr niedriger Grenzwert für solche Verbindungen. Es wird hier der Summenparameter AOX (an Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindung) herangezogen.

Aufgabenstellung

[0018] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Vorbehandlung von gehärtetem Stahl, Schmiedeeisen oder Gusseisen zur Verfügung zu stellen, damit derart vorbehandelte Oberflächen anschließend fehlerfrei mit Zink und/oder einer Zinklegierung elektrolytisch beschichtet werden können. Dieses Verfahren soll die oben beschriebenen Vorteile des kathodischen Beizens mit verdünnter Salzsäure aufweisen, ohne jedoch den Nachteil des erhöhten Gehalts an organischen Halogenverbindungen im Abwasser mit sich zu bringen.

Beschreibung der Erfindung

[0019] Erfindungsgemäß wird die obige Aufgabe durch ein Vorbehandlungsverfahren mittels kathodischem Beizen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Kathoden- und Anodenraum durch eine Ionenaustauschermembran

abgetrennt sind, wobei der Kathodenraum Salzsäure enthält (Katholyt) und der Anodenraum eine wässrige Mineralsäure außer Salzsäure und/oder eine Alkylsulfonsäure enthält (Anolyt).

[0020] Bei der Ionenaustauschermembran handelt es sich bevorzugt um eine Kationenaustauschermembran, z.B. FTN-95017 der Firma FUMA-Tech GmbH, St. Ingbert/Saar.

[0021] Im Kathodenraum wird verdünnte Salzsäure eingesetzt, um eine optimale Aktivierung auch kritischer Werkstoffoberflächen zu erreichen. Dabei ist die Konzentration der Salzsäure (d.h. der Gehalt an HCl) vorzugsweise 5 bis 36 Gew.-%, insbesondere 10 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katholyten.

[0022] Im Anodenraum kann dagegen jede andere Mineralsäure und/oder Alkylsulfonsäure eingesetzt werden, weil dabei die Anodenreaktion jeweils die ungefährliche Sauerstoffentwicklung und nicht die Chlorentstehung ist. Bevorzugte Säuren sind Schwefelsäure, Phosphorsäure, Tetrafluoroborsäure oder Alkylsulfonsäuren wie z.B. Methansulfonsäure. Als Anodenmaterial dient beispielsweise Titan oder Zirkon, das mit Platin oder einer Iridium-Ruthenium-Mischoxidbeschichtung überzogen ist.

[0023] Es ist überraschend, dass bei dieser Abtrennung des Kathodenraums das gleiche Ergebnis erzielt wird wie bei der Verwendung von Salzsäure in einer ungeteilten Zelle. Wie weiter oben ausgeführt, ist die Kathodenreaktion bei Einsatz von Salzsäure oder anderen Mineralsäuren und/oder Alkylsulfonsäuren immer die Gleiche. Da beim Einsatz von Salzsäure in einer ungeteilten Zelle trotzdem ein besseres Ergebnis hinsichtlich des Ausgleichs bauteilbedingter Unterschiede erzielt wird als bei Einsatz der anderen Mineralsäuren, ist somit zu vermuten, dass dieser Effekt auf die unterschiedliche Anodenreaktion und folglich das Vorhandensein von gelöstem Chlor zurückzuführen sei, welches in der anodischen Reaktion gebildet wurde.

[0024] Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass auch bei einer Abtrennung von Anoden- und Kathodenraum durch eine Ionenaustauschermembran, wo also die Bildung von Chlor nicht möglich ist, die verbesserte Wirkung von verdünnter Salzsäure bei der kathodischen Aktivierung gegeben ist.

[0025] Beim erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahren wird das zu beschichtende Substrat vorzugsweise vor dem eigentlichen kathodischen Beizen gereinigt. Hierzu eignen sich im Stand der Technik übliche Verfahren, die beispielsweise in DE 100 35 102 beschrieben sind. So können zum Beispiel wässrige alkalische Entfetterlösungen verwendet werden. Ebenfalls geeignet ist ein elektrolytisches Entfetten, z.B. durch anodische Behandlung in alkalischer Entfetterlösung. All diese Methoden können auch in Kombination eingesetzt werden.

