



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(51) Int. Cl.⁷: C25D 21/14

(21) Anmeldenummer: 99112486.8

(22) Anmeldetag: 01.07.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Imlau, Klaus-Peter, Dr. rer. nat.
46487 Wesel (DE)
- Mohr, Klaus-Peter, Dr.-Ing.
46562 Voerde (DE)
- Schüler, Werner, Dipl.-Ing.
46571 Isenburg (DE)

(30) Priorität: 03.07.1998 DE 19829768

(71) Anmelder: Thyssen Krupp Stahl AG
40211 Düsseldorf (DE)

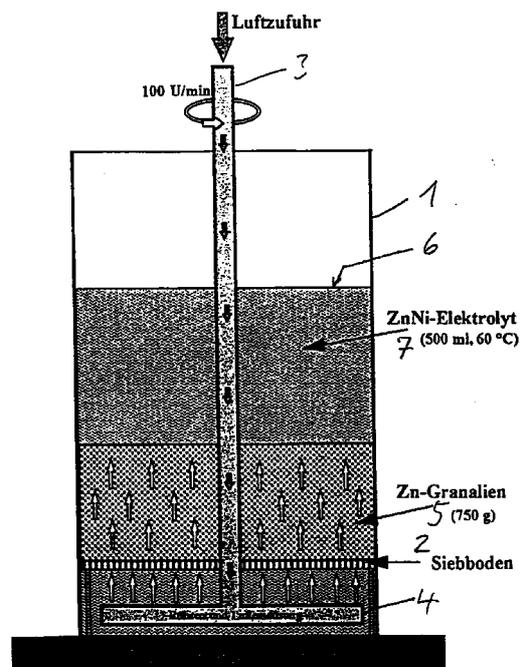
(74) Vertreter: Simons, Johannes
Cohausz & Florack
Patentanwälte
Kanzlerstrasse 8 A
40472 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• Etzold, Ulrich, Dr.-Ing.
47647 Kerken (DE)

(54) **Verfahren zum Lösen von Zink in einem ZnNi-Elektrolyten**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Lösen von Zink aus Zinkgranalien in einem schwachsauren ZnNi-Elektrolyten mit einem pH-Wert von > 1,6. Kennzeichen der Erfindung ist, daß während des Lösungsvorgangs eine Zinkgranalienschüttung feinperlig von Luft gleichmäßig durchströmt wird.

Fig. 3



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Lösen von Zink aus Zinkgranalien in einem schwachsauren ZnNi-Elektrolyten mit einem pH-Wert von $> 1,6$.

5 **[0002]** Kaltgewalzte Feibleche werden für viele Zwecke, z.B. für Karosserieteile im Automobilbau, in verzinkter Ausführung zur Steigerung der Korrosionsbeständigkeit eingesetzt. Überzüge aus einer Zinklegierung, die 10 bis 12 % Nickel enthält, erwiesen sich als deutlich korrosionsbeständiger als ein Überzug aus reinem Zink. Die Beschichtung der Feibleche mit einem Überzug aus einer Nickel-Zink-Legierung erfolgt in der Praxis, indem die kaltgewalzten Stahlbänder kontinuierlich durch ein ZnNi-Elektrolytflüssigkeitsbad über Stromrollen und Umlenrollen geführt werden. Einen
10 zusammenhängenden Überblick über diese Technik haben K.-P. Imlau u.a. in Stahl und Eisen 113 (1993), Nr. 5, S. 69-76, gegeben.

