

(19)



(11)

EP 3 415 665 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.12.2023 Patentblatt 2023/52

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25D 3/56^(2006.01) C25D 5/00^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17175993.9**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25D 3/565; C25D 5/627; C25D 3/562

(22) Anmeldetag: **14.06.2017**

(54) **VERFAHREN ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG VON ZINK-NICKEL-LEGIERUNGSÜBERZÜGEN AUS EINEM ALKALISCHEN ZINK-NICKEL-LEGIERUNGSBAD MIT REDUZIERTEM ABBAU VON ADDITIVEN**

METHOD FOR THE GALVANIC DEPOSITION OF ZINC-NICKEL ALLOY LAYERS FROM AN ALKALINE ZINC-NICKEL ALLOY BATH WITH REDUCED DEGRADATION OF ADDITIVES

PROCÉDÉ DE DÉPÔT GALVANIQUE DE REVÊTEMENTS D'ALLIAGE ZINC/NICEL À PARTIR D'UN BAIN D'ALLIAGE NICKEL/ZINC À ÉLIMINATION RÉDUITE DES ADDITIFS

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

• **Krauß, Ralph**
73560 Böbingen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.12.2018 Patentblatt 2018/51

(74) Vertreter: **Hoffmann Eitle**
Patent- und Rechtsanwälte PartmbB
Arabellastraße 30
81925 München (DE)

(73) Patentinhaber: **Dr. Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG**
73312 Geislingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
CN-A- 1 580 325 JP-A- H0 741 964
US-A- 3 681 211 US-A- 5 417 840
US-A1- 2010 236 936

(72) Erfinder:
 • **Zöllinger, Michael**
73084 Salach (DE)
 • **Daub, Oliver**
89537 Giengen (DE)

Bemerkungen:
 Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 3 415 665 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung**Technisches Gebiet**

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungen aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad mit einem Zink-Nickel-Legierungselektrolyten und organischen Badzusätzen, wie z.B. Komplexbildner, Glanzbildner und Netzmittel.

Technischer Hintergrund

10 **[0002]** Die Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen bewirkt einen sehr guten Korrosionsschutz auf Bauteilen aus Eisenwerkstoffen und hat daher eine hohe Bedeutung für den technischen Korrosionsschutz. Die Abscheidung erfolgt dabei bevorzugt aus alkalischen Elektrolyten. Gründe hierfür liegen, verglichen mit der Abscheidung aus sauren Elektrolyten, in einer wesentlich gleichmäßigeren Schichtdickenverteilung der Zink-Nickel-Legierungsüberzüge, die für die Beschichtung von Bauteilen, insbesondere von Zubehöerteilen für die Automobilfertigung, wichtig ist.

15 **[0003]** Die zu beschichtenden Eisenwerkstoffe sind nicht speziell beschränkt, aber es eignen sich vor Allem Bauteilmaterialien aus Stahl, gehärtetem Stahl, Schmiedeguss oder Zinkdruckguss.

20 **[0004]** Die Abscheidung des Zink-Nickel-Legierungsüberzugs erfolgt typischerweise aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad. Dieses wird üblicherweise mit unlöslichen Anoden betrieben. Als Hauptreaktion erfolgt an der Anode die Bildung von Sauerstoff.

[0005] Ein solches alkalisches Zink-Nickel-Legierungsbad zur galvanischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen beinhaltet des Weiteren, zusätzlich zum Zink-Nickel-Legierungselektrolyten, auch organische Badzusätze, wie Komplexbildner, Glanzbildner und Netzmittel.

25 **[0006]** Es lässt sich in der Praxis nicht vermeiden, dass an der Oberfläche der im alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad verwendeten Anoden nicht nur selektiv die Sauerstoffentwicklung erfolgt, es tritt zum Teil auch eine unerwünschte anodische Oxidation der organischen Badzusätze (Komplexbildner, Glanzbildner, Netzmittel) auf. Das bedeutet, dass aufgrund dieser Zersetzung das Konzentrationsverhältnis von Badzusatz zu Zink-Nickel-Legierungselektrolyten im alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad nicht mehr geeignet ist. Deshalb müssen Badzusätze nachdosiert werden, was die Prozesskosten unvermeidlich erhöht.

30 **[0007]** Durch die anodische Oxidation der organischen Badzusätze können außerdem unerwünschte Nebenprodukte gebildet werden, die beim galvanischen Beschichtungsprozess störend wirken können. Hauptsächlich kommt es dabei zu einer vermehrten Bildung von Cyaniden. Dies liegt vor allem an der unerwünschten anodischen Oxidation von Aminhaltigen Additiven, insbesondere von Aminhaltigen Komplexbildnern. Diese werden üblicherweise eingesetzt, um das verwendete Nickel in Lösung zu bringen. Da dieses grundsätzlich als Salz in Form von Ni(II) vorliegt, welches mit den umgebenden Hydroxidionen den schwerlöslichen Nickelhydroxidkomplex bildet, müssen spezielle Komplexbildner eingesetzt werden, mit denen Ni(II) bevorzugter einen Komplex eingeht als mit den entsprechenden Hydroxidionen. Bevorzugt werden dabei Aminverbindungen, wie Triethanolamin, Ethylendiamin, Diethlentetramin oder homologe Verbindungen des Ethylendiamins, wie z.B. Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin usw. eingesetzt.

35 **[0008]** Beim Betrieb solcher alkalischer Zink-Nickel-Legierungsbäder zur Abscheidung eines Zink-Nickel-Legierungsüberzugs können sich Werte von bis zu 1000 mg/l Cyanid einstellen, bis ein Gleichgewicht aus Neubildung und Ausschleppung erreicht wird. Die Bildung von Cyaniden ist dabei aus mehreren Gründen nachteilig.

40 **[0009]** Durch den mit der beschichteten Ware ausgeschleppten Elektrolyten gelangen die Cyanide ins Abwasser und müssen dort aufwendig entgiftet werden. Dieses geschieht in der Praxis durch Oxidation, z.B. mit Natriumhypochlorit, Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxomonosulfat oder ähnlichen Verbindungen. Da der ausgeschleppte Elektrolyt neben dem Cyanid noch weitere oxidierbare Substanzen enthält, wird zur vollständigen Oxidation zudem wesentlich mehr Oxidationsmittel verbraucht, als sich theoretisch aus dem Cyanidgehalt ermitteln ließe.

45 **[0010]** Abgesehen von dem obengenannten Aspekt führt eine erhöhte Cyanid-Bildung zu dem Problem, dass das Nickel mit den gebildeten Cyanidionen den stabilen Tetracyanonickelatkomplex, $Ni[(CN)_4]^{2-}$ eingeht, wodurch das in diesem Komplex gebundene Nickel für die Abscheidung nicht mehr zur Verfügung steht. Da bei der laufenden Elektrolytanalyse nicht zwischen dem durch Cyanid komplexierten und den durch die Amine komplexierten Nickel unterschieden werden kann, bedeutet der Anstieg des Cyanid-Gehaltes im Elektrolyten eine Verringerung der Prozesssicherheit.

50 **[0011]** Die Auswirkungen einer Cyanidkonzentration von z.B. 350 mg/l in einem handelsüblichen alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad (Zink-Nickel-Legierungsbad SLOTOLOY ZN 80, Fa. Schlötter) sind in den nachfolgenden Beispielen in der folgenden Tabelle dargestellt.

55

EP 3 415 665 B1

[Tabelle 1]

Badzusammensetzung	Stromdichte (A/dm ²)	Stromausbeute (%)	Legierungszusammensetzung (Gew. % Ni)
Neuansatz SLOTOLOY ZN 80 6,5 g/l Zn; 0,6 g/l Ni	2	50	14,3
	0,5	86	13,2
Neuansatz SLOTOLOY ZN 80 6,5 g/l Zn; 0,6 g/l Ni, 350 mg/l CN- (660 mg/l NaCN)	2	73	8,1
	0,5	83	8,9
Neuansatz SLOTOLOY ZN 80 6,5 g/l Zn; 0,6 g/l Ni, 350 mg/l CN- (660 mg/l NaCN) + 0,6 g/l Ni	2	49	13,9
	0,5	80	14,6

[0012] Die obigen Versuche zeigen, dass ein Gehalt von 350 mg/l Cyanid in einem neu angesetzten alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad SLOTOLOY ZN 80 die Nickeleinbaurrate bei einer Abscheidungsstromdichte von 2 A/dm² von 14,3 Gew.% auf 8,1 Gew.% verringert. Um die Legierungszusammensetzung wieder auf einen Gehalt von etwa 14 Gew.% Nickel zu bringen, ist eine Zugabe von 0,6 g/l Nickel notwendig. Das bedeutet gegenüber dem Neuansatz eine Verdoppelung der benötigten Menge an Nickel.

[0013] Die Anreicherung von Cyanid in einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad kann sich auch negativ auf das optische Erscheinungsbild der Abscheidung auswirken. Es kann im hohen Stromdichtebereich zu einer milchig-ver-schleierte Abscheidung kommen. Diese lässt sich zum Teil durch höhere Dosierung von Glanzbildnern wieder korri-gieren. Diese Maßnahme ist aber mit einem erhöhten Verbrauch an Glanzbildnern und dadurch Mehrkosten bei der Abscheidung verbunden.