[0026] Des Weiteren kann das Substrat auch nach dem kathodischen Beizen und vor dem elektrolytischen Beschichten zur Entfernung möglicher Beizrückstände in einer wässrigen alkalischen Lösung anodisch behandelt werden.

[0027] Das erfindungsgemäß vorbehandelte Substrat kann dann galvanisch mit Zink oder einer Zinklegierung beschichtet werden. Die Zinklegierung kann beispielsweise eine Zinknickellegierung oder eine Zinkkobaltlegierung sein. Bei einer Zinknickellegierung liegt der Nickelanteil üblicherweise bei 12 bis 16 Gew.-%.

[0028] Die Abscheidung der Zinkschicht kann beispielsweise aus einem schwach sauren Zinkbad erfolgen, während Zinknickelschichten üblicherweise aus einem alkalischen Zinknickelelektrolyten abgeschieden werden. Abscheidung aus einem schwach sauren Elektrolyten ist jedoch ebenfalls möglich. Zinkkobaltlegierungen werden typischerweise aus schwach sauren Elektrolyten abgeschieden.

[0029] Ebenfalls möglich sind Mehrfachsichten wie zum Beispiel eine Duplexschicht aus einer Zinkschicht und einer Zinknickelschicht.

Beispiele

[0030] Die vorliegende Erfindung wird durch das folgende erfindungsgemäße Beispiel und die Vergleichsbeispiele näher erläutert.

Beispiel:

[0031] Ein Substrat aus Eisenguss (Bremsträger) wurde den folgenden Verfahrensschritten unterzogen:

Schritt 1:

[0032] Alkalische Reinigung in einem wässrig alkalischen Reiniger mit 3 Gew.-% Entfettensalz SLOTOCLEAN AK 161 (Mischung aus Natriumhydroxid, Natriumsilikat, Natriumpolyphosphat)

Behandlungszeit: 4 Minuten

Temperatur: 60 °C

Schritt 2:

[0033] Anodische elektrolytische Entfettung 10 Gew.-% Entfettensalz SLOTOCLEAN EL-DCG (Mischung aus Natri-

umhydroxid und Natriumsilikat)
Stromdichte: 8 A/dm²
Behandlungszeit: 4 Minuten
Temperatur: 35 °C

5

Schritt 3:

[0034] Beizen mit elektrolytischer Unterstützung.

Behandlungsdauer: 5 Minuten

10 Temperatur: 40 °C

Kathodische Stromdichte ca. 5 A/dm² Dabei wurden Anoden- und Kathodenraum durch eine Kationenaustauschermembran vom Typ FTN-95017 der Fa. FUMA-Tech GmbH, St. Ingbert/Saar abgetrennt.

Im Kathodenraum:

15

[0035] 18 Gew.-% Salzsäure

1 Gew.-% Beizinhibitor 0066 (Alkinol) und

0,05 Gew.-% Beizentfetter SLOTOCLEAN BEF 30 (Mischung von Alkinol und aliphatischen nichtionogenen Tensiden)

20 Im Anodenraum:

[0036] 10 Gew.-% Schwefelsäure

Anodenmaterial: platinisiertes Titan

25 Schritt 4:

[0037] Elektrolytische Beschichtung in schwach saurem Zinkbad SLOTOLOIT OT 120

Kathodische Stromdichte: ca. 3 A/dm²

Beschichtungsdauer: 12 Minuten

30 Temperatur: 25 °C

Schritt 5:

[0038]

35

Elektrolytische Beschichtung im alkalischen Zinknickelelektrolyten SLOTOLOY ZN 80

Kathodische Stromdichte: ca. 3 A/dm²

Beschichtungsdauer: 35 Minuten

Temperatur: 35 °C

40

Ergebnis:

[0039] Das Bauteil zeigt eine gleichmäßige Beschichtung. Auch in den kritischen Stellen (Achseln des Bremsträgers, niedriger Stromdichtebereich) liegt eine geschlossene Metallisierung vor (Bild 1).

