

(19)



(11)

EP 3 222 757 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.09.2017 Patentblatt 2017/39

(51) Int Cl.:
C25D 21/18 (2006.01) **C23F 1/40** (2006.01)
C23C 4/08 (2016.01) **C23C 4/131** (2016.01)
C23C 4/129 (2016.01) **C25D 3/22** (2006.01)
C23C 4/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16161938.2**

(22) Anmeldetag: **23.03.2016**

(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
 Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
 Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(72) Erfinder:
 • **Laatsch, Joachim**
89160 Dornstadt/Temmenhausen (DE)
 • **Henne, Stefan**
89143 Blaubeuren (DE)
 • **Zöllinger, Michael**
73084 Salach (DE)

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

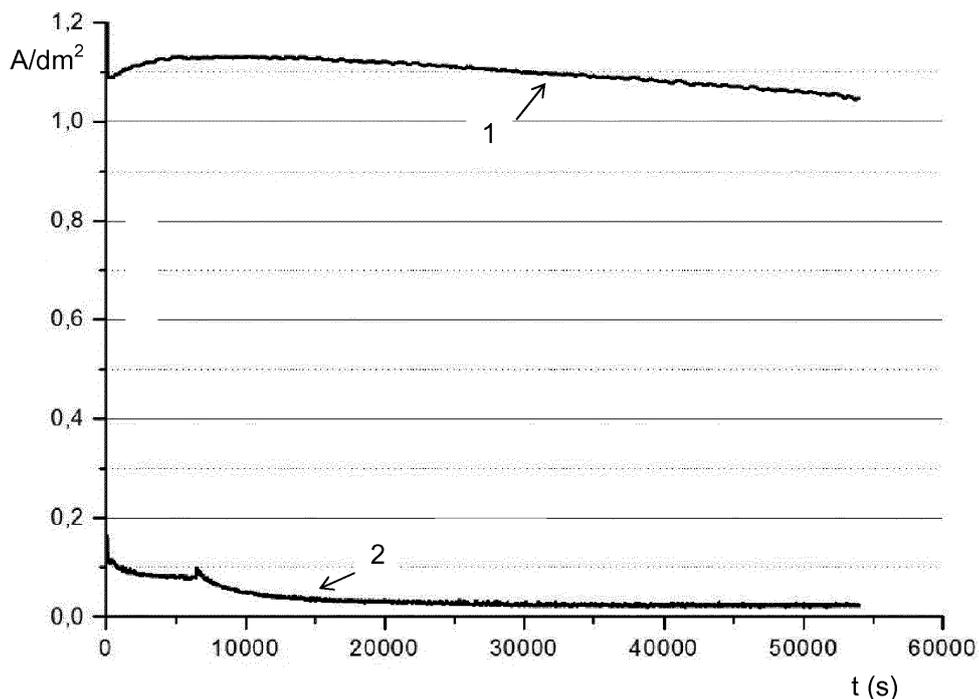
(74) Vertreter: **Hoffmann Eitle**
Patent- und Rechtsanwälte PartmbB
Arabellastraße 30
81925 München (DE)

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM AUFLÖSEN VON ZINK**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung in einer wässrigen, alkalischen Lösung. Gemäß zumindest einer Ausführungsform wird dabei metallisches Zink oder eine Zinklegierung in elektrisch leitenden Kontakt mit einer Eisenschicht gebracht und mit dieser ganz oder teilweise

in eine wässrige, alkalische Lösung getaucht. Die Eisenschicht besteht aus einem auf ein Substrat thermisch aufgespritzten Eisenmaterial. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zum galvanischen Beschichten mit Zink oder einer Zinklegierung sowie eine Vorrichtung zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung.

Fig. 6



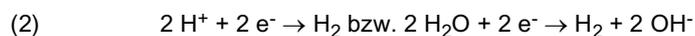
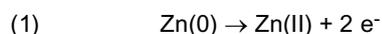
EP 3 222 757 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung in einer wässrigen, alkalischen Lösung, ein Verfahren zum galvanischen Beschichten mit Zink oder einer Zinklegierung, das dieses Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung verwendet, sowie eine Vorrichtung zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung.

[0002] Bei der galvanischen Abscheidung von Zink aus alkalischen, cyanidfreien Zinkbädern kommen in den Aktivbädern gewöhnlich unlösliche Anoden zum Einsatz. Um den Zinkgehalt des Elektrolyten zu kontrollieren, wird dieser üblicherweise über ein separates Abteil zum Auflösen von Zink (ein sogenanntes Zinklöseabteil) geleitet, in dem größere Mengen Zink vorgehalten werden. Problematisch ist dabei, dass sich Zink allerdings nur sehr langsam in einem alkalischen Elektrolyten auflöst, da die Wasserstoffentwicklung auf der Zinkoberfläche durch eine hohe Überspannung gehemmt ist.

[0003] Der Stand der Technik versucht dieses Problem dadurch zu lösen, dass Zink in direkten Kontakt bzw. elektrisch leitenden Kontakt mit einem Material gebracht wird, das eine geringere Überspannung für Wasserstoff besitzt, um so die Löserate des Zinks (Zinklöserate) zu erhöhen. Dazu werden aus Kostengründen meist Lösekörbe aus Stahl mit Zinkpellets oder Zinkkugeln befüllt und in den alkalischen Elektrolyten getaucht. Dabei findet, neben der anodischen Oxidation des Zinks, eine kathodische Reduktion von Protonen zu Wasserstoff an den Stahlkörben statt. Die Reaktionsgleichungen können beispielsweise wie folgt formuliert werden:



[0004] Neben einer ausreichenden Umflutung, die zur Vermeidung einer Anodenpassivierung dienen soll, hat es sich als vorteilhaft gezeigt, wenn die katalytische Oberfläche vergrößert wird. Stahl kann beispielsweise zur Verwendung oxidiert werden. Üblicherweise erreicht man eine ausreichende Oxidation durch Säuretauchen und anschließender Auslagerung des Stahls von einigen Tagen an die Atmosphäre oder durch thermische Verfahren (R. Ludwig, R. Holland: Zinc Generator Tanks for the Alkaline Cyanide-Free Zinc Plater, Metal Finishing, 1998, Vol. 6, S. 106-112).

[0005] Diese herkömmlichen Verfahren weisen jedoch einige Nachteile auf. Zum Beispiel kann es durch Schwankungen der Zinklöserate immer wieder zu Unregelmäßigkeiten bis hin zu Engpässen bei der Bereitstellung von gelöstem Zink kommen. Zudem sinkt die Löserate mit steigender Konzentration an Zink in der Lösung. Darüber hinaus ist die Löserate bei diesen herkömmlichen Verfahren meist stark von der Temperatur abhängig. In der Regel sinkt die Zinklöserate beim Verringern der Temperatur. Im Fall von alkalischen, cyanidfreien Zinkbädern ist auf eine Betriebstemperatur der Aktivbäder von 20 bis 35°C zu achten (vgl. DE 10 2004 038 650 A1). Des Weiteren enthalten die für galvanische Verfahren verwendeten alkalischen Zinkbäder auch Additive, insbesondere organische Zusätze, die sich im Vergleich zu reiner Kali- oder Natronlauge negativ auf die Zinklöseraten auswirken.

[0006] Insgesamt wäre daher eine über einen langen Zeitraum aktive und gegenüber äußeren Einflüssen inerte Kathode wünschenswert, mit der eine hohe Zinklöserate auch in realen alkalischen Zinkbädern realisiert werden kann und kein negativer Einfluss auf die Funktionsweise dieser Zinkbäder beobachtet wird.

[0007] Im Stand der Technik gibt es einige Ansatzpunkte, um diese Problematik zu lösen:

In der Patentschrift US 5,302,260 werden Beschichtungen aus Raney-Nickel und Raney-Kobalt als geeignet und ausreichend inert beschrieben, um Zink oder Zinkbeschichtungen im alkalischen Milieu zu lösen. Die verwendeten Materialien sollen sich durch eine sehr hohe spezifische Oberfläche und eine niedrige Wasserstoff-Überspannung auszeichnen.

[0008] In der Offenlegungsschrift DE 197 11 717 A1 wird ein ebenfalls auf Nickel und/oder Kobalt basierendes Material beschrieben, das mit einem unedlen Metall, insbesondere Zink, in direkten Kontakt gebracht wird, was zu einem schnelleren Lösen der unedlen Metalle führen soll.

[0009] In DE 10 2004 038 650 A1 wird eine weitere Möglichkeit beschrieben, die die Auflösung von Zink in Natron- oder Kalilauge beschleunigen soll. Es wird der Lauge mehr Eisensulfid zugesetzt, als darin löslich ist. Im direkten Kontakt mit Zink wird an dem Eisensulfid Wasserstoff entwickelt. Im Vergleich zur Verwendung von Eisenpulver können die Entzinkungszeiten von feuerverzinkten Stahlblechen verkürzt werden.

[0010] Die oben beschriebenen Verfahren werden aus Kostengründen, unzureichender Badverträglichkeit, zu geringer Zinklöserate, ungenügender Robustheit oder auch aus ökologischen und regulatorischen Überlegungen nicht großtechnisch eingesetzt, um Zink für die galvanische Beschichtung in Lösung zu bringen.

[0011] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zum Auflösen von metallischem Zink oder einer Zinklegierung bereitzustellen, das aus den Verfahren des Stands der Technik resultierende

Bedürfnisse reduziert oder überwindet. Es ist insbesondere eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein kostengünstiges, ökologisch akzeptables, robustes Verfahren mit hoher Zinklöserate bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe ist es, ein Verfahren zum galvanischen Beschichten mit Zink oder einer Zinklegierung, das das Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung verwendet, sowie eine Vorrichtung zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung bereitzustellen.

[0012] Die genannten Aufgaben werden durch das Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung, das Verfahren zum galvanischen Beschichten mit Zink oder einer Zinklegierung und der Vorrichtung zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß den unabhängigen Patentansprüchen gelöst. Abhängige Ansprüche geben weitere vorteilhafte Ausgestaltungen an.

[0013] Ein Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung. Gemäß diesem Verfahren wird metallisches Zink, also Zink(0), oder eine Zinklegierung in elektrisch leitenden Kontakt mit einer Eisenschicht gebracht und mit dieser ganz oder teilweise in eine wässrige, alkalische Lösung getaucht. Die Eisenschicht besteht aus einem auf ein Substrat thermisch aufgespritzten Eisenmaterial. Diese Eisenschicht wird im Folgenden auch als "thermisch gespritzte Eisenschicht" bezeichnet.

[0014] Bei dem Verfahren wird also metallisches Zink (also Zink der Oxidationsstufe null) aufgelöst und liegt dann in der Lösung als Zn(II), beispielsweise als Zinkat, vor. Zink(0) kann ggf. auch aus einer Legierung herausgelöst werden, sodass Rückstände der Legierung verbleiben und nicht die gesamte Legierung aufgelöst wird. Eine solche Variante wird erfindungsgemäß zum "Auflösen" einer Zinklegierung gezählt.

[0015] Zum Auflösen wird das Zink oder die Zinklegierung (Anode) in elektrisch leitenden Kontakt mit der thermisch gespritzten Eisenschicht (Kathode) gebracht. Dabei kann ein unmittelbarer oder ein mittelbarer räumlicher Kontakt zwischen Zink bzw. Zinklegierung und der Eisenschicht bestehen. Ein unmittelbarer räumlicher Kontakt liegt vor, wenn die thermisch gespritzte Eisenschicht direkt an das Zink bzw. die Zinklegierung angrenzt. Ein Beispiel hierfür wäre ein mit der Eisenschicht beschichteter Lösekorb, zum Beispiel ein Stahlkorb, der mit Zink bzw. Zinklegierung beispielsweise in Form von Pellets, Granalien oder Kugeln gefüllt ist.

[0016] Ein mittelbarer räumlicher Kontakt liegt vor, wenn die thermisch gespritzte Eisenschicht nicht direkt an das Zink bzw. die Zinklegierung angrenzt, also beabstandet ist. Eine solche Beabstandung kann beispielsweise mittels eines Abstandshalters, zum Beispiel eine Beilagscheibe, realisiert sein. Es ist auch möglich, das Zink bzw. die Zinklegierung und das Substrat mit der thermisch gespritzten Eisenschicht separat voneinander in das Bad zu hängen. Der elektrisch leitende Kontakt zwischen Eisenschicht und Zink bzw. Zinklegierung kann dann über einen metallischen Leiter, zum Beispiel ein Metallstift, eine Metallschraube oder ein Kabel, erfolgen, der die Eisenschicht mit dem Zink bzw. der Zinklegierung elektrisch leitend verbindet.

[0017] Um Zink in Lösung zu bringen, müssen das Zink bzw. die Zinklegierung sowie die Eisenschicht ganz oder teilweise in die wässrige, alkalische Lösung eintauchen. Folglich bilden Zink bzw. Zinklegierung und die thermisch gespritzte Eisenschicht jeweils Oberflächen, die unmittelbar mit der wässrigen, alkalischen Lösung in Kontakt kommen.

[0018] Überraschend wurde gefunden, dass mit dem Verfahren hohe Zinklöseraten ermöglicht werden, die deutlich über denen herkömmlicher Verfahren liegen, bei denen ein unbehandeltes Stahl- oder Eisenblech oder ein verrostetes Stahlblech als Kathode verwendet wird. Darüber hinaus können hohe Zinklöseraten über einen langen Zeitraum und auch bei hohen Zinkkonzentrationen in der wässrigen alkalischen Lösung ermöglicht werden. Somit erlaubt das erfindungsmäÙe Verfahren, binnen vergleichsweise kurzer Zeit eine größere Menge an gelöstem Zink und auch gelöstes Zink in hohen Konzentrationen bereitzustellen. Hierdurch kann die Zinkkonzentration, zum Beispiel bei in galvanischen Verfahren verwendeten Zinkbädern, leichter und zuverlässiger gesteuert werden. Des Weiteren ist es durch das erfindungsgemäÙe Verfahren möglich, kleinere Volumina an Zinklösung vorrätig zu halten bzw. kleinere Zinklöseabteile zu verwenden, da Zink bei Bedarf rasch und in höherer Konzentration in Lösung gebracht werden kann.