[0014] Wenn die Cyanid-Konzentration in einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad Werte von ca. 1000 mg/l erreicht, kann es zudem notwendig werden, den Zink-Nickel-Legierungselektrolyten teilweise zu erneuern, was wiederum die Prozesskosten in die Höhe treibt. Außerdem fallen bei solchen teilweisen Baderneuerungen große Mengen an Altelektrolyten an, die aufwändig entsorgt werden müssen.

Literatur

[0015] Im Stand der Technik gibt es einige Ansatzpunkte, um die vorstehend beschriebene Problematik zu lösen: In EP 1 344 850 B1 wird ein Verfahren beansprucht, bei dem der Kathodenraum und der Anodenraum durch eine Ionenaustauschermembran abgetrennt werden. Dadurch wird verhindert, dass die Komplexbildner aus dem Kathoden-raum an die Anode gelangen können. Eine Cyanid-Bildung wird dadurch verhindert. Als Anode wird eine platinier-te Titananode eingesetzt. Der Anolyt ist sauer und enthält Schwefelsäure, Phosphorsäure, Methansulfonsäure, Amidosul-fonsäure und/oder Phosphonsäure.

[0016] Ein ähnliches Verfahren wird in EP 1 292 724 B1 beschrieben. Hier werden ebenfalls Kathoden- und Anoden-raum durch eine Ionenaustauschermembran abgetrennt. Als Anolyt wird eine Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung ein-gesetzt. Als Anode wird ein Metall oder ein Metallüberzug aus der Gruppe, die aus Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom oder Legierungen davon besteht, ausgewählt.

[0017] Bei beiden Verfahren wird die Bildung von Cyaniden reduziert. Nachteilig ist bei beiden Verfahren, dass durch den Einbau der Ionenaustauschermembranen sehr hohe Investitionskosten entstehen. Zusätzlich muss noch eine Vor-richtung für eine getrennte Kreislaufführung des Anolyten installiert werden. Der Einbau von Ionenaustauschermemb-ranen ist bei Verfahren zur Zinknickelabscheidung außerdem nicht generell realisierbar. Zur Erhöhung der Produktivität und somit zur Senkung der Beschichtungskosten werden oftmals Hilfsanoden eingesetzt, um bei dichter Behängung der Gestelle die Schichtdickenverteilung zu optimieren. Aus technischen Gründen ist es hier nicht möglich, diese Hilfsa-noden durch Ionenaustauschermembranen abzutrennen. Eine Cyanid-Bildung kann bei dieser Anwendung daher nicht vollständig vermieden werden.

[0018] EP 1 702 090 B1 beansprucht ein Verfahren, welches die Abtrennung des Kathoden- und Anodenraumes durch ein offenporiges Material vorsieht. Der Separator besteht aus Polytetrafluorethylen oder Polyolefin, wie Polypropylen oder Polyethylen. Die Porendurchmesser weisen eine Abmessung zwischen 10 nm und 50 pm auf. Im Unterschied zum Einsatz von Ionenaustauschermembranen, wo der Ladungstransport durch die Membran durch den Austausch von Kationen oder Anionen erfolgt, kann er bei Einsatz von offenporigen Separatoren nur durch den Elektrolyttransport durch den Separator erfolgen. Eine vollständige Abtrennung des Katholyten vom Anolyten ist nicht möglich. Es kann daher auch nicht vollständig verhindert werden, dass Amine an die Anode gelangen und dort oxidiert werden. Eine Cyanid-Bildung ist bei diesem Verfahren deshalb nicht vollständig auszuschließen.

EP 3 415 665 B1

[0019] Nachteilig ist bei diesem Verfahren außerdem, dass bei Einsatz von Separatoren mit sehr kleinem Porendurchmesser (z.B. 10 nm) der Elektrolytaustausch und somit der Stromtransport sehr stark behindert ist, was zu einer Überspannung führt. Obwohl die Überspannung anspruchsgemäß weniger als 5 Volt betragen soll, wäre eine Badspannung mit höchstens 5 Volt Überspannung, verglichen mit einem Verfahren, welches ohne Abtrennung von Kathoden- und Anodenraum arbeitet, dennoch nahezu verdoppelt. Dadurch ist ein wesentlich höherer Energieverbrauch bei der Abscheidung der Zinknickelschichten gegeben. Die bis zu 5 Volt höhere Badspannung bewirkt außerdem eine starke Erwärmung des Elektrolyten. Da zur Abscheidung einer konstanten Legierungszusammensetzung die Elektrolyttemperatur im Bereich von +/- 2°C konstant gehalten werden soll, muss bei Anlegen einer höheren Badspannung der Elektrolyt durch erheblichen Aufwand gekühlt werden. Zwar ist beschrieben, dass der Separator auch einen Porendurchmesser von 50 pm betragen kann, was die Bildung von Überspannung möglicherweise verhindert, jedoch erlaubt der relativ große Porendurchmesser wiederum einen nahezu ungehinderten Elektrolytaustausch zwischen Kathoden- und Anodenraum und kann somit die Bildung von Cyaniden nicht verhindern.

[0020] Ein ähnliches Konzept wird in der EP 1 717 353 B1 beschrieben. Der Anoden- und Kathodenraum wird dort durch eine Filtrationsmembran abgetrennt. Die Größe der Poren der Filtrationsmembran liegt im Bereich von 0,1 bis 300 nm. Ein gewisser Übertritt von Elektrolyt aus dem Kathoden- in den Anodenraum wird dabei bewusst in Kauf genommen.

[0021] Bei Verwendung bestimmter organischer Glanzbildner arbeiten Zink-Nickel-Elektrolyte nicht zufriedenstellend, wenn Membranverfahren entsprechend EP 1 344 850 oder EP 1 292 724 verwendet werden. Diese Glanzbildner benötigen offensichtlich eine anodische Aktivierung, um ihre volle Wirkung zu erzeugen. Diese Reaktion ist bei Einsatz von Filtrationsmembranen, wie in EP 1 717 353 beschrieben, gewährleistet. Allerdings bedingt das auch, dass die Bildung von Cyaniden nicht vollständig vermieden werden kann. Der Tabelle 4 der EP 1 717 353 kann entnommen werden, dass bei Einsatz der Filtrationsmembranen bei einer Badbelastung von 50 Ah/l eine Neubildung von 63 mg/l Cyanid erfolgt. Ohne Einsatz von Filtrationsmembranen erfolgt unter sonst gleichen Bedingungen eine Neubildung von 647 mg/l Cyanid. Der Einsatz der Filtrationsmembranen kann die Neubildung von Cyanid somit um ca. 90% verringern, aber nicht vollständig verhindern.

[0022] Alle vorstehend genannten Membranverfahren haben zudem den Nachteil, dass sie einen erheblichen Platzbedarf in einem Badbehälter eines Zink-Nickel-Elektrolyten haben. Ein nachträglicher Einbau in eine bestehende Anlage ist daher aus Platzgründen meistens nicht möglich.

[0023] Des Weiteren beschreibt die CN 1 580 325 A korrosionsbeständige Überzüge von Magnesium und Magnesiumlegierungen, wobei das Magnesium-haltige Substrat eine Nickelschicht an der Unterseite und eine Zink-Nickel-Schicht auf der Oberseite umfasst.

[0024] Die JP H07 41964 A beschäftigt sich mit der Behandlung von Oberflächen von Aluminium-Substraten, die die Auflösung des Aluminiums in phosphathaltigem Medium verhindern soll. Als Schutzüberzug werden verschiedene Legierungen, die Zink und Nickel enthalten, gelehrt.

[0025] Die US 2010/236936 A1 offenbart ein wässriges, alkalisches Cyanid-freies Elektrolytbad zum Abscheiden von Zink- und Zinklegierungsbeschichtungen auf Substratoberflächen, umfassend (a) eine Quelle für Zinkionen und gegebenenfalls eine Quelle für weitere Metallionen, (b) Hydroxidionen, (c) ein spezielles im Bad lösliches Polymer und (d) mindestens eine spezifische Pyridiniumverbindung.

[0026] Die US 5 417 840 A beschreibt ein wässriges alkalisches Plattierungsbad zum galvanischen Abscheiden einer Zink-Nickel-Legierungsbeschichtung auf einem Substrat. Das Plattierungsbad umfasst im Allgemeinen (A) Zinkionen; (B) Nickelionen; und (C) mindestens eine heterocyclische Verbindung.

Aufgabenstellung

[0027] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad mit einem Zink-Nickel-Legierungselektrolyten und organischen Badzusätzen zur Verfügung zu stellen, das einen verminderten Abbau der Badzusätze, insbesondere der Amin-haltigen Additive, sowie eine reduzierte Bildung von Abbauprodukten, insbesondere Cyaniden, bewirkt. Das erfindungsgemäße Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen soll einen deutlich wirtschaftlicheren Betrieb, verglichen mit herkömmlichen Verfahren, erlauben.

Lösung der Aufgabe und detaillierte Beschreibung

[0028] Die vorstehend definierte Aufgabe wird durch das Bereitstellen eines Verfahrens zur galvanischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad mit einem Zink-Nickel-Legierungselektrolyten in Form von Zink- und Nickelionen und organischen Badzusätzen gelöst, in dem ein Zink-Nickel-Legierungsbad mit 80 - 180 g/l NaOH und/oder KOH, 5 - 15 g/l Zink, 0,6 - 4 g/l Nickel und 5 - 50 g/l Chlorid und/oder Bromid verwendet wird, und die anodische Stromdichte auf einen Wert im Bereich von 5 - 30 A/dm² eingestellt wird.

