

(19)



(11)

EP 3 666 929 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.06.2020 Patentblatt 2020/25

(51) Int Cl.:
C25D 3/22 (2006.01) **C25D 3/56** (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18211972.7**

(22) Anmeldetag: **12.12.2018**

(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:
KH MA MD TN

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

(72) Erfinder:
• **Krauß, Ralph
73560 Böbingen (DE)**
• **Lipp, Vera
73457 Essingen (DE)**
• **Messerschmid, Ingo
73072 Donzdorf (DE)**

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

(54) **BORSÄURE- UND AMMONIUMFREIER ZINK-ELEKTROLYT ZUR GALVANISCHEN
ABSCHIEDUNG VON ZINK-ÜBERZÜGEN**

(57) Die Erfindung betrifft einen borsäure- und ammoniumfreien wässrigen Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Zink-Überzügen und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Der Elektrolyt umfasst (a) Zn^{2+} in einer Konzentration von 15 bis 70 g/L; (b) Cl^- in einer Konzentration von 100 bis 200 g/L; (c) K^+ und/oder Na^+ insgesamt in einer Konzentration von 0,75 bis 6,0 mol/L; (d) Acetat in einer Konzentration von 5,0 bis 45 g/L; (e)

Glycin und/oder Alanin insgesamt in einer Konzentration von 0,5 bis 30 g/L; und (f) Wasser. Der Elektrolyt weist einen pH-Wert von 4,5 bis 6,5 auf. In einer bevorzugten Variante enthält der Elektrolyt (g) Nicotinsäure und/oder (h) ethoxyliertes Thiodiglycol. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit Zink-Überzug, das den Elektrolyt verwendet.

EP 3 666 929 A1

Beschreibung

Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft einen borsäure- und ammoniumfreien wässrigen Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Zink-Überzügen, ein Verfahren zur Herstellung des Elektrolyts sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit Zink-Überzug durch galvanisches Abscheiden aus dem Elektrolyt.

Technischer Hintergrund

10 **[0002]** Zink-Überzüge werden in vielen technischen Bereichen verwendet, denn sie können einen sehr guten kathodischen Korrosionsschutz von Bauteilen, insbesondere aus Eisenwerkstoffen, bewirken. Die Zink-Überzüge können durch galvanische (elektrochemische) Abscheidung aus einem Zink-Elektrolyt auf dem metallischen Bauteil gebildet werden. Die Abscheidung erfolgt dabei bevorzugt aus schwachsauren Elektrolyten, weil diese in der Regel wesentlich
15 höhere Abscheidegeschwindigkeiten als alkalische Elektrolyte ermöglichen. Eine gute Abscheidegeschwindigkeit ist für eine wirtschaftliche Beschichtung von Bauteilen, beispielsweise von Zubehörteilen für die Automobilfertigung, wichtig.

[0003] Allgemein wird ein guter optischer Eindruck, also eine homogene und glänzende Oberfläche des Zink-Überzugs gewünscht. Des Weiteren ist es für viele technische Anwendungen auch üblich, die Zink-Überzüge zu tempern. Durch das Tempern wird der beim galvanotechnischen Beschichtungsprozess aufgenommene Wasserstoff ausgetrieben, um
20 der Gefahr einer nachträglichen Versprödung des Bauteils entgegen zu wirken. Besonders bei hochfesten Stahlbauteilen ist werkstoffbedingt eine erhöhte Gefahr eines wasserstoffinduzierten Sprödbruchs vorhanden. Beim Tempern ist es wünschenswert, dass Blasen und andere Defekte möglichst vermieden werden und ein guter optischer Eindruck erhalten bleibt.

[0004] Bislang ist es Stand der Technik, für die Abscheidung von Zink-Überzügen einen schwachsauren Zink-Elektrolyt einzusetzen, der Borsäure als Puffer enthält. Borsäure gilt als erforderlich, um bei hohen Stromdichten (z.B. 6 bis 8 A/dm²) arbeiten zu können, was für eine hohe Abscheidegeschwindigkeit wünschenswert ist. Borsäure verhindert bei hohen Stromdichten ein ungeordnetes und dendritisches Wachstum der Zink-Schicht, was für die Temperfähigkeit und optischen Eigenschaften des Zink-Überzugs wichtig ist. Wird Borsäure weggelassen, werden in der Regel ungeordnete, pulvrige, schwarze Zink-Schichten abgeschieden.

30 **[0005]** Borsäure verhindert zudem die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$), was an der Kathode neben der Reduktion der Zink-Ionen zu Zink ($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$) auftreten kann. Durch die Reduktion von Protonen steigt der pH-Wert in der Umgebung der Kathode an, da ein Überschuss an negativ geladenen Hydroxidionen erzeugt wird. Dies führt dazu, dass Zinkhydroxid direkt an der Kathodenoberfläche ausfallen und zu Beschichtungsfehlern führen kann.

[0006] Borsäure zeichnet sich weiterhin durch einen günstigen Preis, elektrochemische Stabilität, Prozesskompatibilität und unproblematische Abwasserbehandlung aus.

35 **[0007]** Allerdings gelten Borsäure und verwandte Bor-haltige Verbindungen, z.B. Dinatriumtetraborat, Dibortrioxid und Tetraboratnatriumheptaoxid, als reproduktionstoxisch (teratogen) der Kategorie 1B und wurden am 18.06.2010 in die Kandidatenliste für die REACH-Verordnung aufgenommen. Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) sprach sich am 01.07.2015 nach eingehender Prüfung und Abwägung aller bekannten Daten und Fakten für die Aufnahme von Borsäure in den Anhang XIV der REACH-Verordnung über zulassungspflichtige Stoffe aus und übermittelte eine entsprechende Empfehlung an die EU-Kommission. Obwohl Borsäure und die anderen oben genannten Bor-Verbindungen die Kriterien für eine Aufnahme in den Anhang XIV der REACH-Verordnung erfüllen, beschloss die EU-Kommission, diese Verbindungen zunächst nicht als zulassungspflichtig einzustufen (Verordnung (EU) 2017/999, am 13.06.2017 im Amtsblatt der Europäischen Union veröffentlicht).

45 **[0008]** Auch wenn Borsäure in der EU derzeit (noch) nicht zulassungspflichtig ist, wäre es aus Gründen der Nachhaltigkeit und des Arbeitsschutzes wünschenswert, den Einsatz von Borsäure zu reduzieren oder ganz zu vermeiden.

[0009] Vereinzelt wurden in der Literatur bereits borsäurefreie Zink-haltige Elektrolyte beschrieben: In einer Veröffentlichung von J. Heber (Galvanotechnik, 2014, Vol. 105, 2150-2156) wurde vorgeschlagen, Borsäure durch Essigsäure zu ersetzen. In dieser Veröffentlichung wurde angemerkt, dass durch die Verwendung von Essigsäure die Anwendung bei hohen Stromdichten begrenzt wird. Weiterhin wird durch den Austausch von Borsäure durch Essigsäure die Metallverteilung auf dem Substrat verschlechtert und der Trübungspunkt (Temperatur bei der die organischen Zusätze ausfallen) reduziert. Ferner wird eine niedrigere Stromausbeute als mit Borsäure beobachtet.

50 **[0010]** In EP 2 706 132 A1 wird die Verwendung eines borsäurefreien schwachsauren Zink-Nickel-Elektrolyts beschrieben, der insbesondere ein Gemisch von Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sulfobornsteinsäure und Propionsäure verwendet, um Borsäure zu ersetzen. Neben diesen als Puffersubstanzen verwendeten organischen Säuren müssen einem Zink-Nickel-Elektrolyt auch stärkere Komplexbildner (z.B. DETA oder EDA) für das Nickel hinzugesetzt werden, damit Nickel ausreichend (typischerweise zu 12 bis 15 Gew.-%) in die Zink-Nickel-Schicht eingebaut werden kann. Diese Komplexbildner erfordern wiederum eine aufwendige Abwasserbehandlung.

[0011] DE 2 251 103 A1 beschreibt einen sauren Zink-Elektrolyt der frei von Borsäure ist. Neben Zinksulfat und Zinkchlorid enthält der Elektrolyt Natriumsuccinat, Nicotinsäureamid und große Mengen an Ammoniumchlorid. Die Verwendung von Ammoniumchlorid und anderen Ammoniumsalzen ist jedoch aus ökologischer Sicht bedenklich, denn Ammonium bzw. Ammoniak sollte nicht ins Abwasser gelangen. Ein Grund hierfür ist, dass Ammoniak ein sehr guter

Ligand für diverse Schwermetalle ist und deren Mobilität erhöht. Die Verwendung von Ammoniumverbindungen ist wegen der problematischen Abwasserbehandlung nicht wünschenswert.

[0012] US 4,877,497 beschreibt einen sauren Zink-Elektrolyt, der keine Borsäure enthält. Der Elektrolyt enthält im wesentlichen Zinkchlorid, Ammoniumchlorid bzw. Kaliumchlorid. Weiterhin können Bernsteinsäure, Essigsäure, Milchsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Zitronensäure oder deren Salze enthalten sein. Der pH-Wert liegt bevorzugt zwischen 3 und 4. Ammoniumchlorid erfordert eine aufwendige Prozessabwasserbehandlung, wie es oben bereits beschrieben ist. Die niedrigen pH-Werte in diesen Elektrolyten führen zu einer hohen Löslichkeit der Zinkanoden (Anodenlöslichkeit). Die hohe Anodenlöslichkeit hat zur Folge, dass bei Nichtbetrieb des Elektrolyts eine stetige Zunahme der Zink-Konzentration im Elektrolyt beobachtet wird.

[0013] Wie oben beschrieben, ist es vor allem aus gesundheitlichen Gründen und in puncto Arbeitssicherheit wünschenswert, die Verwendung von Borsäure in Zink-Elektrolyten zu reduzieren und insbesondere ganz zu vermeiden. Ebenso sollen andere CMR-Stoffe, also Stoffe die cancerogen, mutagen bzw. reproduktionstoxisch sind, vermieden werden. Ammoniumchlorid sollte aus ökologischen Gründen aufgrund der Abwasserproblematik vermieden werden. Es besteht daher ein Bedarf an einem Zink-Elektrolyt, der weder Borsäure noch Ammoniumchlorid benötigt und dennoch wirtschaftlich betrieben werden kann und aus gesundheitlicher und ökologischer Sicht weitgehend unbedenklich ist. Der Elektrolyt sollte die Abscheidung von glänzenden Zink-Schichten auch bei hohen Stromdichten ermöglichen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0014] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Zink-Elektrolyt für die galvanische Abscheidung von Zink-Überzügen bereitzustellen, der keinen Zusatz von Borsäure und Ammoniumverbindungen benötigt. Der Zink-Elektrolyt soll insbesondere bei hohen Stromdichten betrieben werden können und Puffersubstanzen verwenden, die ökologisch und gesundheitlich weitgehend unbedenklich sind. Der Elektrolyt soll insbesondere die Abscheidung von glänzenden Zink-Überzügen mit einem vorteilhaften optischen Eindruck ermöglichen. Weiterhin soll der Elektrolyt bevorzugt auch die galvanische Abscheidung von temperfähigen Zink-Überzügen ermöglichen, die auch nach dem Tempern gute mechanische Eigenschaften aufweisen und einen guten optischen Eindruck vermitteln. Weitere Aufgaben sind es, ein Verfahren zur Herstellung des Zink-Elektrolyts und ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit Zink-Überzug, das den Elektrolyt zum galvanischen Abscheiden von Zink verwendet, bereitzustellen.

