

(19)



(11)

EP 4 265 804 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.10.2023 Patentblatt 2023/43

(21) Anmeldenummer: **23186596.5**

(22) Anmeldetag: **21.02.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 2/00 (2006.01) **C23C 2/02** (2006.01)
C23C 2/30 (2006.01) **C23G 1/08** (2006.01)
C23C 2/40 (2006.01) **C23G 1/00** (2006.01)
C23G 1/36 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23C 2/003; C23C 2/02; C23C 2/024; C23C 2/30;
C23C 2/405; C23G 1/00; C23G 1/08; C23G 1/36

(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

(30) Priorität: **29.04.2021 DE 102021111089**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
22157733.1 / 4 083 251

(71) Anmelder: **Seppeler Holding und Verwaltungs**
GmbH & Co. KG
33397 Rietberg (DE)

(72) Erfinder: **Hrdina, Mark**
30989 Gehrden (DE)

(74) Vertreter: **Horak, Michael**
Horak. Rechtsanwälte Partnerschaft mbB
Georgstraße 48
30159 Hannover (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 20-07-2023 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **VERFAHREN, ANLAGE UND VERWENDUNG DIESER IN DER DISKONTINUIERLICHEN
STÜCKVERZINKUNG**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren
und eine Anlage zur Verzinkung von Bauteilen, insbe-
sondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierli-
chen Verzinkung, wobei vor einer Aufbringung von Zink
auf die Oberfläche der Bauteile in einem Zinkbad, min-
destens eine Behandlung des Bauteils in einem Fluss-

mittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benet-
zungsbad erfolgt, bei welchen auf der Oberfläche des
mindestens einen Bauteils Bismut abgelagert wird. Fer-
ner betrifft die Erfindung auch die Verwendung eines sol-
chen Verfahrens sowie die mit einem solchen Verfahren
hergestellten Bauteile.

EP 4 265 804 A2

Beschreibung

Kurzdarstellung der Erfindung

- 5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, eine Anlage und deren Verwendung zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen.
- [0002]** Das Verfahren und die Anlage werden dabei insbesondere in der Stückverzinkung eingesetzt, bei welcher einzelne Teile in Bädern, im sogenannten Tauchverfahren, behandelt werden und diese eine Oberflächenbehandlung erfahren. Hierbei wird von der diskontinuierlichen Stückverzinkung oder Feuerverzinkung bzw. Schmelztauchverzinkung gesprochen. Im Gegensatz hierzu steht die Bandverzinkung, die einen kontinuierlichen Verzinkungsprozess (DIN EN 10143 und DIN EN 10346) beinhaltet.
- 10 **[0003]** Bei der diskontinuierlichen Stückverzinkung, welche nach der DIN EN ISO 1461 Norm geregelt ist, wird mithilfe eines Schmelzbades von $\geq 98,0$ Gew.% Zink (Zn) und weiterer Begleitelemente ein Korrosionsschutz generiert, der auf der aufgetragenen Schichtdicke basiert. In einigen Fällen kann diese Schichtdicke durchschnittlich mehrere 100 μm (Mikrometer) dick sein. Bekannte Verfahren der Stückverzinkung umfassen hierbei eine chemische Vorbehandlung im Entfettungsbad, Beizbad und Flussmittelbad mit dazwischenliegenden Spülbädern, wobei die Bauteiloberflächen in den einzelnen Bädern von artfremden Stoffen gereinigt und/oder vorbehandelt werden. Die dazwischenliegenden Spülbäder haben die Aufgabe ein Verschleppen von Chemikalien aus dem jeweiligen Behandlungsbad in den nächsten Prozessschritt zu vermeiden bzw. zu reduzieren. Im Anschluss erfolgt nach einer Lufttrocknung oder der Behandlung in einem
- 15 Trockenofen (80°C bis 120°C) die Aufbringung einer Zinkoberfläche, bei der das Bauteil in ein Zinkbad mit flüssigem Zink ($\geq 98,0$ Gew.% Zink (Zn); Temperatur von 440 bis 460°C) getaucht wird. In der anschließenden Freibewitterung reagiert die auf dem Bauteil aufgetragene Zinkoberfläche mit den Bestandteilen der Umgebungsluft und bildet eine schützende Deckschicht, die Zinkkarbonatschicht (ZnCO_3), aus.
- [0004]** Im Gegensatz zu der diskontinuierlichen Stückverzinkung weist das Bauteil im kontinuierlichen Verzinkungsprozess geringere Zinkschichtdicken von ungefähr 7 μm bis 25 μm auf, die aufgrund anderer Verfahrenstechniken und als Folge der hohen Durchlaufgeschwindigkeit (bis zu 200 m/Min) des Bandes und somit einer kurzen Reaktionsdauer zwischen Stahlband und Zinkschmelze resultieren. Folglich bilden sich zwischen den beiden Verfahren der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verzinkung unterschiedliche Schutzdauern aufgrund der Zinkschichten aus.
- 25 **[0005]** Ein weiterer Unterschied zwischen dem kontinuierlichen und dem diskontinuierlichen Verfahren des Verzinkungsprozesses besteht aufgrund der zuständigen Normung in der Zusammensetzung der Zinkbadschmelze. Während bei der diskontinuierlichen Feuerverzinkung der Zinkgehalt in der Badschmelze ≥ 98 Gew.% betragen muss, ist dies bei dem kontinuierlichen Verzinkungsprozess nicht der Fall. So wurden speziell in den letzten Jahrzehnten im kontinuierlichen Verzinkungsprozess Legierungen mit höheren Aluminium(Al)-Anteilen entwickelt, die aufgrund einer anders ablaufenden Phasenbildung und Schichtaufbaus zu dünneren, duktileren und korrosionsbeständigeren Zinkschichten führen. Dazu zählt besonders die Zink-Aluminium-Legierung, ZnAl5-Legierung (Zn = 95 Gew.%, Al = 5 Gew.%), die unter dem Handelsnamen "Galfan" bekannt ist.
- 30 **[0006]** Bei dem diskontinuierlichen Feuerverzinkungsverfahren, im Folgenden der Einfachheit halber als Feuerverzinkung genannt, bilden sich ausgehend vom Bauteiluntergrund unterschiedliche Legierungsschichten bzw. Legierungsphasen (Γ -, $\delta 1$ -, ζ -, η -Phase) aus. Am Beispiel eines Stahlbauteils, sind dies Schichten oder Phasen von Zink (Zn) und Eisen (Fe), wie der Fig. 1 a) entnommen werden kann. Der Eisengehalt in den einzelnen Phasen nimmt in Richtung der Verzinkungsschicht an der Bauteiloberfläche ab (Γ -Phase = 21-28% Fe, $\delta 1$ -Phase = 7-11,5% Fe, ζ -Phase = 6-6,2% Fe, η -Phase < 0,08% Fe). Je nach Kompaktheit der $\delta 1$ -Phase, die als Diffusionsbarriere wirkt, kann sich die darüber befindliche ζ -Phase extrem ausbilden und bis zur Oberfläche durchwachsen; eine η -Phase (Reinzinkschicht) ist dann kaum bis gar nicht mehr vorhanden. Die Schichtbildung, speziell die $\delta 1$ - und ζ -Phase, ist von der Stahlzusammensetzung abhängig und bildet sich in Abhängigkeit des Si- und P-Gehaltes des Grundwerkstoffes unterschiedlich aus. Es können Schichtstärken > 150 μm erzeugt werden. Ferner ist die Bildung der Zinkschicht bei der Feuerverzinkung abhängig von der Tauchdauer bzw. Verweilzeit innerhalb des Zinkbades. Die Dicke der Schicht erhöht sich tendenziell mit zunehmender Tauchdauer.
- 40 **[0007]** Bei dem kontinuierlichen Verzinkungsprozess, ist eine nahezu störstofffreie Bauteiloberfläche notwendig, um das Bauteil mit einer Zink (Zn) - Aluminium (Al) - Legierung, vorzugsweise ZnAl5, zu überziehen, da Aluminium mit vielen Stoffen auf dem Bauteil, als auch in den Bädern oder den Zwischenprodukten reagieren kann, als auch die Oberflächenspannung der Zinkschmelze erhöht. Die daraus gewonnene Schicht weist üblicherweise eine Dicke von 7-25 μm (Mikrometer) auf. Die durch den kontinuierlichen Verzinkungsprozess gebildete Zinkschicht und Oberfläche weist aufgrund des höheren Aluminiumanteiles und dessen Wirkungsweise im Schichtaufbau eine andere Zusammensetzung auf als die der Feuerverzinkung. Insbesondere bildet sich direkt am Stahlgrund des Bauteils, eine Eisen-Aluminium (FeAl)-Grenzschicht aus, die jedes weitere Schichtdickenwachstum verhindert. Oberhalb dieser Grenzschicht sind eutektische Gefüge aus den Komponenten Aluminium und Zink, zumeist in einem Verhältnis von 5 % Aluminium zu 95 % Zink zu finden, wobei sich auch Zellen mit höherem Zinkgehalt bilden, wie der Fig. 1 b) zu entnehmen ist,
- 55