[0029] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die Anwesenheit von Halogeniden, wie Chlorid und/oder Bromid, im alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad sehr positiv auf die Reduzierung des Abbaus der im Zink-Nickel-Legierungsbad enthaltenen Badzusätze, insbesondere der Amin-haltigen Additive, auswirkt, was im Zuge dessen gleichzeitig eine deutlich reduzierte Bildung von Abbauprodukten, insbesondere von Cyanid, zur Folge hat.

[0030] Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad näher erläutert.

Verfahren zur Abscheidung eines Zink-Nickel-Legierungsüberzugs aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad

[0031] Im erfindungsgemäßen Verfahren enthält das Zink-Nickel-Legierungsbad 5 - 50 g/l Chlorid und/oder Bromid, bevorzugt 10 - 30 g/l Chlorid und/oder Bromid und besonders bevorzugt 15 - 25 g/l Chlorid und/oder Bromid. Das Chlorid und/oder Bromid liegt in Form eines Salzes vor. Die Art der Chlorid- und/oder Bromidverbindung ist dabei nicht speziell beschränkt. So kann das Chlorid und/oder Bromid beispielsweise als Natrium-, Kalium-, Nickel- oder Zinkchlorid und/oder als Natrium-, Kalium-, Nickel- oder Zinkbromid eingesetzt werden. Dabei wird bevorzugt Chlorid verwendet. Besonders bevorzugt wird das Chlorid in Form von Natrium- und/oder Kaliumchlorid eingesetzt.

[0032] Das Zink-Nickel-Legierungsbad mit dem Zink-Nickel-Legierungselektrolyten und organischen Badzusätzen ist alkalisch. Zur Einstellung des pH-Wertes wird NaOH und/oder KOH verwendet. Benötigte Mengen sind in der Regel 80 - 180 g/l NaOH und/oder KOH, bevorzugt 85 - 160 g/l NaOH und/oder KOH und besonders bevorzugt 90 - 140 g/l NaOH und/oder KOH. Das Zink-Nickel-Legierungsbad ist vorzugsweise stark alkalisch und weist einen pH-Wert von mindestens 13 oder mehr auf.

[0033] Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Zink-Nickel-Legierungsbad enthält zudem einen Zink-Nickel-Legierungselektrolyten in Form von Zink- und Nickelionen. Die Zinkionenkonzentration liegt dabei im Bereich von 5 - 15 g/l, bevorzugt 6 - 10 g/l, berechnet als Zink, und die Nickelionenkonzentration liegt im Bereich von 0,6 - 4 g/l, bevorzugt 0,6 - 2 g/l, berechnet als Nickel. Die für die Herstellung des Zink-Nickel-Legierungselektrolyten verwendeten zink- und nickelhaltigen Ausgangsmaterialien sind nicht speziell beschränkt. Als zinkhaltiges Ausgangsmaterial kommen beispielsweise metallisches Zink, Zinkoxid, Natriumtetrahydroxozinkat, Kaliumtetrahydroxozinkat, Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinksulfamat, Zinkmethansulfonat oder Kombinationen davon in Frage. Bevorzugt ist die Verwendung von metallischem Zink, Natriumtetrahydroxozinkat, Kaliumtetrahydroxozinkat und/oder Zinkoxid. Bei dem Einsatz von metallischem Zink wird das amphotere Verhalten dieses Metalls ausgenutzt, welches sich in stark alkalischer Lösung unter Bildung von Zn(II) chemisch auflöst. In einer weiteren Ausführungsform kann der Zinkgehalt im Zink-Nickel-Legierungselektrolyten durch metallisches Zink eingestellt bzw. ergänzt werden, welches in einem separaten Zinklösebehälter in stark alkalischer Lösung aufgelöst wird und in dem Maße nachdosiert wird, wie das Zink bei der Abscheidung verbraucht wird. Als nickelhaltiges Ausgangsmaterial sind beispielsweise Nickelsulfat, Nickelchlorid, Nickelbromid, Nickelsulfamat, Nickelmethansulfonat oder Kombinationen davon einsetzbar. Bevorzugt ist die Verwendung von Nickelsulfat, Nickelchlorid und/oder Nickelbromid.

[0034] Ferner enthält das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte alkalische Zink-Nickel-Legierungsbad organische Badzusätze, wie Komplexbildner, Glanzbildner, Netzmittel usw..

[0035] Besonders die Zugabe von Komplexbildnern ist unvermeidlich, da das Nickel nicht amphoter ist und sich im alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad deshalb nicht auflöst. Alkalische Zink-Nickel-Legierungsbäder enthalten daher spezielle Komplexbildner für Nickel. Die Komplexbildner sind nicht speziell beschränkt, und es können jegliche bekannte Komplexbildner verwendet werden. Bevorzugt werden Aminverbindungen, wie Triethanolamin, Ethylendiamin, Tetrahydropropylethylendiamin (Lutron Q 75), Diethylentetramin oder homologe Verbindungen des Ethylendiamins, wie z.B. Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin usw., eingesetzt. Der Komplexbildner und/oder Mischungen dieser Komplexbildner wird/werden gewöhnlich in einer Konzentration im Bereich von 5 - 100 g/l, bevorzugt im Bereich von 10 - 70 g/l, besonders bevorzugt im Bereich von 15 - 60 g/l, eingesetzt.

[0036] Außerdem kann das verwendete alkalische Zink-Nickel-Legierungsbad verschiedene Zusätze, wie beispielsweise Glanzbildner, die üblicherweise zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungen eingesetzt werden, enthalten. Diese sind nicht speziell beschränkt, und es können jegliche bekannte Glanzbildner verwendet werden. Bevorzugt werden aromatische oder heteroaromatische Verbindungen, wie Benzylpyridiniumcarboxylat oder Pyridinium-N-propan-3-sulfonsäure (PPS), als Glanzbildner eingesetzt.

[0037] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine bestimmte anodische Stromdichte eingestellt. Diese liegt im Bereich von 5 - 30 A/dm², bevorzugt im Bereich von 10 - 20 A/dm² und besonders bevorzugt bei 15 A/dm². Wird der Wert von 5 A/dm² unterschritten, kann kein signifikanter Effekt bezüglich der Aufrechterhaltung der Badzusätze, insbesondere der Amin-haltigen Additive, und im Zuge dessen eine Reduzierung der Abbauprodukte, insbesondere der Cyanidbildung, beobachtet werden. Wird der Wert von 30 A/dm² überschritten, kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen und die Anode wird verstärkt angegriffen, d.h. es wird verstärkt Material der Anode abgetragen. Außerdem sind einer weiteren Steigerung der anodischen Stromdichte wirtschaftliche und technische Grenzen in der Form gesetzt, dass stärkere Gleichrichter, höhere Leitungsquerschnitte und eine stärkere Kühlung benötigt werden.

[0038] Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Abscheidung eines Zink-Nickel-Legierungsüberzugs dabei bevorzugt aus einem Zink-Nickel-Legierungsbad mit Zink-Nickel-Legierungselektrolyten und organischen Badzusätzen, welches 85 - 160 g/l NaOH und/oder KOH und 10 - 30 g/l Chlorid enthält, und worin die anodische Stromdichte auf einen Wert im Bereich von 10 - 20 A/dm² eingestellt wird. Noch bevorzugter erfolgt die Abscheidung dabei aus einem Zink-Nickel-Legierungsbad mit Zink-Nickel-Legierungselektrolyten und organischen Badzusätzen, welches 90 - 140 g/l NaOH und/oder KOH und 20 g/l Chlorid enthält, und worin die anodische Stromdichte auf 15 A/dm² eingestellt wird.

[0039] Die im alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad verwendeten Anoden sind nicht speziell beschränkt, und es können jegliche bekannte Anoden, die in einem galvanischen Beschichtungsverfahren zur Abscheidung eines Zink-Nickel-Legierungsüberzugs aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad geeignet sind, eingesetzt werden, sofern sie elektrisch leitfähig und zumindest gegenüber Basen inert sind. Im erfindungsgemäßen Verfahren können deshalb beispielsweise Materialien aus Stahl, Edelstahl, vernickeltem Stahl, Nickelvollmaterial, Eisen, Kobalt oder aus Legierungen dieser Metalle als Anode eingesetzt werden. Unter diesen sind Stahl, Edelstahl, vernickelter Stahl oder Nickelvollmaterial besonders bevorzugt.

[0040] Das im erfindungsgemäßen Verfahren als Kathode geschaltete Substrat ist nicht speziell beschränkt, und es können jegliche bekannte Materialien, die zur Verwendung als Kathode in einem galvanischen Beschichtungsverfahren zur Abscheidung eines Zink-Nickel-Legierungsüberzugs aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad geeignet sind, verwendet werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren können deshalb beispielsweise Substrate aus Stahl, gehärtetem Stahl, Schmiedeguss oder Zinkdruckguss als Kathode eingesetzt werden.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert nicht, dass Anoden- und Kathodenraum durch Membranen und/oder Separatoren voneinander getrennt sind.