[0015] Diese Aufgaben werden durch den Zink-Elektrolyt, das Verfahren zu dessen Herstellung und das Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit Zink-Überzug gemäß den unabhängigen Ansprüchen gelöst.

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere folgendes:

(1) Borsäure- und ammoniumfreier wässriger Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Zink-Überzügen, umfassend:

- (a) Zn^{2+} in einer Konzentration von 15 bis 70 g/L;
- (b) Cl^- in einer Konzentration von 100 bis 200 g/L;
- (c) K^+ und/oder Na^+ insgesamt in einer Konzentration von 0,75 bis 6,0 mol/L;
- (d) Acetat in einer Konzentration von 5,0 bis 45 g/L;
- (e) Glycin und/oder Alanin insgesamt in einer Konzentration von 0,5 bis 30 g/L; und
- (f) Wasser;

wobei der Elektrolyt einen pH-Wert von 4,5 bis 6,5 aufweist.

(2) Elektrolyt gemäß (1), wobei die Konzentration von Zn^{2+} 20 bis 60 g/L beträgt.

(3) Elektrolyt gemäß (1) oder (2), wobei die Konzentration von Zn^{2+} 25 bis 50 g/L, bevorzugt 35 g/L, beträgt.

(4) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (3), wobei die Konzentration von Cl^- 120 bis 190 g/L beträgt.

(5) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (4), wobei die Konzentration von Cl^- 130 bis 180 g/L, bevorzugt 160 g/L, beträgt.

(6) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (5), wobei die Konzentration von K^+ 0,75 bis 6,0 mol/L beträgt.

(7) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (6), wobei die Konzentration von K^+ 2,7 bis 4,8 mol/L beträgt.

(8) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (7), wobei die Konzentration von K^+ 3,3 bis 4,1 mol/L beträgt.

(9) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (8), optional enthaltend Na^+ zu 0 bis 0,5 mol/L, bevorzugt 0 bis 0,2 mol/L.

(10) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (9), wobei Zn^{2+} , K^+ und Na^+ mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 99 Gew.-% oder 100 Gew.-% sämtlicher Kationen im Elektrolyt ausmachen.

(11) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (10), wobei Zn^{2+} und K^+ mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 99 Gew.-% oder 100 Gew.-% sämtlicher Kationen im Elektrolyt ausmachen.

(12) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (11), wobei die Konzentration von Acetat 7,5 bis 30 g/L beträgt.

(13) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (12), wobei die Konzentration von Acetat 10 bis 20 g/L, bevorzugt 12 g/L, beträgt.

(14) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (13), wobei die Konzentration von Glycin und/oder Alanin insgesamt im Bereich von 0,5 bis 20 g/L liegt.

(15) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (14), wobei die Konzentration von Glycin und/oder Alanin insgesamt im Bereich von 1,0 bis 10 g/L liegt.

(16) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (15), wobei die Konzentration von Glycin und/oder Alanin insgesamt im Bereich von 1,5 bis 5 g/L, bevorzugt 2,5 g/L, liegt.

(17) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (16), enthaltend Glycin und optional 0 bis 1,5 g/L, bevorzugt 0 bis 0,5 g/L, Alanin.

(18) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (17), enthaltend (g) Nicotinsäure in einer Konzentration von 0,01 bis 2,0 g/L.

(19) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (18), enthaltend (g) Nicotinsäure in einer Konzentration von 0,5 bis 1,0 g/L.

(20) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (19), enthaltend (g) Nicotinsäure in einer Konzentration von 0,08 bis 0,5 g/L, bevorzugt 0,1 g/L.

(21) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (20), enthaltend (h) ethoxyliertes Thiodiglycol mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen, in einer Konzentration von 0,3 bis 10 g/L.

(22) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (21), enthaltend (h) ethoxyliertes Thiodiglycol mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen, in einer Konzentration von 0,5 bis 5 g/L.

(23) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (22), enthaltend (h) ethoxyliertes Thiodiglycol mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen in einer Konzentration von 1,0 bis 3,5 g/L, bevorzugt 2,1 g/L.

(24) Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (23), wobei der pH 4,5 bis 6,0, bevorzugt 4,8 bis 5,3, ist.

(25) Verfahren zur Herstellung eines Elektrolyts gemäß einem von (1) bis (24), umfassend die Schritte:

A) das Erzeugen einer wässrigen Lösung von

(a') Zinkchlorid und/oder Zinkacetat;

(b') Kaliumchlorid und/oder Natriumchlorid;

(c') mindestens einem von Kaliumacetat, Natriumacetat und Essigsäure;

(d') mindestens einem aus der Gruppe, die aus Glycin, einem Salz davon, Alanin und einem Salz davon besteht; und

(e') optional Nicotinsäure oder einem Salz davon; und

(f') optional ethoxyliertem Thiodiglycol mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen; und

B) optional das Einstellen des pH-Werts auf 4,5 bis 6,5 durch Zugabe von Salzsäure oder durch Zugabe von Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid, die als Feststoff oder in Form einer wässrigen Lösung zugegeben werden können.

(26) Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit Zink-Überzug, umfassend das galvanische Abscheiden von Zink auf einem metallischen Bauteil aus einem Elektrolyt gemäß einem von (1) bis (24).

(27) Verfahren gemäß (26), wobei das metallische Bauteil Eisen oder eine Eisenlegierung umfasst oder daraus besteht.

(28) Verfahren gemäß (26) oder (27), wobei bei einer Temperatur von 20 bis 50°C abgeschieden wird.

(29) Verfahren gemäß einem von (26) bis (28), wobei bei einer Temperatur von 25 bis 40°C abgeschieden wird.

(30) Verfahren gemäß einem von (26) bis (29), wobei die Stromdichte beim Abscheiden von 0,2 bis 10 A/dm² ist.

(31) Verfahren gemäß einem von (26) bis (30), wobei die Stromdichte beim Abscheiden von 0,5 bis 8,0 A/dm², bevorzugt 1,0 bis 8,0 A/dm², ist.

(32) Verfahren gemäß einem von (26) bis (31), wobei die Stromdichte beim Abscheiden von 0,5 bis 6 A/dm², bevorzugt 2,0 bis 6 A/dm², ist.

(33) Verfahren gemäß einem von (26) bis (32), wobei das Bauteil mit Zink-Überzug nach dem galvanischen Abscheiden einer Passivierungsbehandlung unterzogen wird.

(34) Verfahren gemäß einem von (26) bis (32), wobei das Bauteil mit Zink-Überzug nach dem galvanischen Abscheiden, optional vor oder nach einer Passivierungsbehandlung, getempert wird.

(35) Verfahren gemäß (34), wobei die Temperatur beim Tempern 180 bis 230°C, bevorzugt 200 bis 230°C, beträgt.

(36) Verfahren gemäß (34) oder (36), wobei für 2 bis 24 h getempert wird.

Detaillierte Beschreibung

[0017]

(1) Es wird ein borsäure- und ammoniumfreier wässriger Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Zink-Überzügen (hierin auch kurz "Elektrolyt" oder "Zink-Elektrolyt" bezeichnet) bereitgestellt. Der Elektrolyt umfasst:

- (a) Zn^{2+} in einer Konzentration von 15 bis 70 g/L;
- (b) Cl^- in einer Konzentration von 100 bis 200 g/L;
- (c) K^+ und/oder Na^+ insgesamt in einer Konzentration von 0,75 bis 6,0 mol/L;
- (d) Acetat in einer Konzentration von 5,0 bis 45 g/L;
- (e) Glycin und/oder Alanin insgesamt in einer Konzentration von 0,5 bis 30 g/L; und
- (f) Wasser.

[0018] Der Elektrolyt weist einen pH-Wert von 4,5 bis 6,5 auf.

Bei diesem pH-Wert kann Acetat in protonierter und/oder deprotonierter Form vorliegen. Ebenso können Glycin bzw. Alanin auch in protonierter und/oder deprotonierter Form vorliegen.

[0019] Überraschend wurde gefunden, dass mit der speziellen Kombination von Acetat mit Glycin und/oder Alanin in den oben angegebenen Konzentrationen weder der Zusatz von Borsäure noch der Zusatz von Ammonium notwendig ist, um einen vielseitig einsetzbaren Zink-Elektrolyt für die galvanische Abscheidung von Zink-Überzügen bereitzustellen. Acetat und Glycin bzw. Alanin dienen unter anderem als Puffersubstanzen, um den pH-Wert in dem Elektrolyt konstant zu halten. Sowohl von gesundheitlichen als auch ökologischen Gesichtspunkten her sind Acetat sowie die Aminosäuren Glycin und Alanin natürlich völlig unbedenklich und können problemlos über das Abwasser entsorgt werden. Des Weiteren sind Acetat, Glycin und Alanin preisgünstig und nahezu unbegrenzt verfügbar und stellen daher einen besonders vorteilhaften Ersatz für die Verwendung von Borsäure oder verwandten Borverbindungen sowie Ammoniumverbindungen wie Ammoniumchlorid dar.

[0020] Mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyt können Zink-Überzüge über einen praktikablen Stromdichtebereich wie 0,2 bis 8 A/dm² abgeschieden werden. Insbesondere bei hohen Stromdichten, also im Bereich von 6 bis 8 A/dm², können signifikante Verbesserungen bei der Qualität der abgeschiedenen Zink-Überzüge in Form des optischen Eindrucks, also homogener Glanz und Reduzierung von Anbrennungen im Vergleich zu Zink-Elektrolyten ohne diese Substanzen erzielt werden. Unter "Anbrennungen" werden gemeinhin missfarbene, dunkle, amorphe oder grobkristalline, meist pulvrige Bereiche verstanden, wodurch der Zink-Überzug für viele Anwendungen unbrauchbar werden kann.

[0021] Der Elektrolyt ist geeignet, um metallische Bauteile (Substrate) mit dichten, homogenen Zink-Überzügen zu beschichten, die einen guten, haftfesten Korrosionsschutz beispielsweise auf Eisen oder Eisenlegierungen bewirken. Ferner war es möglich, mit dem Zink-Elektrolyt temperfähige Zink-Überzüge herzustellen. Mit den Puffersubstanzen Acetat, Glycin bzw. Alanin konnte die Wasserstoffentwicklung, insbesondere bei hohen Stromdichten, während der galvanischen Abscheidung reduziert werden, wodurch pH-Wert-Änderungen des Elektrolyts und die Fällung von Zinkhydroxid an der Kathode reduziert bzw. vermieden werden.

[0022] Ein weiterer Vorteil, der sich aus der Kombination von Acetat und Glycin ergibt, ist, dass eine vielseitige Verfahrensführung bei der galvanischen Abscheidung ermöglicht wird. Beispielsweise können Zink-Salze und Leitsalze (Kaliumchlorid bzw. Natriumchlorid) in breiten Konzentrationsbereichen eingesetzt werden und die Temperatur über einen breiten Bereich wie 15 bis 50°C variiert werden. Der Elektrolyt eignet sich auch für übliche Abscheidungsrichtungen, beispielsweise Trommel- oder Gestellvorrichtungen.