unabhängig vom Bauteil, seiner Stahlzusammensetzung und der Verweilzeit in der ZnAl5-Schmelze. Anders als beim Feuerverzinken, wirkt das in der Zinkschicht vorhandene Aluminium als Katalysator, der unmittelbar nach dem Verzinkungsvorgang entsprechende Passivschichten ausbildet. Darüber hinaus ist die Zinkschicht im Vergleich zum Feuerverzinkungsverfahren nicht so spröde und ermöglicht auch eine Umformung nach der Verzinkung. Die durch Dünnschichtverzinkung erzeugten Zinkschichten sind somit dünner, duktiler, stabiler und korrosionsbeständiger als die bei der Feuerverzinkung. Aufgrund der Tatsache, dass bei der ZnAl5-Legierung (Schmelzpunkt bei 382 °C, Arbeitstemperatur: 410 °C bis 430 °C) eine geringere Temperatur in der Schmelze und eine höhere Trockenofentemperatur (150-250 °C) Anwendung findet als bei der Feuerverzinkung, wird die Temperaturdifferenz zwischen Bauteil und Schmelze reduziert, wodurch das Bauteil und die Oberfläche nicht so stark beansprucht werden und die Verzugs- als auch Rissgefahr aufgrund des Freiwerdens von Eigenspannungen reduziert wird. Eine Übertragung der Verfahrensabläufe und Zusammensetzungen, die innerhalb des kontinuierlichen Verzinkungsprozesses auf einem Band, bei dem ein zweidimensionales genau definiertes Bauteil verzinkt wird, auf einen diskontinuierlichen Verzinkungsprozess bei dem unterschiedliche dreidimensionale Bauteile, verschiedener Geometrien, Materialien und/oder Bearbeitungszustände, verzinkt werden, ist in der Praxis bislang nicht erfolgreich gewesen.

[0008] Aufgrund steigender Optikansprüche als auch dem Wunsch nach funktionaleren, dünneren und korrosionsbeständigeren Zinkschichten und/oder immer schwerer werdenden Rahmenbedingungen, wie komplexeren und schwerer zu entfernende Einsatzstoffe auf der Bauteiloberfläche, Änderungen in der Stahlherstellung und der Stahlzusammensetzung, Grenzwertreduzierungen, Restriktionen in den Einsatzstoffen und/oder Umweltschutz, werden verbesserte Zinkoberflächen als auch Verfahren und/oder Vorrichtungen, die solche Oberflächen generieren können, benötigt.

[0009] Zwar sind auch Feuerverzinkungsverfahren bekannt, die ein Zink/Aluminiumbad verwenden, wie zuvor zu dem kontinuierlichen Verzinkungsverfahren beschrieben, wie beispielsweise in der WO 2002/042512 A1 dargestellt, jedoch scheint ein solches Verfahren, nicht prozesssicher die erforderliche Oberflächenqualität zu generieren, die für alle Anwendungen verwendet werden kann, da die verzinkte Oberflächenstruktur mit Zunahme der Komplexität des Bearbeitungszustandes und Geometrie der Bauteile durch das schlechtere Benetzungsverhalten Störungen im Schichtaufbau, der Verzinkungsschicht und der Verzinkungsqualität aufweist.

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren und eine Anlage zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermindert oder gar löst, indem insbesondere die Bauteiloberfläche einer Vorabbehandlung unterworfen wird, die einen Auftrag einer Zinkschicht mit geringer Dicke ermöglicht, vorzugsweise bei Verwendung von 5 Gew.% Aluminium (Al) im Schmelzbad.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierlichen Verzinkung, wobei vor einer Aufbringung von Zink auf die Oberfläche der Bauteile in einem Zinkbad, vorzugsweise einem Zink-Aluminium-Legierung, wie ZnAl5-Legierung, mindestens eine Behandlung des Bauteils in einem Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad erfolgt, bei welchen auf der Oberfläche des mindestens einen Bauteils Bismut abgelagert wird.

[0012] Das mindestens eine Bauteil wird hierbei in einem Aspekt in das Flussmittel-/Benetzungsbad getaucht, welches die folgende Flussmittel-/Benetzungsmittelzusammensetzung aufweist: (a) 80 Gew. % bis 98 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid), vorzugsweise 88 Gew.% ± 2 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid); (b) 1 Gew.% bis 19 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid), vorzugsweise 12 Gew.% ± 2 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid); und (c) 0,1 g/l bis 4 g/l Bi^{3+} , vorzugsweise 2 g/l $\pm 0,5$ g/l Bi^{3+} (Bismutionen), wobei die Gewichtsangaben auf das Fluss-/Benetzungsmittel bezogen sind und die Summe aller Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt, wobei ferner das Flussmittel-/Benetzungsbad einen pH-Wert von $\leq 2,0$, bevorzugt von $\text{pH} \leq 1$, besonders bevorzugt pH -Wert $\leq 0,5$ aufweist. Das Fluss-/Benetzungsmittel des Flussmittel-/Benetzungsbades liegt in bevorzugten Ausführungsform in wässriger Lösung vor und der Gesamtsalzgehalt liegt innerhalb des Bades im Bereich von 100 bis 650 g/l, bevorzugt im Bereich von 250 bis 450 g/l.