Alkalisches Zink-Nickel-Legierungsbad

[0042] Wie bereits vorstehend erwähnt, enthält das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Zink-Nickel-Legierungsbad 5 - 50 g/l Chlorid und/oder Bromid, bevorzugt 10 - 30 g/l Chlorid und/oder Bromid und besonders bevorzugt 15 - 25 g/l Chlorid und/oder Bromid. Das Chlorid und/oder Bromid liegt in Form eines Salzes vor. Die Art der Chlorid- und/oder Bromidverbindungen ist dabei nicht speziell beschränkt. So kann das Chlorid und/oder Bromid beispielsweise als Natrium-, Nickel-, Zink- oder Kaliumchlorid und/oder als Natrium-, Nickel-, Zink- oder Kaliumbromid eingesetzt werden. Dabei wird bevorzugt Chlorid verwendet. Besonders bevorzugt wird das Chlorid in Form von Natrium- und/oder Kaliumchlorid eingesetzt.

[0043] Das Zink-Nickel-Legierungsbad ist alkalisch. Zur Einstellung des pH-Wertes wird NaOH und/oder KOH verwendet. Benötigte Mengen sind in der Regel 80 - 180 g/l NaOH und/oder KOH, bevorzugt 85 - 160 g/l NaOH und/oder KOH und besonders bevorzugt 90 - 140 g/l NaOH und/oder KOH. Das Zink-Nickel-Legierungsbad ist dabei vorzugsweise stark basisch und weist einen pH-Wert von mindestens 13 oder mehr auf.

[0044] Das alkalische Zink-Nickel-Legierungsbad enthält zudem einen Zink-Nickel-Legierungselektrolyten in Form von Zink- und Nickelionen. Die Zinkionenkonzentration liegt dabei im Bereich von 5 - 15 g/l, bevorzugt 6 - 10 g/l, berechnet als Zink, und die Nickelionenkonzentration liegt im Bereich von 0,6 - 4 g/l, bevorzugt 0,6 - 2 g/l, berechnet als Nickel. Die für die Herstellung des Zink-Nickel-Legierungselektrolyten verwendeten zink- und nickelhaltigen Ausgangsmaterialien sind nicht speziell beschränkt. Als zinkhaltiges Ausgangsmaterial kommen beispielsweise metallisches Zink, Zinkoxid, Natriumtetrahydrozinkat, Kaliumtetrahydrozinkat, Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinksulfamat, Zinkmethansulfonat oder Kombinationen davon in Frage.

[0045] Bevorzugt ist die Verwendung von metallischem Zink, Natriumtetrahydrozinkat, Kaliumtetrahydrozinkat und/oder Zinkoxid. Bei dem Einsatz von metallischem Zink wird das amphotere Verhalten dieses Metalls ausgenutzt, welches sich in stark alkalischer Lösung unter Bildung von Zn(II) chemisch auflöst. In einer weiteren Ausführungsform kann der Zinkgehalt im Zink-Nickel-Legierungselektrolyten durch metallisches Zink eingestellt bzw. ergänzt werden, welches in einem separaten Zinklösebehälter in stark alkalischer Lösung aufgelöst wird und in dem Maße nachdosiert wird, wie das Zink bei der Abscheidung verbraucht wird. Als nickelhaltiges Ausgangsmaterial sind beispielsweise Nickelsulfat, Nickelchlorid, Nickelbromid, Nickelsulfamat, Nickelmethansulfonat oder Kombinationen davon einsetzbar. Bevorzugt ist die Verwendung von Nickelsulfat, Nickelchlorid und/oder Nickelbromid.

[0046] Ferner enthält das alkalische Zink-Nickel-Legierungsbad organische Badzusätze, wie Amin-haltige Komplexbildner, Glanzbildner, Netzmittel usw..

[0047] Die Komplexbildner sind nicht speziell beschränkt, und es können jegliche bekannte Amin-haltige Komplexbildner, wie Triethanolamin, Ethylendiamin, Tetrahydroxopropylethylendiamin (Lutron Q 75), Diethylentetramin oder homologe Verbindungen des Ethylendiamins, wie z.B. Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin usw., verwendet werden. Der Komplexbildner und/oder Mischungen dieser Komplexbildner wird/werden gewöhnlich in einer Konzentration im Bereich von 5 - 100 g/l, bevorzugt im Bereich von 10 - 70 g/l, besonders bevorzugt im Bereich von 15 - 60 g/l, eingesetzt.

[0048] Die Glanzbildner sind nicht speziell beschränkt, und es können jegliche bekannte Glanzbildner, die zur Abscheidung eines Zink-Nickel-Legierungsüberzugs aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad geeignet sind, ver-

wendet werden.

[0049] Bevorzugt werden aromatische oder heteroaromatische Verbindungen, wie Benzylpyridiniumcarboxylat oder Pyridinium-N-propan-3-sulfonsäure (PPS), als Glanzbildner eingesetzt.

[0050] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

5

Beispiele

Testbeispiel 1

[0051] Mit alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbädern, welche sich lediglich durch eine unterschiedlich hohe anfängliche Chloridkonzentration unterscheiden, wurden unter Verwendung zweier Anodenmaterialien Belastungsversuche durchgeführt. Hierbei wurde über einen längeren Zeitraum bei einer konstanten kathodischen und anodischen Stromdichte der Einfluss der Chloridkonzentration auf die sich im Bad gebildeten Abbauprodukte untersucht. In Abhängigkeit einer durchgesetzten Strommenge von 50 Ah/l wurden die Zink-Nickel-Legierungsbäder im Hinblick auf die sich an der Anode gebildete Cyanidionenkonzentration analysiert.

15

Zink-Nickel-Legierungsbäder:

[0052] Der Vergleichs-Grundbadansatz 1 (2 Liter) (im Folgenden als "Vergleichsbad 1" definiert) wies folgende Zusammensetzung auf:

20

Zn:	7,5 g/l als ZnO
Ni:	0,8 g/l als NiCl ₂ x 6 H ₂ O (\approx 0,24 g/l Chlorid)
KOH:	160 g/l
SLOTOLLOY ZN 81:	40 ml/l (Komplexbildner-Gemisch)
SLOTOLLOY ZN 82:	75 ml/l (Komplexbildner-Gemisch)
SLOTOLLOY ZN 87:	2,5 ml/l (Grundglanzadditiv)
SLOTOLLOY ZN 83:	2,5 ml/l (Grundglanzadditiv)
SLOTOLLOY ZN 86:	1,0 ml/l (Spitzenglanzbildner)

25

30

[0053] Der obengenannte Grundbadansatz enthält: 10,0 g/l DETA (Diethylentriamin), 9,4 g/l TEA (85 Gew.% Triethanolamin), 40,0 g/l Lutron Q 75 (BASF; 75 Gew.% Tetrahydroxopropylethyldiamin) und 370 mg/l PPS (1-(3-Sulfopropyl)-pyridinium-betaïn).

35

[0054] Der erfindungsgemäÙe Grundbadansatz 1 (2 Liter) (im Folgenden als "5-Cl-KOH-Bad" definiert) wies exakt dieselbe Zusammensetzung auf wie der Vergleichs-Grundbadansatz 1, mit dem einzigen Unterschied, dass zusätzlich 5,0 g/l Chlorid in Form von KCl (10,5 g/l) im Bad enthalten sind.

Versuchsbedingungen:

40

[0055] Die Badtemperatur wurde auf 35°C eingestellt. Die Rührbewegung während der Stromausbeuteblechbeschichtung und der Belastungsbeschichtung betrug 250 bis 300 U/min. Die Stromdichten an der Anode, sowie an der Kathode wurden konstant gehalten. Die kathodische Stromdichte betrug dabei $J_k = 2,5 \text{ A/dm}^2$, die anodische Stromdichte betrug $J_a = 15 \text{ A/dm}^2$.

45

[0056] Folgende Anoden- bzw. Kathodenmaterialien wurden eingesetzt: Kathodenmaterial: Stahlblech aus Kaltbandstahl gemäß DIN EN 10139/10140 (Qualität: DC03 LC MA RL).

[0057] Anodenmaterialien: V4A Edelstahl mit der Werkstoffnummer 14571, (Zusammensetzung: C 0,08%; Si 1,0%; Mn 2,0%; P 0,045%; S 0,015%, Cr 16,5-18,5%; Mo 2,0-2,5%; Ni 10,5-13,5%; Ti $5 \times C \leq 0,70\%$); kommerziell erhältlich; V2A Edelstahl mit der Werkstoffnummer 14301, (Zusammensetzung: C 0,07%; Si 1,0%; Mn 2,0%; P 0,045%; S 0,015%, Cr 17,0-19,5%; Ni 8,0-10,5%; N 0,11%); kommerziell erhältlich.

50

[0058] Nach einer durchgesetzten Strommenge von jeweils 5 Ah/l wurden nachfolgend aufgeführte Glanzbildner bzw. Feinkornzusätze dem Zinknickelelektrolyten zudosiert:

SLOTOLLOY ZN 86: 1 ml (entspricht einer Zugabemenge von 1 l/10kAh);

55

SLOTOLLOY ZN 83: 0,3 ml (entspricht einer Zugabemenge von 0,3 l/10kAh).