[0019] In Bezug auf die Wirtschaftlichkeit werden neben der gesteigerten Prozesssicherheit auch in Bezug auf die Anlagentechnik Vorteile erhalten, da generell kompakter geplant bzw. weniger Lösung verwendet werden kann. Ebenso können Lösezeiten bzw. Entzinkungszeiten verkürzt werden. Eine Beschränkung von galvanischen Verfahren durch das Auflösen des Zinks wird somit überwunden oder zumindest deutlich gemildert. Des Weiteren ist die Eisenschicht leicht und kostengünstig mittels thermischen Spritzens herstellbar. Aus der guten Wirtschaftlichkeit ergeben sich natürlich auch ökologische Vorteile, wie niedrigerer Materialeinsatz und geringerer Energieverbrauch.

[0020] Die Erfinder haben weiterhin gefunden, dass das obige Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung sehr robust ist. Es zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur und kann bei allen für galvanisches Beschichten mit Zink gängigen Temperaturen betrieben werden. Des Weiteren ist das Verfahren unempfindlich gegenüber den gängigen Additiven, die in Zinkbädern für die galvanische Beschichtung verwendet werden. Organische Additive können ohne weiteres eingesetzt werden. Das Verfahren ist somit insbesondere dafür geeignet, gelöstes Zink für galvanische Verfahren bereitzustellen.

[0021] Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist die wässrige, alkalische Lösung cyanidfrei. Sie ist bevorzugt ein alkalisches, cyanidfreies Zinkbad bzw. ein Zinkelektrolyt, der für das galvanische Abscheiden von Zink oder Zinklegierungen geeignet ist. Das Zinkbad kann ein oder mehrere typische Additive für alkalische Zinkbäder, wie zum Beispiel

Glanzbildner, Tenside, Polymere, Carbonate, Silicate und Komplexbildner, enthalten.

[0022] Das Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung kann somit mit einem Verfahren zum galvanischen Beschichten mit Zink oder einer Zinklegierung kombiniert werden.

[0023] Ein weiteres Anwendungsfeld des Verfahrens zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung ist das Entzinken von Zink oder Zinklegierung enthaltendem Altmetall (z.B. Schrott). Das Altmetall enthält zumindest an der Oberfläche metallisches Zink oder eine Zinklegierung. Beispiele für Zink oder Zinklegierung enthaltendes Altmetall sind Metall mit einer Beschichtung aus galvanisch abgeschiedenem Zink oder galvanisch abgeschiedener Zinklegierung, feuerverzinktes Metall und mit Zinklamellen überzogenes Metall.

[0024] Die wässrige, alkalische Lösung kann ein Hydroxid, beispielsweise ein Alkalimetallhydroxid und/oder ein Erdalkalimetallhydroxid, enthalten. Bevorzugt sind dabei Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid. Der pH-Wert der wässrigen, alkalischen Lösung beträgt üblicherweise 10 oder mehr, bevorzugt 12 oder mehr, besonders bevorzugt 13 oder mehr.

[0025] Das aufzulösende Zink bzw. die aufzulösende Zinklegierung können grundsätzlich in beliebiger Form, beispielsweise in Form eines Blechs, einer Beschichtung auf einem Träger, als Barren oder im Falle eines Lösekorbes als Pellets, Granalien, Kugeln oder ähnliches, vorliegen. Für das Verfahren können metallisches Zink, eine Zinklegierung oder auch Kombinationen davon eingesetzt werden. Eine Zinklegierung enthält bevorzugt mindestens 50 Gew.% Zink, mehr bevorzugt mindestens 75 Gew.% Zink, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.% Zink, zum Beispiel 98.0 bis 99.9 Gew.%.

[0026] Wie oben bereits ausgeführt, ist die Eisenschicht eine thermisch gespritzte Eisenschicht. Das heißt, sie wurde durch ein thermisches Spritzverfahren auf dem Substrat erhalten bzw. ist durch ein solches Verfahren erhältlich. Die Herstellung mittels thermischen Spritzens ist leicht durchführbar und mit weniger Aufwand verbunden als zum Beispiel die Herstellung von Raney-Katalysatoren, sodass sich gegenüber letzteren auch wirtschaftliche Vorteile ergeben.

[0027] Die thermisch gespritzte Eisenschicht enthält Eisen(0) und mindestens eine oder mehrere Eisen(III)-Sauerstoffverbindungen. Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindungen können beispielsweise in einer XPS-Analyse einer thermisch gespritzten Eisenschicht nachgewiesen werden. Die Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindungen bilden sich beim thermischen Spritzen des Eisenmaterials, das heißt durch Reaktion von Eisen mit Sauerstoff.

[0028] Die Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindungen beinhalten mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus einem Eisen(III)-Oxid, einem Eisen(III)-Oxidhydroxid, einem Eisen(III)-Hydroxid und Kombinationen davon. Hierbei ist davon auszugehen, dass sich Hydroxidverbindungen, zum Beispiel an der Oberfläche der thermisch gespritzten Eisenschicht, auch in Gegenwart der wässrigen, alkalischen Lösung bilden können. Nach dem thermischen Spritzen und vor dem Einsatz in der wässrigen, alkalischen Lösung enthält die gespritzte Eisenschicht insbesondere mindestens eine Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindung, ausgewählt aus Eisen(III)-Oxid (Fe_2O_3), Eisen(III)-Oxidhydroxid (FeOOH) oder einer Kombination davon.

[0029] Das zum thermischen Spritzen verwendete Eisenmaterial enthält üblicherweise metallisches Eisen und/oder eine Eisenlegierung. Geeignete Eisenlegierungen sind insbesondere solche, die mindestens ein von Eisen verschiedenes Übergangsmetall und/oder Kohlenstoff enthalten. Eine geeignete Eisenlegierung kann auch aus Eisen und dem mindestens einen Übergangsmetall und/oder Kohlenstoff bestehen. Bei den Eisenlegierungen ist das Übergangsmetall zum Beispiel aus Mangan, Nickel, Kupfer, Molybdän, Zirkonium und Kombinationen davon ausgewählt.

[0030] Das zum thermischen Spritzen verwendete Eisenmaterial kann zum Beispiel mindestens 60 Gew.% Eisen enthalten. Die Angabe des Eisengehalts bezieht sich sowohl auf Eisen in Form von metallischem Eisen, oben beschriebenen Eisenlegierungen und anderen Eisenverbindungen. Sie gibt also den Gesamtgehalt an Eisen bezogen auf das Gesamtgewicht des für das thermische Spritzen verwendeten Eisenmaterials an.

[0031] Die Erfinder haben gefunden, dass ein hoher Eisengehalt in dem Eisenmaterial zu besonders hohen Zinklöseraten führt. Bevorzugt enthält das zum thermischen Spritzen verwendete Eisenmaterial daher mindestens 80 Gew.% Eisen, mehr bevorzugt mindestens 90 Gew.% und noch mehr bevorzugt mindestens 95 Gew.% Eisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Eisenmaterials.

[0032] Bevorzugt wird als Eisenmaterial einfach metallisches Eisen oder ein Stahl, der beispielsweise neben Eisen geringe Mengen (< 5 Gew.%, insbesondere < 2 Gew.%) an Kohlenstoff und Übergangsmetall enthält, verwendet. Hierdurch können besonders günstige, umweltfreundliche thermisch gespritzte Eisenschichten erzeugt werden, mit denen hohe Zinklöseraten ermöglicht werden.

[0033] Das Eisenmaterial wird bevorzugt in einer für das thermische Spritzen geeigneten Form, zum Beispiel als Pulver oder Draht, eingesetzt.

[0034] Üblicherweise werden beim thermischen Spritzen erhitzte, an-, ab- bzw. aufgeschmolzene Spritzpartikel beschleunigt und auf das Substrat geschleudert. Hierdurch wird eine gute Anbindung an das Substrat und eine rissfeste Eisenschicht gebildet. Hierbei erfolgt vermutlich auch eine Oxidation, insbesondere an der Oberfläche der Partikel, wodurch eine oder mehrere Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindungen gebildet werden.

[0035] Verfahrensbedingt wird beim thermischen Spritzen in der Regel eine relativ raue Oberfläche erzeugt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die Eisenschicht eine Rauheit Ra von mindestens 4 μm , bevorzugt 5 bis 50

µm, mehr bevorzugt 6 bis 40 µm, auf. Hierbei gibt Ra den arithmetischen Mittenrauwert nach DIN EN ISO 4287:2010 an.

[0036] Die Rauheit der thermisch gespritzten Eisenschicht muss nicht zu einer sehr hohen spezifischen Oberfläche führen. In einigen Beispielen wurden deutlich geringere spezifische Oberflächenwerte für eine thermisch gespritzte Eisenschicht als bei einem verrosteten Stahlblech gefunden. Da mit einer thermisch gespritzten Eisenschicht dennoch deutlich höhere Zinklöseraten beobachtet wurden, ist zu vermuten, dass die spezifische Oberfläche der thermisch gespritzten Eisenschicht nur einen geringen Einfluss auf die Zinklöserate hat.

[0037] Die thermisch gespritzte Eisenschicht weist ein vergleichsweise positives Potential auf. So kann die thermisch gespritzte Eisenschicht in 1 M Natronlauge ein Redoxpotential von mehr als +0.6 V aufweisen, wenn als Referenzelektrode eine Wasserstoffelektrode (z.B. eine HydroFlex®-Wasserstoffelektrode der Fa. Gaskatel) verwendet wird.

[0038] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist die Eisenschicht eine durchschnittliche Dicke von 10 µm bis 1000 µm, bevorzugt 30 µm bis 600 µm und besonders bevorzugt 50 µm bis 400 µm, auf. Eine gewisse Schichtdicke ist für die Festigkeit der Eisenschicht hilfreich. Wenn die Schichtdicke zu groß gewählt wird, kann dies wiederum zum Abplatzen der Eisenschicht führen. Die durchschnittliche Dicke der Eisenschicht wird per Rasterelektronenmikroskopie an einem Querschliff der Eisenschicht bestimmt.

[0039] Grundsätzlich kann das Substrat ein Metall, ein Halbleiter oder ein Nichtmetall sein. Es werden natürlich solche Materialien verwendet, die für das thermische Aufspritzen des Eisenmaterials geeignet sind, also insbesondere eine ausreichende Temperaturstabilität aufweisen. Bevorzugt wird ein Substrat aus Metall, insbesondere Stahl, eingesetzt. Es kann beispielsweise in Form eines Blechs, bevorzugt in Form eines Lochblechs, oder auch in Form eines Korbes vorliegen. Das Substrat ist bevorzugt nicht aus einem thermisch gespritzten Eisenmaterial. Das Substrat dient in erster Linie dazu, dass eine flächige Eisenschicht durch thermisches Spritzen erzeugt werden kann. Die Eisenschicht wird durch das Substrat gestützt.

[0040] Zwischen Substrat und der Eisenschicht kann ein Haftgrund angeordnet sein. Dieser kann beispielsweise auf Basis von Bronze, Nickel oder einer Nickel-Titan-Legierung sein oder ganz daraus bestehen. Durch die Verwendung eines Haftgrunds wird die Anhaftung der thermisch gespritzten Schicht auf dem Substrat weiter verbessert. Ein Haftgrund wird bevorzugt flächig unmittelbar auf das Substrat aufgetragen, bevor das Eisenmaterial thermisch aufgespritzt wird. Der Haftgrund kann mit demselben thermischen Spritzverfahren wie die Eisenschicht erzeugt werden, beispielsweise Flammsspritzen oder Lichtbogenspritzen. Üblicherweise wird der Haftgrund mit einer Dicke von bis zu 50 µm erzeugt. Wenn ein Haftgrund verwendet wird, so wird das Eisenmaterial in aller Regel unmittelbar auf den Haftgrund thermisch aufgespritzt.

[0041] Wenn kein Haftgrund verwendet wird, so wird das Eisenmaterial in der Regel unmittelbar auf das Substrat thermisch aufgespritzt.

[0042] Die Eisenschicht gemäß einer der oben beschriebenen Ausführungsformen kann mittels herkömmlicher Verfahren auf das Substrat (mit oder ohne Haftgrund) thermisch aufgespritzt werden. Es kann beispielsweise zur Erzeugung der Eisenschicht das Eisenmaterial gemäß einer der oben beschriebenen Ausführungsformen mittels einem der folgenden Verfahren auf das Substrat thermisch aufgespritzt werden: Lichtbogen-Drahtspritzen, Thermo-Spray-Pulverspritzen, Flammsspritzen, Hochgeschwindigkeits-Flammsspritzen, Plasma-Spritzverfahren, Autogenes Stabspritzen, Autogenes Drahtspritzen, Laserspritzen, Kaltgasspritzen, Detonationsspritzen und PTWA-Spritzen. Diese Verfahren sind dem Fachmann an sich bekannt. Die Eisenschicht kann insbesondere mittels Flammsspritzen oder Lichtbogenspritzen erzeugt werden. Für den Einsatz eines pulverförmigen Eisenmaterials eignet sich insbesondere das Flammsspritzen. Bei einem drahtförmigen Eisenmaterial eignet sich insbesondere das Lichtbogenspritzen.

[0043] Das Lichtbogenspritzen zeichnet sich durch eine hohe Auftragsrate und einen niedrigen Energieverbrauch aus. Des Weiteren kommt es zu einer vergleichsweise geringen Substraterwärmung, so dass eine große Variabilität beim verwendeten Substrat besteht. Die thermisch gespritzte Eisenschicht wird daher bevorzugt mittels Lichtbogenspritzen erzeugt, insbesondere wenn im industriellen Maßstab gearbeitet wird.

[0044] Wie oben bereits erwähnt, wird das Zink bzw. die Zinklegierung in elektrisch leitenden Kontakt mit der Eisenschicht gebracht. Dies kann beispielsweise über das Substrat geschehen, wenn dieses elektrisch leitend ausgebildet und in Kontakt mit dem Zink bzw. der Zinklegierung steht. Eine weitere Möglichkeit ist, einen Lösekorb mit einer thermisch gespritzten Eisenschicht zu versehen und das Zink bzw. die Zinklegierung in diesen zu füllen.