[0013] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad in ein oder mehrere Schritte aufgeteilt, sodass die einzelnen Schritte innerhalb des Prozessschrittes der Flussmittelbehandlung und Benetzung einzeln auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils einwirken können, wobei die Schritte des Prozessschrittes der Flussmittel-/Benetzungsbehandlung wie folgt aufgetrennt werden:

a) Vorflux und Hauptflux, wobei das Vorflux/Benetzungsbad eine Prozesslösung umfassend Bismut in Form von Bi^{3+} im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l und einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ aufweist und eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut (Bi) bewirkt; und wobei das Hauptflux ZnCl_2 (Zinkchlorid) im Bereich von 80 Gew.% bis 98 Gew.%, vorzugsweise 88 Gew.% ± 2 Gew.% umfasst, und

NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 1 Gew.% bis 19 Gew.%, vorzugsweise 12 Gew.% ± 2 Gew.%, wobei die Gewichtsangaben auf die Menge an $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen sind und die Summe dieser Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt; wobei ferner der pH-Wert des Hauptfluxbades bei einem pH-Wert von 0,5 bis pH 6, vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 5$, besonders bevorzugt bei pH 4 liegt; und/oder

b) Vorflux und Hauptflux, wobei

das Vorflux ein Benetzungsbad umfasst, dass eine Prozesslösung umfassend Bismut in Form von Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; und

NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 100 g/l bis 350 g/l aufweist; und

einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ aufweist und eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut (Bi) und NH_4Cl (Ammoniumchlorid) bewirkt; und wobei

das Hauptflux ZnCl_2 (Zinkchlorid) im Bereich von 80 Gew. % bis 98 Gew.%, vorzugsweise 88 Gew.% ± 2 Gew.; und

NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 1 Gew.% bis 19 Gew.%, vorzugsweise 12 Gew.% ± 2 Gew.%;

wobei die Gewichtsangaben auf die Menge $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen sind und die Summe dieser Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt; und

wobei ferner der pH-Wert des Hauptfluxbades bei einem pH-Wert von 0,5 bis pH 6, vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 5$, besonders bevorzugt bei pH 4 liegt.

[0014] In einem weiteren Aspekt der Erfindung wird das Bauteil in einem dem Zinkbad vorgeschalteten Benetzungsbad behandelt, in welchem das Bauteil mit einer Prozesslösung behandelt wird, die folgende Zusammensetzung umfassend aufweist:

a) Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l und einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$; oder

b) Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; und

NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 100 g/l bis 350 g/l, behandelt wird;

wobei der pH-Wert der Prozesslösung bei $\leq 2,0$, vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt bei $\text{pH} \leq 0,5$ liegt.

[0015] Das Bismut (Bi) wird in der Prozessflüssigkeit des mindestens einen Prozessbades vorzugsweise in Form von Bismutchlorid (BiCl_3), Bismutoxid (Bi_2O_3), Bismutsubcarbonat ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) und/oder Bismutgranulat (Metallbasis) eingesetzt.

[0016] Die Badtemperatur des Flussmittel-/Benetzungsbades, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform ferner 30°C und 60°C , vorzugsweise zwischen 40°C bis 50°C . Darüber hinaus ist eine Vorbehandlungszeit im Flussmittel-/Benetzungsbades, Flussmittel- und/oder Benetzungsbad von vorzugsweise 10 Sekunden (sek) bis 2 Minuten (min), besonders bevorzugt 20 sek bis 60 sek vorgesehen.

[0017] In einer Ausführungsform überschreitet die Prozesslösung innerhalb des Flussmittel-/Benetzungsbades, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades einen Grenzwert an Eisenionen ($\text{Fe}^{2+/3+}$) von 3 g/l bis 10 g/l, besonders bevorzugt bei ≤ 5 g/l nicht.

[0018] In dem Verfahren ist in einem weiteren Aspekt zwischen dem mindestens einem Flussmittel-/Benetzungsbades, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad mindestens ein Spülvorgang in einem Spülbad vorgeschaltet, nachgeschaltet oder zwischengeschaltet.

[0019] Ferner wird in einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung die Prozesslösung innerhalb eines Prozessbades mittels mindestens einer Aufbereitungsanlage aufbereitet und die von Störstoffen aufbereitete Prozesslösung und/oder Komponenten werden dem Prozessbad, wie beispielsweise dem Flussmittel-/Benetzungsbades, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad wieder zugeführt. In der Aufbereitungsanlage wird ein Teil der Prozessflüssigkeit des Prozessbades vorzugsweise

a) während des laufenden Betrieb aufbereitet, indem ein Volumen an Prozessflüssigkeit aus dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades entnommen wird und in einem separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bei einem pH-Wert von 2,0 bis 6,0, vorzugsweise von pH 3,5 bis 4,2 behandelt und aufbereitet wird; oder

b) entnommen und in einem ersten separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und einem pH-Wert von über 2, vorzugsweise zwischen 2,0 und 2,5, behandelt, und wobei das Filtrat im weiteren Schritt in einem zweiten separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bei einem pH-Wert 3,0 bis 6,0, vorzugsweise von 3,5 bis 4,2 behandelt wird.

[0020] Der Fällungsschlamm innerhalb des mindestens einen separaten Beckens der Aufbereitung wird in einem Aspekt in mindestens einer nachgeschalteten Filterpresse gesammelt und entsorgt, wobei die aufbereitete Prozessflüssigkeit als Filtrat dem Prozessbad zurückgeführt wird und/oder die in der Aufbereitung gewonnene Komponente dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades wieder zugeführt wird.

[0021] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind der Flussmittel-/Benetzungsbehandlung, Flussmit-

telbad und/oder Benetzungsbad ein oder mehrere Prozessschritte und/oder Prozessbäder zur Reinigung des Bauteils vorgeschaltet, wobei der mindestens eine Prozessschritt vorzugsweise umfasst:

- a) eine Entfettung der Bauteiloberfläche mittels mindestens eines Entfettungsbades, wobei das Entfettungsbad vorzugsweise ferner mindestens einen Regenerationskreislauf umfasst, in dem die Prozessflüssigkeit des Entfettungsbades aufbereitet wird;
- b) einen Beizprozess, der in mindestens einem Beizbad erfolgt, wobei das Beizbad vorzugsweise ferner mindestens einen Regenerationskreislauf umfasst, in dem die Prozessflüssigkeit des Beizbades aufbereitet wird; und/oder
- c) ein Spülen der Bauteiloberfläche mit einem oder mehreren Spülbädern, welche den Prozessbädern vorgeschaltet, zwischengeschaltet oder nachgeschaltet sind.

[0022] Die Prozessflüssigkeit der Prozessschritte in den Prozessbädern wird in einem Aspekt der vorliegenden Erfindung bewegt, um eine bessere Reinigung des Bauteils durch diese zu ermöglichen.

[0023] Der Behandlung des Bauteils im Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad sind in einer Ausführungsform (i) ein oder mehrere Trocknungsschritte im Trockenofen nachgeschaltet, wobei Flüssigkeitsreste am Bauteil bei einer Temperatur zwischen 100-230 °C und einer bevorzugten Verweilzeit zwischen 1 min und 30 min entfernt werden; und/oder (ii) ein oder mehrere Verzinkungsschritte nachgeschaltet sind, wobei das Zinkbad (7) 2 Gew. % bis 10 Gew. % Aluminium (Al) und 90 Gew. % bis 98 Gew. % Zink (Zn), wobei vorzugsweise 5 Gew. % ± 1 Gew. % Al und 95 Gew. % ± 1 Gew. % Zn umfasst und die Verweilzeit der Bauteile im Zinkbad (7) bei ≤ 10 Min, vorzugsweise bei 5 min ± 1 min bei einer Temperatur von 420°C ± 10 °C liegt.

[0024] Ferner kann das mindestens eine Bauteil nach einem weiteren Aspekt des Verfahrens in mindestens einem Abschreckbad abgekühlt werden und/oder in mindestens einem zusätzlichen Nachbehandlungsschritt bearbeitet werden, wobei vorzugsweise in dem mindestens einen Nachbehandlungsschritt mindestens eine weitere Schutzschicht auf der Bauteiloberfläche aufgebracht wird.