EP 3 415 665 B1

[0059] Nach einer durchgesetzten Strommenge von jeweils 2,5 Ah/l wurde die auf dem Abscheidungsblech (Kathode) vorhandene abgeschiedene Zink-Nickel-Legierungsmenge durch Auswaage ermittelt. Die durch die Abscheidung im Zink-Nickel-Legierungsbad fehlende Gesamtmetallmenge wurde auf 85 Gew. % Zink und 15 Gew. % Nickel umgerechnet (beispielsweise sind für eine abgeschiedene Gesamtmetallmenge von 1,0 g Zink-Nickel-Legierungsschicht 850 mg Zink und 150 mg Nickel zudosiert worden).

[0060] Das in den Zink-Nickel-Legierungsbädern verbrauchte Zink wurde als Zinkoxid zugegeben, das verbrauchte Nickel wurde über das nickelhaltige Flüssigkonzentrat SLOTOLOY ZN 85 CL ergänzt. In SLOTOLOY ZN 85 CL sind Nickelchlorid, sowie die Amine Triethanolamin, Diethylentriamin und Lutron Q 75 enthalten (1 ml SLOTOLOY ZN 85 CL enthält 63 mg Nickel).

[0061] Der KOH-Gehalt wurde nach jeweils 10 Ah/l durch Säure-Base-Titration ermittelt und jeweils auf 160 g/l eingestellt.

Versuchsdurchführung und Ergebnis:

[0062] Nach einer durchgesetzten Strommenge von 50 Ah/l wurde die Menge an gebildetem Cyanid bestimmt. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung in Abhängigkeit der zudosierten Chloridmenge sind in Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

[Tabelle 2]

Vergleichsbad 1 // 0,24 bis 5,0 g/l Chlorid durch Nachdosierung von NiCl ₂				
Anode	Chloridgehalt bei Start	Cyanidgehalt bei Start	Chloridgehalt nach 50 Ah/l	Cyanidgehalt nach 50 Ah/l
V4A (1.4571)	0,24 g/l	0 mg/l	5,0 g/l	60 mg/l
V2A (1.4301)	0,24 g/l	0 mg/l	5,0 g/l	55 mg/l

[Tabelle 3]

5-Cl-KOH-Bad // 5,0 bis 10,0 g/l Chlorid durch Nachdosierung von NiCl ₂				
Anode	Chloridgehalt bei Start	Cyanidgehalt bei Start	Chloridgehalt nach 50 Ah/l	Cyanidgehalt nach 50 Ah/l
V4A (1.4571)	5,0 g/l	0 mg/l	10,0 g/l	35 mg/l
V2A (1.4301)	5,0 g/l	0 mg/l	10,0 g/l	24 mg/l

[0063] Die Bestimmung des Cyanids erfolgte mit dem Küvetten-Test LCK 319 für leicht freisetzbare Cyanide der Firma Dr. Lange (heute Firma Hach). Leicht freisetzbare Cyanide werden dabei durch eine Reaktion in gasförmiges HCN umgewandelt und durch eine Membran in eine Indikatorküvette überführt. Die Farbänderung des Indikators wird anschließend photometrisch ausgewertet.

[0064] Wie in Tabelle 3 gezeigt, erfolgte unter Verwendung des erfindungsgemäßen Zink-Nickel-Legierungsbades (5-Cl-KOH-Bad) mit einer anfänglichen Chloridkonzentration von 5 g/l eine deutlich geringere Bildung von Cyanid verglichen mit dem Vergleichsbad 1, welches eine anfängliche Chloridkonzentration von nur 0,24 g/l aufwies. Dieser Versuch zeigt, dass sich bereits ein Gehalt von 55 bzw. 60 mg/l Cyanid im Bad einstellt, bis eine Konzentration von 5 g/l Chlorid erreicht wird (siehe Tabelle 2). Im Vergleich dazu bildet sich unter Verwendung des erfindungsgemäßen Bades (5-Cl-KOH-Bad) innerhalb derselben durchgesetzten Strommenge ein Cyanidgehalt von nur 24 bzw. 35 mg/l. Je nach Art der verwendeten Anode (V4A und V2A) kann nach einer Durchsatzmenge von 50 Ah/l die Bildung des Cyanids in dem erfindungsgemäßen 5-Cl-KOH-Bad um 42% bis 56% gesenkt werden, verglichen mit dem Vergleichsbad 1.

Testbeispiel 2.1

[0065] Mit alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbädern, welche sich lediglich durch eine unterschiedlich hohe anfäng-

EP 3 415 665 B1

liche Chloridkonzentration unterscheiden, wurden Belastungsversuche durchgeführt. Hierbei wurde über einen längeren Zeitraum bei einer konstanten kathodischen und anodischen Stromdichte der Einfluss der Chloridkonzentration auf die sich im Bad gebildeten Abbauprodukte untersucht. In Abhängigkeit einer durchgesetzten Strommenge von 100 Ah/l wurden die Zink-Nickel-Legierungsbäder im Hinblick auf die sich an der Anode gebildete Cyanidionenkonzentration analysiert. Zudem wurde eine Analyse der organischen Amin-haltigen Komplexbildner durchgeführt.

Zink-Nickel-Legierungsbäder:

[0066] Der Vergleichs-Grundbadansatz 2 (2 Liter SLOTOLOY ZN 80) (im Folgenden als "Vergleichsbad 2" definiert) wies folgende Zusammensetzung auf:

Zn:	7,5 g/l als ZnO
Ni:	0,6 g/l als NiSO ₄ x 6 H ₂ O
NaOH:	120 g/l
SLOTOLOY ZN 81:	40 ml/l (Komplexbildner-Gemisch)
SLOTOLOY ZN 82:	75 ml/l (Komplexbildner-Gemisch)
SLOTOLOY ZN 87:	2,5 ml/l (Grundglanzadditiv)
SLOTOLOY ZN 83:	2,5 ml/l (Grundglanzadditiv)
SLOTOLOY ZN 86:	1,0 ml/l (Spitzenglanzbildner)

[0067] Der obengenannte Grundbadansatz enthält: 10,0 g/l DETA (Diethylentriamin), 9,4 g/l TEA (85 Gew.% Triethanolamin), 40,0 g/l Lutron Q 75 (BASF; 75 Gew.% Tetrahydroxopropylethylendiamin) und 370 mg/l PPS (1-(3-Sulfopropyl)-pyridinium-betain).

[0068] Der erfindungsgemäße Grundbadansatz 2 (2 Liter) (im Folgenden als "5-Cl-NaOH-Bad" definiert) wies exakt dieselbe Zusammensetzung auf wie der Vergleichs-Grundbadansatz 2, mit dem einzigen Unterschied, dass zusätzlich 5 g/l Chlorid in Form von NaCl (8,2 g/l) in dem Bad enthalten sind.

[0069] Der erfindungsgemäße Grundbadansatz 3 (2 Liter) (im Folgenden als "10-Cl-NaOH-Bad" definiert) wies exakt dieselbe Zusammensetzung auf wie der Vergleichs-Grundbadansatz 2, mit dem einzigen Unterschied, dass zusätzlich 10 g/l Chlorid in Form von NaCl (16,5 g/l) in dem Bad enthalten sind.

[0070] Der erfindungsgemäße Grundbadansatz 4 (2 Liter) (im Folgenden als "20-Cl-NaOH-Bad" definiert) wies exakt dieselbe Zusammensetzung auf wie der Vergleichs-Grundbadansatz 2, mit dem einzigen Unterschied, dass zusätzlich 20 g/l Chlorid in Form von NaCl (33 g/l) in dem Bad enthalten sind.

Versuchsbedingungen:

[0071] Die Badtemperatur wurde auf 35°C eingestellt. Die Rührbewegung während der Stromausbeuteblechbeschichtung und der Belastungsbeschichtung betrug 250 bis 300 U/min. Die Stromdichten an der Anode, sowie an der Kathode wurden konstant gehalten. Die kathodische Stromdichte betrug dabei $J_k = 2,5 \text{ A/dm}^2$, die anodische Stromdichte betrug $J_a = 15 \text{ A/dm}^2$.

[0072] Folgende Anoden- bzw. Kathodenmaterialien wurden eingesetzt: Kathodenmaterial: Stahlblech aus Kaltbandstahl gemäß DIN EN 10139/10140 (Qualität: DC03 LC MA RL).

[0073] Anodenmaterial: Glanzvernickelter Stahl; Stahl (Werkstoffnummer 1.0330) mit einer Schichtauflage von 30 µm Glanznickel (beschichtet mit SLOTONIK 20 Elektrolyt der Fa. Schlötter); Herstellung: Siehe hierzu J. N. Unruh, Tabellenbuch Galvanotechnik, 7. Auflage, EUGEN G. LEUZE Verlag, Bad Saulgau, S.515).

[0074] Nach einer durchgesetzten Strommenge von jeweils 5 Ah/l wurden nachfolgend aufgeführte Glanzbildner bzw. Feinkornzusätze dem Zinknickelelektrolyten zudosiert:

SLOTOLOY ZN 86: 1 ml (entspricht einer Zugabemenge von 1 l/10kAh),

SLOTOLOY ZN 83: 0,3 ml (entspricht einer Zugabemenge von 0,3 l/10kAh).