45

Vergleichsbeispiel 1 (Salzsäure, ohne Abtrennung)

[0040] Die Verfahrensschritte 1, 2, 4 und 5 wurden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. In Verfahrensschritt 3 wurden die gleichen Bedingungen hinsichtlich Zeit, Temperatur und Stromdichte wie in Beispiel 1 gewählt, allerdings wurde ohne Abtrennung von Anoden- und Kathodenraum durch eine Ionenaustauschermembran gearbeitet. Als Elektrolyt wurde die gleiche Zusammensetzung wie für den Kathodenraum in Beispiel 1 verwendet.

50

Ergebnis:

[0041] Das Bauteil zeigt eine gleichmäßige Beschichtung. Auch in den kritischen Stellen (Achseln des Bremsträgers, niedriger Stromdichtebereich) liegt eine geschlossene Metallisierung vor (Bild 2). Damit wird hinsichtlich der Beschichtung des Werkstücks ein ebenso vorteilhaftes Ergebnis erzielt wie im erfindungsgemäßen Beispiel. Allerdings entsteht im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Beispiel in Vergleichsbeispiel 1 bei der Anodenreaktion Chlor.

55

Vergleichsbeispiel 2 (Schwefelsäure, ohne Abtrennung)

[0042] Die Verfahrensschritte 1, 2, 4 und 5 wurden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. In Verfahrensschritt 3 wurden die gleichen Bedingungen hinsichtlich Zeit, Temperatur und Stromdichte wie in Beispiel 1 gewählt, allerdings wurde ohne Abtrennung von Anoden- und Kathodenraum durch eine Ionenaustauschermembran gearbeitet. Als Elektrolyt wurde eingesetzt:

- 10 Gew.-% Schwefelsäure
- 1 Gew.-% Beizinhibitor 0066 (Akinol)
- 0,05 Gew.-% Beizentfetter SLOTOCLEAN BEF 30 (Mischung von Akinol und aliphatischen nichtionogenen Tensiden)

Ergebnis:

[0043] Die Beschichtung war nicht vollständig. In den Bereichen niedriger Stromdichte war das Grundmaterial nicht vollständig bedeckt (Bild 3, Pfeile).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung eines elektrolytisch mit Zink und/oder einer Zinklegierung zu beschichtenden Substrats aus gehärtetem Stahl, Schmiedeeisen oder Eisenguss mittels kathodischen Beizens in verdünnter Säure, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei dem kathodischen Beizen der Kathoden- und Anodenraum durch eine Ionenaustauschermembran abgetrennt sind, wobei der Kathodenraum Salzsäure enthält (Katholyt) und der Anodenraum eine wässrige Mineralsäure außer Salzsäure und/oder eine Alkylsulfonsäure enthält (Anolyt).
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Ionenaustauschermembran eine Kationenaustauschermembran eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katholyt Salzsäure in einer Menge von 5 bis 36 Gew.-% an HCl, bezogen auf das Gewicht des Katholyten, enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katholyt Salzsäure in einer Menge von 10 bis 18 Gew.-% an HCl, bezogen auf das Gewicht des Katholyten, enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anolyt als Mineralsäure Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Tetrafluoroborsäure enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Anodenmaterial Titan oder Zirkon eingesetzt wird, das jeweils mit Platin oder Iridium-Ruthenium-Mischoxidbeschichtung beschichtet ist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat vor dem kathodischen Beizen in einer wässrig alkalischen Entfetterlösung gereinigt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat nach dem kathodischen Beizen und vor der elektrolytischen Beschichtung in einer wässrig alkalischen Lösung anodisch behandelt wird.
9. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung eines Substrats aus gehärtetem Stahl, Schmiedeeisen oder Eisenguss mit einer oder mehreren Schichten aus Zink und/oder einer Zinklegierung, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat vor der Beschichtung mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 vorbehandelt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Zinkschicht aus einem schwach sauren Zinkbad abgeschieden wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Zinknickellegierungsschicht aus einem alkalischen Zinknickelelektrolyten abgeschieden wird.