[0023] Ein weiterer Vorteil dieser Pufferverbindungen ist, dass sie nur schwach an den meisten Fremdmetallen wie Eisen binden. Eisen kann daher ohne Weiteres in Gegenwart dieser Pufferverbindungen in Form von Eisen(III)hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) gefällt und entfernt werden. Ferner erhöhen die Pufferverbindungen nicht die Anodenlöslichkeit (in der Regel Zinkanoden), wenn der Elektrolyt nicht betrieben wird. Dies ist von Vorteil, weil die Konzentrationen im nicht betriebenen Elektrolyt weitgehend konstant bleiben.

(2) Die Zinksalze dienen natürlich zum Bereitstellen des abzuscheidenden Metalls Zink. Weil die Zinksalze in dem Elektrolyt aufgelöst sind, kann oftmals nicht mehr bestimmt werden, welches Gegenion im Zinksalz vorhanden war. Aus diesem Grund wird hierin die wesentliche Zn^{2+} -Konzentration im Elektrolyt angegeben. Im Grunde können alle wasserlöslichen Zinksalze wie z.B. Zinksulfat, Zinkmethansulfonat, Zinkacetat und Zinkchlorid eingesetzt werden. Es versteht sich von selbst, dass alle Arten der Salze, beispielsweise wasserfreie Salze oder Salze mit Kristallwasser, verwendet werden können. Bevorzugt werden Zinkacetat und/oder Zinkchlorid verwendet, weil die Anionen Acetat und Chlorid für die Pufferwirkung bzw. die Verbesserung der Leitfähigkeit des Elektrolyten vorteilhaft sind und die

galvanische Zink-Abscheidung nicht nachteilig beeinträchtigen. Besonders bevorzugt wird Zinkchlorid aufgrund der besseren Leitfähigkeit, seiner guten Löslichkeit und aus Gründen der Wirtschaftlichkeit eingesetzt.

Wie oben bereits erwähnt, kann die Zink-Konzentration über einen breiten Bereich variiert und der Elektrolyt so spezifisch den verschiedenen Bedürfnissen angepasst werden. Die Konzentration von Zn^{2+} in dem Elektrolyt beträgt 15 bis 70 g/L. Die Konzentration von Zn^{2+} beträgt insbesondere 20 bis 60 g/L, bevorzugt 25 bis 50 g/L, weiter bevorzugt 30 bis 40 g/L und am meisten bevorzugt 35 g/L. Ist die Zink-Konzentration zu niedrig, so nimmt die Abscheidegeschwindigkeit ab. Bei zu hohen Zink-Konzentrationen können Löslichkeitsprobleme auftreten. Bei den erfindungsgemäßen Zink-Konzentrationen sind sowohl die Abscheidegeschwindigkeit, die Stabilität des Zink-Elektrolyts als auch die Qualität der Zink-Überzüge besonders gut.

(3) Neben Zink, das natürlich für die Bildung des Zink-Überzugs benötigt wird, enthält der Elektrolyt auch ein oder mehrere Leitsalze. Leitsalze erhöhen die Leitfähigkeit des Elektrolyts, was wichtig ist, um bei hohen Stromdichten und mit guter Abscheidungs geschwindigkeit mit Zink beschichten zu können. Als Leitsalze werden insbesondere Kaliumchlorid und/oder Natriumchlorid eingesetzt. Bevorzugt ist Kaliumchlorid, weil es eine höhere Leitfähigkeit als Natriumchlorid aufweist.

Im Elektrolyt liegt das Leitsalz natürlich gelöst vor, weswegen hierin die Konzentrationen der jeweiligen Ionen angegeben werden. Die Konzentration von Cl^- in dem Elektrolyt beträgt 100 bis 200 g/L. Die Konzentration von Cl^- kann insbesondere 120 bis 190 g/L, bevorzugt 130 bis 180 g/L und weiter bevorzugt 160 g/L, betragen. Bei diesen Chlorid- bzw. den entsprechenden Leitsalzkonzentrationen kann der Elektrolyt gut betrieben werden.

(4) Die Kationen K^+ und/oder Na^+ können aus verschiedenen Reagenzien in den Elektrolyt gelangen. Zum einen stammen K^+ und/oder Na^+ aus dem vorstehend beschriebenen Leitsalz. Des Weiteren können diese Ionen auch als Bestandteil von anderen Salzen in den Elektrolyt eingebracht werden. Beispielsweise können Acetat, Glycin bzw. Alanin und andere schwache Säuren auch in Form des entsprechenden Kaliumsalzes und/oder Natriumsalzes für die Bildung des Elektrolyts eingesetzt werden.

[0024] Kalium und Natrium sind aus gesundheitlicher und ökologischer Sicht natürlich unbedenklich und stören nicht bei der Handhabung des Elektrolyts. Der Elektrolyt kann, muss aber nicht, neben Zn^{2+} sowie K^+ und/oder Na^+ weitere Kationen enthalten. Bevorzugt machen Zn^{2+} , K^+ und Na^+ mindestens 95 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 99 Gew.-% oder 100 Gew.-% sämtlicher Kationen im Elektrolyt aus. Wegen der oben beschriebenen Vorteile des Kaliumchlorids enthält der Elektrolyt bevorzugt Zn^{2+} und K^+ . Zn^{2+} und K^+ können dabei mindestens 90 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 99 Gew.-% oder 100 Gew.-% sämtlicher Kationen im Elektrolyt ausmachen.

[0025] Die Konzentration von K^+ und/oder Na^+ insgesamt in dem Elektrolyt liegt im Bereich von 0,75 bis 6,0 mol/L. Wegen der unterschiedlichen Masse von K^+ und Na^+ wird hierin die Molkonzentration angegeben. Bevorzugt enthält der Elektrolyt K^+ und optional Na^+ , wobei die Konzentration von K^+ 0,75 bis 6,0 mol/L, insbesondere 2,7 bis 4,8 mol/L, bevorzugt 3,3 bis 4,1 mol/L, beträgt. Bevorzugt ist die Konzentration an Na^+ 0,5 mol/L oder weniger und weiter bevorzugt 0,2 mol/L oder weniger, was 0 mol/L einschließt (also 0 bis 0,5 mol/L bzw. 0 bis 0,2 mol/L).

(5) Wie oben bereits erwähnt, enthält der Elektrolyt Acetat als Puffersubstanz. Bei dem im Elektrolyt vorherrschenden pH-Wert von 4,5 bis 6,5 liegt das Acetat (AcO^-) natürlich im Gleichgewicht mit der konjugierten Säure (AcOH = Essigsäure) vor. AcO^- und AcOH bilden ein konjugiertes Säure-Base-Paar, bzw. die deprotonierte und protonierte Form des Acetats. Bei niedrigen pH-Werten ist der Anteil der konjugierten Säure (protonierte Form) höher als bei höheren pH-Werten. Als Acetat-Reagenz, also als Quelle für das Acetat im Elektrolyt, kann mindestens eines von Kaliumacetat, Natriumacetat und Essigsäure, bevorzugt Kaliumacetat, verwendet werden.

[0026] Die Angabe der Konzentration des Acetats bezieht sich auf die Masse des Acetat-Ions (AcO^-), also die Masse der deprotonierten Form, unabhängig davon, wie groß der Gleichgewichtsanteil der konjugierten Säure (AcOH), also der protonierten Form, ist. Sie kann aus der zugegebenen Menge des Acetat-Reagenzes berechnet werden. Im Elektrolyt beträgt die Konzentration von Acetat 5,0 bis 45 g/L. Sie kann insbesondere 7,5 bis 30 g/L, bevorzugt 10 bis 20 g/L, am meisten bevorzugt 12 g/L, betragen.

[0027] Als Puffersubstanz dient das Acetat zum einen dafür, den pH-Wert des Elektrolyts konstant zu halten. Des Weiteren hilft das Acetat, glänzende und temperfähige Zink-Überzüge zu erzeugen. Insbesondere bei hohen Stromdichten stellte sich Acetat als wesentlich für den Betrieb des Elektrolyts heraus. Ist die Acetat-Konzentration (was die konjugierte Säure, wie oben beschrieben, mit einschließt) zu niedrig, so werden die gewünschten Effekte nur unzureichend erhalten. Bei höheren Konzentrationen können Löslichkeitsprobleme auftreten. Die Wirtschaftlichkeit des Elektrolyts und die Qualität der Zink-Überzüge sind in den bevorzugten Bereichen am besten.

(6) Wie oben bereits ausgeführt, enthält der Elektrolyt neben Acetat auch Glycin und/oder Alanin, welche ebenfalls als Puffersubstanzen dienen. Als Quelle für das Glycin können Glycin und/oder ein wasserlösliches Salz davon

eingesetzt werden. Als Quelle für das Alanin können Alanin und/oder ein wasserlösliches Salz davon eingesetzt werden. Bevorzugt wird mindestens eines von Glycin, Kaliumsalz von Glycin (Kaliumglycinat), Natriumsalz von Glycin (Natriumglycinat), Alanin, Kaliumsalz von Alanin (Kaliumalaninat) und Natriumsalz von Alanin (Natriumalaninat) eingesetzt. Besonders bevorzugt werden einfach Glycin und/oder Alanin verwendet. Am meisten bevorzugt wird Glycin eingesetzt.

[0028] Glycin hat zwei pK_s -Werte, sodass in Abhängigkeit des pH-Werts von 4,5 bis 6,5, Glycin im Gleichgewicht in mehreren Spezies in dem Elektrolyt vorliegen kann. Glycin kann grundsätzlich vollständig protoniert ($H_3N-CH_2-CO_2H^+$, protonierte Form), nach außen hin neutral ($H_2N-CH_2-CO_2H$ bzw. $H_3N^+-CH_2-CO_2^-$) und vollständig deprotoniert ($H_2N-CH_2-CO_2^-$, deprotonierte Form) im Elektrolyt vorliegen. Die Spezies bilden jeweils konjugierte Säure-Base-Paare aus. Analoges gilt für Alanin, welches ebenso vollständig protoniert ($H_3N-CH(CH_3)-CO_2H^+$, protonierte Form), nach außen hin neutral ($H_2N-CH(CH_3)-CO_2H$ bzw. $H_3N^+-CH(CH_3)-CO_2^-$) und vollständig deprotoniert ($H_2N-CH(CH_3)-CO_2^-$, deprotonierte Form) im Elektrolyt vorliegen kann.

[0029] Die Angabe, dass Acetat, Glycin bzw. Alanin auch in protonierter und/oder deprotonierter Form vorliegen können, bringt zum Ausdruck, dass Acetat, Glycin bzw. Alanin in allen bei den pH-Werten von 4,5 bis 6,5 auftretenden protonierten, deprotonierten oder nach außen hin neutralen Spezies auftreten können. Die Spezies bilden sich im Elektrolyt bei dem entsprechenden pH-Wert von alleine im Gleichgewicht aus, wie es für schwache Säuren typisch und dem Fachmann bekannt ist.