[0075] Nach einer durchgesetzten Strommenge von jeweils 2,5 Ah/l wurde die auf dem Abscheidungsblech (Kathode) vorhandene abgeschiedene Zink-Nickel-Legierungsmenge durch Auswaage ermittelt. Die durch die Abscheidung im Zink-Nickel-Legierungsbad fehlende Gesamtmetallmenge wurde auf 85 Gew. % Zink und 15 Gew. % Nickel umgerechnet (beispielsweise sind für eine abgeschiedene Gesamtmetallmenge von 1,0 g Zink-Nickel-Legierungsschicht 850 mg Zink

und 150 mg Nickel zudosiert worden).

[0076] Das in den Zink-Nickel-Legierungsbädern verbrauchte Zink wurde als Zinkoxid zugegeben, das verbrauchte Nickel wurde über das nickelhaltige Flüssigkonzentrat SLOTOLOY ZN 85 ergänzt. In SLOTOLOY ZN 85 sind Nickelsulfat, sowie die Amine Triethanolamin, Diethylentriamin und Lutron Q 75 enthalten (1 ml SLOTOLOY ZN 85 enthält 63 mg Nickel).

[0077] Das in den erfindungsgemäßen Zink-Nickel-Legierungsbädern 2-4 verbrauchte Chlorid wurde durch argentometrische Bestimmung analysiert und über entsprechende Ergänzungen mittels NaCl konstant gehalten.

[0078] Der NaOH-Gehalt wurde nach jeweils 10 Ah/l durch Säure-Base-Titration ermittelt und jeweils auf 120 g/l eingestellt.

Versuchsdurchführung und Ergebnis:

[0079] Nach einer durchgesetzten Strommenge von 100 Ah/l wurde die Menge an gebildetem Cyanid bestimmt. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung in Abhängigkeit der Chloridkonzentration sind in Tabelle 4 aufgeführt.

[Tabelle 4]

Versuchsbad	Nach 100 Ah/l Belastung	
	Chloridgehalt (g/l)	Cyanidgehalt (mg/l)
Vergleichsbad 2	0 g/l	250 mg/l
5-Cl-NaOH-Bad	5 g/l	174 mg/l
10-Cl-NaOH-Bad	10 g/l	146 mg/l
20-Cl-NaOH-Bad	20 g/l	135 mg/l

[0080] Die Bestimmung des Cyanids erfolgte mit dem Küvetten-Test LCK 319 für leicht freisetzbare Cyanide der Firma Dr. Lange (heute Firma Hach). Leicht freisetzbare Cyanide werden dabei durch eine Reaktion in gasförmiges HCN umgewandelt und durch eine Membran in eine Indikatorküvette überführt. Die Farbänderung des Indikators wird anschließend photometrisch ausgewertet.

[0081] Tabelle 4 zeigt, dass eine zusätzliche Zugabe von Chlorid die Bildung von Cyanid unter Verwendung jeweils des gleichen Anodenmaterials (glanzvernickelter Stahl) um etwa 30 - 46% geringer ist als ohne zusätzliches Chlorid (siehe erfindungsgemäße Bäder 5-Cl-NaOH-Bad, 10-Cl-NaOH-Bad und 20-Cl-NaOH-Bad im Vergleich zu Vergleichsbad 2). Tabelle 4 kann zudem entnommen werden, dass die Chloridkonzentration einen Einfluss auf den gebildeten Cyanidgehalt hat. Je höher der Chloridgehalt, desto geringer die Cyanidkonzentration.

[0082] Des Weiteren wurde nach einer durchgesetzten Strommenge von 100 Ah/l die Menge an noch vorhandener Wirkkomponente Diethylentriamin (DETA) bestimmt. Durch anodische Oxidation wird unter anderem DETA an der Anode teilweise zerstört, dies führt zu einer Konzentrationsabnahme im Verlauf der Dauerbelastung.

[Tabelle 5]

Versuchsbad	Nach 100 Ah/l Belastung	
	Chloridgehalt (g/l)	DETA-Konzentration
Vergleichsbad 2	0 g/l	7,0 g/l
5-Cl-NaOH-Bad	5 g/l	8,3 g/l
10-Cl-NaOH-Bad	10 g/l	9,5 g/l
20-Cl-NaOH-Bad	20 g/l	9,8 g/l

[0083] Die anodische Oxidation des Amins Diethylentriamin (DETA) ist in Gegenwart von 5-20 g/l Chlorid gehemmt.

Testbeispiel 2.2

Versuchsbedingungen:

[0084] Testbeispiel 2.2 wurde unter den gleichen Bedingungen, wie in Testbeispiel 2.1 beschrieben, durchgeführt.

EP 3 415 665 B1

[0085] Nach 100 Ah/l Belastung wurde die Abscheidung des Zinknickelelektrolyten mittels einem Hullzellentest nach DIN 50957 überprüft. Die Elektrolyttemperatur wurde auf 35°C eingestellt. Es wurde eine 250 ml Hullzelle eingesetzt. Als Kathodenblech wurde Kaltbandstahl DIN EN 10139/10140 (Qualität: DC03 LC MA RL) verwendet. Der Zellstrom betrug dabei 2 A, die Beschichtungszeit lag bei 15 Minuten.

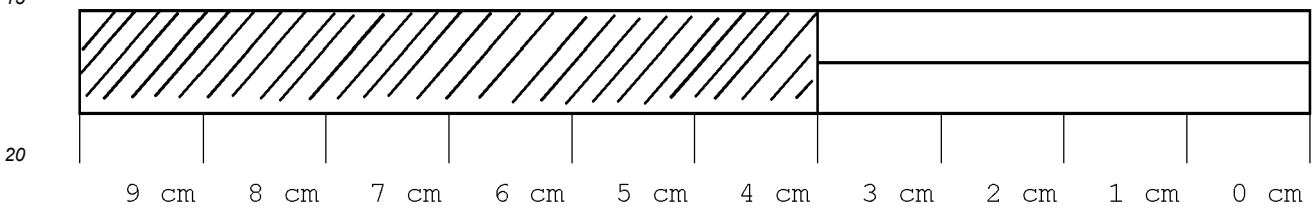
5

Versuchsergebnisse:

[0086] Das Ergebnis der Hullzellenbeschichtung zur Bestimmung der Optik und der Legierungsverteilung in Abhängigkeit der Badbelastung ist in Schema 1 und 2 dargestellt.

10 **[0087]** Schema 1 zeigt das Ergebnis des Versuchsblechs, welches im Vergleichsbad 2 (ohne Chlorid) beschichtet wurde. Schema 2 zeigt das Ergebnis des Versuchsblechs, welches mit dem erfindungsgemäßen Bad (10-Cl-NaOH-Bad), welches 10 g/l Chlorid enthält, beschichtet wurde.

15 [Schema 1]



25

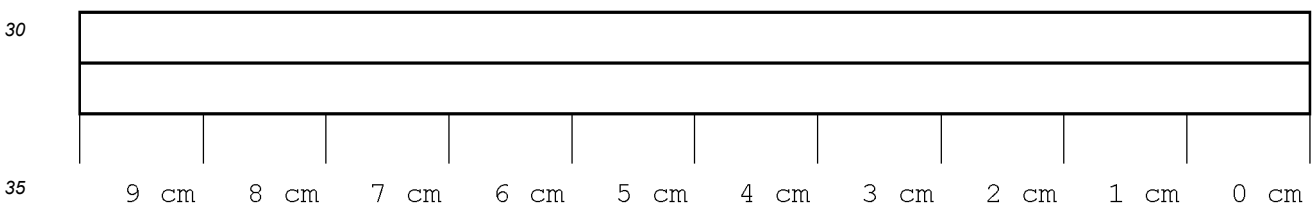


Symbol für matt



Symbol für halbgänzend

30 [Schema 2]



40



Symbol für matt



Symbol für halbgänzend

[0088] Das Hullzellenblech, welches in dem erfindungsgemäßen 10-Cl-NaOH-Bad (mit 10 g/l Chlorid) beschichtet wurde (siehe Schema 2), zeigt nach 100 Ah/l Belastung eine über den gesamten Stromdichtebereich gleichmäßig halbgänzende bis glänzende Optik, welche ein Maß für die noch vorhandenen und unzerstörten Amin-haltigen Badzusätze ist.

45

[0089] Das Hullzellenblech des Vergleichsbades 2 (ohne Chlorid) zeigt lediglich im Bereich $<2 \text{ A/dm}^2$ (entspricht einem Abstand von 4 cm von der rechten Blechkante bis zur rechten Blechkante) eine halbgänzende bis glänzende Optik. Der restliche Blechbereich ist seidenmatt bis matt.

[0090] Aus dem Testbeispiel 2.1 und 2.2 ist ersichtlich, dass die Verwendung der erfindungsgemäßen Bäder (mit einem Chloridgehalt von 5 - 20 g/l) einen positiven Effekt auf den Verbrauch von organischen Amin-haltigen Badzusätzen hat. Es hat sich gezeigt, dass der Zusatz DETA deutlich weniger verbraucht wurde als in dem Vergleichsbad 2, was zu einer deutlichen Reduzierung der Prozesskosten und zu einer deutlich reduzierten Bildung von Cyaniden führt. Neben den vorstehend genannten Aspekten kommt es unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bäder selbst nach 100 Ah/l Belastung zu keiner verschlechterten Glanzbildung, verglichen mit dem Einsatz des Vergleichsbades 2 (ohne Chlorid).