[0025] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Flussmittel-/Benetzungsmittelzusammensetzung zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierlichen Verzinkung umfassend die folgende Zusammensetzung:

88 Gew. % ± 2 Gew. % ZnCl_2 (Zinkchlorid);
 12 Gew. % ± 2 Gew. % NH_4Cl (Ammoniumchlorid); und
 2 g/l $\pm 0,5$ g/l Bi^{3+} (Bismutionen);

wobei die Gewichtsangaben auf das Fluss-/Benetzungsmittel bezogen sind und die Summe aller Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt, wobei ferner das Flussmittel-/Benetzungsbad einen pH-Wert $\leq 2,0$, vorzugsweise von pH $\leq 1,0$, besonders bevorzugt von pH $\leq 0,5$ aufweist.

[0026] Die Erfindung betrifft darüber hinaus eine Benetzungsmittelzusammensetzung zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen umfassend die folgende Zusammensetzung:

Bismut (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; und
 NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von ≤ 350 g/l bei einen pH-Wert $\leq 2,0$, vorzugsweise von pH $\leq 1,0$, besonders bevorzugt von pH $\leq 0,5$.

[0027] Die Erfindung betrifft ferner eine Anlage zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen zur diskontinuierlichen Verzinkung, wobei die Anlage mindestens ein Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad aufweist, dass dem Zinkbad vorgeschaltet ist und bei dem auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils Bismut aufgetragen wird.

[0028] Die Anlage weist hierbei vorzugsweise mindestens ein Flussmittel-/Benetzungsbad auf, dass

- a) die folgende Flussmittel-/Benetzungsmittelzusammensetzung aufweist:

80 Gew. % bis 98 Gew. % ZnCl_2 (Zinkchlorid), vorzugsweise 88 Gew. % ± 2 Gew. % ZnCl_2 (Zinkchlorid);
 1 Gew. % bis 19 Gew. % NH_4Cl (Ammoniumchlorid), 12 Gew. % ± 2 Gew. % NH_4Cl (Ammoniumchlorid); und
 0,1 g/l bis 4 g/l Bi^{3+} (Bismutionen), vorzugsweise 2 g/l $\pm 0,5$ g/l Bi^{3+} (Bismutionen); wobei die Gewichtsangaben auf das Fluss-/Benetzungsmittel bezogen sind und die Summe aller Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt, wobei ferner das Flussmittel-/Benetzungsbad einen pH-Wert von $\leq 2,0$, bevorzugt von pH $\leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\leq 0,5$ aufweist;

- b) in wässriger Lösung vorliegt und der Gesamtsalzgehalt innerhalb des Bades im Bereich von 100 bis 650 g/l,

bevorzugt im Bereich von 250 bis 450 g/l liegt;

c) in ein oder mehrere Schritte aufgeteilt sind, sodass die einzelnen Schritte innerhalb des Prozessschrittes der Flussmittelbehandlung und Benetzung einzeln auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils einwirken können, wobei das Flussmittel-/Benetzungsbad wie folgt aufgetrennt wird:

i) Vorflux und Hauptflux, wobei das Vorflux ein Benetzungsbad umfasst, dass eine Prozesslösung umfassend Bi^{3+} (Bismutionen) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l und einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ aufweist und eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut (Bi) bewirkt; und wobei

das Hauptflux ZnCl_2 (Zinkchlorid) im Bereich von 80 Gew. % bis 98 Gew.%, vorzugsweise $88 \text{ Gew.} \% \pm 2 \text{ Gew.} \%$ und

1 Gew.% bis 19 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid), vorzugsweise $12 \text{ Gew.} \% \pm 2 \text{ Gew.} \%$ NH_4Cl (Ammoniumchlorid); und wobei die Gewichtsangaben auf die Menge $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen sind und die Summe

dieser Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt umfasst; und wobei ferner der pH-Wert des Hauptfluxbades bei einem pH-Wert von 0,5 bis pH 6, vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 5$, besonders bevorzugt bei pH 4 liegt;

ii) Vorflux und Hauptflux, wobei das Vorflux/Benetzungsbad eine Prozesslösung umfassend Bi^{3+} (Bismutionen) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l und

NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 100 g/l bis 350 g/l aufweist; und einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ aufweist und eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut (Bi) und NH_4Cl (Ammoniumchlorid) bewirkt; und

wobei das Hauptflux ZnCl_2 (Zinkchlorid) im Bereich von 80 Gew. % bis 98 Gew.%, vorzugsweise $88 \text{ Gew.} \% \pm 2 \text{ Gew.} \%$ und

NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 1 Gew.% bis 19 Gew.%, vorzugsweise $12 \text{ Gew.} \% \pm 2 \text{ Gew.} \%$ umfasst; und wobei die Gewichtsangaben auf die Menge $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen sind und die Summe dieser Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt; und

wobei ferner der pH-Wert des Hauptfluxbades bei einem pH-Wert von 0,5 bis pH 6, vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 5$, besonders bevorzugt bei pH 4 liegt.

[0029] In einer Ausführungsform umfasst die Anlage ein dem Zinkbad vorgeschaltetes Benetzungsbad, in welchem das Bauteil mit einer Prozesslösung umfassend

a) Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l und einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$; oder

b) Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; und

NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 100 g/l bis 350 g/l, aufweist, bei einem pH-Wert der Prozesslösung von $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$,

behandelt wird.

[0030] Zwischen dem mindestens einem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad kann in der Anlage in einem Aspekt der Erfindung mindestens ein Spülbad vorgeschaltet, nachgeschaltet oder zwischengeschaltet sein.

[0031] Die Anlage umfasst in einer Ausführungsform zusätzlich mindestens eine Aufbereitungsanlage, bei der Störstoffe oder Störflüssigkeiten der Prozesslösung des mindestens einen Prozessbads innerhalb der mindestens Aufbereitungsanlage reduziert oder entnommen werden und die aufbereitete Prozesslösung und/oder eine aufbereitete Komponente dem jeweiligen Prozessbads wieder zugeführt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Aufbereitungsanlage mindestens ein separates Bad, indem

a) die Prozessflüssigkeit des Prozessbades während des laufenden Betrieb aufbereitet wird, wobei ein Volumen an Prozessflüssigkeit aus dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) entnommen wird und mit Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bei einem pH-Wert von 2,0 bis 6,0, vorzugsweise von pH 3,5 bis 4,2 behandelt und aufbereitet wird; oder

b) die Prozessflüssigkeit aufbereitet wird, wobei ein Volumen der Prozessflüssigkeit aus dem Flussmittel-/Benet-

zungsbades, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades (5) entnommen wird und in einem ersten separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und einem pH-Wert von über 2, vorzugsweise zwischen 2,0 und 2,5 behandelt wird, und wobei das Filtrat im weiteren Schritt in einem zweiten separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4,2 behandelt wird.

[0032] In einem weiteren Aspekt sind dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad der Anlage ein oder mehrere Prozessschritte und/oder Prozessbäder zur Reinigung des Bauteils vorgeschaltet. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das mindestens eine dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad vorgeschaltete Prozessbad:

- a) ein Entfettungsbad zur Entfettung der Bauteiloberfläche;
- b) ein Beizbad zum Beizen der Bauteils; und/oder
- c) ein oder mehrere vorgeschaltete, zwischengeschaltete oder nachgeschaltete Spülbäder zum Spülen der Bauteiloberfläche.