[0030] Die Konzentration des Glycins bzw. des Alanins wird unabhängig davon, welche der Spezies im Gleichgewicht gebildet wird bzw. im Gleichgewicht vorliegt, in Bezug auf die Masse von Glycin ($H_2N-CH_2-CO_2H$) bzw. Alanin ($H_2N-CH(CH_3)-CO_2H$) als solches berechnet. In dem Elektrolyt beträgt die Konzentration von Glycin und/oder Alanin insgesamt 0,5 bis 30 g/L. Die Konzentration von Glycin und/oder Alanin kann insbesondere 0,5 bis 20 g/L, bevorzugt 1,0 bis 10 g/L, weiter bevorzugt 1,5 bis 5 g/L und am meisten bevorzugt 2,5 g/L, betragen. Enthält der Elektrolyt zu wenig Glycin bzw. Alanin, so werden die gewünschten Effekte nur unzureichend erhalten. Bei zu großen Mengen können Löslichkeitsprobleme auftreten.

[0031] Bevorzugt enthält der Elektrolyt Glycin und optional Alanin. Bei dieser Ausführungsform enthält der Elektrolyt bevorzugt Glycin in einer Konzentration von 0,5 bis 20 g/L, weiter bevorzugt 1,0 bis 10 g/L, noch weiter bevorzugt 1,5 bis 5 g/L und am meisten bevorzugt 2,5 g/L, und Alanin in einer Konzentration von weniger als 1,5 g/L und weiter bevorzugt 0,5 g/L oder weniger, was 0 g/L einschließt (also 0 bis 1,5 g/L bzw. 0 bis 0,5 g/L).

[0032] Wie oben bereits ausgeführt, beträgt der pH-Wert des Elektrolyts 4,5 bis 6,5. Er kann bevorzugt 4,5 bis 6,0 und weiter bevorzugt 4,8 bis 5,3 betragen. Bei diesen pH-Werten werden gute Abscheidegeschwindigkeiten und niedrige Anodenlöslichkeiten beobachtet. Der pH-Wert des Elektrolyts kann sich allein aus der Zusammensetzung der Komponenten ergeben. Es ist auch möglich, den pH-Wert einzustellen, wie es unten beschrieben ist.

[0033] Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält der Elektrolyt noch eine oder mehrere weitere Puffersubstanzen. Die weitere Puffersubstanz ist insbesondere mindestens eine Puffersubstanz, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Triethanolamin, Taurin, β -Alanin, Glutaminsäure, Glycylglycin, Threonin, Bicin, Tricin, Ascorbinsäure, Zitronensäure und Salzen davon besteht. Die Salze sind insbesondere Kalium- und/oder Natriumsalze.

[0034] Die weitere Puffersubstanz ist also optional und kann in einer Konzentration von 0,1 bis 40 g/L eingesetzt werden.

(7) Es versteht sich von selbst, dass die verschiedenen Ausführungsformen der in dem Elektrolyt vorliegenden Komponenten miteinander beliebig kombiniert werden können. Gemäß einer bevorzugten Variante enthält der Elektrolyt:

- (a) Zn^{2+} in einer Konzentration von 20 bis 60 g/L;
- (b) Cl^- in einer Konzentration von 120 bis 190 g/L;
- (c) K^+ in einer Konzentration von 2,7 bis 4,8 mol/L und 0 bis 0,5 mol/L Na^+ ;
- (d) Acetat in einer Konzentration von 7,5 bis 30 g/L; und
- (e) Glycin und/oder Alanin insgesamt in einer Konzentration von 0,5 bis 20 g/L.

[0035] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung dieser Variante enthält der Elektrolyt:

- (a) Zn^{2+} in einer Konzentration von 20 bis 60 g/L;
- (b) Cl^- in einer Konzentration von 120 bis 190 g/L;
- (c) K^+ in einer Konzentration von 2,7 bis 4,8 mol/L und 0 bis 0,5 mol/L Na^+ ;
- (d) Acetat in einer Konzentration von 10 bis 20 g/L; und
- (e) Glycin und/oder Alanin in einer Konzentration von 1,0 bis 10 g/L.

[0036] Gemäß einer weiter bevorzugten Weiterbildung dieser Variante enthält der Elektrolyt:

- (a) Zn^{2+} in einer Konzentration von 20 bis 60 g/L;
- (b) Cl^- in einer Konzentration von 120 bis 190 g/L;
- (c) K^+ in einer Konzentration von 2,7 bis 4,8 mol/L und 0 bis 0,2 mol/L Na^+ ;
- (d) Acetat in einer Konzentration von 10 bis 20 g/L; und
- (e) Glycin in einer Konzentration von 1,5 bis 5 g/L und 0 bis 0,5 g/L Alanin.

(8) Gemäß einer weiteren Ausführungsform enthält der Elektrolyt zusätzlich (g) Nicotinsäure und/oder (h) ethoxyliertes Thiodiglycol. Besonders bevorzugt enthält der Elektrolyt Nicotinsäure und ethoxyliertes Thiodiglycol.

[0037] Als Quelle der Nicotinsäure können Nicotinsäure als solches oder wasserlösliche Salze davon, insbesondere das Kalium- und/oder Natriumsalz davon, eingesetzt werden. Bevorzugt wird einfach Nicotinsäure verwendet.

[0038] Weil Nicotinsäure eine schwache Säure ist, kann es bei dem pH-Wert von 4,5 bis 6,5 in dem Elektrolyt im Gleichgewicht aus protonierter und deprotonierter Form, also als konjugiertes Säure-Base-Paar, vorliegen. Nicotinsäure kann also analog zum Acetat und Glycin bzw. Alanin in Form der konjugierten Base und/oder der konjugierten Säure vorliegen.

[0039] Berechnet wird die Konzentration in Bezug auf die Masse der Nicotinsäure ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) als solche. Die Konzentration der Nicotinsäure in dem Elektrolyt beträgt insbesondere 0,01 bis 2,0 g/L, bevorzugt 0,05 bis 1,0 g/L, weiter bevorzugt 0,08 bis 0,5 g/L, am meisten bevorzugt 0,1 g/L.

[0040] Völlig überraschend wurde gefunden, dass durch den Zusatz von kleinen Mengen an Nicotinsäure die Qualität der Zink-Überzüge auch bei hohen Stromdichten wie 6 bis 8 A/dm² noch einmal signifikant verbessert wird. Neben dem optischen Eindruck (Glanz) der abgeschiedenen Zink-Überzüge wird insbesondere auch deren Temperfähigkeit weiter verbessert. Es können selbst bei hohen Stromdichten temperfähige Zink-Überzüge hergestellt werden, die nach dem Tempern wenig oder gar keine Defekte wie Blasen aufweisen und einen sehr vorteilhaften optischen Eindruck, also einen homogenen Glanz ohne Trübungen oder Schleier, besitzen. Ist die Konzentration an Nicotinsäure zu hoch, so kann die Bildung von Schleiern oder Trübungen im Zink-Überzug wieder zunehmen.

(9) Ethoxyliertes Thiodiglycol ist eine oligomere oder polymere Verbindung, die aus der Additionsreaktion von Thiodiglycol ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) mit Ethylenoxid (Oxiran, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) erhalten wird. Ein geeignetes ethoxyliertes Thiodiglycol weist durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen, auf. Bevorzugt weist es durchschnittlich 20 bis 100 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen, auf. Bei weniger Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen, konnten die vorteilhaften Effekte nicht in demselben Maße beobachtet werden.

[0041] Ethoxyliertes Thiodiglycol kann in Form einer wässrigen Lösung dem Elektrolyt zugefügt werden. Im Handel ist ethoxyliertes Thiodiglycol beispielsweise als 70%-ige wässrige Lösung erhältlich, wie CHE ED 7127 70% (Fa. Erbslöh) oder Aduxol TDG-027 70% (Fa. Schärer & Schläpfer).

[0042] Die Konzentration des ethoxylierten Thiodiglycols mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen, in dem Elektrolyt kann 0,3 bis 10 g/L, bevorzugt 0,5 bis 5 g/L, weiter bevorzugt 1,0 bis 3,5 g/L und am meisten bevorzugt 2,1 g/L, betragen.

[0043] Völlig überraschend wurde auch für das oben beschriebene ethoxylierte Thiodiglycol gefunden, dass die Qualität der Zink-Überzüge auch bei hohen Stromdichten wie 6 bis 8 A/dm² noch einmal signifikant verbessert wird. Neben dem optischen Eindruck (Glanz) der abgeschiedenen Zink-Überzüge wird insbesondere auch deren Temperfähigkeit weiter verbessert. Es können selbst bei hohen Stromdichten temperfähige Zink-Überzüge hergestellt werden, die nach dem Tempern wenig oder gar keine Defekte wie Blasen aufweisen und einen vorteilhaften optischen Eindruck besitzen. Bei zu hohen Konzentrationen verschlechtert sich der optische Eindruck der Zink-Überzüge wieder.

(10) Gemäß einer weiteren Variante des Elektrolyts enthält dieser

- (g) Nicotinsäure in einer Konzentration von 0,05 bis 1,0 g/L, und/oder
- (h) ethoxyliertes Thiodiglycol mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen, in einer Konzentration von 0,5 bis 5 g/L.

[0044] Die vorteilhaften Effekte von Nicotinsäure und ethoxyliertem Thiodiglycol sind, wie oben ausgeführt, recht ähnlich, obwohl die Substanzen recht unterschiedlich aufgebaut sind. Weiterhin überraschend wurde gefunden, dass durch den Einsatz von einer Kombination aus Nicotinsäure und ethoxyliertem Thiodiglycol die vorteilhaften Eigenschaften der Zink-Überzüge noch einmal verbessert werden können. Bevorzugt enthält der Elektrolyt daher Nicotinsäure und

ethoxyliertes Thiodiglycol, insbesondere in den oben angegebenen Konzentrationen.

[0045] Neben den oben beschriebenen Komponenten kann der Elektrolyt auch ein oder mehr übliche Additive für Zink-Elektrolyte in geeigneten Mengen enthalten, wie es dem Fachmann an sich bereits bekannt ist. Der Elektrolyt kann beispielsweise mindestens ein Additiv aus der Gruppe, bestehend aus Netzmitteln (z.B. alkoxyliertes β -Naphthol), Grundglänzern (z.B. Natriumbenzoat), Lösungsvermittler bzw. Hydrotrope (z.B. Natriumcumolsulfonat) und Glanzbildnern (z.B. Benzalaceton und/oder o-Chlorbenzaldehyd), enthalten. Netzmittel dienen der Senkung der Oberflächenspannung des Elektrolyts und gewährleisten eine gute Benetzung der zu beschichtenden Oberfläche. Lösungsvermittler bzw. Hydrotrope gewährleisten eine ausreichend gute Löslichkeit für organische Substanzen. Grundglänzer und Glanzbildner dienen in Kombination der weiteren Steuerung von Glanzgrad und Brillanz des Zink-Überzugs.

[0046] Geeignete Additive sind im Handel erhältlich. So können beispielsweise bei der Fa. Schlötter SLOTANIT BSF 1668 (ein Zusatz für Zink-Elektrolyte, welcher Netzmittel und Grundglänzer enthält) und SLOTANIT BSF 1662 (ein Zusatz für Zink-Elektrolyte, welcher Lösungsvermittler und Glanzbildner enthält) bezogen werden. Diese Additive können in üblichen Mengen gemäß den entsprechenden Gebrauchs- und Arbeitsanleitungen der Hersteller verwendet werden.