55

Testbeispiel 3

[0091] Mit alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbädern, welche sich lediglich durch eine unterschiedlich hohe anfäng-

EP 3 415 665 B1

liche Chloridkonzentration unterscheiden, wurden unter Verwendung verschiedener anodischer Stromdichten Belastungsversuche durchgeführt. In Abhängigkeit einer durchgesetzten Strommenge von 50 Ah/l wurden die Zink-Nickel-Legierungsbäder im Hinblick auf die sich an der Anode abgebauten organischen Zusätze am Beispiel der Komponente Diethylen-triamin (DETA) und die sich bildenden Abbauprodukte am Beispiel von Cyanid untersucht.

5

Zink-Nickel-Legierungsbäder:

[0092] Der gleiche Vergleichs-Grundbadansatz 1 (2 Liter), wie in Testbeispiel 1 beschrieben, wurde verwendet (im Folgenden als "Vergleichsbad 1" definiert).

10 **[0093]** Der erfindungsgemäße Grundbadansatz 5 (2 Liter) (im Folgenden als "20-Cl-KOH-Bad" definiert) wies exakt dieselbe Zusammensetzung auf wie der Vergleichs-Grundbadansatz 1, mit dem einzigen Unterschied, dass zusätzlich 20,0 g/l Chlorid in Form von KCl (42 g/l) im Bad enthalten sind.

Versuchsbedingungen:

15

[0094] Die Badtemperatur wurde auf 35°C eingestellt. Die Rührbewegung während der Stromausbeuteblechbeschichtung und der Belastungsbeschichtung betrug 250 bis 300 U/min. Die Stromdichten an der Anode, sowie an der Kathode wurden konstant gehalten. Die kathodische Stromdichte betrug dabei $J_k = 2,5 \text{ A/dm}^2$, die anodische Stromdichte betrug $J_a = 5$ bzw. 15 A/dm^2 .

20

[0095] Folgende Anoden- bzw. Kathodenmaterialien wurden eingesetzt:

Kathodenmaterial: Stahlblech aus Kaltbandstahl gemäß DIN EN 10139/10140 (Qualität: DC03 LC MA RL).

[0096] Anodenmaterial: V4A Edelstahl mit der Werkstoffnummer 14571, (Zusammensetzung: C 0,08%; Si 1,0%; Mn 2,0%; P 0,045%; S 0,015%, Cr 16,5-18,5%; Mo 2,0-2,5%; Ni 10,5-13,5%; Ti $5 \times C \leq 0,70\%$); kommerziell erhältlich.

25

[0097] Nach einer durchgesetzten Strommenge von jeweils 5 Ah/l wurden nachfolgend aufgeführte Glanzbildner bzw. Feinkornzusätze dem Zinknickelelektrolyten zudosiert:

SLOTOLLOY ZN 86: 1 ml (entspricht einer Zugabemenge von 1 l/10kAh);

SLOTOLLOY ZN 83: 0,3 ml (entspricht einer Zugabemenge von 0,3 l/10kAh).

30

[0098] Nach einer durchgesetzten Strommenge von jeweils 2,5 Ah/l wurde die auf dem Abscheidungsblech (Kathode) vorhandene abgeschiedene Zink-Nickel-Legierungsmenge durch Auswaage ermittelt. Die durch die Abscheidung im Zink-Nickel-Legierungsbad fehlende Gesamtmetallmenge wurde auf 85 Gew. % Zink und 15 Gew. % Nickel umgerechnet (beispielsweise sind für eine abgeschiedene Gesamtmetallmenge von 1,0 g Zink-Nickel-Legierungsschicht 850 mg Zink und 150 mg Nickel zudosiert worden).

35

[0099] Das in den Zink-Nickel-Legierungsbädern verbrauchte Zink wurde als Zinkoxid zugegeben, das verbrauchte Nickel wurde über das nickelhaltige Flüssigkonzentrat SLOTOLLOY ZN 85 CL ergänzt. In SLOTOLLOY ZN 85 CL sind Nickelchlorid, sowie die Amine Triethanolamin, Diethylen-triamin und Lutron Q 75 enthalten (1 ml SLOTOLLOY ZN 85 CL enthält 63 mg Nickel).

40

[0100] Der KOH-Gehalt wurde nach jeweils 10 Ah/l durch Säure-Base-Titration ermittelt und jeweils auf 160 g/l eingestellt.

Versuchsdurchführung und Ergebnis:

45

[0101] Nach einer durchgesetzten Strommenge von 50 Ah/l wurde sowohl die Menge an gebildetem Cyanid, als auch die Menge an noch vorhandener DETA-Konzentration, bestimmt. Das Ergebnis der analytischen Bestimmung in Abhängigkeit der zudosierten Chloridmenge ist in Tabelle 6 aufgeführt.

[Tabelle 6]

50

Versuch	Nach 50 Ah/l Belastung			
	I_a	Chloridgehalt	DETA-Gehalt	Cyanidgehalt
Vergleichsbad 1	15 A/dm ²	4,6 g/l	8,5 g/l	58 mg/l
Vergleichsbad 1	5 A/dm ²	4,3 g/l	4,7 g/l	253 mg/l
20-Cl-KOH-Bad	15 A/dm ²	24,4 g/l	10 g/l	40 mg/l
20-Cl-KOH-Bad	5 A/dm ²	24,5 g/l	6 g/l	211 mg/l

55

[0102] Die Bestimmung des Cyanids erfolgte mit dem Küvetten-Test LCK 319 für leicht freisetzbare Cyanide der Firma Dr. Lange (heute Firma Hach). Leicht freisetzbare Cyanide werden dabei durch eine Reaktion in gasförmiges HCN umgewandelt und durch eine Membran in eine Indikatorküvette überführt. Die Farbänderung des Indikators wird anschließend photometrisch ausgewertet.

[0103] In Tabelle 6 wird gezeigt, dass der anodische Abbau von DETA und somit die Bildung des Abbauproduktes Cyanid nicht nur von der Chloridkonzentration beeinflusst wird, sondern auch durch die Höhe der anodischen Stromdichte. Tabelle 6 kann entnommen werden, dass sich die Kombination aus einer hohen anfänglichen Chloridkonzentration von 20 g/l mit einer Stromdichte von 15 A/dm² besonders positiv auf die Reduzierung des Abbaus von DETA und infolgedessen auch positiv auf die Reduzierung der Cyanidbildung auswirkt.

Testbeispiel 4

[0104] Mit alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbädern, welche sich lediglich durch eine unterschiedlich hohe anfängliche Bromidkonzentration unterscheiden, wurden Belastungsversuche durchgeführt. Hierbei wurde über einen längeren Zeitraum bei einer konstanten kathodischen und anodischen Stromdichte der Einfluss der Bromidkonzentration auf die sich im Bad gebildeten Abbauprodukte untersucht. In Abhängigkeit einer durchgesetzten Strommenge von 100 Ah/l wurden die Zink-Nickel-Legierungsbäder im Hinblick auf die sich an der Anode gebildete Cyanidionenkonzentration analysiert. Zudem wurde eine Analyse der organischen Amin-haltigen Komplexbildner durchgeführt.

Zink-Nickel-Legierungsbäder:

[0105] Der gleiche Vergleichs-Grundbadansatz 2 (2 Liter), wie in Testbeispiel 2.1 beschrieben, wurde verwendet (im Folgenden als "Vergleichsbad 2" definiert).

[0106] Der erfindungsgemäße Grundbadansatz 6 (2 Liter) (im Folgenden als "10-Br-NaOH-Bad" definiert) wies exakt dieselbe Zusammensetzung auf wie der Vergleichs-Grundbadansatz 2, mit dem einzigen Unterschied, dass zusätzlich 10 g/l Bromid in Form von NaBr (12,9 g/l) in dem Bad enthalten sind.

[0107] Der erfindungsgemäße Grundbadansatz 7 (2 Liter) (im Folgenden als "20-Br-NaOH-Bad" definiert) wies exakt dieselbe Zusammensetzung auf wie der Vergleichs-Grundbadansatz 2, mit dem einzigen Unterschied, dass zusätzlich 20 g/l Bromid in Form von NaBr (25,8 g/l) in dem Bad enthalten sind.

Versuchsbedingungen:

[0108] Die Badtemperatur wurde auf 35°C eingestellt. Die Rührbewegung während der Stromausbeuteblechbeschichtung und der Belastungsbeschichtung betrug 250 bis 300 U/min. Die Stromdichten an der Anode, sowie an der Kathode wurden konstant gehalten. Die kathodische Stromdichte betrug dabei $J_k = 2,5 \text{ A/dm}^2$, die anodische Stromdichte betrug $J_a = 15 \text{ A/dm}^2$.

[0109] Folgende Anoden- bzw. Kathodenmaterialien wurden eingesetzt:

Kathodenmaterial: Stahlblech aus Kaltbandstahl gemäß DIN EN 10139/10140 (Qualität: DC03 LC MA RL).