[0045] Unabhängig von dem Material des Substrats kann die Eisenschicht auch über einen metallischen Leiter in elektrisch leitenden Kontakt mit dem Zink bzw. der Zinklegierung gebracht werden. Ein solcher Leiter kann beispielsweise ein Metallstab oder eine Metallschraube, zum Beispiel aus Stahl, Kupfer oder einem anderen Metall, das durch die wässrige, alkalische Lösung nicht angegriffen wird, oder ähnliches sein. Hierzu können das Substrat mit der Eisenschicht und das Zink bzw. die Zinklegierung parallel, zum Beispiel über einen Abstandshalter wie eine Beilagscheibe voneinander getrennt, angeordnet sein. Der metallische Leiter kann dann senkrecht hierzu durch Substrat und Eisenschicht sowie Zink bzw. Zinklegierung geführt werden, um den elektrisch leitenden Kontakt herzustellen. Optional kann der metallische Leiter auch durch den Abstandshalter führen. Eine weitere Möglichkeit ist, den elektrisch leitenden Kontakt über ein Kabel herzustellen, das Zink bzw. Zinklegierung mit der Eisenschicht oder einem metallischen Substrat verbindet.

[0046] Wie oben bereits erläutert können das Substrat mit der thermisch gespritzten Eisenschicht und das Zink bzw.

die Zinklegierung voneinander beabstandet sein. Hierfür kann ein Abstandshalter, zum Beispiel eine Beilagscheibe, verwendet werden. Es kann auch eine separate Aufhängung von Zink bzw. Zinklegierung und Substrat mit Eisenschicht erfolgen. Der elektrisch leitende Kontakt kann über einen oder mehrere metallische Leiter, zum Beispiel wie im vorstehenden Absatz beschrieben, erfolgen. Die Beabstandung kann somit so ausgestaltet werden, dass die Kontaktfläche mit der wässrigen, alkalischen Lösung des Substrats mit der Eisenschicht sowie des Zinks bzw. der Zinklegierung relativ groß ist.

[0047] Das Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung ist sehr robust. Es kann über einen breiten Temperaturbereich erfolgreich durchgeführt werden. Die wässrige, alkalische Lösung kann zum Beispiel eine Temperatur von 10 bis 90°C, bevorzugt 15 bis 75°C, besonders bevorzugt 20 bis 60°C, aufweisen. Das Verfahren kann ohne weiteres bei Temperaturen, die für galvanische Zinkbäder typisch sind, insbesondere im Bereich von 10 bis 60°C, bevorzugt 15 bis 50°C und mehr bevorzugt 20 bis 40°C, betrieben werden. Bei solchen Temperaturen sind die üblicherweise in Zinkbädern eingesetzten Additive stabil. Wenn hierauf keine Rücksicht genommen werden muss, zum Beispiel wenn beim Entzinken von Altmittel nur eine einfache Lauge eingesetzt wird, so können höhere Temperaturen verwendet werden.

[0048] Bevorzugt wird die wässrige, alkalische Lösung während des Verfahrens durchmischt. Dies kann beispielsweise durch Rühren, Umwälzen oder einem (teilweisen) Austausch der wässrigen, alkalischen Lösung geschehen.

[0049] Zum Steuern der Zinklöserate kann die Eintauchtiefe in die wässrige, alkalische Lösung variiert werden. Zum Unterbrechen oder Beenden des Lösevorgangs können Zink bzw. Zinklegierung und Substrat mit der thermisch gespritzten Eisenschicht einfach aus der wässrigen, alkalischen Lösung herausgenommen werden oder die wässrige, alkalische Lösung wird abgelassen.

[0050] Das Verfahren zum Auflösen von Zink bzw. einer Zinklegierung kann ohne weiteres im industriellen Maßstab durchgeführt werden.

[0051] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Beschichten mit Zink oder einer Zinklegierung. Dieses Verfahren umfasst:

(A) das galvanische Abscheiden von Zink oder einer Zinklegierung aus einer wässrigen, alkalischen Lösung, die gelöstes Zink und gegebenenfalls andere gelöste Metalle enthält, auf einem Bauteil oder einem anderen elektrisch leitenden Körper, um das Bauteil oder den elektrisch leitenden Körper mit Zink oder einer Zinklegierung zu beschichten, und

(B) das Durchführen eines Verfahrens zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß einer der oben beschriebenen Ausführungsformen, um gelöstes Zink für den Schritt (A) bereitzustellen.

[0052] Durch das Verfahren wird ein Bauteil oder ein anderer elektrisch leitender Körper mit Zink oder einer Zinklegierung beschichtet. Die abgeschiedene Zinklegierung kann sich in von der zum Auflösen verwendeten Zinklegierung unterscheiden. Das Verfahren zum galvanischen Abscheiden profitiert von den oben beschriebenen Vorteilen des Verfahrens zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung.

[0053] Die Schritte (A) und (B) werden bevorzugt räumlich getrennt voneinander durchgeführt. Der Schritt (B) kann beispielsweise in einem separaten Abteil durchgeführt werden. Die Zink enthaltende wässrige, alkalische Lösung kann dann nach Bedarf dem zum Beschichten verwendeten Zinkbad zugeführt werden, um diesem gelöstes Zink zuzuführen, das beim galvanischen Beschichten verbraucht wird.

[0054] Die Schritte (A) und (B) können somit ohne weiteres zeitgleich oder auch zeitlich versetzt durchgeführt werden.

[0055] Das galvanische Beschichten mit Zink oder einer Zinklegierung aus einer Zink enthaltenden, wässrigen, alkalischen Lösung, insbesondere einem cyanidfreien Zinkbad, ist dem Fachmann an sich bekannt.

[0056] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung. Diese Vorrichtung umfasst:

eine Anordnung mit einer Zinkanode, einer Eisenschicht als Kathode, die in elektrisch leitenden Kontakt mit der Zinkanode steht, wobei

- die Zinkanode metallisches Zink oder eine Zinklegierung umfasst oder daraus besteht,
- die Eisenschicht aus einem auf ein Substrat thermisch aufgespritzten Eisenmaterial besteht, und
- die Vorrichtung einen Behälter umfasst, der zur Aufnahme einer wässrigen, alkalischen Lösung, in die die Anordnung ganz oder teilweise eintauchen kann, geeignet ist.

[0057] Der Behälter, zum Beispiel eine Wanne, ist also von seinen Dimensionen her groß genug, dass die Anordnung ganz oder teilweise hineinpasst.

[0058] Diese Anordnung bzw. die Vorrichtung ist zum Auflösen von Zink bzw. einer Zinklegierung geeignet. Zum Betrieb der Vorrichtung wird dann eine wässrige, alkalische Lösung, bevorzugt ein alkalisches, cyanidfreies Zinkbad,

in den Behälter gefüllt, und die Anordnung ganz oder teilweise darin eingetaucht. Der Behälter enthält bevorzugt eine Öffnung zum Befüllen und einen verschließbaren Auslass, um die wässrige alkalische Lösung ablassen zu können.

[0059] Des Weiteren umfasst die Vorrichtung bevorzugt Mittel, mit denen im Betrieb der Vorrichtung die Eintauchtiefe der Anordnung in die wässrige, alkalische Lösung gesteuert werden kann. Bevorzugt kann die Anordnung dann auch ganz aus der wässrigen, alkalischen Lösung herausgenommen werden, um den Lösevorgang zu unterbrechen. Die Steuerung kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass die Anordnung unterschiedlich hoch aufgehängt wird. Zur Steuerung des Verfahrens kann die wässrige, alkalische Lösung auch teilweise oder vollständig abgelassen werden.

[0060] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst die Vorrichtung Mittel, um die wässrige, alkalische Lösung während des Auflöseverfahrens zu durchmischen. Die Vorrichtung kann beispielsweise Mittel zum Rühren, Umwälzen oder für einen (teilweisen) Austausch der wässrigen, alkalischen Lösung aufweisen.

[0061] Die Vorrichtung kann auch Mittel umfassen, um die Temperatur in der wässrigen, alkalischen Lösung zu regulieren.

[0062] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Vorrichtung entspricht die Eisenschicht einer Eisenschicht gemäß einer oder mehrerer der oben beschriebenen Ausführungsformen.

- Zusätzlich oder stattdessen entspricht das Substrat einem Substrat gemäß einer der oben beschriebenen Ausführungsformen. Es kann beispielsweise aus Metall, bevorzugt aus Stahl, sein. Es kann beispielsweise als Blech, Lochblech oder Korb geformt sein.

- Zusätzlich oder stattdessen kann zwischen Substrat und Eisenschicht ein Haftgrund, bevorzugt auf Basis von Bronze, Nickel oder einer Nickel-Titan-Legierung, angeordnet sein.

[0063] Die Vorrichtung kann mit einem Galvanikbad kombiniert werden.

[0064] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Figuren und Beispielen näher erläutert, ohne dass hierdurch die in den Patentansprüchen definierte Erfindung begrenzt werden soll.

[0065] Es zeigen

Fig. 1 an einem Querschliff einer thermisch gespritzten Eisenschicht gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufgenommene XPS-Spektren;

Fig. 2 REM-Aufnahmen der Oberfläche dieser thermisch gespritzten Eisenschicht bei 500-facher Vergrößerung sowie bei 100-facher Vergrößerung; und

Fig. 3 ein dazugehöriges EDX-Spektrum;

Fig. 4 an einem Querschliff einer thermisch gespritzten Eisenschicht auf einem Stahlsubstrat mit einem Nickel/Titan-Haftgrund gemachte REM-Aufnahmen bei 100-facher Vergrößerung und 500-facher Vergrößerung; und

Fig. 5 dazugehörige EDX-Spektren;

Fig. 6 eine Langzeitstromdichtemessung von Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1; und

Fig. 7 eine schematische Darstellung einer in den Beispielen 2 bis 10 und Vergleichsbeispielen 2 bis 8 verwendeten Anordnung zur Messung der Zinklöserate.

[0066] Um die Zusammensetzung und den Aufbau einer thermisch gespritzten Eisenschicht gemäß einer Ausführungsform der Erfindung näher zu charakterisieren, wurden zunächst die in Fig. 1 gezeigten XPS-Spektren einer thermisch gespritzten Eisenschicht aufgenommen. Für diese thermisch gespritzte Eisenschicht wurde analog zu Beispiel 4 ein Stahlblech ohne Haftgrund mittels Lichtbogenspritzen beschichtet. Als Eisenmaterial wurde ein Eisen-Lichtbogen-draht verwendet. Die durchschnittliche Schichtdicke betrug ca. 200 µm.

[0067] An einem Querschliff der thermisch gespritzten Eisenschicht wurden drei XPS-Spektren (Fe2p und O1s) innerhalb der Beschichtung aufgenommen, die in Fig. 1A und Fig. 1B gezeigt sind. Es wurde in der Nähe des Substrats ("Substrate") (13), unterhalb der Oberfläche ("Oxide-Layer") (11) und mittig in der Beschichtung ("Interface") (12) gemessen.

[0068] In allen Messungen wurden neben Eisen(0) vor allem Eisen(III)-Verbindungen nachgewiesen. Es konnten insbesondere die Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindungen FeOOH und Fe₂O₃ nachgewiesen werden. Auffällig ist, dass an der Oberfläche der thermisch gespritzten Eisenschicht mehr Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindungen als im Innern der Schicht aufgefunden wurden.

[0069] Die XPS-Analyse wurde mit einer XPS Quantum 2000 Anlage durchgeführt, die mit einem 180° hemisphärischen

Analysator und einem 16 Kanaldetektor ausgestattet ist. Die Spektren wurden durch eine fokussierte, monochromatische Röntgenquelle (Al-K α , 1486,68 eV) mit einem Strahldurchmesser von 50 μ m und einer Leistung von 12 W aufgenommen. Der Druck in der Analysenkammer betrug ca. 5×10^{-7} Pa. Das Gerät wurde im FAT-Modus des Analysators betrieben und mit einem "take-off" Winkel des Elektrons von 45° zur Oberflächennormalen. Die Proben wurden mit Hilfe einer Elektronenkanone (Kaltkatode 1,2 eV) und eines niederenergetischen Ar-Ionenstrahls (10 eV) neutralisiert. Zuvor wurde eine Sputter-Reinigung mit Hilfe eines Ar-Ionenstrahl mit einer Energie von 2 kV, gerastert über die Fläche von 3 x 3 mm, durchgeführt.

[0070] Fig. 2A und Fig. 2B zeigen REM-Aufnahmen der Oberfläche der oben beschriebenen thermisch gespritzten Eisenschicht aus Fig. 1 bei einer 500-fachen (Fig. 2A) und bei einer 100-fachen Vergrößerung (Fig. 2B). Sehr deutlich erkennt man in diesen Aufnahmen eine raue Oberflächenstruktur, die durch die beim thermischen Spritzen aufgeschleuderten Partikel gebildet wurde.

[0071] An dem in Fig. 2B mit "10" gekennzeichneten Abschnitt wurde eine EDX-Messung durchgeführt (Beschleunigungsspannung EHT = 15 kV, Detektor = SE, WD = 8,5 mm). Das dazugehörige Spektrum ist in Fig. 3 gezeigt. Gemäß dieser EDX-bersichtsmessung besteht die durch thermisches Spritzen von Eisendraht erzeugte Oberfläche hauptsächlich aus den Elementen Eisen in der Form von Fe(0) und Fe(III) und Sauerstoff. Des Weiteren wurde eine kleine Menge Kohlenstoff aufgefunden. Die Erfinder vermuten, dass es sich hierbei um den Kohlenstoff aus dem verwendeten Eisen-Lichtbogendraht oder um adsorbierten Kohlenstoff aus der Luft handelt.

[0072] Fig. 4A und 4B zeigen REM-Aufnahmen bei 100-facher Vergrößerung (Fig. 4A) und bei 500-facher Vergrößerung eines Querschliffs einer thermisch gespritzten Eisenschicht gemäß einer weiteren Ausfhruungsform der Erfindung gezeigt.

[0073] Für die in Fig. 4A und 4B gezeigte Ausfhruungsform wurde ein Stahlblech (5) zunächst mit einem Haftgrund aus Nickel-Titan-Legierung versehen. Der Haftgrund wurde mittels Lichtbogenspritzens aufgetragen. Im Anschluss wurde ein Eisen-Lichtbogendraht als Eisenmaterial mittels Lichtbogenspritzens als thermisches Spritzverfahren aufgetragen. Die durchschnittliche Schichtdicke der thermisch gespritzten Eisenschicht betrug ca. 250 bis 300 μ m. Die Herstellung erfolgte analog zu Beispiel 5.