(11) Als weiterer Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung des Elektrolyts gemäß einer der oben beschriebenen Ausführungsformen bereitgestellt. Das Verfahren umfasst die Schritte:

A) das Erzeugen einer wässrigen Lösung von

- (a') Zinkchlorid und/oder Zinkacetat;
- (b') Kaliumchlorid und/oder Natriumchlorid;
- (c') mindestens einem von Kaliumacetat, Natriumacetat und Essigsäure;
- (d') mindestens einem aus der Gruppe, die aus Glycin, einem Salz davon, Alanin und einem Salz davon besteht; und
- (e') optional Nicotinsäure oder einem Salz davon; und
- (f') optional ethoxyliertem Thiodiglycol mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen; und

B) optional das Einstellen des pH-Werts auf 4,5 bis 6,5 durch Zugabe von Salzsäure oder durch Zugabe von Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid, die als Feststoff oder in Form einer wässrigen Lösung zugegeben werden können.

[0047] Im Schritt A) wird also eine wässrige Lösung der Komponenten erzeugt. Die Komponenten können in der angegebenen oder einer anderen beliebigen Reihenfolge zugegeben werden. Weitere Puffersubstanzen und Additive, wie sie oben beschrieben sind, können ebenfalls in der wässrigen Lösung enthalten sein. Es können insbesondere (g') übliche Netzmittel, Grundglänzer, Lösungsvermittler und Glanzbildner der wässrigen Lösung zugesetzt werden, beispielsweise die Zusätze SLOTANIT BSF 1668 und SLOTANIT BSF 1662 der Fa. Schlötter. Hinsichtlich der Komponenten und den jeweiligen Ausführungsformen des Elektrolyts wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

[0048] Um den Schritt A), insbesondere (a') bis (c'), zu beschleunigen, kann die Mischung durchmischt, insbesondere gerührt, werden. Weiterhin kann zur Beschleunigung auch erwärmt werden, beispielsweise auf 60°C. Nach Bildung der wässrigen Lösung kann dann wieder auf eine niedrigere Temperatur abgekühlt werden.

[0049] Der pH-Wert des Elektrolyts von 4,5 bis 6,5 kann sich allein aus der Zusammensetzung der Komponenten ergeben. Es ist auch möglich, in einem optionalen Schritt B) den pH-Wert einzustellen. Dies kann durch Zugabe von Salzsäure geschehen, um den pH-Wert abzusenken. Die Salzsäure kann beispielsweise verdünnt (1 N) oder stärker konzentriert sein. Es kann auch konzentrierte Salzsäure (ca. 12 N) eingesetzt werden. 5 oder 6 N (halbkonzentrierte) Salzsäure ist besonders geeignet, weil sie recht sicher gehandhabt werden kann und zu keiner wesentlichen Verdünnung des Elektrolyts führt.

[0050] Durch Zugabe von Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid kann der pH-Wert abgesenkt werden. Diese Basen können als Feststoff oder in Form einer wässrigen Lösung zugegeben werden. Es kann beispielsweise 50%-ige Kalilauge (KOH) eingesetzt werden.

[0051] Salzsäure, Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid sind besonders geeignet, weil sie keine zusätzlichen Ionen in den Elektrolyt einbringen.

(12) Als weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit Zink-Überzug bereitgestellt. Das Verfahren umfasst das galvanische Abscheiden von Zink auf einem metallischen Bauteil aus einem Elektrolyt gemäß einer der oben beschriebenen Ausführungsformen.

(13) Als Bauteil kann im Grunde jedes metallische Substrat eingesetzt werden, das für die galvanische Abscheidung von Zink geeignet ist. Bevorzugt umfasst das Bauteil Eisen oder eine Eisenlegierung oder es besteht ganz daraus.

Es können beispielsweise Zubehörteile für die Automobilindustrie mit Zink-Überzügen versehen werden. Das Verfahren lässt sich beispielsweise auch sehr gut zur galvanischen Abscheidung von Zink-Überzügen auf Bauteilen aus Gussmaterialien wie Schmiedeguss oder Grauguss einsetzen.

[0052] In der Regel wird das Bauteil vor dem galvanischen Abscheiden vorbehandelt, um es zu reinigen, insbesondere um es zu entfetten. Geeignete Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt und geeignete Reagenzien sind im Handel erhältlich. Beispielsweise kann das Bauteil, z.B. ein Stahlblech, zunächst 1) in einer heißen Reinigungslösung entfettet, 2) im Säuren (z.B. halbkonzentrierte Salzsäure) gebeizt, 3) elektrolytisch entfettet und dann 4) mit verdünnter Salzsäure dekapiert werden. Nach den Schritten 1) bis 4) wird jeweils mit Wasser gespült.

(14) Für das galvanische Abscheiden können übliche Bedingungen verwendet werden. Wie oben ausgeführt, ist es mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyten möglich, die Temperatur über einen weiten Bereich zu variieren. Die Temperatur zum galvanischen Abscheiden kann insbesondere 20 bis 50°C, bevorzugt 25 bis 40°C, betragen.

[0053] Des Weiteren können praktikable Stromdichten, beispielsweise 0,2 bis 10 A/dm², insbesondere 0,5 bis 8,0 A/dm², bevorzugt 1,0 bis 8,0 A/dm² oder 0,5 bis 6 A/dm², weiter bevorzugt 2,0 bis 6 A/dm², angelegt werden. Hierdurch kann das Verfahren mit guter Wirtschaftlichkeit betrieben werden.

[0054] Falls gewünscht oder erforderlich kann der pH-Wert während des Verfahrens eingestellt werden. Es kann analog zum oben beschriebenen Schritt B) vorgegangen werden. Eisen kann gegebenenfalls als Eisen(III)hydroxid gefällt und entfernt werden.

[0055] Für das Verfahren eignen sich alle gängigen Vorrichtungen, beispielsweise Trommel- oder Gestellvorrichtungen. Es können mehrere Kathoden bzw. Anoden verwendet werden. Üblicherweise wird der Elektrolyt beim galvanischen Abscheiden durchmischt. Hierfür können beispielsweise eines oder mehrere von Rührvorrichtungen, Umwälzpumpen (auch in Kombination mit Venturidüsen) oder Lufterblasungen eingesetzt werden.

[0056] Zum galvanischen Abscheiden von Zink wird das metallische Bauteil als Kathode geschaltet und an dessen Oberfläche zweiwertige Zink-Ionen zu metallischem Zink reduziert, wodurch der Zink-Überzug gebildet wird. Als Anode wird üblicherweise Zink eingesetzt.

(15) Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das Bauteil mit Zink-Überzug nach dem galvanischen Abscheiden einer Passivierungsbehandlung unterzogen. Hierfür wird das Bauteil mit Zink-Überzug mit einem geeigneten Passivierungsmittel behandelt, wie es dem Fachmann an sich bekannt ist. Hierfür können die beschichteten Bauteile beispielsweise mit einer Dünnschicht- oder Dickschichtpassivierung behandelt werden. Derartige Passivierungen enthalten typischerweise Chrom(III)- und Cobalt-Ionen als Korrosionsinhibitoren, sowie weitere schichtbildende Substanzen (z.B. Fluoride, Sulfate, Nitrate). Eine kommerziell erhältliche Passivierungslösung für Zink-Überzüge ist beispielsweise die Dünnschichtpassivierung SLOTOPAS Z 20 Blau bzw. das Passivierkonzentrat SLOTOPAS Z 21 Blau, die bei der Fa. Schlötter erhältlich sind. Es kann gemäß den entsprechenden Gebrauchsanleitungen des Herstellers vorgegangen werden.

[0057] Die Passivierungsbehandlung erfolgt nach dem galvanischen Abscheiden. Üblicherweise werden die Bauteile mit Zink-Überzug zunächst mit Wasser gespült. Falls eine Temperung der Bauteile mit Zink-Überzug durchgeführt wird, so kann die Passivierungsbehandlung grundsätzlich vor oder nach dem Tempern erfolgen.

(16) Gemäß einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird das Bauteil mit Zink-Überzug nach dem galvanischen Abscheiden getempert. Durch das Tempern wird der beim galvanotechnischen Beschichtungsprozess aufgenommene Wasserstoff ausgetrieben, um der Gefahr einer nachträglichen Versprödung des Bauteils durch den Wasserstoff entgegen zu wirken. Besonders bei hochfesten Stahlbauteilen ist werkstoffbedingt eine erhöhte Gefahr eines wasserstoffinduzierten Sprödbuchs vorhanden.

[0058] Zum Tempern wird üblicherweise auf eine Temperatur von 180 bis 230°C, bevorzugt 200 bis 230°C, erhitzt. Üblicherweise wird über einen längeren Zeitraum, beispielsweise 2 bis 24 h, getempert.

[0059] Vor dem Tempern wird das Bauteil üblicherweise mit Wasser gespült und getrocknet.

[0060] Die Temperung ist grundsätzlich optional und kann, unabhängig davon, ob eine Passivierungsbehandlung durchgeführt wird, erfolgen. Wird eine Passivierungsbehandlung durchgeführt, so kann diese sowohl vor als auch nach der Temperung erfolgen.

[0061] Zur Verdeutlichung der Erfindung wird auf die Figuren und die nachfolgenden Beispiele verwiesen.

Kurzbeschreibung der Figuren

[0062]

5 Fig. 1 zeigt einen schematischen Versuchsaufbau für die galvanische Abscheidung von Zink auf einem gewinkelten Stahlblech.

Fig. 2 zeigt einen schematischen Versuchsaufbau für die galvanische Abscheidung von Zink auf einem geraden Stahlblech.

10 Beispiele

Herstellung der Elektrolyte E1 bis E6

Vorgehensweise:

15 [0063] Der Ansatz der Elektrolyte erfolgte bei Raumtemperatur, indem entionisiertes Wasser mit den anderen Komponenten versetzt und gerührt wurde. Die Auflösung der Feststoffe wurde durch Erwärmen auf 60°C beschleunigt. Nach dem Bilden der Lösung wurde auf 25°C abgekühlt.

20 [0064] Falls erforderlich wurde der pH-Wert auf 5,2 durch Zugabe von 5 N-Salzsäure oder 50%-iger Kalilauge (756 g/L KOH) eingestellt.

Verwendete Reagenzien:

25 [0065] Kaliumchlorid wurde in technischer Qualität verwendet.

[0066] Als Zinkchlorid wurde Zinkchlorid HP der Fa. Schlötter verwendet.

[0067] Es wurden die Zusätze SLOTANIT BSF 1668 (Grundzusatz-Additiv) und SLOTANIT BSF 1662 (Glanzbildner-Additiv), allesamt erhältlich bei der Fa. Schlötter, eingesetzt.

[0068] Kaliumacetat wurde in "reinst" Qualität verwendet.

[0069] Glycin wurde in "reinst" Qualität verwendet.

30 [0070] Nicotinsäure wurde in technischer Qualität verwendet.