[0003] Bei der Erzeugung einer Nickel-Zink-Legierungsschicht auf kaltgewalzten Stahlbändern mittels unlöslicher Anoden aus schwachsauren ZnNi-Elektrolyten mit einem pH-Wert $> 1,6$ haben sich Probleme bei der Elektrolytkonditionierung ergeben. Diese entstehen bei Verwendung von feinkörnigen Zinkgranalien zur Nachlieferung von Zink-Ionen in das Elektrolytbad zum Ausgleich von auf die Stahlbandoberfläche abgeschiedenem Zink aus dem Elektrolysebad.
15 Zur Anreicherung mit Zink-Ionen wird der ZnNi-Elektrolyt in einem Nebenschleife durch eine Zink-Granalienschüttung geleitet. Bei diesem Lösungsvorgang zur Aufnahme von Zink-Ionen in den Elektrolyten kommt es zu einer unerwünschten stromlosen Beschichtung der Zinkgranalien mit dem edleren Nickel. Solche oberflächlichen Nickel-Zementationen auf Zinkgranalien sind in den Schlißbildern Fig. 1 in 50-facher Vergrößerung und Fig. 2 in 500-facher Vergrößerung
20 gezeigt. Durch diese oberflächliche Nickel-Zementation wird die reaktive Fläche der Zinkgranalien nach und nach reduziert, wodurch die benötigte Anreicherung an Zink-Ionen im Elektrolyten beeinträchtigt wird. Um dies zu vermeiden, müssen die Zinkgranalien vorzeitig ausgetauscht werden. Das ist kostenaufwendig und stört den kontinuierlichen Beschichtungsbetrieb. Weiter wird das zementierte Nickel nicht wieder aufgelöst und somit dem Prozeß entzogen.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Anreicherung eines ZnNi-Elektrolyten mit Zink-Ionen durch
25 Lösen von Zink aus einer Zink-Granalienschüttung die erwähnte oberflächliche Nickel-Zementation auf den Zinkgranalien zu vermeiden und die Oberfläche der Zinkgranalien frei von abgeschiedenem Nickel aus dem ZnNi-Elektrolyten zu halten. Im Falle bereits mit Nickel-Zementation versehener Zinkgranalien können hierdurch weitere Nickelablagerungen verhindert werden.

[0005] Zur Lösung dieser Aufgabe wird bei dem gattungsgemäßen Verfahren erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß
30 während des Lösungsvorgangs eine Zinkgranalienschüttung feinperlig von Luft gleichmäßig durchströmt wird.

[0006] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Nickel-Zementationen auf Zinkgranalien weitgehend unterbleiben bzw. auf bereits mit Nickel überzogenen Zinkgranalien weitere Nickel-Zementationen unterdrückt werden, wenn in erfindungsgemäßer Weise Luft feinperlig und gleichmäßig durch die Zink-Granalienschüttung hindurchgeleitet wird. Der Wirkungsmechanismus besteht darin, daß der im Vergleich zu den Nickel-Ionen elektrochemisch edlere Luftsaurestoff an der Zinkgranalienoberfläche angeboten wird und damit die Nickelzementation verhindert.
35

[0007] Neben der Freihaltung der Zinkgranalien von oberflächlichen Zink-Zementationen und dadurch bedingte Konstanthaltung der Konzentration an Nickel- und Zink-Ionen im Elektrolyten ergibt sich der weitere Vorteil bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß das im Elektrolyten enthaltene Nickel in ionisierter Form erhalten bleibt. Nickel geht nicht - wie bisher - durch den Austausch von nickelzementierten Zinkgranalien (= Nickelsand) verloren.
40

[0008] Ein weiterer Vorteil ergibt sich daraus, daß nun die Zinkgranalien vollständig aufgelöst werden können und nicht - wie bisher - nach erfolgter Nickel-Zementation an der Oberfläche vorzeitig ausgetauscht werden müssen.

[0009] Fig. 3 zeigt schematisch die Anreicherung des ZnNi-Elektrolyten mit Zink-Ionen. In dem Lösungsbehälter 1 ist in einem Abstand vom Boden ein Siebboden 2 angeordnet. Durch eine als Drehachse wirkendes Rohr 3 wird dem ZnNi-Elektrolyten von oben Luft zugeführt, strömt durch das Rohr 3 nach unten und durch Öffnungen in den unterhalb
45 des Siebbodens 2 gelegenen Rührarm 4 gegen den Siebboden 2. Die Drehung des Rührarms 4 fördert die gleichmäßige Belüftung der oberhalb des Siebbodens 2 befindlichen Zink-Granalienschüttung 5. Bis zur Höhe des Badspiegels 6 ist der Behälter 1 mit ZnNi-Elektrolytflüssigkeit 7 gefüllt. Beim Durchströmen der Zink-Granalienschüttung 5 nimmt der Elektrolyt Zink-Ionen auf.