[0033] Die Anlage kann ferner in einem weiteren Aspekt ein oder mehrere Behandlungsschritte umfassen, die dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad nachgeschaltet sind. Diese Prozessschritte umfassen vorzugsweise

- a) ein oder mehrere Trockenöfen zur Trocknung des Bauteils;
- b) ein oder mehrere Verzinkungsbäder zur Verzinkung der Bauteiloberfläche;
- c) mindestens einem Abschreckbad; und/oder
- d) mindestens ein Nachbehandlungsbad, vorzugsweise zur Auftragung mindestens einer weiteren Schutzschicht auf der Bauteiloberfläche.

[0034] Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines zuvor beschriebenen Flussmittel-/Benetzungsmittels, Flussmittels und/oder Benetzungsmittels in dem zuvor beschriebenen Verfahren und/oder Anlage sowie die Verwendung des zuvor beschriebenen Verfahrens und/oder der Anlage zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierlichen Verzinkung in einer ZnAl5-Schmelze.

[0035] Ferner betrifft die Erfindung auch Bauteile hergestellt nach dem zuvor beschriebenen Verfahren.

[0036] Die vorliegende Erfindung wird durch die Ausführungsformen in den Ansprüchen gekennzeichnet und durch die Ausführungen in der folgenden Beschreibung, den Beispielen und den Zeichnungen näher beschrieben.

Beschreibung der Zeichnungen

[0037]

Fig. 1 Darstellung der Legierungsschichten bzw. Legierungsphasen nach der diskontinuierlichen (a) und kontinuierlichen (b) Verzinkung an einem metallischen Bauteil.

Fig. 2 Schematische Darstellung des bevorzugten Aufbaus einer erfindungsgemäßen Anlage mit den einzelnen Prozessbädern (1-8) und ihren Regenerationskreisläufen (unterhalb der Bäder dargestellt).

(1) Entfettungsbad mit alkalischer Heißentfettung, einer Badrotation, einer Temperatur $\geq 60^\circ\text{C}$; (2) Mindestens ein unbeheiztes Spülbad umfassend Stadtwasser, ohne Badbewegung; (3) Beizbad mit $\leq 70\text{--}105\text{ g/l HCl}$, $\geq 110\text{--}130\text{ g/l Eisen (Fe)}$ und Badrotation; (4) Mindestens ein unbeheiztes Spülbad umfassend Stadtwasser, ohne Badbewegung; (5) Flussmittel-/Benetzungsbad mit (5.1) Gemeinsamen Flussmittel-/Benetzungsbad umfassend 88 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid), 12 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid), 2 g/l Bi^{3+} (Bismutionen), einer Temperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$ und einer Badrotation; (5.2.1) Benetzungsbad umfassend 0,1-10 g/l Bi^{3+} (Bismutionen) bei einer Temperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$ und einer Badrotation; (5.2.2) Benetzungsbad umfassend 0,1-10 g/l Bi^{3+} (Bismutionen) und 100-350 g/l NH_4Cl (Ammoniumchlorid) bei einer Temperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$ und einer Badrotation; (5.3) Getrenntes Flussmittel-/Benetzungsbad mit einem Vorflux bzw. Benetzungsbad umfassend 0,1-10 g/l Bi^{3+} (Bismutionen) oder umfassend 0,1-10 g/l Bi^{3+} (Bismutionen) und $\leq 350\text{ g/l NH}_4\text{Cl}$ (Ammoniumchlorid) bei einer Temperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$ und einer Badrotation sowie einem Hauptflux umfassend 88 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid), 12 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid) bei einer Temperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$ und einer Badrotation; (6) Trocknungsofen mit einer Temperatur von $100\text{--}230^\circ\text{C}$; (7) Zinkbad umfassend eine ZnAl5-Schmelze umfassend 5 Gew.% Al und 95 Gew.% Zn mit einer Temperatur von $410\text{--}430^\circ\text{C}$ und ggf. Badrotation und Überlauf; (8) Abschreck- und/oder Nachbehandlungsbad und ggf. Badrotation und Überlauf; Bauteilbewegung oberhalb der Bäder mittels Pfeilen dargestellt; Regenerationskreisläufe Pfeile und schema-

tische Becken unterhalb der Prozessbäder; Badbewegung (gestrichelte Linie innerhalb der Prozessbäder)

Fig. 3 Schematische Darstellung des bevorzugten Aufbaus eines Flussmittel-/Benetzungsbades, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad mit Aufbereitungsanlage.

Fig. 4 Schematische Darstellung Fällungsprozesse innerhalb der Aufbereitung.
(a) Fällung von Bismut (Bi) und Eisen bzw. Eisenionen und Rückführung in das Flussmittel-/Benetzungsbad;
(b) Getrennte Fällung von Bismut und Eisen bzw. Eisenionen in zwei separaten Bädern bzw. Becken nebst Rückführung der Prozessflüssigkeit und/der der Komponenten in das Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittel- und/oder /Benetzungsbad.

Fig. 5 Schematische Darstellung des bevorzugten Aufbaus eines Entfettungsbades mit alkalischer Heißentfettung mit Regenerationskreislauf.

Fig. 6 Schematische Darstellung des bevorzugten Aufbaus eines Beizbades mit Regenerationskreislauf und Vorla-
gebehältern.

Bezugszeichenliste

[0038]

- 1 Entfettungsbad
- 2 Spülbad
- 3 Beizbad
- 4 Spülbad
- 5 Flussmittel-/Benetzungsbad
- 6 Trockenofen
- 7 Zinkschmelze
- 8 Abschreck-/Nachbehandlungsbad
- 9 Regenerationskreislauf
- 10 Überlauf
- 11 Heizung
- 12 Reaktionsbehälter
- 13 Sammelbehälter
- 14 Fällungskreislauf
- 15 Beruhigungsbehälter

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0039] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, eine Anlage und deren Verwendung zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierlichen Verzinkung.

[0040] Im Folgenden sollten die Artikel "ein" und alle Ableitungen hiervon, wie sie hier verwendet werden, generell als "ein/e/es oder mehrere" verstanden werden, sofern nicht anderweitig angegeben oder aus dem Kontext als Singularform ersichtlich ist.

[0041] Sofern die Begriffe "enthält", "hat", "besitzt" und dergleichen in der Beschreibung oder den Ansprüchen verwendet werden, sollen diese Begriffe derart verstanden werden, wie der Begriff "aufweisend" oder "umfassend", d.h. nicht abschließend, außer es ist explizit angegeben.

[0042] Der im Folgenden verwendete Begriff "Bad" oder "Bäder" bezeichnet im allgemeinen Becken, die mit Flüssigkeit, vorzugsweise Prozessflüssigkeit, gefüllt werden können und in welche ein Bauteil eingelassen werden kann. Aus diesem Grund handelt es sich zumeist um nach oben hin offene Becken oder Bäder. Zwar wird grundsätzlich von mehreren Bädern gesprochen, es kann sich jedoch auch um ein Becken oder Bad handeln, dass in einzelne Abschnitte getrennt ist, die die jeweilige Prozessflüssigkeit umfassen. In einem solchen Fall würden die einzelnen Abschnitte jeweils einem Bad entsprechen.

[0043] Wie zuvor ausgeführt, handelt es sich bei der diskontinuierlichen Verzinkung um ein Verfahren bei dem ein oder mehrere Bauteile mehrere Prozessschritte in Form von Behandlungen in entsprechenden Bädern durchlaufen, wobei im Ergebnis eine Zinkschicht auf dem oder den Bauteil(en) aufgebracht wird. Die diskontinuierliche Verzinkung wird üblicherweise auch als Feuerverzinkung, Stückverzinkung und/oder Schmelztauchverzinkung bezeichnet.