[0071] Als ethoxyliertes Thiodiglycol wurde eine 70%-ige Lösung, nämlich CHE ED 7127 70%, erhältlich bei Fa. Erbslöh, bzw. Aduxol TDG-027 70%, erhältlich bei Fa. Schärer & Schläpfer, eingesetzt.

Komponenten für Elektrolyt E1 (Grundelektrolyt):

35	73 g/L	ZnCl ₂ (entspricht 35 g/L Zn ²⁺ und 38 g/L Cl ⁻)
	260 g/L	KCl (entspricht 136 g/L K ⁺ und 124 g/L Cl ⁻)
	35,0 ml/L	SLOTANIT BSF 1668
	0,3 ml/L	SLOTANIT BSF 1662

40

Komponenten für Elektrolyt E2:

	73 g/L	ZnCl ₂
	260 g/L	KCl
45	35,0 ml/L	SLOTANIT BSF 1668
	0,3 ml/L	SLOTANIT BSF 1662
	20 g/L	Kaliumacetat (entspricht 8 g/L K ⁺ und 12 g/L AcO ⁻)

50

Komponenten für Elektrolyt E3:

	73 g/L	ZnCl ₂
	260 g/L	KCl
	35,0 ml/L	SLOTANIT BSF 1668
55	0,3 ml/L	SLOTANIT BSF 1662
	20 g/L	Kaliumacetat
	2,5 g/L	Glycin

EP 3 666 929 A1

Komponenten für Elektrolyt E4:

5	73 g/L	ZnCl ₂
	260 g/L	KCl
	35,0 ml/L	SLOTANIT BSF 1668
	0,3 ml/L	SLOTANIT BSF 1662
	20 g/L	Kaliumacetat
	2,5 g/L	Glycin
10	2,11 g/L	CHE ED 7127 70% bzw. Aduxol TDG-027 70%

Komponenten für Elektrolyt E5:

15	73 g/L	ZnCl ₂
	260 g/L	KCl
	35,0 ml/L	SLOTANIT BSF 1668
	0,3 ml/L	SLOTANIT BSF 1662
	20 g/L	Kaliumacetat
20	2,5 g/L	Glycin
	0,113 g/L	Nicotinsäure

Komponenten für Elektrolyt E6:

25	73 g/L	ZnCl ₂
	260 g/L	KCl
	35,0 ml/L	SLOTANIT BSF 1668
	0,3 ml/L	SLOTANIT BSF 1662
30	20 g/L	Kaliumacetat
	2,5 g/L	Glycin
	2,11 g/L	CHE ED 7127 70% bzw. Aduxol TDG-027 70%
	0,113 g/L	Nicotinsäure

Vorbehandlung der Stahlbleche

[0072]

1) Abkochentfettung mit SLOTOCLEAN 160 (Fa. Schlötter) für 15 min bei 65°C und anschließendes Spülen mit Wasser.

2) Salzsäurebeize mit 19%-iger Salzsäure und 40 mL/L Beizentfetter SLOTOCLEAN BEF 30 (Fa. Schlötter) für 7 min bei 25°C und anschließendes Spülen mit Wasser.

3) Elektrolytisches Entfetten mittels anodischer Entfettung mit SLOTOCLEAN DCG (Fa. Schlötter) bei einer kathodischen Stromdichte von 3 bis 6 A/dm² für 2 min bei 25°C und anschließendes Spülen mit Wasser.

4) Dekapieren mit verdünnter Salzsäure (1:10 Verdünnung von konzentrierter Salzsäure) für 1 min bei 25°C und anschließendes Spülen mit Wasser.

Galvanisches Abscheiden

[0073] Abscheideparameter im galvanischen Zinkelektrolyt:

Elektrolytvolumen: 3,0 L.

pH-Wert des Elektrolyts: 5,2.

Elektrolyttemperatur: 25°C.

Eingestellte Rührgeschwindigkeit am Magnetrührer: 300 U/min.

5 Allgemeine Vorgehensweise:

[0074] Der Versuchsaufbau für die galvanische Abscheidung mit einem Winkelblech aus Stahl ist in Fig. 1 illustriert. Der Versuchsaufbau für die galvanische Abscheidung mit einem geraden Blech aus Stahl ist in Fig. 2 illustriert.

10 **[0075]** Der Elektrolyt (1) liegt in einem Becherglas (10) vor und wurde mittels Magnetrührer (15) und eines magnetischen Rührstäbchens (Länge: 40 mm, Durchmesser: 8 mm) (16) dauerhaft in Bewegung gehalten. Als Becherglas wurde ein Schott Duran-Becherglas (3,0 L, niedrige Form) verwendet. Die Temperatur wurde über ein Kontaktthermometer (17), das mit dem Heizungsrelais des Magnetrührers verbunden ist, gesteuert und konstant gehalten. Es wurde in den Beispielen ein Magnetrührer mit beheizbarer Platte des Typs IKA RET basic von der Fa. IKA verwendet. Als Stromquelle diente ein Konstanter (Gleichrichter) (20) der Fa. Gossen Metrawatt vom Typ SLP 240-40. Beispielhaft sind eine Stromstärke von 3,0 A und eine Spannung von 2,5 V illustriert.

15 **[0076]** Es wurden jeweils zwei Anoden (2, 2') zum galvanischen Abscheiden verwendet. Als Anodenmaterial wurden Feinzink-Anoden (99,99% Zn) nach DIN EN 1179 verwendet (Länge: 10 cm, Breite: 5 cm, Dicke: 1 cm). Die Anoden wurden 9 cm tief in den Elektrolyt eingetaucht.

20 **[0077]** Vor dem Einbringen der Kathodenbleche wurden diese der oben beschriebenen Vorbehandlung für Stahlbleche unterzogen.

[0078] Das Kathodenblech (3) wurde mittig zu den beiden Anoden in dem Becherglas angeordnet. Der Abstand zu den Anoden liegt jeweils zur Vorder- und Rückseite des Kathodenbleches bei 6 cm. Das Kathodenblech wird so tief in den Elektrolyt eingetaucht, dass die eingetauchte Gesamtfläche (Vorder- und Rückseite) einen Quadratdezimeter ergibt.

25 **[0079]** Falls erforderlich wurde der pH-Wert auf 5,2 durch Zugabe von 5 N-Salzsäure oder 50%-iger Kalilauge (756 g/L KOH) vor Beginn der Abscheidung eingestellt.

[0080] Es wurde jeweils bei der in den Beispielen angegebenen Stromdichte aus dem jeweiligen Elektrolyt galvanisch abgeschieden.

Passivierung:

30 **[0081]** Die beschichteten Bleche wurden nach der galvanischen Abscheidung von Zink umgehend mit Wasser gespült und anschließend in einer verdünnten Salzsäure (15 mL 25%-ige HCl auf 1 L Wasser) aufgehellt. Nach einem erneuten Spülvorgang mit Wasser wurde in einer Dünnschichtpassivierung SLOTOPAS Z 20 blau (angesetzt mit dem Passivierungskonzentrat SLOTOPAS Z 21 BLAU der Fa. Schlötter, 35 mL/L) bei 25°C, pH-Wert = 1,9 und 60 s Tauchzeit passiviert. Die beschichteten Bleche wurden anschließend mit Wasser gespült und bei 80°C für 15 Minuten in einem Umluftofen getrocknet. Vor der Beurteilung bzw. der weiteren Behandlung der Bleche wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Versuch A): Anbrennungen beim Winkelblech

40 Beispiele 1 bis 4, Vergleichsbeispiele 1 und 2:

45 **[0082]** Es wurden Winkelbleche mit der Geometrie des Typs 2 gemäß DIN 50957-2 eingesetzt. Das Material der Winkelbleche war Kaltbandstahl gemäß DIN EN 10139/10140 (Qualität DC03 LC MA RL). Die Winkelbleche wurden gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise vorbehandelt und dann beschichtet. Es wurden für die Vergleichsbeispiele 1 und 2 (VB1 und VB2) sowie für die Beispiele 1 bis 4 die Elektrolyte E1 bis E6 wie in Tabelle 1 angegeben eingesetzt. Die Stromdichte wurde variiert und betrug 0,25, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 bzw. 8,0 A/dm².

[0083] Die abgeschiedenen Schichtdicken lagen bei 10 µm. Die Bleche wurden dann, wie oben beschrieben, passiviert.

50 **[0084]** Bewertet wurden die Optik des abgeschiedenen Zink-Überzugs im Kantenbereich der Winkelbleche und die Anzahl der Anbrennungen (missfarbene, dunkle, amorphe oder grobkristalline, meist pulverige Bereiche in der Beschichtung), die durch erhöhte lokale Stromdichten entstehen können, durch in Augenscheinnahme beurteilt.

[0085] Es bedeuten:

- 55
- △ keine Anbrennungen
 - leichte Anbrennungen
 - mäßige Anbrennungen
 - ▲ starke Anbrennungen

[0086] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 - Anbrennungen beim Winkelblech

Beispiel/ Elektrolyt		Stromdichte in A/dm ²					
		0,25	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
VB1	E1	Δ	Δ	Δ	○	●	▲
VB2	E2	Δ	Δ	Δ	○	○	●
1	E3	Δ	Δ	Δ	○	○	○
2	E4	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	○
3	E5	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	○
4	E6	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ

[0087] Bei niedrigen und mittleren Stromdichten bis 2 A/dm² konnte aus allen Elektrolyten E1 bis E6 eine brauchbare Zink-Schicht abgeschieden werden. Bei hohen Stromdichten von 4 bzw. 8 A/dm² zeigten sich dann erhebliche Unterschiede bei den einzelnen Elektrolyten.

[0088] Im Vergleichsbeispiel 1 (VB1) ergab der borsäure- und ammoniumfreie Elektrolyt E1 ohne die Puffersubstanzen Acetat und Glycin untaugliche Zink-Überzüge, die an den Kantenbereichen massive Anbrennungen aufwiesen. Durch den Zusatz von Acetat konnten dann im Vergleichsbeispiel 2 (VB2) mit Elektrolyt E2 erste Verbesserungen erzielt werden, doch bei 8 A/dm² wurden noch immer zu viele Anbrennungen beobachtet.

[0089] Im Gegensatz hierzu wurden im Beispiel 1 mit dem Elektrolyt E3 auch bei hohen Stromdichten qualitativ gute Zink-Überzüge erhalten, die selbst bei 8 A/dm² nur leichte Anbrennungen zeigten. Mithin stellt der erfindungsgemäße Elektrolyt E3 einen veritablen borsäure- und ammoniumfreien Ersatz für herkömmliche Borsäure-haltige Elektrolyte dar.

[0090] In den Beispielen 2 bis 4 konnten dann mit den Additiven ethoxyliertes Thiodiglycol bzw. Nicotinsäure noch einmal eine deutliche Verbesserung erzielt werden.