[0010] Die Anreicherung des Elektrolyten an Zink-Ionen kann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

50 **[0011]** Der sich für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ergebende Erfolg kann auch durch die Angaben in Tabelle 1 dokumentiert werden.

Tabelle 1

5

10

15

	ZnNi-Elektrolyt (g/l)			Gehalt der Granalien an Ni
	Zn	Ni	H ₂ SO ₄	
ohne Luft	68,4	52,7	1,0	5,5 %
mit Luft	91,2	59,9	1,0	1,4 %

20

[0012] Im Ausgangszustand enthält der ZnNi-Elektrolyt 30 - 50 g/l Zink und 50 - 70 g/l Nickel in einer schwachsauren Lösung, die 1,0 - 5,0 g/l H₂SO₄ enthält. Die im Versuch eingesetzten Zinkgranalien weisen nur einen außerordentlich geringen Belag an Nickel von 1,4 % auf.

[0013] Durch die bei herkömmlicher Verfahrensweise entstehende Nickel-Zementation bei der Anreicherung des ZnNi-Elektrolyten an Zink-Ionen aus Zinkgranalien lagert sich durch Zementation bis zu 5,5 % Nickel an der Oberfläche der Zinkgranalien ab (Zeile 1 von Tabelle 1).

25

[0014] Wenn erfindungsgemäß bei der Zink-Anreicherung des Elektrolyten feinerlige Luft durch die Granalienschüttung geleitet wird, so kann diese Nickel-Zementation weitgehend vermieden und der Nickelgehalt der Zinkgranalien auf dem Ausgangswert von 1,4 % gehalten werden. Die Zink-Nickel-Konzentration verschiebt sich dabei nicht zuungunsten des Nickelgehalts.

30

[0015] Im Laborversuch ist durch Säurezugabe der pH-Wert des Elektrolyten im bevorzugten Bereich von 1,7 bis 2,3 bzw. kann auf einem Wert innerhalb dieses Bereiches gehalten werden. Bevorzugt werden schwefelsaure Elektrolyte eingesetzt.

Patentansprüche

35

1. Verfahren zum Lösen von Zink aus Zinkgranalien in einem schwachsauren ZnNi-Elektrolyten mit einem pH-Wert von > 1,6

dadurch gekennzeichnet, daß

während des Lösungsvorgangs eine Zinkgranalienschüttung feinerlig von Luft gleichmäßig durchströmt wird.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

schwefel- oder salzsaure Elektrolyte verwendet werden.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß

der pH-Wert des ZnNi-Elektrolyten während des Lösungsvorgangs auf einen Wert im Bereich von 1,7 bis 2,3 gehalten wird.