[0074] In Figur 4B sind ein Teil des Haftgrunds mit "6", Kornrander von aufgeschleuderten Eisenpartikeln mit "7" bzw. "8" und eine Stelle im Innern eines solchen Kornes mit "9" gekennzeichnet. An diesen Stellen wurde jeweils eine EDX-Messung durchgeführt. Die dazugehörigen Spektren sind in den Fig. 5A bis 5D in dieser Reihenfolge wiedergegeben. Im unteren Teil von Fig. 4B ist das Stahlsubstrat (5) zu sehen.

[0075] Wie in Fig. 5A gezeigt, wurde im Haftgrund an der Stelle "6" vor allem Nickel(0), Nickel(II) sowie etwas Eisen und Titan nachgewiesen.

[0076] An den mit "7" bzw. "8" gekennzeichneten Kornrandern von aufgeschleuderten Eisenpartikeln wurden Eisen(0) und Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindungen nachgewiesen, was in den Fig. 5B und 5C zu sehen ist. Im Innern eines Kornes, an der Stelle "9", wurde hauptsächlich Eisen aufgefunden (Fig. 5D). Anscheinend wurden die beim thermischen Spritzen aufgeschleuderten Eisenpartikel vor allem an der Oberfläche oxidiert.

[0077] Die Rauheit von einem unbeschichteten Bandstahlblech, einem verrosteten Stahlblech und zwei erfindungsgemäßen thermisch gespritzten Eisenschichten wurden analog zu DIN EN ISO 4287:2010 gemessen. Dabei wurde statt dem Tastschnittverfahren mit einem Konfokalmikroskop (μ surf explorer der NanoFocus AG) gemessen und dann gemäß DIN EN ISO 4287:2010 ausgewertet. Die erfindungsgemäßen thermisch gespritzten Eisenschichten wurden mit einem Eisenpulver (Beispiel 2) bzw. einem Eisendraht (Beispiel 4) als Eisenmaterial hergestellt.

Tabelle 1

Probe	Mittelwert Ra [μ m]	Mittelwert Rt [μ m]	Mittelwert Rz [μ m]
Unbeschichtetes Stahlblech (Vergleichsbeispiel 1)	0,2	2,1	1,5
Verrostetes Stahlblech (Vergleichsbeispiel 8)	0,9	19,8	11,3
Eisenschicht (Eisenpulver, Beispiel 2)	7,1	71,0	43,5
Eisenschicht (Eisendraht, Beispiel 4)	22,6	180,0	121,0

[0078] Wie oben bereits erwähnt, wurde bei den erfindungsgemäßen thermisch gespritzten Eisenschichten eine robuste, raue Oberflächenstruktur aufgefunden. Diese wiesen etwa das 7-fache bzw. 23-fache der Rauheit Ra des verrosteten Stahlblechs auf.

[0079] Die erhöhte Rauheit der thermisch gespritzten Eisenschicht spiegelte sich allerdings nur bedingt in einer großen spezifischen Oberfläche wider. Bei der durch thermisches Spritzen mit einem Eisendraht als Eisenmaterial auf einem Stahlblech erzeugten Eisenschicht wurde ein Wert von 0,0141 m²/g für die spezifische Oberfläche ermittelt. Das atmos-

EP 3 222 757 A1

phärisch verrostete Stahlblech ergab im Vergleich hierzu einen deutlich höheren Wert von 0,2171 m²/g. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass ein verrostete Stahlblech trotz der etwa 15fach höheren spezifischen Oberfläche eine geringe Zinklöserate ergab (siehe Tabelle 4). Bei dem unbeschichteten Bandstahlblech war keine Bestimmung der spezifischen Oberfläche möglich. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

[0080] Die spezifische Oberfläche bezeichnet eine BET spezifische Oberfläche gemessen gemäß DIN ISO 9277 (Krypton bei 77 K).

Tabelle 2

Probe	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
Unbeschichtetes Stahlblech (Vergleichsbeispiel 1)	nicht bestimmbar
Verrostetes Stahlblech (Vergleichsbeispiel 8)	0,2171 ± 0,0021
Eisenschicht (Eisendraht, Beispiel 4)	0,0141 ± 0,0001

[0081] Des Weiteren wurde das Redoxpotential in 1 M Natronlauge gemessen. Als Referenzelektrode diente eine Wasserstoffelektrode (HydroFlex®-Wasserstoffelektrode der Fa. Gaskatel). In Tabelle 4 sind die Messwerte, die sich nach 1 Stunde eingestellt hatten, angegeben.

Tabelle 3

Probe	Redoxpotential [V]
Unbeschichtetes Stahlblech (Vergleichsbeispiel 1)	+ 0,529
Eisenschicht (Eisenpulver) (Vergleichsbeispiel 8)	+ 0,770
Eisenschicht (Eisendraht, Beispiel 4)	+ 0,761

[0082] Wie in Tabelle 3 gezeigt, ergaben sich zwischen den thermischen gespritzten Beschichtungen aus einem Eisendraht bzw. einem Eisenpulver als Eisenmaterial nur unwesentliche Unterschiede hinsichtlich des Redoxpotentials. Insgesamt lagen die Potentiale im Vergleich zu dem unbeschichteten Stahlblech bei deutlich positiveren Werten.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

[0083] Herstellung der Kathoden:

Beispiel 1

[0084] Ein Stahlblech ($A = 0,175 \text{ dm}^2$) wurde entfettet, mit Glasperlen (Durchmesser 150 bis 250 μm) gestrahlt und anschließend mit Druckluft von anhaftenden Resten befreit. Das Stahlblech wurde dann mittels Lichtbogenspritzen thermisch bespritzt. Dabei wurde ein Eisendraht (sogenannter Eisen-Lichtbogendraht mit 0,7 Gew.% Mn, 0,07 Gew.% C und dem Rest Fe; Durchmesser 1,6 mm) im Lichtbogen (Temperatur 3000 bis 4000°C am Brennerkopf) abgeschmolzen und mit Druckluft (6 bar) als Zerstäubergas auf das Stahlblech gestrahlt. Durch Schwenken des Strahls im Abstand von 15 bis 18 cm wurde eine gleichmäßige, ca. 300 μm dicke thermisch gespritzte Eisenschicht erzeugt. Dieses beschichtete Stahlblech diente als Kathode für die unten beschriebene Langzeitmessung der Stromdichte.

Vergleichsbeispiel 1

[0085] Ein Stahlblech ($A = 0,175 \text{ dm}^2$) wurde entfettet.

[0086] Versuchsdurchführung:

Die katalytische Wirkung der Kathode auf die Zinklöserate bzw. die entsprechende Wasserstoffentwicklung beim Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung spiegelt sich in der Stromdichte wider, die in einem elektrischen Leiter, der Zinkanode und die Kathode miteinander verbindet, fließt. In Fig. 6 ist eine Langzeitmessung dieser Stromdichte gezeigt (x-Achse: Zeit t in Sekunden, y-Achse: Stromdichte in A/dm^2). Dabei diente jeweils eine Zink-Elektrode ($A = 0,35 \text{ dm}^2$) als Anode, die über einen Kupfer-Leiter mit der Kathode aus Beispiel 1 bzw. aus Vergleichsbeispiel 1 verbunden wurde. Zum Befestigen dienten Krokodilklemmen. Anode und die Kathode waren jeweils parallel in einem Abstand von 3,5 cm angeordnet.

[0087] Die Messungen wurden jeweils in 3 M NaOH (350 mL) bei 25°C durchgeführt, wobei mit 100 Umdrehungen pro Minute (U/min) mittels eines Magnetrührstabes gerührt wurde. Es wurde der in dem Leiter gemessene Stromfluss über 15 Stunden aufgezeichnet (siehe Fig. 6).

5 **[0088]** Im Vergleich zu einem blanken Stahlblech als Kathode (Vergleichsbeispiel 1, Kurve (2)) ergab die erfindungsgemäße Kathode mit einer thermisch gespritzten Eisenschicht (Beispiel 1, Kurve (1)) einen deutlich höheren Stromfluss. Das bedeutet, dass eine entsprechend höhere Zinklöse-
 10 rate als im Vergleichsbeispiel 1 erzielt wurde. Nach 1 Stunde war der Stromfluss in Beispiel 1 um den Faktor 13,5 höher als beim Vergleichsbeispiel 1 (siehe Fig. 6). Während der Stromfluss im Vergleichsbeispiel 1 vermutlich aufgrund der höher werdenden Zinkkonzentration dann stark abfiel, bleibt er beim Beispiel 1 recht konstant auf einem hohen Niveau. Nach 15 Stunden, am Ende der Messung, war der Stromfluss im Beispiel 1 mit der erfindungsgemäßen Eisenschicht um den Faktor 40 höher als beim Vergleichsbeispiel 1. Es wurde ein Stromfluss von 1,048 A/dm² gegenüber 0,025 A/dm² gemessen.

Beispiele 2 bis 10 und Vergleichsbeispiele 2 bis 8

15 **[0089]** Herstellung der Kathoden:

Beispiel 2

20 **[0090]** Ein Stahllochblech (Rv 8-10; A = 1,1 cm²) wurde entfettet, mit Glasperlen (Durchmesser 150 bis 250 µm) gestrahlt und anschließend mit Druckluft von anhaftenden Resten befreit. Das Stahllochblech wurde mit einem Schweißbrenner auf ca. 300°C vorgewärmt und dann mittels Flamm-
 25 spritzen thermisch bespritzt. Dabei wurde ein Eisenpulver (-325 mesh, 97%ig von Sigma-Aldrich) der Flamme zugeführt, die mit einem Acetylen-Sauerstoff-Gemisch betrieben wurde (Temperatur der Brennerflamme betrug ca. 2000°C), und durch Druckluft (maximal 3 bar) aus einem Abstand von 15 bis 20 cm auf das Stahllochblech aufgespritzt. Mit einer schwenkenden Bewegung (ca. 50 bis 100 mm/s) wurde solange beschichtet, bis eine gleichmäßige, ca. 300 µm dicke thermisch gespritzte Eisenschicht erzeugt worden ist.

Beispiel 3

30 **[0091]** Ein Stahllochblech (Rv 8-10; A = 1,1 cm²) wurde entfettet, mit Glasperlen (Durchmesser 150 bis 250 µm) gestrahlt und anschließend mit Druckluft von anhaftenden Resten befreit. Sodann wurde eine Grundierung aus Bronze (CuSn₈) als Haftgrund mittels Flamm-
 35 spritzen unter denselben Bedingungen wie die anschließend aufgebraute thermisch gespritzte Eisenschicht mit einer Dicke von ca. 10 bis 40 µm aufgebracht. Im Anschluss wurde das Stahllochblech mit Haftgrund mit einem Schweißbrenner auf ca. 300°C vorgewärmt und dann analog zu Beispiel 2 eine gleichmäßige, ca. 300 µm dicke thermisch gespritzte Eisenschicht mittels Flamm-
 spritzen erzeugt.

Beispiel 4

40 **[0092]** Ein Stahllochblech (Rv 8-10; A = 1,1 cm²) wurde analog zu Beispiel 1 vorbehandelt und dann eine gleichmäßige, ca. 300 µm dicke thermisch gespritzte Eisenschicht unter Verwendung eines Eisendrahtes (Eisen-Lichtbogendraht mit 0,7 Gew.% Mn, 0,07 Gew.% C und dem Rest Fe; Durchmesser 1,6 mm) erzeugt.

Beispiel 5

45 **[0093]** Ein Stahllochblech (Rv 8-10; A = 1,1 cm²) wurde entfettet, mit Glasperlen (Durchmesser 150 bis 250 µm) gestrahlt und anschließend mit Druckluft von anhaftenden Resten befreit. Sodann wurde eine Grundierung aus Bronze (CuSn₈) als Haftgrund mittels Licht-
 50 bogenspritzen unter denselben Bedingungen wie die anschließend aufgebraute thermisch gespritzte Eisenschicht mit einer Dicke von ca. 10 bis 40 µm aufgebracht. Anschließend wurde analog zu Beispiel 1 eine gleichmäßige, ca. 300 µm dicke thermisch gespritzte Eisenschicht unter Verwendung eines Eisendrahtes (Eisen-Lichtbogendraht mit 0,7 Gew.% Mn, 0,07 Gew.% C und dem Rest Fe; Durchmesser 1,6 mm) erzeugt.

Beispiele 6 bis 10

55 **[0094]** Ein Stahllochblech (Rv 8-10; A = 1,1 cm²) wurde analog zu Beispiel 1 vorbehandelt und dann eine gleichmäßige, ca. 300 µm dicke thermisch gespritzte Eisenschicht unter Verwendung eines Drahtes aus einer Eisenlegierung (Durchmesser 1,6 mm) erzeugt.

[0095] Dabei wies der zum Lichtbogenspritzen verwendete Draht die folgende Zusammensetzung auf:

EP 3 222 757 A1

- Beispiel 6: Eisen-Nickel-Legierung mit 90 Gew.% Fe und 10 Gew.% Ni.
 Beispiel 7: Eisen-Kupfer-Legierung mit 90 Gew.% Fe und 10 Gew.% Cu.
 Beispiel 8: Eisen-Molybdän-Legierung mit 90 Gew.% Fe und 10 Gew.% Mo.
 Beispiel 9: Eisen-Zirkonium-Legierung mit 90 Gew.% Fe und 10 Gew.% Zr.
 Beispiel 10: Eisen-Kupfer-Zirkonium-Legierung mit 70 Gew.% Fe, 25 Gew.% Cu und 5 Gew.% Zr.

Vergleichsbeispiele 2 bis 6

[0096] Ein Stahllochblech (Rv 8-10; A = 1,1 cm²) wurde analog zu Beispiel 1 vorbehandelt und dann eine gleichmäßige, ca. 300 µm dicke Schicht unter Verwendung eines Drahtes (Durchmesser 1,6 mm) analog zu Beispiel 1 thermisch aufgespritzt.

[0097] Dabei wies der zum Lichtbogenspritzen verwendete Draht die folgende Zusammensetzung auf:

Vergleichsbeispiel 2: Nickel-Legierung mit 95 Gew.% Ni und 5 Gew.% Al/Ti.

Vergleichsbeispiel 3: Kupfer.

Vergleichsbeispiel 4: Molybdän.

Vergleichsbeispiel 5: Zirkoniumoxid.

Vergleichsbeispiel 6: Chromoxid.