Versuch B): Temperfähigkeit

Beispiele 5 bis 8, Vergleichsbeispiele 3 und 4:

[0091] Es wurden gerade Stahlbleche mit den Abmaßen 0,3 mm Dicke, 50 mm Breite und 130 mm Länge verwendet. Das Material der geraden Stahlbleche war Kaltbandstahl gemäß DIN EN 10139/10140 (Qualität DC03 LC MA RL). Die Stahlbleche wurden gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise vorbehandelt und dann beschichtet. Es wurden für die Vergleichsbeispiele 3 und 4 (VB3 und VB4) sowie für die Beispiele 5 bis 8 die Elektrolyte E1 bis E6 eingesetzt (siehe Tabelle 2 und Tabelle 3). Die Stromdichte wurde variiert und betrug 0,25, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 bzw. 8,0 A/dm². Die abgeschiedenen Schichtdicken lagen bei 10 μm.

[0092] Nach der galvanischen Zink-Abscheidung wurden die Bleche dann, wie oben beschrieben, passiviert, 48 h bei Raumtemperatur gelagert und anschließend bei 210°C für 24 h getempert.

[0093] Im Anschluss wurde bei Raumtemperatur die durch das Tempern verursachte Blasenbildung beurteilt.

[0094] Es bedeuten:

- Δ keine Blasenbildung
- leichte Blasenbildung
- mäßige Blasenbildung
- ▲ starke Blasenbildung

[0095] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2 - Blasenbildung nach Tempern

Beispiel/ Elektrolyt		Stromdichte in A/dm ²					
		0,25	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
VB3	E1	Δ	Δ	Δ	○	▲	▲
VB4	E2	Δ	Δ	Δ	○	▲	▲

(fortgesetzt)

Beispiel/ Elektrolyt		Stromdichte in A/dm ²					
		0,25	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
5	E3	△	△	△	●	▲	▲
6	E4	△	△	△	△	○	▲
7	E5	△	△	△	△	○	○
8	E6	△	△	△	△	△	△

[0096] In Beispiel 5 konnten mit dem Elektrolyt E3, der Kaliumacetat und Glycin enthält, bei gebräuchlichen Stromdichten zwischen 0,25 und 2 A/dm² sehr gut temperfähige Zink-Überzüge hergestellt werden, bei denen keinerlei Blasenbildung beobachtet wurde.

[0097] Eine weitere Verbesserung der Temperfähigkeit der bei höheren Stromdichten abgeschiedenen Zink-Überzüge wurde für die Elektrolyte E4 und E5 in den Beispielen 6 und 7 gefunden, die ethoxyliertes Thiodiglycol (E4) bzw. Nicotinsäure (E5) enthielten. Durch eine Kombination von beiden Additiven im Elektrolyt E6 konnte selbst bei einer Stromdichte von 8 A/dm² noch ein vollständig blasenfreier getemperter Zink-Überzug erhalten werden (siehe Beispiel 8).

[0098] Des Weiteren wurde bei Raumtemperatur der optische Eindruck (Glanz) beurteilt.

[0099] Es bedeuten:

- △ keine milchige Optik
- leicht milchige Optik
- mäßige milchige Optik
- ▲ stark milchige Optik

[0100] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 - Glanz nach Tempern

Beispiel/ Elektrolyt		Stromdichte in A/dm ²					
		0,25	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
VB3	E1	▲	▲	▲	▲	▲	▲
VB4	E2	▲	▲	▲	▲	▲	▲
5	E3	▲	●	●	●	●	●
6	E4	△	△	△	○	○	○
7	E5	△	△	△	△	△	△
8	E6	△	△	△	△	△	△

[0101] Die borsäure- und ammoniumfreien Elektrolyte 1 und 2 ergaben in den Vergleichsbeispielen 3 und 4 eine sehr milchige Optik mit zahlreichen Schlieren. Mit dem Acetat und Glycin enthaltenden Elektrolyt E3 konnte der Glanz verbessert und die milchig erscheinende Optik etwas reduziert werden.

[0102] Durch den Zusatz von ethoxylierten Thiodiglycol im Elektrolyt E4 und insbesondere durch den Zusatz von Nicotinsäure in den Elektrolyten 5 und 6 konnte dann der Glanz der getemperten Zink-Überzüge noch weiter verbessert werden (siehe Beispiele 6 bis 8). Die Zink-Überzüge zeigten unabhängig von der eingesetzten Stromdichte nur leichte bzw. gar keine milchig trübe Optik oder Schlieren.

Versuch C): Thermoschocktest

Beispiele 9 bis 12, Vergleichsbeispiele 5 und 6:

[0103] Es wurden gerade Stahlbleche mit den Abmaßen 0,3 mm Dicke, 50 mm Breite und 130 mm Länge verwendet. Das Material der geraden Stahlbleche war Kaltbandstahl gemäß DIN EN 10139/10140 (Qualität DC03 LC MA RL). Gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise wurden diese vorbehandelt und dann bei einer Stromdichte von 3,0

A/dm² beschichtet. Es wurden für die Vergleichsbeispiele 5 und 6 (VB5 und VB6) sowie für die Beispiele 9 bis 12 die Elektrolyte E1 bis E6 eingesetzt (siehe Tabelle 4). Die abgeschiedenen Schichtdicken lagen bei 10 µm.

[0104] Nach der galvanischen Zink-Abscheidung wurden die Bleche, wie oben beschrieben passiviert, 48 h bei Raumtemperatur gelagert und anschließend bei 220°C für 30 min gelagert und sogleich in auf 20°C temperiertes, filtriertes Leitungswasser gegeben.

[0105] Zunächst wurde das Leitungswasser auf etwaige Flitterbildungen untersucht und bewertet.

[0106] Die Bleche wurden im Anschluss an den Thermoschocktest für 15 min bei 80°C im Umluftofen getrocknet und nach Abkühlung auf Raumtemperatur nochmals die Haftfestigkeit visuell untersucht. Hierfür wurden 4 cm lange, 19 mm breite Klebestreifen (tesa® Film kristall-klar der Fa. Tesa SE) auf die Bleche geklebt und nach 60 s wieder entfernt. Die Zink-Überzüge wurden auf Beschädigungen hin kontrolliert.

[0107] Positiv bestanden sind beide Haftungstests, wenn keine Flitter oder andere Partikel, Abplatzungen, Blasen oder Beschädigungen beobachtet wurden.

[0108] Es bedeutet:

Δ Bestanden (keine Flitterbildung und gute Haftung)

[0109] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 - Haftung nach Thermoschocktest

Beispiel/ Elektrolyt	Stromdichte 3,0 A/dm ²
VB5	E1
VB6	E2
9	E3
10	E4
11	E5
12	E6

[0110] Für alle Elektrolyte wurde keine Flitterbildung festgestellt, und es zeigte sich eine gute Haftung des Zink-Überzugs auf dem Stahlblech. Mithin können mit dem borsäure- und ammoniumfreien Elektrolyt haftungsbeständige Zink-Überzüge hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Borsäure- und ammoniumfreier wässriger Elektrolyt zur galvanischen Abscheidung von Zink-Überzügen, umfassend:

- (a) Zn²⁺ in einer Konzentration von 15 bis 70 g/L;
- (b) Cl⁻ in einer Konzentration von 100 bis 200 g/L;
- (c) K⁺ und/oder Na⁺ insgesamt in einer Konzentration von 0,75 bis 6,0 mol/L;
- (d) Acetat in einer Konzentration von 5,0 bis 45 g/L;
- (e) Glycin und/oder Alanin insgesamt in einer Konzentration von 0,5 bis 30 g/L; und
- (f) Wasser;

wobei der Elektrolyt einen pH-Wert von 4,5 bis 6,5 aufweist.

2. Elektrolyt gemäß Anspruch 1, wobei die Konzentration von Zn²⁺ in dem Elektrolyt 20 bis 60 g/L, bevorzugt 25 bis 50 g/L, weiter bevorzugt 30 bis 40 g/L und am meisten bevorzugt 35 g/L, beträgt.

3. Elektrolyt gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Konzentration von Cl⁻ in dem Elektrolyt 120 bis 190 g/L, bevorzugt 130 bis 180 g/L und weiter bevorzugt 160 g/L, beträgt.

4. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Elektrolyt K⁺ enthält und die Konzentration von K⁺ 0,75 bis 6,0 mol/L, bevorzugt 2,7 bis 4,8 mol/L und weiter bevorzugt 3,3 bis 4,1 mol/L beträgt.

5. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Konzentration von Acetat in dem Elektrolyt 7,5 bis 30 g/L, bevorzugt 10 bis 20 g/L, am meisten bevorzugt 12 g/L, beträgt.

6. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Konzentration von Glycin und/oder Alanin insgesamt in dem Elektrolyt im Bereich von 0,5 bis 20 g/L, bevorzugt 1,0 bis 10 g/L, weiter bevorzugt 1,5 bis 5 g/L und am meisten bevorzugt 2,5 g/L, liegt.

7. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Elektrolyt

- (a) Zn^{2+} in einer Konzentration von 20 bis 60 g/L;
- (b) Cl^- in einer Konzentration von 120 bis 190 g/L;
- (c) K^+ in einer Konzentration von 2,7 bis 4,8 mol/L und 0 bis 0,5 mol/L Na^+ ;
- (d) Acetat in einer Konzentration von 7,5 bis 30 g/L; und
- (e) Glycin und/oder Alanin insgesamt in einer Konzentration von 0,5 bis 20 g/L

enthält.

8. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Elektrolyt zusätzlich (g) Nicotinsäure in einer Konzentration von 0,01 bis 2,0 g/L, bevorzugt 0,05 bis 1,0 g/L, weiter bevorzugt 0,08 bis 0,5 g/L, am meisten bevorzugt 0,1 g/L, enthält.

9. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Elektrolyt zusätzlich (h) ethoxyliertes Thiodiglycol mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen, in einer Konzentration von 0,3 bis 10 g/L, bevorzugt 0,5 bis 5 g/L, weiter bevorzugt 1,0 bis 3,5 g/L und am meisten bevorzugt 2,1 g/L, enthält.

10. Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Elektrolyt

- (g) Nicotinsäure in einer Konzentration von 0,05 bis 1,0 g/L, und/oder
- (h) ethoxyliertes Thiodiglycol mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen, in einer Konzentration von 0,5 bis 5 g/L enthält.

11. Verfahren zur Herstellung eines wässrigen Elektrolyts gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Schritte:

A) das Erzeugen einer wässrigen Lösung von

- (a') Zinkchlorid und/oder Zinkacetat;
- (b') Kaliumchlorid und/oder Natriumchlorid;
- (c') mindestens einem von Kaliumacetat, Natriumacetat und Essigsäure;
- (d') mindestens einem aus der Gruppe, die aus Glycin, einem Salz davon, Alanin und einem Salz davon besteht; und
- (e') optional Nicotinsäure oder einem Salz davon; und (f') optional ethoxyliertem Thiodiglycol mit durchschnittlich mindestens 20 Struktureinheiten, die von Ethylenoxid stammen; und

B) optional das Einstellen des pH-Werts auf 4,5 bis 6,5 durch Zugabe von Salzsäure oder durch Zugabe von Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid, die als Feststoff oder in Form einer wässrigen Lösung zugegeben werden können.

12. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils mit Zink-Überzug, umfassend das galvanische Abscheiden von Zink auf einem metallischen Bauteil aus einem Elektrolyt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei das metallische Bauteil Eisen oder eine Eisenlegierung umfasst oder daraus besteht.