50

55

Fig. 1

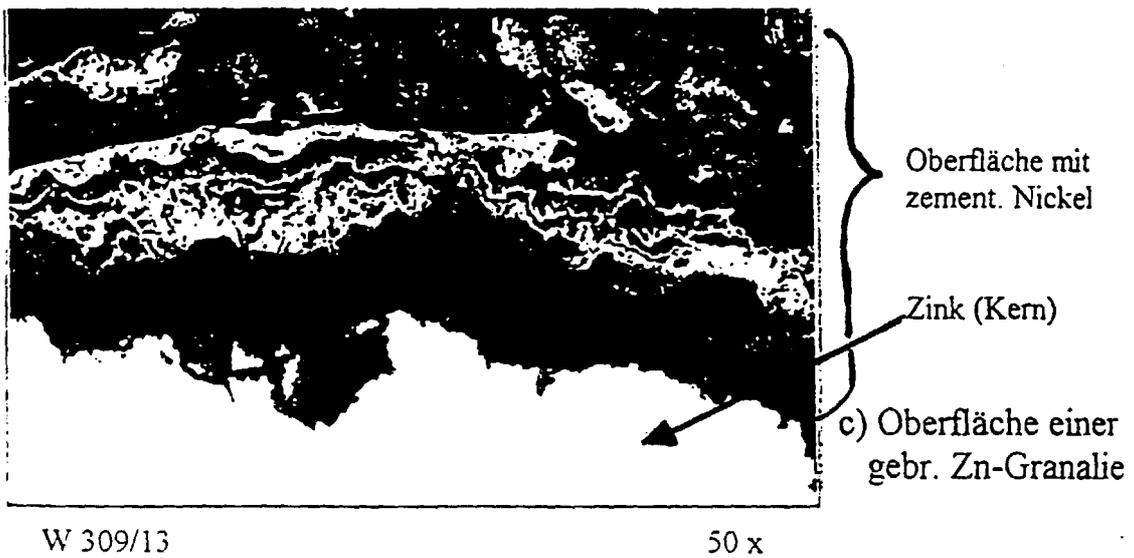


Fig. 2

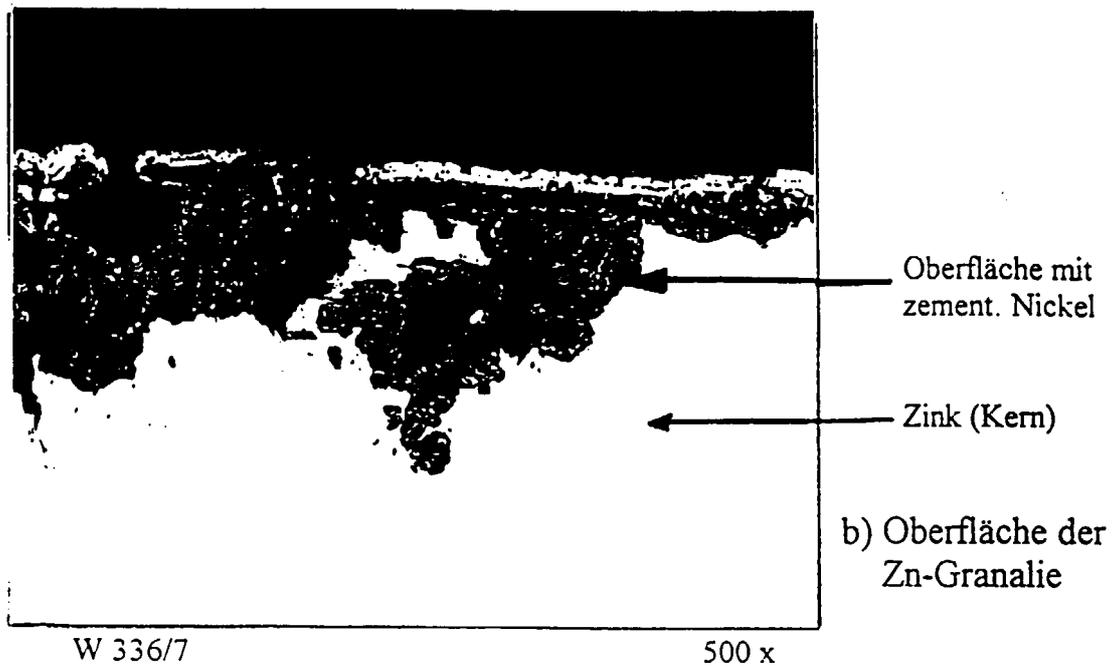
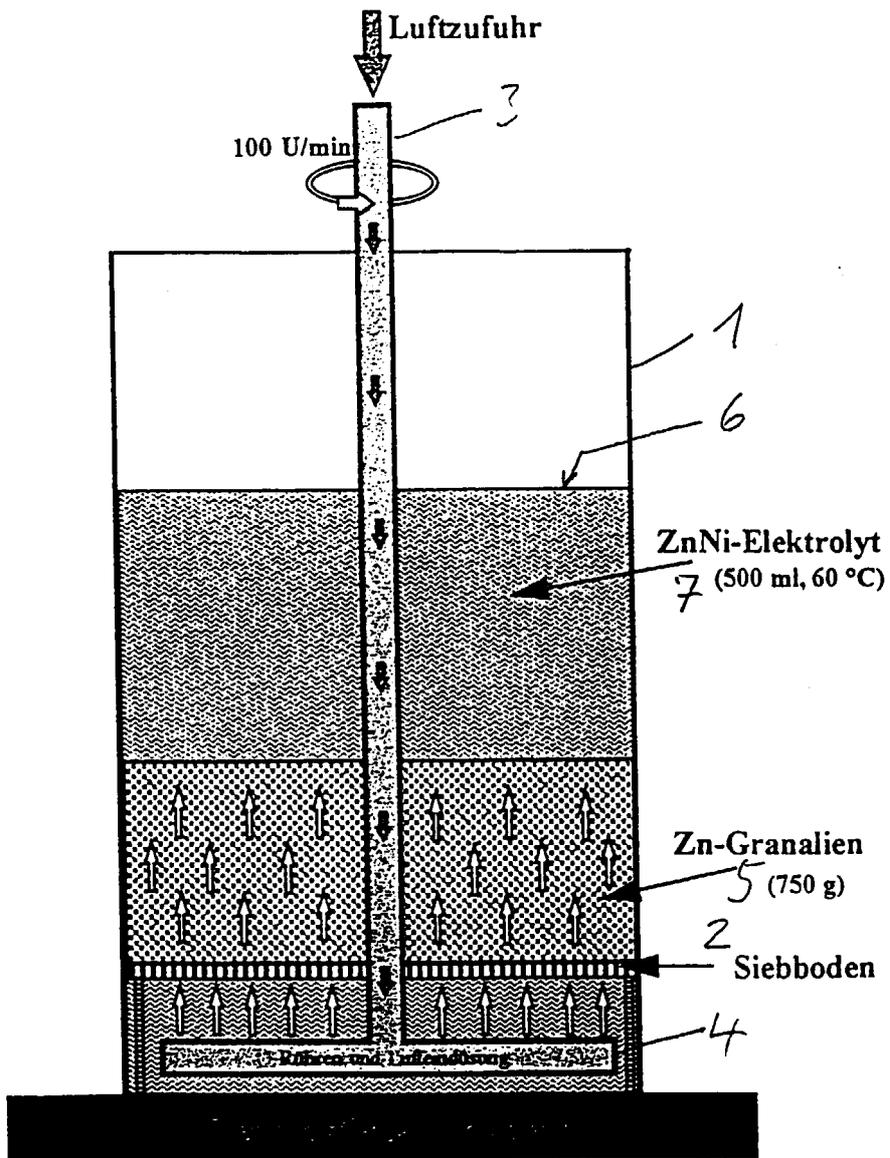