Vergleichsbeispiel 7

[0098] Ein Stahllochblech (Rv 8-10; A = 1,1 cm²) wurde entfettet, mit Glasperlen (Durchmesser 150 bis 250 µm) gestrahlt und anschließend mit Druckluft von anhaftenden Resten befreit. Vergleichsbeispiel 8

[0099] Ein Stahllochblech (Rv 8-10; A = 1,1 cm²) wurde entfettet. Anschließend wurde es in 5%iger wässriger HCl-Lösung dekapiert und für 4 Tage bei Raumtemperatur in der Atmosphäre über dieser Lösung gelagert, so dass ein atmosphärisch verrostetes Stahlblech erhalten wurde.

Versuchsdurchführung:

[0100] Wie in Fig. 7 illustriert, wurde in einem 5-Liter-Becherglas (21) jeweils ein wässriges, alkalisches, cyanidfreies Zinkbad (5 L) (20) als Elektrolyt bei 25°C mittels Magnetrührstab (22) und eines in Fig. 7 nicht dargestellten Magnetrührers mit 1000 U/min durchmischt. Das Zinkbad enthielt jeweils 8 g/L Zn(II), 120 g/L NaOH, 40 g/L Na₂CO₃ und 20 mL/L ZINCASLOT 81 (einem Grundzusatz zum Neuansatz eines Elektrolyten der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG). Das Zinkbad entspricht somit einem typischen beim galvanischen Beschichten verwendeten Zinkbad.

[0101] Es wurde zur Herstellung des elektrisch leitenden Kontakts jeweils eine Zinkanode (19,8 x 5 x 1 cm mit A = 2,48 cm²) (15) mit einer Stahlschraube (17) und zugehöriger Mutter (18) aus Stahl an der jeweiligen Kathode (16) parallel befestigt und an einem Haken (23) aus Polypropylen (PP) gänzlich in den Elektrolyten getaucht. Mittels einer Beilagscheibe (19) wurde der Abstand zwischen Zinkanode und der jeweiligen Kathode auf 1,6 mm eingestellt.

[0102] Es wurde jeweils die Menge an gelöstem Zink nach 5 Stunden in dem Elektrolyten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Probe	Beschichtung	Bemerkung	Gelöstes Zink nach 5 h [g]
Beispiel 2	Eisenpulver	Kein Haftgrund	30,5
Beispiel 3	Eisenpulver	Haftgrund: Bronze	31,9
Beispiel 4	Eisendraht	Kein Haftgrund	30,6
Beispiel 5	Eisendraht	Haftgrund: Bronze	28,8
Beispiel 6	Eisen-Nickel-Legierung	Fe/Ni = 90/10 Gew.%	19,6
Beispiel 7	Eisen-Kupfer-Legierung	Fe/Cu = 90/10 Gew.%	19,5
Beispiel 8	Eisen-Molybdän-Legierung	Fe/Mo = 90/10 Gew.%	22,8
Beispiel 9	Eisen-Zirkonium-Legierung	Fe/Zr = 90/10 Gew.%	20,1
Beispiel 10	Eisen-Kupfer-Zirkonium-Legierung	Fe/Cu/Zr = 70/25/5 Gew.%	18,6
Vergleichsbeispiel 2	Nickel-Legierung	95 Gew.% Ni, 5 Gew.% Al/Ti	6,6

EP 3 222 757 A1

(fortgesetzt)

Probe	Beschichtung	Bemerkung	Gelöstes Zink nach 5 h [g]
Vergleichsbeispiel 3	Kupfer	-	3,8
Vergleichsbeispiel 4	Molybdän	-	6,3
Vergleichsbeispiel 5	Zirkoniumoxid	-	4,3
Vergleichsbeispiel 6	Chromoxid	-	5,7
Vergleichsbeispiel 7	unbeschichtet	-	1,6
Vergleichsbeispiel 8	unbeschichtet	Atmosphärisch verrostet	8,7

[0103] Die Beispiele 2 bis 10 zeigen, dass beim Auflösen von Zink nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erheblich höhere Zinklöseraten als unter Verwendung eines herkömmlichen Stahlblechs oder eines verrosteten Stahlblechs erhalten werden. Im Vergleich zu verrostetem Stahl (Vergleichsbeispiel 8) wurde eine Steigerung von bis zu 350% beobachtet. In Bezug auf unbeschichteten Stahl (Vergleichsbeispiel 7) konnten sogar Steigerungen um einen Faktor von 20 beobachtet werden.

[0104] Die Verwendung von Stahlblechen mit einer thermisch gespritzten Schicht aus einem erfindungsgemäßen Eisenmaterial als Kathode (Beispiele 2 bis 10) resultierte in deutlich höheren Zinklöseraten als der Einsatz von Kathoden mit thermisch gespritzten Beschichtungen aus anderen Materialien, unabhängig davon, ob Metall (Vergleichsbeispiele 2 bis 4) oder ein Oxid zum thermischen Spritzen eingesetzt wird (Vergleichsbeispiele 5 und 6).

[0105] Die thermisch gespritzten Beschichtungen aus metallischem Eisen als Eisenmaterial (Beispiele 2 bis 5) ergaben in diesen Versuchen bessere Zinklöseraten als die aus Eisenlegierungen hergestellten thermisch gespritzten Schichten (Beispiele 6 bis 10).

[0106] Unabhängig von der unterschiedlichen Rauheit (siehe Tabelle 1) ergaben thermisch gespritzte Eisenschichten aus Eisendraht und Eisenpulver als Eisenmaterial vergleichbare Zinklöseraten. Wie oben bereits erwähnt, ist die katalytische Aktivität erheblich höher als bei dem verrosteten Stahlblech (Vergleichsbeispiel 8), das eine höhere spezifische Oberfläche als die erfindungsgemäßen Beispiele aufweist (siehe Tabelle 2).

[0107] In den Beispielen 2 bis 10 wurde ein reales Zinkbad, wie es auch beim galvanischen Beschichten mit Zink eingesetzt wird, als alkalische, wässrige Lösung verwendet. Diese Beispiele belegen eindrucksvoll, dass das erfindungsgemäße Verfahren robust ist, da es beispielsweise organische Zusätze toleriert, und sich insbesondere dafür eignet, gelöstes Zink für galvanische Verfahren bereitzustellen.

[0108] Mit den Kathoden aus Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 8 wurde weiterhin die katalytische Wirkung auf das Entzinken von zinkhaltigem Altmetall (Schrott) untersucht.

[0109] Versuchsdurchführung:

In eine Petrischale (1000 mL) mit wässriger NaOH-Lösung (500 mL) wurde die jeweilige Kathode aus Beispiel 3 bzw. Vergleichsbeispiel 8 gelegt. Darauf wurde in direkten Kontakt über die Grundfläche der Kathode ein zu entzinkender Testkörper mittig positioniert. Die Testkörper hatten jeweils die Maße 30 mm x 40 mm x 6 mm und waren mit einer ca. 30 µm dicken galvanisch abgeschiedenen Zinkschicht verzinkt (Testkörper 1) oder mit einer ca. 100 µm dicken Zinkschicht feuerverzinkt (Testkörper 2). Bei den Experimenten wurde die Temperatur (T) und die Konzentration der Natronlauge ([NaOH]) variiert und der Abtrag der Zinkbeschichtung pro Zeiteinheit (Kontaktzeit t) ausgewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

Testkörper	Kathode	T	[NaOH]	t	Abtrag Zn
1	Beispiel 3	25°C	120 g/L	60 min	0,98 g
1	Vergleichsbeispiel 8	25°C	120 g/L	60 min	0,55 g
1	Beispiel 3	40°C	120 g/L	15 min	0,52 g
1	Vergleichsbeispiel 8	40°C	120 g/L	15 min	0,25 g
2	Beispiel 3	25°C	120 g/L	15 min	0,35 g
2	Vergleichsbeispiel 8	25°C	120 g/l	60 min	0,13 g

(fortgesetzt)

Testkörper	Kathode	T	[NaOH]	t	Abtrag Zn
2	Beispiel 3	25°C	200 g/L	15 min	0,49 g
2	Vergleichsbeispiel 8	25°C	200 g/L	60 min	0,27 g

[0110] Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte Entzinken, das eine durch thermisches Spritzen auf einem Substrat erzeugte Eisenschicht als Kathode verwendet, zeigt unter vergleichbaren Bedingungen deutlich höhere Zinkabträge. Das heißt, es kann mehr Zink pro Zeiteinheit von dem Testkörper abgetragen werden.

[0111] Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, dass sich das erfindungsgemäße Verfahren für das Auflösen sowohl von galvanisch abgeschiedenem Zink als auch von einer robusteren Feuerverzinkung eignet.

Patentansprüche

- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung, bei dem metallisches Zink oder eine Zinklegierung in elektrisch leitenden Kontakt mit einer Eisenschicht gebracht wird und mit dieser ganz oder teilweise in eine wässrige, alkalische Lösung getaucht wird, wobei die Eisenschicht aus einem auf ein Substrat thermisch aufgespritzten Eisenmaterial besteht.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß Anspruch 1, wobei die wässrige, alkalische Lösung ein alkalisches, cyanidfreies Zinkbad ist.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß Anspruch 1, wobei Zink oder Zinklegierung enthaltendes Altmittel zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung eingesetzt wird.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Eisenschicht Eisen(0) und eine oder mehrere Eisen(III)-Sauerstoffverbindungen umfasst.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß Anspruch 4, wobei die Eisen(III)-Sauerstoff-Verbindung mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus einem Eisen(III)-Oxid, einem Eisen(III)-Oxidhydroxid, einem Eisen(III)-Hydroxid und Kombinationen davon, umfasst.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das zum thermischen Spritzen verwendete Eisenmaterial metallisches Eisen und/oder eine Eisenlegierung umfasst.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß Anspruch 6, wobei die Eisenlegierung ein von Eisen verschiedenes Übergangsmetall, bevorzugt ausgewählt aus Mangan, Nickel, Kupfer, Molybdän, Zirkonium und Kombinationen davon, und/oder Kohlenstoff umfasst.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei das zum thermischen Spritzen verwendete Eisenmaterial mindestens 60 Gew.% Eisen, bevorzugt mindestens 80 Gew.% Eisen, weiter bevorzugt mindestens 90 Gew.% Eisen, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.% Eisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Eisenmaterials, enthält.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Eisenschicht eine Rauheit Ra von mindestens 4 μm aufweist, wobei Ra der arithmetische Mittenrauwert nach DIN EN ISO 4287:2010 ist.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Eisenschicht eine durchschnittliche Dicke von 10 μm bis 1000 μm , bestimmt per Rasterelektronenmikroskopie (REM) an einem Querschliff der Eisenschicht, aufweist.
- Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Substrat aus Metall, bevorzugt aus Stahl, ist.

EP 3 222 757 A1

12. Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei zwischen Substrat und Eisenschicht ein Haftgrund, bevorzugt auf Basis von Bronze, Nickel oder einer Nickel-Titan-Legierung, angeordnet ist.

5 13. Verfahren zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei zur Erzeugung der Eisenschicht das Eisenmaterial mittels einem der folgenden Verfahren auf das Substrat thermisch aufgespritzt wird:

10 Lichtbogen-Drahtspritzen, Thermo-Spray-Pulverspritzen, Flammsspritzen, Hochgeschwindigkeits-Flammsspritzen, Plasma-Spritzverfahren, Autogenes Stabspritzen, Autogenes Drahtspritzen, Laserspritzen, Kaltgasspritzen, Detonationsspritzen und PTWA-Spritzen.

14. Verfahren zum galvanischen Beschichten mit Zink oder einer Zinklegierung, umfassend:

15 (A) das galvanische Abscheiden von Zink oder einer Zinklegierung aus einer wässrigen, alkalischen Lösung, die gelöstes Zink und gegebenenfalls andere gelöste Metalle enthält, auf einem Bauteil oder einem anderen elektrisch leitenden Körper, um das Bauteil oder den elektrisch leitenden Körper mit Zink oder einer Zinklegierung zu beschichten, und

20 (B) das Durchführen eines Verfahrens zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, um gelöstes Zink für den Schritt (A) bereitzustellen.

15. Vorrichtung zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung, umfassend eine Anordnung mit einer Zinkanode, einer Eisenschicht als Kathode, die in elektrisch leitenden Kontakt mit der Zinkanode steht, wobei

25 - die Zinkanode metallisches Zink oder eine Zinklegierung umfasst,
- die Eisenschicht aus einem auf ein Substrat thermisch aufgespritzten Eisenmaterial besteht, und
- die Vorrichtung einen Behälter umfasst, der zur Aufnahme einer wässrigen, alkalischen Lösung, in die die Anordnung ganz oder teilweise eintauchen kann, geeignet ist.

30 16. Vorrichtung zum Auflösen von Zink oder einer Zinklegierung gemäß Anspruch 15, wobei

- die Eisenschicht eine wie in einem der Ansprüche 4 bis 10 definierte Eisenschicht ist, und/oder
- das Substrat aus Metall, bevorzugt aus Stahl, ist, und/oder
- zwischen Substrat und Eisenschicht ein Haftgrund, bevorzugt auf Basis von Bronze, Nickel oder einer Nickel-Titan-Legierung, angeordnet ist.