14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13, wobei bei einer Temperatur von 20 bis 50°C, bevorzugt 25 bis 40°C, abgeschieden wird, und zum Abscheiden eine Stromdichte von 0,2 bis 10 A/dm², bevorzugt 0,5 bis 6 A/dm², verwendet wird.

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei das Bauteil mit Zink-Überzug nach dem galvanischen

Abscheiden einer Passivierungsbehandlung unterzogen wird.

- 16.** Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei das Bauteil mit Zink-Überzug nach dem galvanischen Abscheiden, optional vor oder nach einer Passivierungsbehandlung, getempert wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

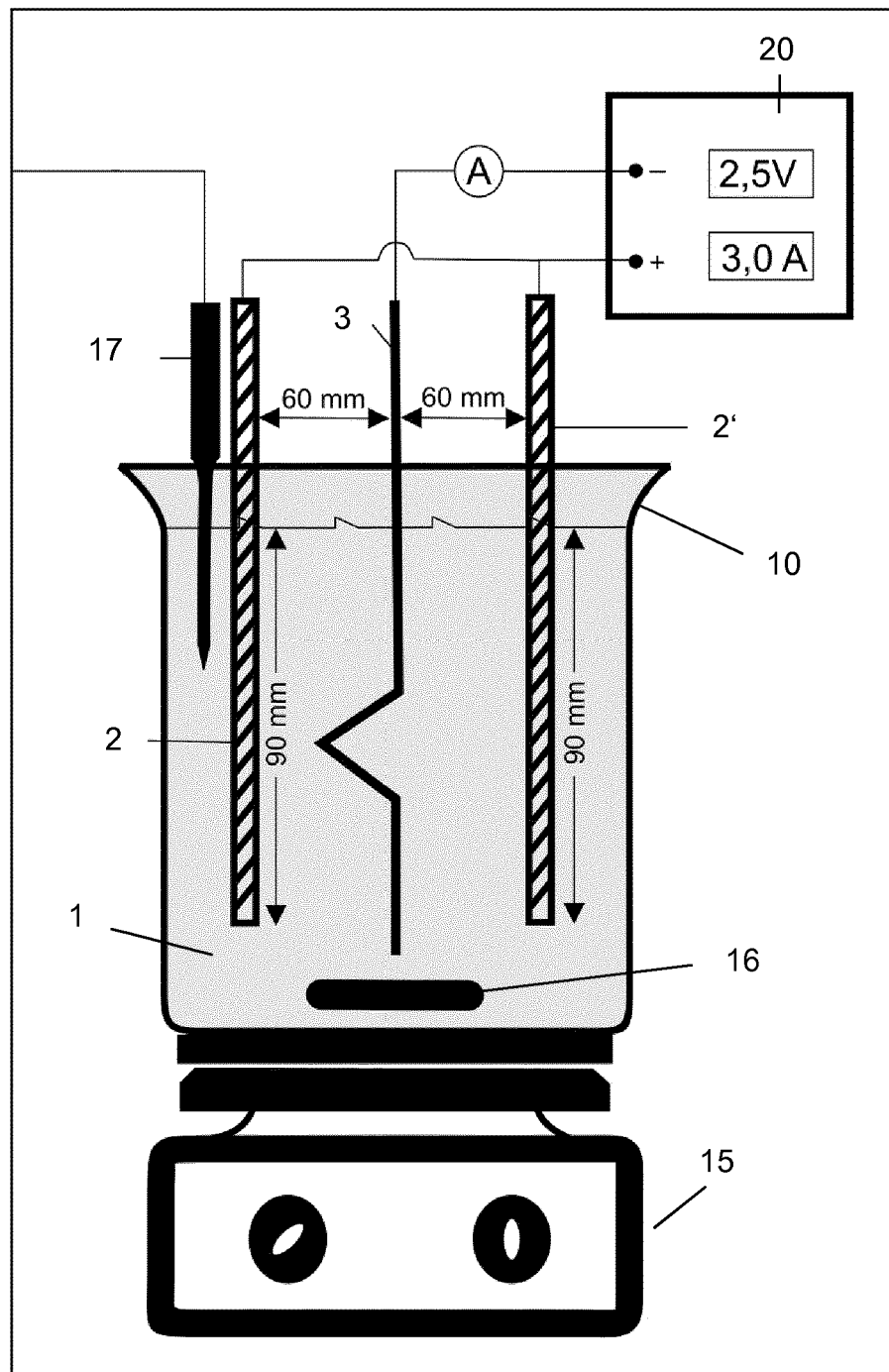
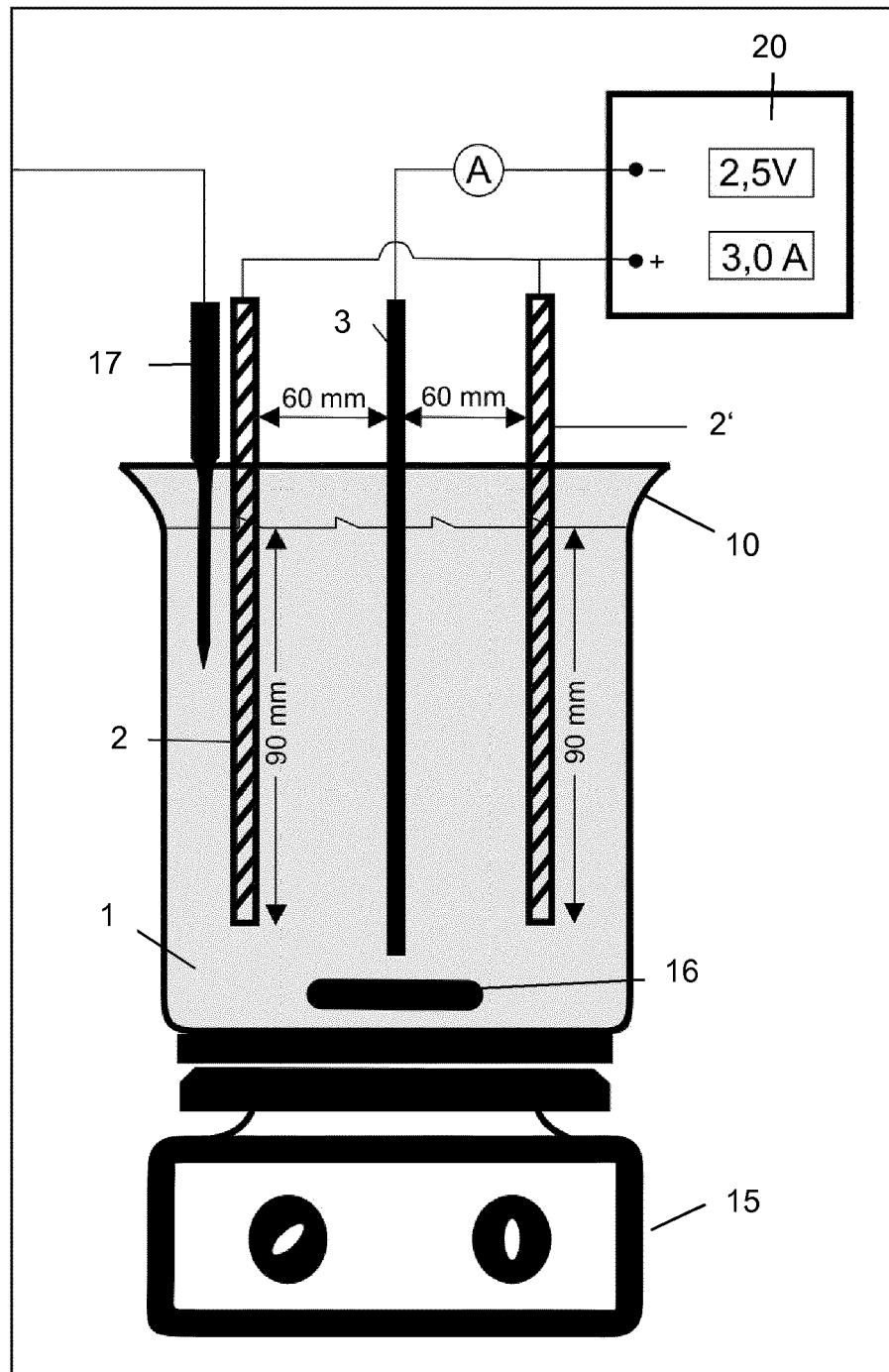


Fig. 2





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 21 1972

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)
Y	SU 1 585 390 A1 (REKERTAS ROMUALDAS V [SU]; DOBROVOLSKIS PRANTSISHKUS RIMG [SU] ET AL.) 15. August 1990 (1990-08-15) * Spalte 3, Zeilen 43-47; Tabelle 1 * * Spalte 4, Zeilen 46-58 *	1-16	INV. C25D3/22 C25D3/56 C25D5/48
Y	JOCHEN HEBER ET AL: "Borsäure vs. Essigsäure in sauren Zinkverfahren - ein Vergleich", GALVANOTECHNIK, LEUZE VERLAG, Bd. 105, Nr. 10, 1. Oktober 2014 (2014-10-01), Seiten 2150-2156, XP001592190, ISSN: 0016-4232 * Einleitung und Eigenschaften der Essigsäure (1. Absatz); Tabelle 1 *	1-16	
Y	US 2003/085130 A1 (VERBERNE WILHELMUS MARIA JOHAN [NL] ET AL) 8. Mai 2003 (2003-05-08) * Absatz [0018] - Absatz [0020] *	8,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	US 4 832 802 A (CANARIS VALERIE M [US]) 23. Mai 1989 (1989-05-23) * Zusammenfassung; Beispiel A * * Spalte 8, Zeile 65 - Spalte 9, Zeile 1 *	9,10	C25D
Y	CN 102 877 099 B (GEELY AUTOMOBILE RES INST ZJ; GEELY AUTOMOBILE RES INST ZJ ET AL.) 7. Januar 2015 (2015-01-07) * Absatz [0007] * * Absatz [0036] - Absatz [0038] *	15,16	
A	GB 1 125 584 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK) 28. August 1968 (1968-08-28) * Seite 2; Ansprüche 1-4, 7, 8, 12 *	1-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 17. Mai 2019	Prüfer Telias, Gabriela
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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 18 21 1972

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.

17-05-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
SU 1585390 A1	15-08-1990	KEINE	
US 2003085130 A1	08-05-2003	CN 1410602 A	16-04-2003
		DE 10146559 A1	10-04-2003
		EP 1295967 A2	26-03-2003
		JP 4307810 B2	05-08-2009
		JP 2003105585 A	09-04-2003
		KR 20030025876 A	29-03-2003
		US 2003085130 A1	08-05-2003
US 4832802 A	23-05-1989	EP 0346161 A1	13-12-1989
		JP H0257695 A	27-02-1990
		US 4832802 A	23-05-1989
CN 102877099 B	07-01-2015	KEINE	
GB 1125584 A	28-08-1968	BE 669857 A	21-03-1966
		CH 470484 A	31-03-1969
		DE 1496869 B1	02-10-1969
		GB 1125584 A	28-08-1968

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

- EP 2706132 A1 [0010]
- DE 2251103 A1 [0011]
- US 4877497 A [0012]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- J. HEBER. *Galvanotechnik*, 2014, vol. 105, 2150-2156 [0009]