EP 2 130 950 A1

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die abgeschiedene Zinknickelschicht einen Nickelanteil von 12 - 16 Gew.-% aufweist.
- 5 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche Anspruch 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Zinkkobaltlegierung aus einem schwach sauren Zinkkobaltelektrolyten abgeschieden wird.

10

15

20

25

30

35

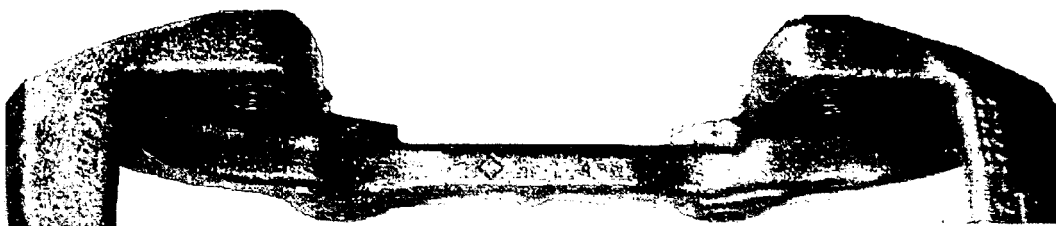
40

45

50

55

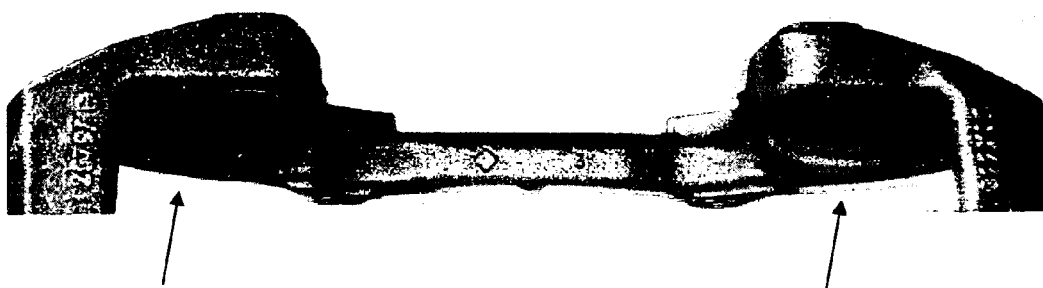
Figur 1



Figur 2



Figur 3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 01 0120

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 41 22 543 A1 (MAY HANS JOSEF [DE]; SCHNETTLER ROLAND [DE]) 8. Oktober 1992 (1992-10-08)	1,3-13	INV. C25D5/26 C25D5/36 C25F1/06
Y	* Spalte 1, Zeilen 3-22 * * Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 3, Zeilen 1,32-39 *	2	
D,A	DE 100 35 102 A1 (SCHLOETTER FA DR ING MAX [DE]) 7. Februar 2002 (2002-02-07)	1,3,4,7-9,11	
Y	* Zusammenfassung * * Absätze [0001], [0007], [0008], [0013], [0017] - [0022], [0026], [0027], [0040] *	2	
A	JP 11 106985 A (KAWASAKI STEEL CO) 20. April 1999 (1999-04-20)	1,3,4,9,10	
Y	* Zusammenfassung * * Absätze [0012], [0013], [0015] *	2	
A	US 1 898 765 A (DUNN THOMAS E) 21. Februar 1933 (1933-02-21) * Seite 2, Zeilen 32-38 * * Seite 1, Zeilen 1-5 *	1	C25D C25F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 26. September 2008	Prüfer Zech-Agarwal, Nicole
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 01 0120

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-09-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4122543	A1	08-10-1992	KEINE		
DE 10035102	A1	07-02-2002	W0	0206566 A1	24-01-2002
JP 11106985	A	20-04-1999	KEINE		
US 1898765	A	21-02-1933	KEINE		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10035102 B4 [0011]
- DE 10035102 [0025]