40

45

50

55

Fig. 1A

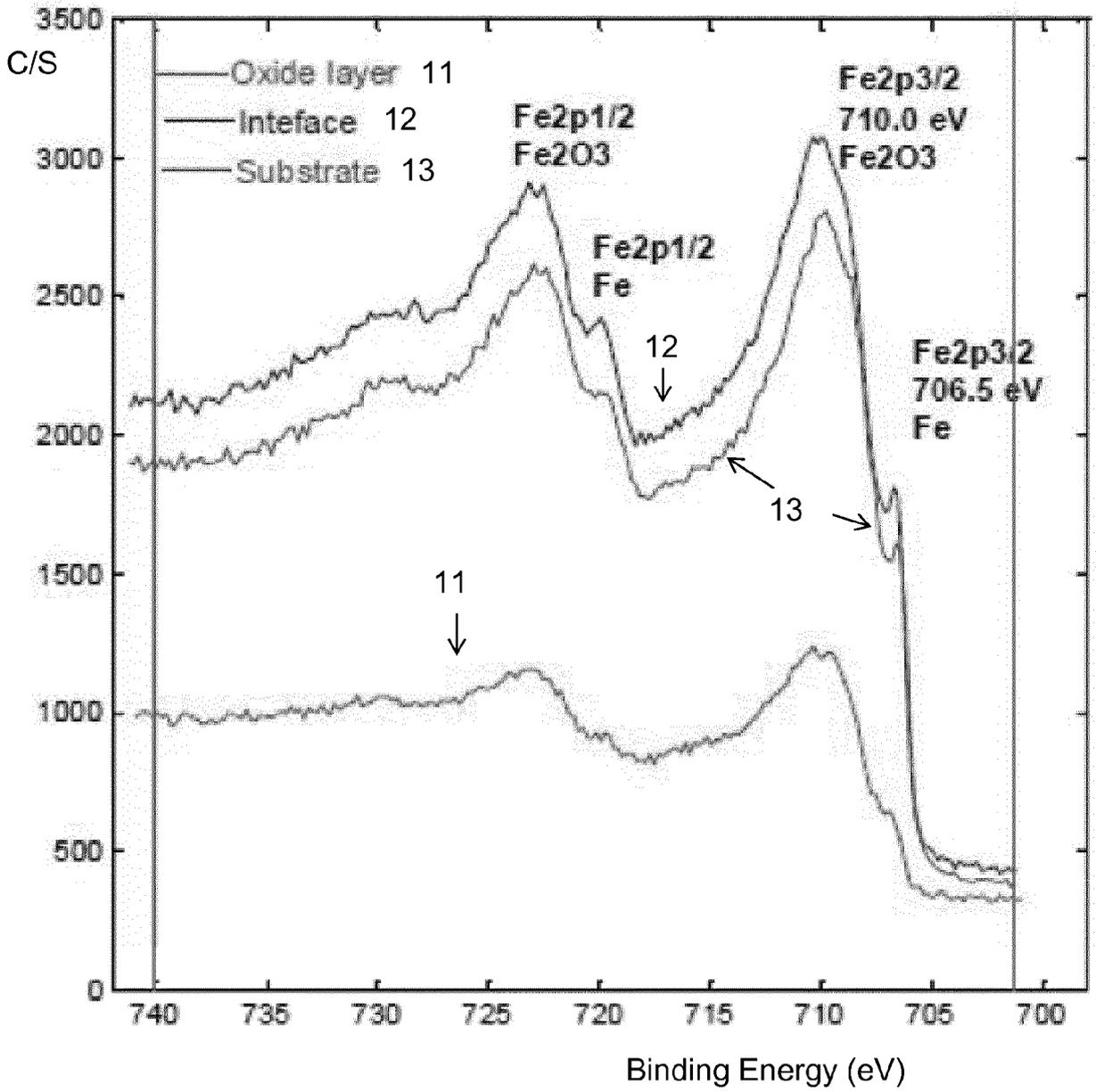


Fig. 1B

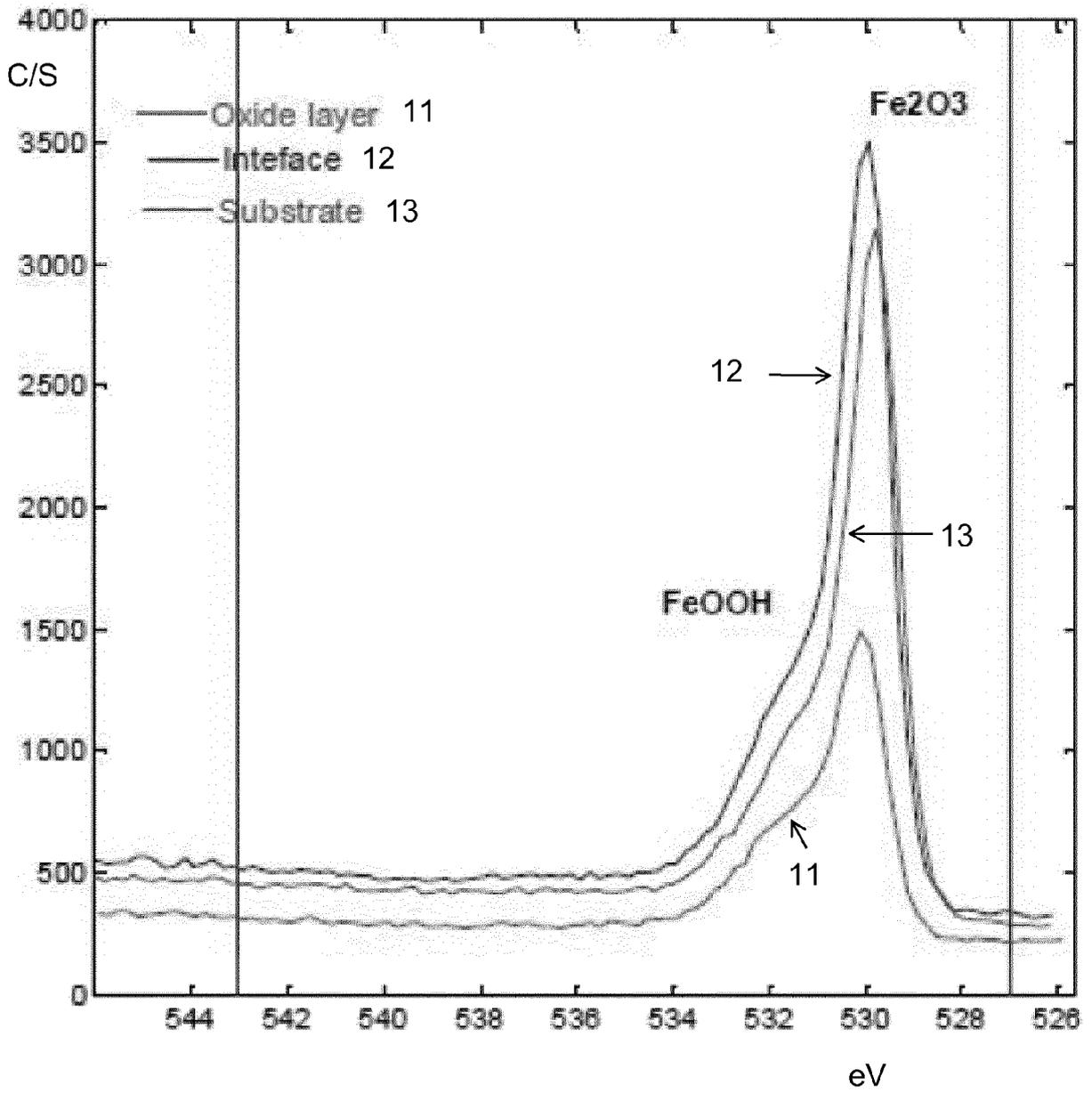


Fig. 2A

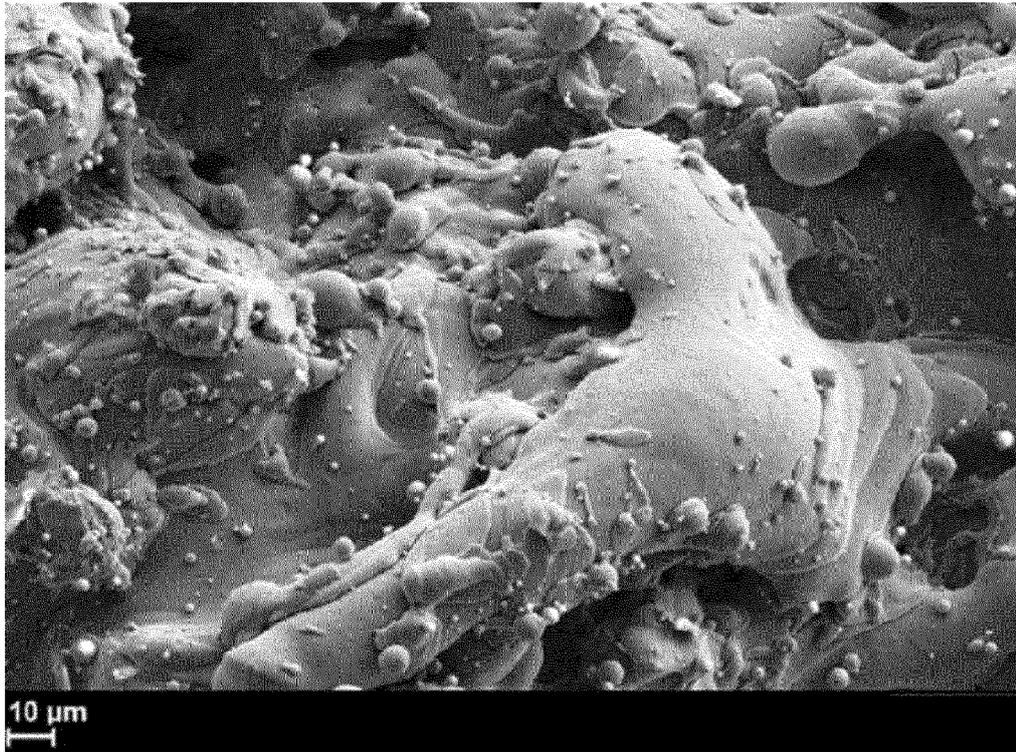


Fig. 2B

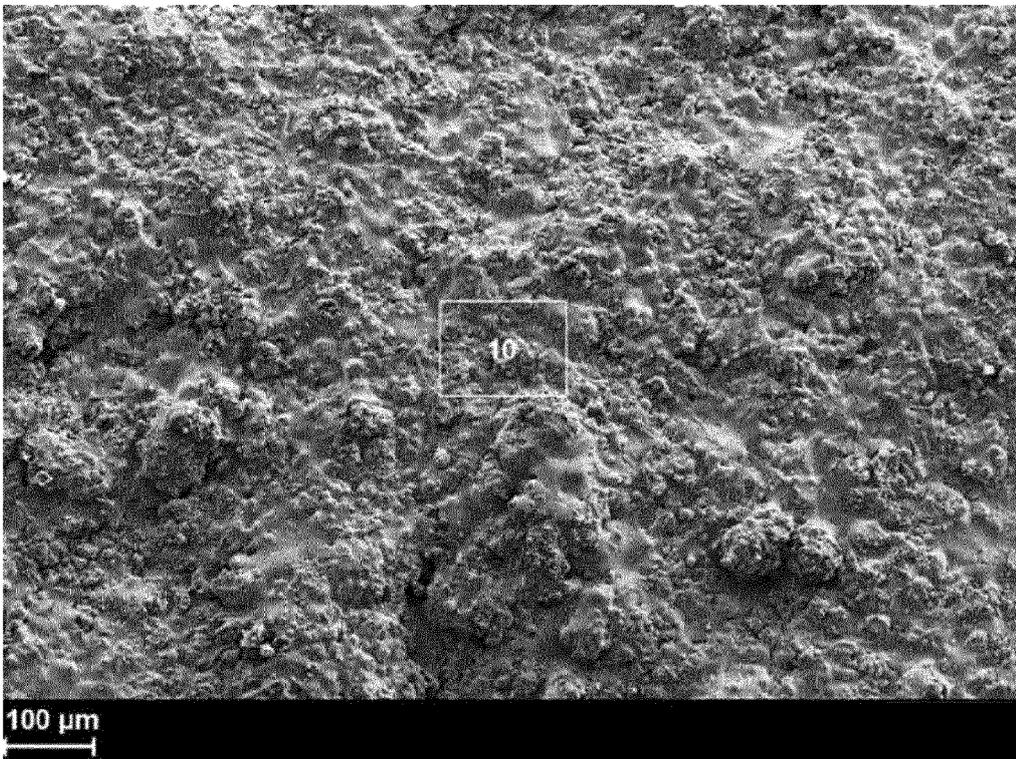


Fig. 3

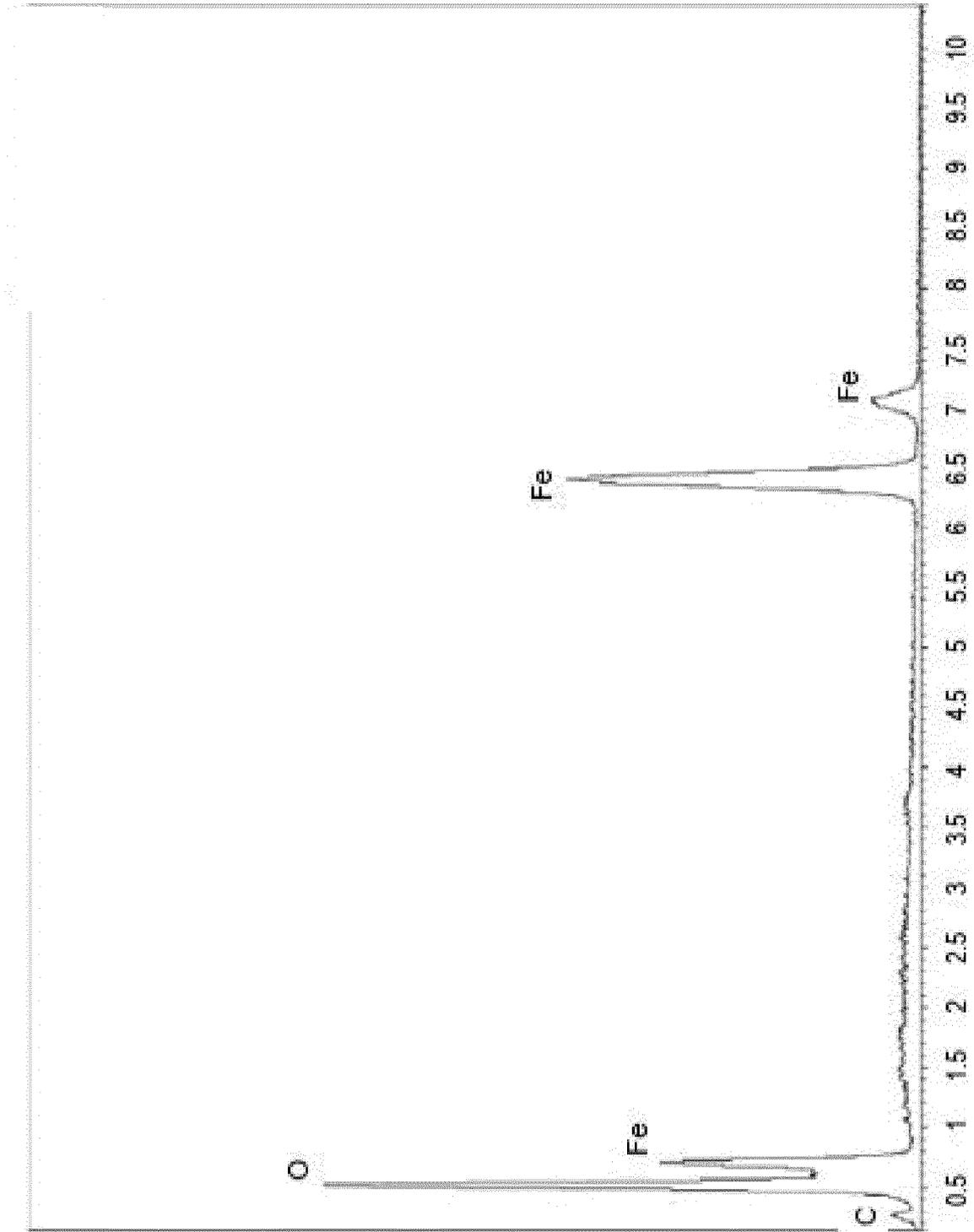


Fig. 4A

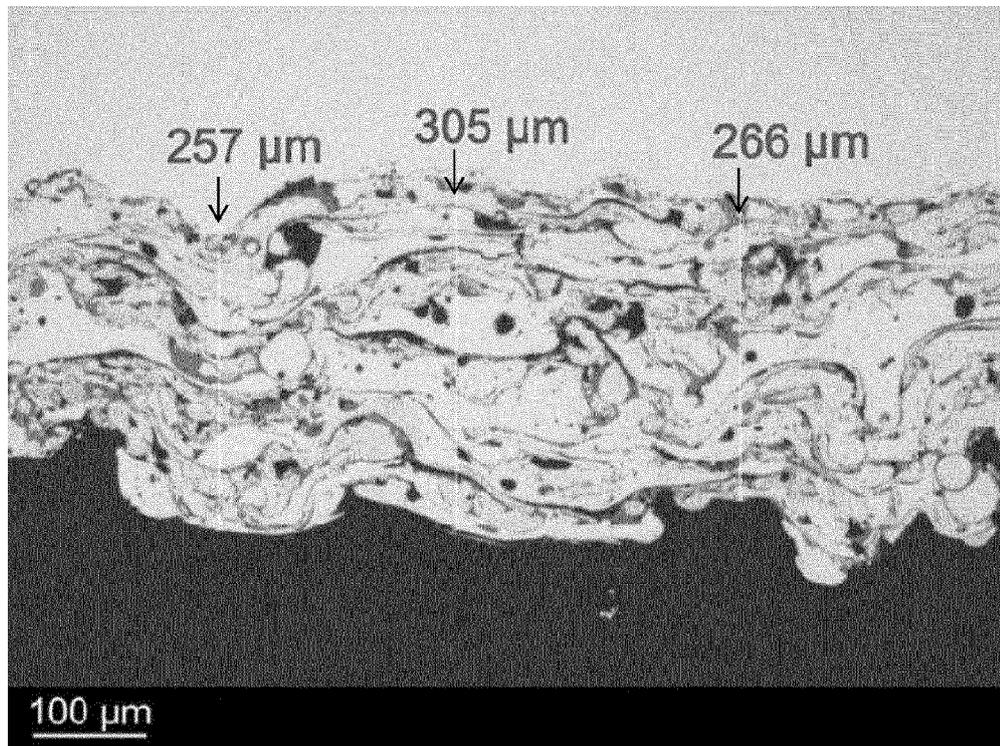


Fig. 4B

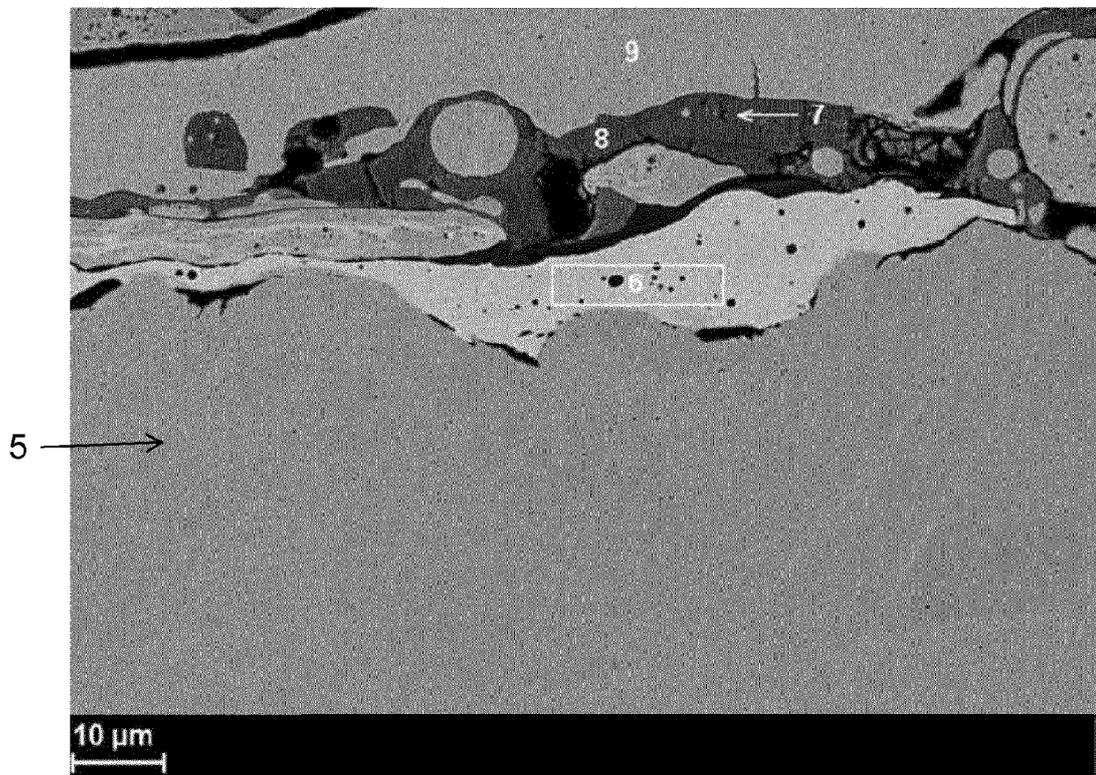


Fig. 5A

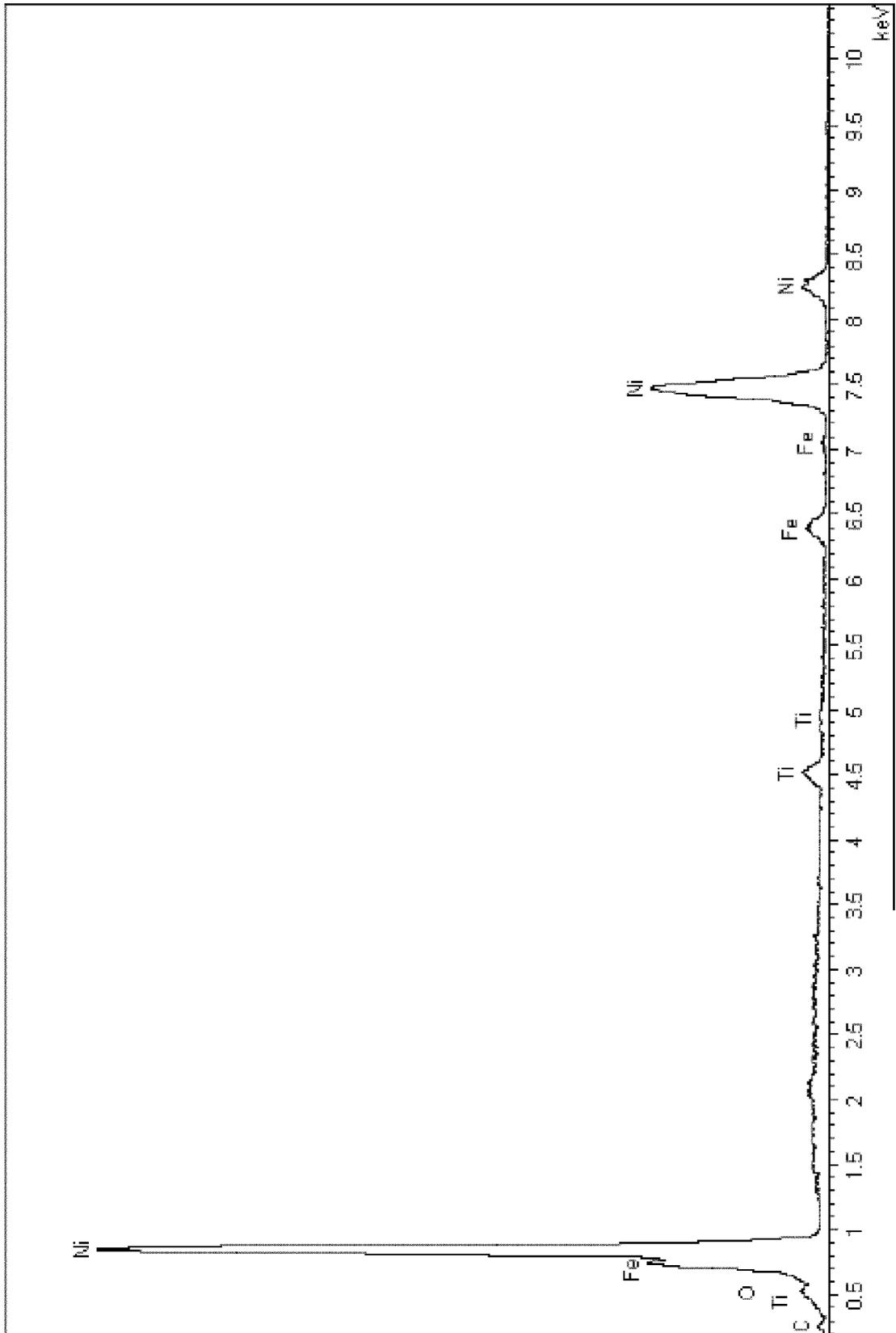


Fig. 5B

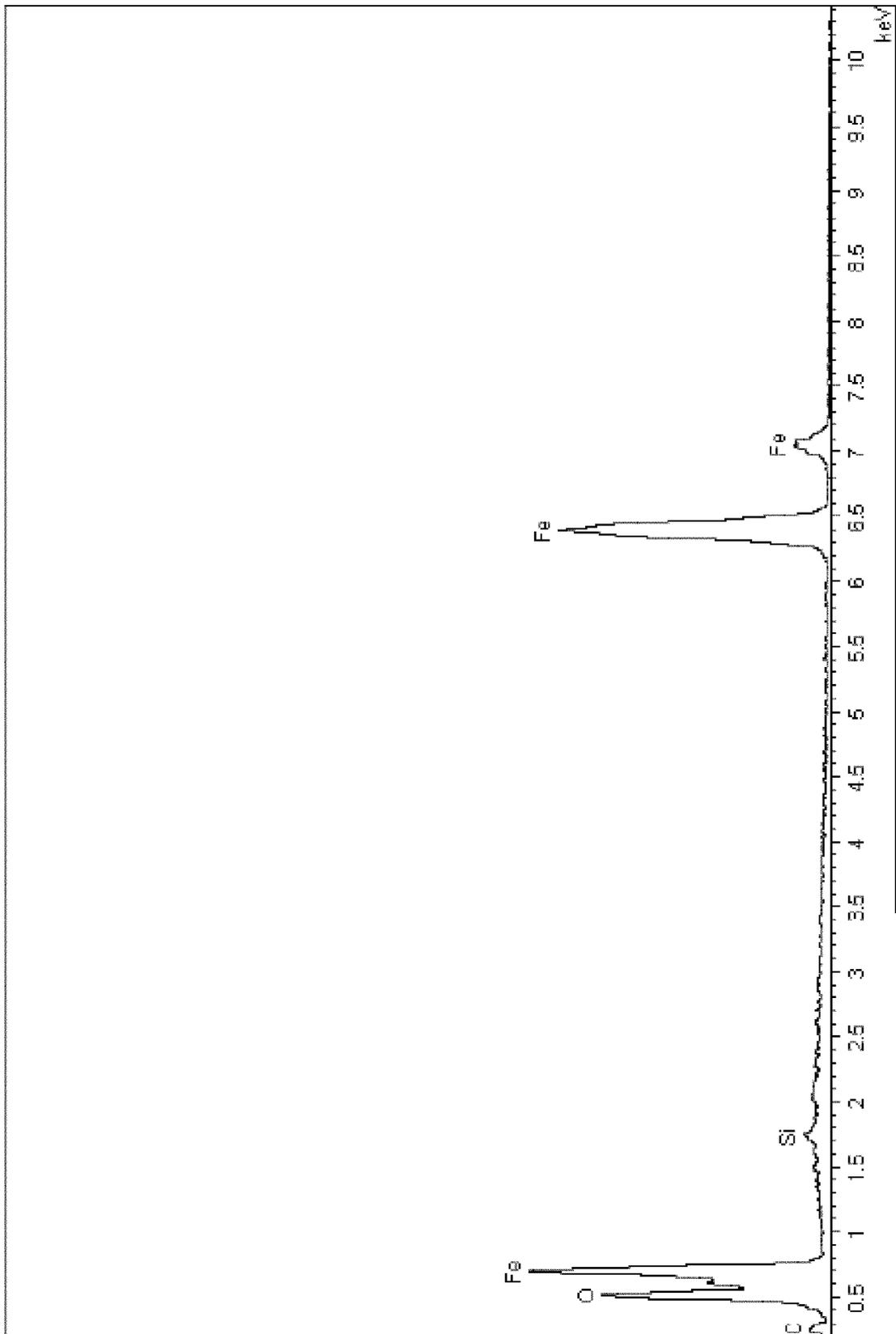


Fig. 5C

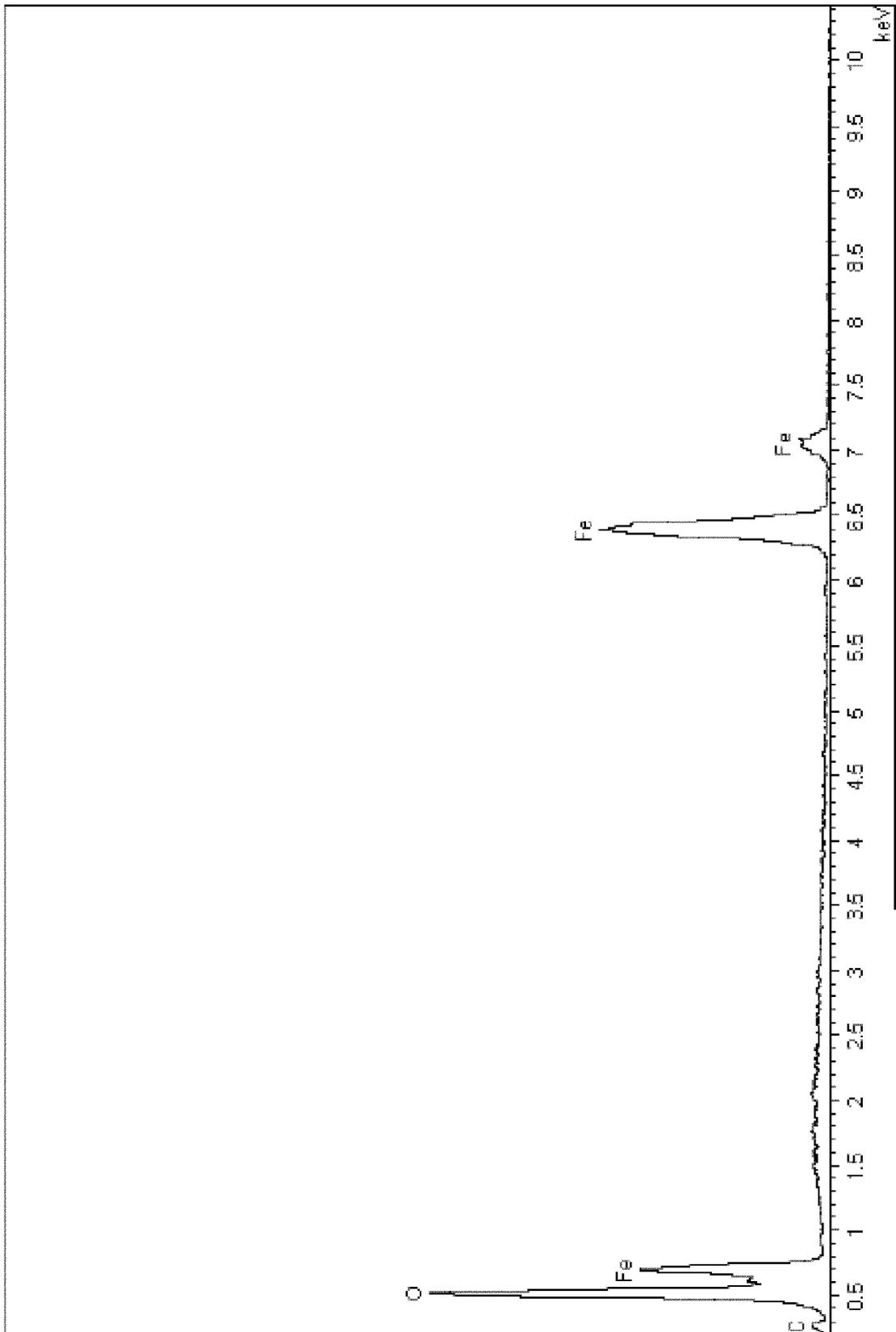


Fig. 5D

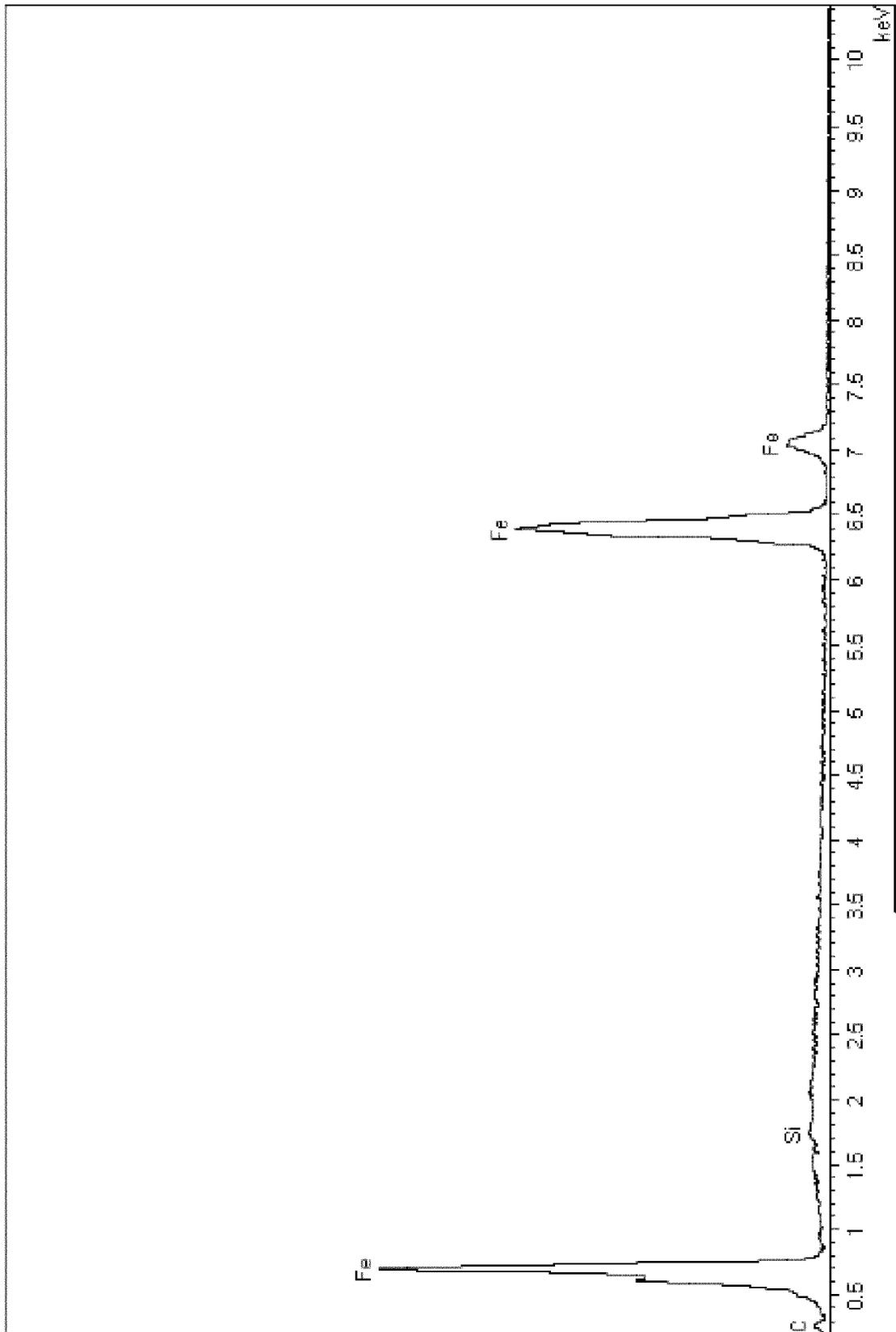


Fig. 6

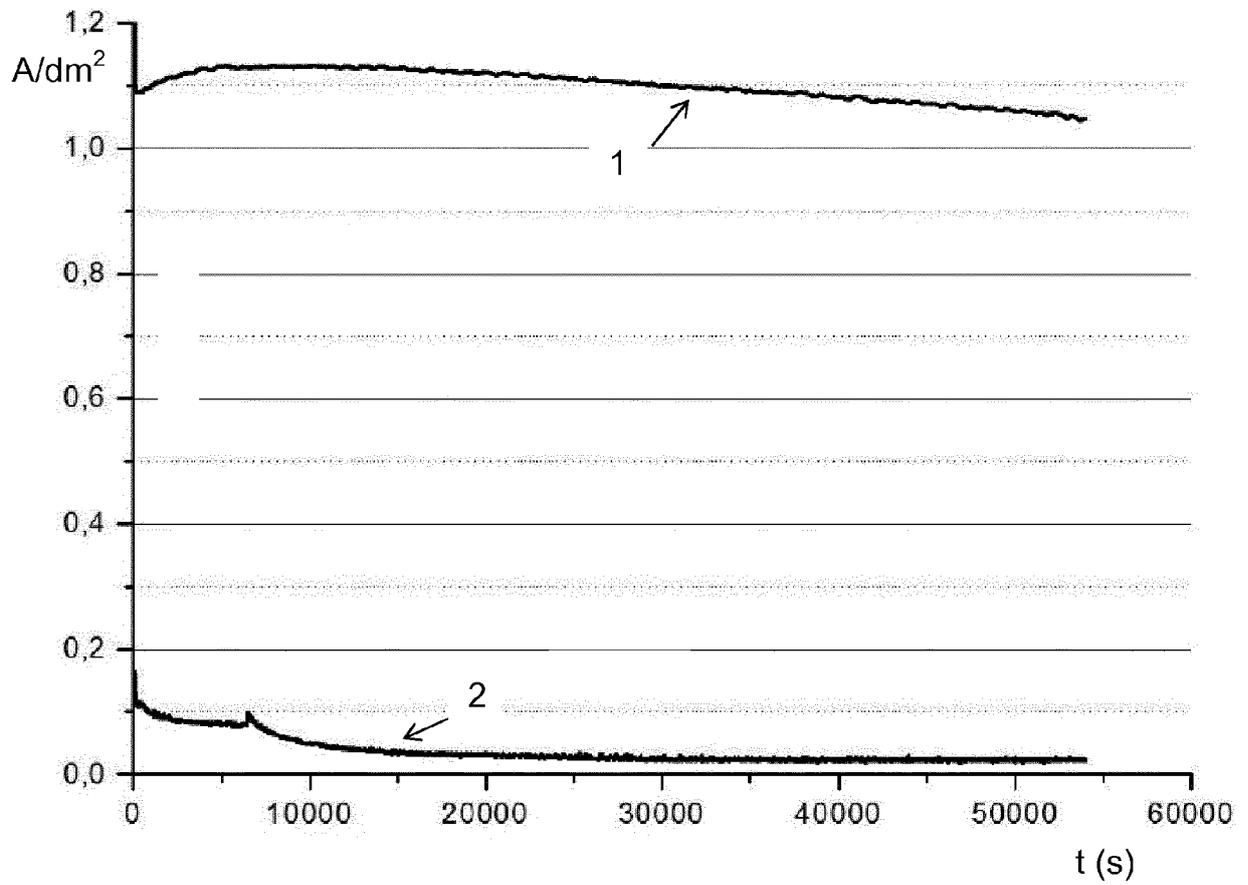
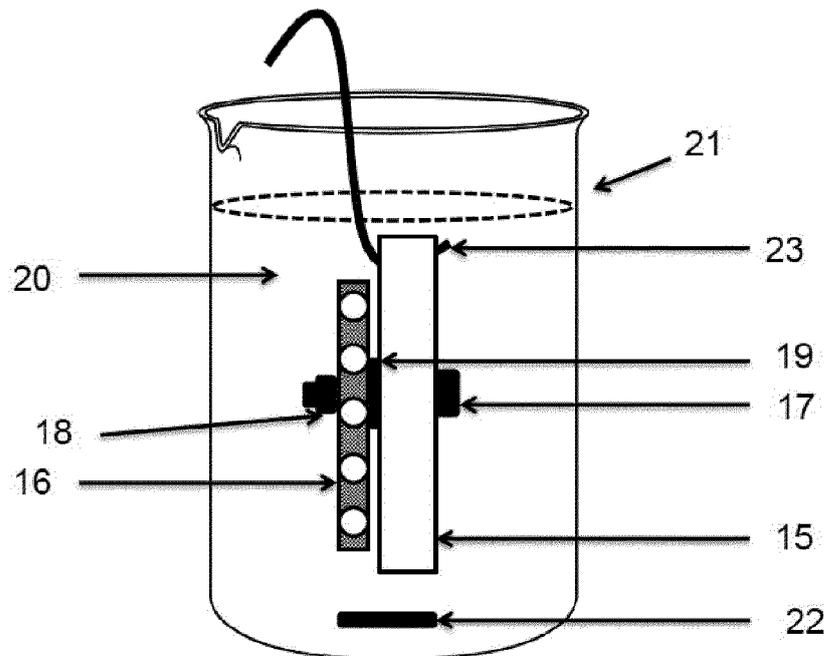


Fig. 7





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 16 16 1938

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 972 600 A1 (MDC MAX DAETWYLER AG BLEIENBAC [CH]) 24. September 2008 (2008-09-24) * Zusammenfassung * * Abbildung 3 * * Absätze [0011], [0012], [0020] - [0022], [0036] *	1-10,12, 14-16	INV. C25D21/18 C23F1/40 C23C4/08 C23C4/131 C23C4/129
X,D	US 5 302 260 A (LEROY RODNEY L [CA] ET AL) 12. April 1994 (1994-04-12) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1, 2, 9, 10 * * Spalte 1, Zeilen 9-29 * * Spalte 3, Zeilen 27-45 *	1-10,12, 14-16	ADD. C25D3/22 C23C4/02
X	DE 100 10 316 A1 (SIEMENS AG [DE]) 6. September 2001 (2001-09-06) * Abbildung * * Spalte 2, Zeilen 20-59 *	1-10,12, 14-16	
X	US 2007/278108 A1 (ROSENZWEIG LARRY STEVEN [US] ET AL) 6. Dezember 2007 (2007-12-06) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 * * Absatz [0023] *	1-3, 9-13,15, 16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D C23F C23C
X	CN 1 405 342 A (NAVY ENGINEERING UNIV PLA [CN]) 26. März 2003 (2003-03-26) * Seite 1, Zeile 17 - Seite 2, Zeile 20 *	1-7, 9-13,15, 16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 31. August 2016	Prüfer Lange, Ronny
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 : nichtschriftliche 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 16 16 1938

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

31-08-2016

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1972600	A1	24-09-2008	KEINE	

US 5302260	A	12-04-1994	CA 2027656 A1	16-04-1992
			US 5302260 A	12-04-1994

DE 10010316	A1	06-09-2001	KEINE	

US 2007278108	A1	06-12-2007	JP 2007324120 A	13-12-2007
			US 2007278108 A1	06-12-2007

CN 1405342	A	26-03-2003	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 102004038650 A1 [0005] [0009]
- US 5302260 A [0007]
- DE 19711717 A1 [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **R. LUDWIG ; R. HOLLAND.** Zinc Generator Tanks for the Alkaline Cyanide-Free Zinc Plater. *Metal Finishing*, 1998, vol. 6, 106-112 [0004]