[0044] Bei den in dem Verfahren oder Anlage verwendeten Begriff "Bauteil(e)" handelt es sich um metallische Bauteile jeglicher Art, vorzugsweise Bauteile aus eisenhaltigem bzw. eisenbasierten Material, insbesondere Bauteile aus Stahl, wie Rohlinge, Teilstücke, Konstruktionen und/oder fertige Werkstücke. Der Begriff "Bauteil" umfasst im Folgenden auch Gruppierungen und/oder Zusammenstellungen von Bauteilen unterschiedlicher oder gleicher Art und/oder unterschied-

lichem oder gleichem Material, die eine gemeinsame Behandlung in einem oder mehreren Prozessbädern und/oder Schritten durchlaufen können. Diese Gruppierungen können in einigen Fällen auch mithilfe geeigneter Hilfsmittel, wie Traversen, Warenträgern oder ähnlicher Vorrichtungen zusammengestellt werden.

[0045] Um eine möglichst reine und störungsfreie Oberfläche für die Verzinkung generieren zu können wird das Bauteil mithilfe bekannter Bäder, entfettet, gebeizt und/oder gesäubert, indem das mindestens eine Bauteil von einem Bad in das nächste übertragen wird, wie der Fig. 2 in den Nummern 1-4 zu entnehmen ist. Diese Schritte dienen der ganzheitlichen Bauteilreinigung.

[0046] Der entscheidende Prozessschritt in der Vorbehandlung des mindestens einen Bauteils, der eine dünne Verzinkungsschicht innerhalb des üblichen diskontinuierlichen Verzinkungsverfahrens erlaubt, ist die Behandlung des Bauteils im Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5), das sogenannte "Fluxen". Im Folgenden wird auch beim "Flux(en)" in Teilen zwischen dem Hauptflux und dem Vorflux unterschieden, wobei im Benetzungsbad bzw. Vorflux eine Benetzung des Bauteils mit Bismut und/oder Bismut und NH_4Cl erfolgt und im Hauptflux bzw. Flussmittelbad die eigentliche Flussmittelbehandlung mit $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ oder NH_4Cl alleine der Oberfläche erfolgt. Erfolgen beide Schritte gleichzeitig in einem Bad wird der Einfachheit halber von einem Flussmittel-/Benetzungsbad gesprochen. Wird nur Bismut alleine oder Bismut und NH_4Cl in einem Prozessbad eingesetzt wird der Einfachheit halber von einem Benetzungsbad, "Vorflux" bzw. vom "Benetzen" gesprochen. In Versuchen im Zusammenhang mit der Vorbehandlung von Bauteiloberflächen konnte zufällig festgestellt werden, dass sich durch die Optimierung des Flussmittel-/Benetzungsbades, insbesondere der Flussmittel-/Benetzungsmittelzusammensetzung, Flussmittelzusammensetzung und/oder des Benetzungsmittels in Kombination mit Zinklegierungen umfassend Aluminium, wie beispielsweise ZnAl5 -Legierungen, qualitativ hochwertige Oberflächenbeschichtungen generiert werden können, die eine im Vergleich zu der üblichen Feuerverzinkung dünnere Schichtdicke des Zinküberzugs aufweisen und nichtsdestotrotz korrosionsbeständig und formbar sind.

[0047] Der Prozessschritt des Fluxens und/oder Benetzens im Bad (5) kann hierbei in einem Schritt erfolgen oder alternativ aufgetrennt werden, um eine bessere Benetzung der Oberfläche zu erreichen. Im Folgenden werden die möglichen Varianten des Prozessschrittes des Fluxens und/oder Benetzens näher beschrieben.

[0048] Das Fluxen und Benetzen erfolgt in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in einem Flussmittel-/Benetzungsbad (5), wie in der Fig. 2, Nr. 5.1 dargestellt ist. In einem solchen Fall wird das mindestens eine Bauteil in das Flussmittel-/Benetzungsbad (5) getaucht, welches die folgende Flussmittel-/Benetzungsmittelzusammensetzung aufweist:

80 Gew. % bis 98 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid);
1 Gew.% bis 19 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid); und
0,1 g/l bis 4 g/l Bi^{3+} (Bismutionen),
wobei die Gewichtsangaben auf das Fluss-/Benetzungsmittel bezogen sind und die Summe aller Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt.

[0049] Der pH-Wert des Flussmittel-/Benetzungsbades (5) liegt ferner besonders bevorzugt bei $\text{pH} \leq 0,5$, jedoch maximal bei 2,0.

[0050] Untersuchungen der Oberfläche von Bauteilen nach der Verzinkung, die einer Vorbehandlung mittels der folgenden Zusammensetzung des Flussmittel-/Benetzungsbades (5) unterzogen wurden, zeigten einen überraschend positiven Effekt auf die Verzinkungsschicht, welche eine geringere Dicke, Formbarkeit und verbesserte Qualität gegenüber den Verzinkungsschichten aufwiesen, die nach den üblichen Feuerverzinkungsverfahren des Standes der Technik generiert wurden. Aus diesem Grund weist das Fluss-/Benetzungsmittel in einer bevorzugten Ausführungsform

88 Gew.% +/- 2 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid);
12 Gew.% +/- 2 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid); und
2 g/l +/- 0,5 g/l Bi^{3+} (Bismutionen),
auf, wobei die Gewichtsangaben auf das Fluss-/Benetzungsmittel bezogen sind und die Summe aller Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt.

[0051] Der pH-Wert des Flussmittel-/Benetzungsbades (5) liegt vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt bei $\text{pH} \leq 0,5$. Das Flussmittel-/Benetzungsbad (5) wird kontinuierlich bei einem maximalen pH-Wert 2,0, besonders bevorzugt bei $\leq 0,5$, betrieben, wobei dieser mithilfe von Salzsäure (HCl), vorzugsweise einer verdünnten HCl -Lösung eingestellt wird. Der pH-Wert muss konstant unter $\text{pH} \leq 2,0$ liegen, da ansonsten das Bismut ausfallen würde. Aufgrund des Eutektikums in Form des NH_4Cl - ZnCl_2 -Gemisches und des Bismuts (Bi) erfolgt in dem auf das Flussmittel-/Benetzungsbad folgenden Prozessschritt der Zinkschmelze ein Feinbeizeffekt als auch eine Bismut-Benetzung im Grenzschichtbereich der Bauteiloberfläche, wodurch der daraus generierte Zinküberzug eine hohe Qualität aufweist. Ein weiterer Vorteil des geringen pH-Wertes ist, dass es in dem Flussmittel-/Benetzungsbad (5) zu keiner Bildung von Fe^{3+} (Ei-

sen(III)-Ionen) kommt, die zu einer Schlammsedimentation beitragen.

[0052] Das Bismut liegt aufgrund des niedrigen pH-Wertes und der Badparameter in Form von Bismutchlorid (BiCl_3) vor. Zur Einstellung des Bismutgehalts im Bad können neben Bismutchlorid (BiCl_3) auch Bismutoxid (Bi_2O_3), Bismutsubcarbonat ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) oder Bismutgranulat (Metallbasis) verwendet werden, die sich sodann aufgrund des sauren pH-Wertes umwandeln.