Fig. 3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 2486

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	KAMMERECK H. E.A.: "Neues Elektrolytisches Verfahren zur Zinc-Nickel-Beschichtung von Feinblech" STAHL UND EISEN, Bd. 109, Nr. 6, 28. März 1989 (1989-03-28), Seiten 67-72, XP002116008 * Zusammenfassung * Entwicklungsschritte Verfahren, p.67, Sp.2, Abs. 1 Beschichtungszelle, p.68, Sp.1, Abs. 1 Hydrodynamische Strömungsbedingungen, p.68, Sp.2, Abs. 1 p.69, Sp.2, Abs. 4 Auslegung der Anlage Anlagenaufbau, p.70, Sp.1, Abs.5 Prozeßführung, p.70, Sp.1 - p.71, Sp.1 ---	1,2	C25D21/14
Y	US 5 162 555 A (LIEKER HORST ET AL) 10. November 1992 (1992-11-10) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 14 * * Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 21 * * Spalte 2, Zeile 56 - Spalte 3, Zeile 27 * * Spalte 4, Zeile 28 - Zeile 51 * * Ansprüche 1-6,8; Abbildung * ---	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C25D C25C
A	US 5 609 747 A (SAKURAI AKIO ET AL) 11. März 1997 (1997-03-11) * Ansprüche 1-3,5; Abbildungen 1,3 * -----	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	27. September 1999	Ceulemans, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 99 11 2486

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

27-09-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5162555 A	10-11-1992	DE 59005446 D EP 0433816 A JP 4091071 A	26-05-1994 26-06-1991 24-03-1992
US 5609747 A	11-03-1997	KEINE	

EPO FORM P0461

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