[0110] Anodenmaterial: Glanzvernickelter Stahl; Stahl (Werkstoffnummer 1.0330) mit einer Schichtauflage von 30 µm Glanznickel (beschichtet mit SLOTONIK 20 Elektrolyt der Fa. Schlötter);

Herstellung: Siehe hierzu J. N. Unruh, Tabellenbuch Galvanotechnik, 7. Auflage, EUGEN G. LEUZE Verlag, Bad Saulgau, S.515).

[0111] Nach einer durchgesetzten Strommenge von jeweils 5 Ah/l wurden nachfolgend aufgeführte Glanzbildner bzw. Feinkornzusätze dem Zinknickelelektrolyten zudosiert:

SLOTOLLOY ZN 86: 1 ml (entspricht einer Zugabemenge von 1 l/10kAh);

SLOTOLLOY ZN 83: 0,3 ml (entspricht einer Zugabemenge von 0,3 l/10kAh).

[0112] Nach einer durchgesetzten Strommenge von jeweils 2,5 Ah/l wurde die auf dem Abscheidungsblech (Kathode) vorhandene abgeschiedene Zink-Nickel-Legierungsmenge durch Auswaage ermittelt. Die durch die Abscheidung im Zink-Nickel-Legierungsbad fehlende Gesamtmetallmenge wurde auf 85 Gew. % Zink und 15 Gew. % Nickel umgerechnet (beispielsweise sind für eine abgeschiedene Gesamtmetallmenge von 1,0 g Zink-Nickel-Legierungsschicht 850 mg Zink und 150 mg Nickel zudosiert worden).

[0113] Das in den Zink-Nickel-Legierungsbädern verbrauchte Zink wurde als Zinkoxid zugegeben, das verbrauchte Nickel wurde über das nickelhaltige Flüssigkonzentrat SLOTOLLOY ZN 85 ergänzt. In SLOTOLLOY ZN 85 sind Nickelsulfat, sowie die Amine Triethanolamin, Diethylenetriamin und Lutron Q 75 enthalten (1 ml SLOTOLLOY ZN 85 enthält 63 mg Nickel).

EP 3 415 665 B1

[0114] Das in den erfindungsgemäßen Zink-Nickel-Legierungsbädern 6 und 7 verbrauchte Bromid wurde durch argentometrische Bestimmung analysiert und über entsprechende Ergänzungen mittels NaBr konstant gehalten.

[0115] Der NaOH-Gehalt wurde nach jeweils 10 Ah/l durch Säure-Base-Titration ermittelt und jeweils auf 120 g/l eingestellt.

Versuchsdurchführung und Ergebnis:

[0116] Nach einer durchgesetzten Strommenge von 100 Ah/l wurde die Menge an gebildetem Cyanid bestimmt. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung in Abhängigkeit der Bromidkonzentration sind in Tabelle 7 aufgeführt.

[Tabelle 7]

Versuchsbad	Nach 100 Ah/l Belastung	
	Bromidgehalt (g/l)	Cyanidgehalt (mg/l)
Vergleichsbad 2	0 g/l	250 mg/l
10-Br-NaOH-Bad	10 g/l	201 mg/l
20-Br-NaOH-Bad	20 g/l	187 mg/l

[0117] Die Bestimmung des Cyanids erfolgte mit dem Küvetten-Test LCK 319 für leicht freisetzbare Cyanide der Firma Dr. Lange (heute Firma Hach). Leicht freisetzbare Cyanide werden dabei durch eine Reaktion in gasförmiges HCN umgewandelt und durch eine Membran in eine Indikatorküvette überführt. Die Farbänderung des Indikators wird anschließend photometrisch ausgewertet.

[0118] Tabelle 7 zeigt, dass eine zusätzliche Zugabe von Bromid die Bildung von Cyanid unter Verwendung jeweils des gleichen Anodenmaterials (glanzvernickelter Stahl) um etwa 20 - 25% geringer ist als ohne zusätzliches Bromid (siehe erfindungsgemäße Bäder 10-Br-NaOH-Bad und 20-Br-NaOH-Bad im Vergleich zu Vergleichsbad 2). Tabelle 7 kann zudem entnommen werden, dass die Bromidkonzentration einen Einfluss auf den gebildeten Cyanidgehalt hat. Je höher der Bromidgehalt, desto geringer die Cyanidkonzentration.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen aus einem alkalischen Zink-Nickel-Legierungsbad mit einem Zink-Nickel-Legierungselektrolyten in Form von Zink- und Nickelionen und organischen Badzusätzen,

worin ein Zink-Nickel-Legierungsbad mit 80 - 180 g/l NaOH und/oder KOH, 5 - 15 g/l Zink und 0,6 - 4 g/l Nickel verwendet wird, **dadurch gekennzeichnet,**

dass das Legierungsbad 5 - 50 g/l Chlorid und/oder Bromid enthält, und die anodische Stromdichte auf einen Wert im Bereich von 5 - 30 A/dm² eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Zink-Nickel-Legierungsbad 10 - 30 g/l Chlorid und/oder Bromid und besonders bevorzugt 15 - 25 g/l Chlorid und/oder Bromid enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Zink-Nickel-Legierungsbad Chlorid enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die anodische Stromdichte auf einen Wert im Bereich von 10 - 20 A/dm² und besonders bevorzugt auf 15 A/dm² eingestellt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die im Zink-Nickel-Legierungsbad verwendete Anode aus Stahl, Edelstahl, vernickeltem Stahl oder Nickelvollmaterial besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die Anode aus V4A Edelstahl, V2A Edelstahl oder aus vernickeltem Stahl besteht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das Zink-Nickel-Legierungsbad 10 - 30 g/l Chlorid enthält, und die anodische Stromdichte auf einen Wert im Bereich von 10 - 20 A/dm² eingestellt wird.

Claims

- 5
1. Method for the galvanic deposition of zinc-nickel alloy layers from an alkaline zinc-nickel alloy bath with a zinc-nickel alloy electrolyte in the form of zinc and nickel ions and organic bath additives,
- 10 wherein a zinc-nickel alloy bath containing 80 - 180 g/l NaOH and/or KOH, 5 - 15 g/l zinc and 0.6 - 4 g/l nickel is used, **characterised in that** the alloy bath contains 5 - 50 g/l chloride and/or bromide, and the anodic current density is set to a value in the range of 5 - 30 A/dm².
- 15
2. Method according to claim 1, wherein the zinc-nickel alloy bath contains 10 - 30 g/l chloride and/or bromide and particularly preferably 15 - 25 g/l chloride and/or bromide.
3. Method according to claim 1 or 2, wherein the zinc-nickel alloy bath contains chloride.
- 20
4. Method according to one of the claims 1 to 3, wherein the anodic current density is set to a value in the range of 10 - 20 A/dm² and particularly preferably to 15 A/dm².
5. Method according to one of the claims 1 to 4, wherein the anode used in the zinc-nickel alloy bath consists of steel, stainless steel, nickel-plated steel or solid nickel material.
6. Method according to claim 5, wherein the anode consists of V4A stainless steel, V2A stainless steel or nickel-plated steel.
- 25
7. Method according to one of the claims 1 to 6, wherein the zinc-nickel alloy bath contains 10 - 30 g/l chloride and the anodic current density is set to a value in the range of 10 - 20 A/dm².

Revendications

- 30
1. Procédé de séparation électrolytique de couches d'alliage zinc-nickel d'un bain alcalin d'alliage zinc-nickel avec un électrolyte d'alliage zinc-nickel sous forme d'ions de zinc et de nickel et d'additifs de bain organiques,
- 35 dans lequel on utilise un bain d'alliage zinc-nickel contenant 80 à 180 g/l de NaOH et/ou de KOH, 5 à 15 g/l de zinc et 0,6 à 4 g/l de nickel, **caractérisé en ce que**, le bain d'alliage contient 5 à 50 g/l de chlorure et/ou de bromure, et la densité de courant anodique est ajustée à une valeur comprise entre 5 et 30 A/dm².
- 40
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le bain d'alliage zinc-nickel contient 10 à 30 g/l de chlorure et/ou de bromure et, de préférence, 15 à 25 g/l de chlorure et/ou de bromure.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel le bain d'alliage zinc-nickel contient du chlorure.
- 45
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la densité de courant anodique est ajustée à une valeur comprise entre 10 et 20 A/dm² et de préférence à 15 A/dm².
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'anode utilisée dans le bain d'alliage zinc-nickel est en acier, en acier inoxydable, en acier nickelé ou en nickel massif.
- 50
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel l'anode est en acier inoxydable V4A, en acier inoxydable V2A ou en acier nickelé.
- 55
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le bain d'alliage zinc-nickel contient 10 à 30 g/l de chlorure, et la densité de courant anodique est ajustée à une valeur comprise entre 10 et 20 A/dm².

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

- EP 1344850 B1 [0015]
- EP 1292724 B1 [0016]
- EP 1702090 B1 [0018]
- EP 1717353 B1 [0020]
- EP 1344850 A [0021]
- EP 1292724 A [0021]
- EP 1717353 A [0021]
- CN 1580325 A [0023]
- JP H0741964 A [0024]
- US 2010236936 A1 [0025]
- US 5417840 A [0026]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Herstellung: Siehe hierzu. **J. N. UNRUH**. Tabellenbuch Galvanotechnik. EUGEN G. LEUZE Verlag, 515 [0073] [0110]