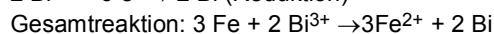
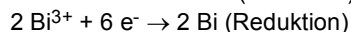
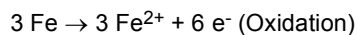
[0053] Das Flussmittel/Benetzungsmittel liegt im Flussmittel-/Benetzungsbad (5) vorzugsweise in wässriger Lösung vor, wobei der Gesamtsalzgehalt innerhalb des Bades im Bereich von 100 bis 650 g/l, bevorzugt im Bereich von 250 bis 450 g/l liegt. Der Gesamtsalzgehalt umfasst hierbei die Komponenten NH_4Cl (Ammoniumchlorid), und ZnCl_2 (Zinkchlorid) und BiCl_3 (Bismutchlorid).

[0054] Die Badtemperatur des Flussmittel-/Benetzungsbad (5) beträgt zwischen 30°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 40°C bis 50 °C.

[0055] Um eine optimale Behandlungsoberfläche für die Zinkschmelze zu erreichen, die einen Feinbeizeffekt und Benetzung mit sich bringt, hat sich eine Vorbehandlungszeit im Flussmittel-/Benetzungsbad (5) von 10 Sekunden (sek) bis 2 Minuten (min), vorzugsweise von 20 sek bis 60 sek, als vorteilhaft herausgestellt.

[0056] In einer alternativen Ausführungsform wird der Prozessschritt des Flussmittel-/ Benetzungsbades (5) in ein oder mehrere Schritte geteilt, sodass die einzelnen Schritte innerhalb des Prozessschrittes der Flussmittelbehandlung und der Benetzung besser auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils einwirken können.

[0057] In einem Aspekt der Erfindung wird das Flussmittel-/Benetzungsbad, welches zuvor beschrieben wurde, durch ein im Folgenden als "Benetzungsbad" bezeichnetes Bad, ersetzt, wie der Fig. 2 Nr. 5.2.1 dargestellt ist. Das Benetzungsbad umfasst hierbei Bismut (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l. Zur Einstellung des Bismutgehalts können auch hier Bismutchlorid (BiCl_3), Bismutoxid (Bi_2O_3), Bismutsubcarbonat ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) und/oder Bismutgranulat (Metallbasis) verwendet werden. Um eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut erhalten zu können, wird ein pH-Wert von $\text{pH} \leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ im Bad erzeugt, wobei für die Einstellung des pH-Werts vorzugsweise Salzsäure (HCl), besonders bevorzugt verdünnte Salzsäure verwendet wird. Die Komponenten NH_4Cl (Ammoniumchlorid) und ZnCl_2 (Zinkchlorid) sind in einer solchen Ausführung nicht im Bad enthalten, wodurch in der folgenden Zinkschmelze (ZnAl5) kein Feinbeizeffekt auf Basis von NH_4Cl - ZnCl_2 stattfindet. Nichtsdestotrotz zeigten Untersuchungen der auf diese Weise behandelten Bauteiloberflächen eine verbesserte Zinkaufbringung, die eine geringere Dicke als auch bessere Funktionalität der Zinkschicht aufweist. Dies wird vor allem auf den überraschenden Effekt des auf der Bauteiloberfläche in elementarer bzw. metallischer Form abgeschiedenen Bismuts (Bi) zurückgeführt, das sich aufgrund seines höheren Standardpotentials im Vergleich zur eisenhaltigen Oberfläche des Bauteils an diesem abscheidet und eine Schicht und/oder punktuelle, Abscheidung ausbildet, die sich im folgenden Verzinkungsbad positiv auf die sich bildende Zinkschicht auswirkt.



[0058] In einer weiteren Ausführungsform kann dem Benetzungsbad, welches lediglich Bismut als Zusammensetzungskomponente umfasst, direkt und/oder indirekt NH_4Cl (Ammoniumchlorid) hinzugegeben werden oder erzeugt werden, wie in der Fig. 2 Nr. 5.2.2 dargestellt ist. Auf die Zugabe von ZnCl_2 (Zinkchlorid) wird in diesem Fall verzichtet. Die Zusammensetzung des Benetzungsbades umfasst daher die folgende Zusammensetzung:

0 g/l ZnCl_2 (Zinkchlorid);

100 g/l bis 350 g/l NH_4Cl (Ammoniumchlorid); und

0,1 g/l bis 10 g/l Bismutionen (Bi^{3+}).

[0059] Das Ammoniumchlorid kann auch durch mögliche Fällungsreaktionen erzeugt werden, wodurch es nicht direkt in das Bad hinzugegeben werden muss. Der pH-Wert wird wie in den vorherig beschriebenen Flussmittel-/Benetzungsbad bei einem pH-Wert von $\text{pH} \leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ im Bad eingestellt, wobei für die Einstellung des pH-Werts vorzugsweise mittels Salzsäure (HCl), besonders bevorzugt verdünnter Salzsäure (HCl), erfolgt. Der Eisenionenanteil liegt bei $\leq 10,0$ g/l, vorzugsweise bei $\leq 8,0$ g/l, besonders bevorzugt bei $\leq 5,0$ g/l $\text{Fe}^{2+/3+}$ (Eisenionen). Im vorliegenden Fall findet in der ZnAl5 -Schmelze, d.h. dem Zinkbad, ein Feinbeizeffekt basierend auf NH_4Cl (Ammoniumchlorid)-Basis und eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut statt, wodurch die Beschichtung der Bauteiloberfläche mit dem Zinküberzug weiter verbessert wird.

[0060] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Prozessschritt innerhalb des Flussmittel-/Benetzungsbad (5), wie in der Fig. 2 Nr. 5.3 dargestellt, aufgetrennt, um die jeweiligen Effekte der einzelnen chemischen Abläufe innerhalb des Prozessschritts auf die Bauteiloberfläche zu verbessern. In einer solchen bevorzugten Anordnung des Flussmittel-/Benetzungsbad erfolgt zunächst eine Benetzung der Bauteiloberfläche im Vorflux bzw.

Benetzungsbad mit Bismut (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l, wobei der Bismutgehalt im Bad durch die Zugabe von Bismutchlorid (BiCl_3), Bismutoxid (Bi_2O_3), Bismutsubcarbonat ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) und/oder Bismutgranulat (Metallbasis) eingestellt wird. Um ein Abscheiden des Bismuts auf der Bauteiloberfläche zu erhalten, wird wie zuvor erwähnt, ein pH-Wert von $\text{pH} \leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ im Bad erzeugt, der vorzugsweise durch Salzsäure (HCl), besonders bevorzugt verdünnte Salzsäure (HCl) eingestellt wird. Das Benetzungsbad bzw. Vorflux kann ferner zusätzlich die direkte und/oder indirekte Zugabe und/oder Erzeugung NH_4Cl (Ammoniumchlorid) umfassen, sodass zusätzlich zum Bismut auch eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit NH_4Cl (Ammoniumchlorid) erfolgt. Bei der Verwendung von Ammoniumchlorid im Benetzungsbad finden vorzugsweise 100-350 g/l NH_4Cl in diesem Anwendung. Im Anschluss auf das Vorfluxbad wird das Bauteil im sogenannten Hauptflux weiter behandelt. Das Hauptflux weist vorzugsweise folgende Zusammensetzung auf:

80 Gew. % bis 98 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid), besonders bevorzugt 88 Gew.% +/- 2 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid); 1 Gew.% bis 19 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid), besonders bevorzugt 12 Gew.% +/- 2 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid),

wobei die Gewichtsangaben auf die Menge $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen sind und die Summe dieser Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt. Der pH-Wert des Hauptfluxbades liegt in der Regel bei einem pH-Wert von 0,5 bis pH 6, vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 5$, besonders bevorzugt bei pH 4. Der pH-Wert wird dabei wie zuvor zu den Bädern beschrieben eingestellt. Der Eisenionenanteil liegt bei $< 10,0$ g/l, vorzugsweise bei $\leq 8,0$ g/l, besonders bevorzugt bei $\leq 5,0$ g/l $\text{Fe}^{2+/3+}$ (Eisen).

[0061] Experimentelle Untersuchungen haben überraschenderweise aufgezeigt, dass das auf der Bauteiloberfläche abgeschiedene metallische, elementare Bismut im Vorflux bzw. Benetzungsbad nicht im nachfolgenden Hauptflux und/oder zwischengeschalteten Spülschritten abgewaschen oder abgespült wird. Folglich wird eine verbesserte Benetzung und Reinigung der Bauteiloberfläche erreicht, die für einen dünneren Zinkauftrag essentiell ist. Aufgrund einer solchen Behandlung im Vorflux bzw. Benetzungsbad und einem optional nachfolgenden Hauptflux konnten nach dem Zinkbad qualitativ hochwertige Zinkschichten generiert werden, die eine trotz geringer Schichtdicke hohe Korrosionsbeständigkeit aufwiesen. Die auf diese Art entwickelten Zinkbeschichtungen wiesen die insbesondere in der Automobilindustrie wesentlichen Qualitätsmerkmale der Langlebigkeit und Flexibilität auf. Ein weiterer Vorteil einer solchen Anordnung ist, dass Bismut im Hauptflux nicht vorhanden ist, was in den im Stand der Technik bekannten Flussmittelbädern bei Benutzung von Bismut der Fall ist.

[0062] In einer Ausführungsform können zusätzlich zu den Bädern, d.h. Flussmittel-/Benetzungsbades (5) nach Fig. 2, Nr. 5.1, dem Benetzungsbad nach Fig. 2 Nr. 5.2.1, dem Benetzungsbad mit Ammoniumchlorid nach Fig. 2 Nr. 5.2.2, und/oder dem getrennten Flussmittel- und Benetzungsbad, der Fig. 2 Nr. 5.3, ein oder mehrere Spülbäder zwischengeschaltet, vorgeschaltet und/oder nach geschaltet sein, um eine Verschleppung der Chemikalien, Komponenten und/oder gebildeten Stoffe innerhalb der jeweiligen Bäder zu verhindern oder zu reduzieren als auch die Verschleppungs- und/oder Verdunstungsverluste auszugleichen.

[0063] In dem Prozessschritt der Flussmittel-/Benetzungsbehandlung, Flussmittel- und/oder Benetzungsbehandlung (5), Fig. 2 Nr. 5.1, 5.2.1, 5.2.2 und/oder 5.3, kann es zu einer Anreicherung von Störstoffen kommen, wie beispielsweise Eisenionen ($\text{Fe}^{2+/3+}$), die den Prozessablauf stören und/oder beeinflussen. Diese Störstoffanreicherung kann in einem Aspekt durch den Neuansatz des jeweiligen Bades behoben werden. Dies sollte immer dann erfolgen, wenn die Konzentration des Störstoffes einen Grenzbereich überschritten hat. Bei Eisenionen ($\text{Fe}^{2+/3+}$) handelt es sich hierbei vorzugsweise um einen Grenzwert von 3 g/l bis 10 g/l, besonders bevorzugt bei ≤ 5 g/l.

[0064] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfassen die Bäder jedoch mindestens eine Aufbereitungsanlage, die die Störstoffe aus den Bädern entfernt und die Prozessflüssigkeit und/oder bestimmte Komponenten wiederaufbereitet. In dem mindestens einen Flussmittel-/Benetzungsbad (5) bzw. den getrennten Prozessen wird die mindestens eine Aufbereitungsanlage zur Abtrennung von Eisen verwendet, damit die Bäder länger ohne Neuansatz in Betrieb sein können. Das Prozessbad ist derart eingerichtet, dass an mindestens einem Randbereich des jeweiligen Bades ein Überlauf angeordnet ist. Dieser Überlauf befindet bei der Verwendung eines Wärmetauschers und/oder einer Heizung im Bad vorzugsweise auf der gegenüberliegenden Stirnseite dieser. Der Überlauf und/oder das Bad direkt können für den Regenerationsprozess mit einer Filterpresse verbunden sein, die der Schwebstoff-/Schlammabtrennung dient. Aufgrund der Schwebstoff-/Schlammabtrennung in einem separaten Abteil wird der Prozess im Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad nicht durch diese gestört. Nach einer Störstoffabtrennung kann die Prozessflüssigkeit im Anschluss wieder in das Prozessbad geleitet werden.

[0065] In einem weiteren Aspekt kann neben der Abtrennung der Störstoffe, insbesondere der Schwebstoff-/Schlammabtrennung mithilfe des Überlaufs und/oder aus dem Bad direkt zusätzlich oder alternativ eine Aufbereitung der Prozessflüssigkeit im Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) erfolgen, wie in der Fig. 4 ausgeführt ist. In der Aufbereitung können eine oder mehrere Fällungsvarianten Anwendung finden, die beispielsweise in der Fig. 4 a) und b) dargestellt sind. In einer ersten Fällungsvariante, die unter der Fig. 4 a) dargestellt ist, wird das

Prozessbad, d.h. das Flussmittel-/Benetzungsbad (5), Fig. 2, Nr. 5.1-5.3, im Chargenbetrieb aufbereitet, d.h. während des laufenden Betriebs. Es wird somit erreicht, dass die Störstoffe, wie beispielsweise Eisenionen ($\text{Fe}^{2+/3+}$), kontinuierlich aus dem Bad entfernt werden. Hierbei wird ein bestimmtes Volumen an Prozessflüssigkeit dem jeweiligen Bad entnommen und einem separaten Bad, Becken und/oder Behältnis oder getrennten Bereich zugeführt. Dieses sogenannte Chargenvolumen kann abhängig vom Badvolumen eine unterschiedliche Menge der Prozessflüssigkeit umfassen, jedoch wird die Menge derart gewählt, dass der Prozess im Bad durch die Entnahme der Prozessflüssigkeit nicht gestört wird. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um eine Menge von $\leq 1 \text{ m}^3$ Prozessflüssigkeit. In dem separaten Becken, im Folgenden als Fällungsbad 1 bezeichnet, wird die Prozessflüssigkeit behandelt und aufbereitet, wobei Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bei einem pH-Wert von 2,0 bis 6,0, vorzugsweise von pH 3,5 bis 4,2, zugeführt werden, bis keine Bismut- und/oder Eisenfällung mehr beobachtet werden kann. Alternativ kann der Fällungsprozess auch über einen definierten Zeitraum erfolgen. Üblicherweise kann eine Bismutfällung bereits bei einem pH-Wert über 2 beobachtet werden. Eisen (Fe) fällt bei einem pH-Wert über 3 aus. Das in der Prozessflüssigkeit vorhandene Eisen(II) (Fe^{2+}), das als Eisenchlorid (FeCl_2) vorliegt, wird mithilfe des Wasserstoffperoxids (H_2O_2) aufoxidiert und zu Eisen (III) (Fe^{3+}), in Form von filterbarem Eisen(III)hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), umgewandelt. In einem Fällungsbad werden gleichzeitig Bismut- und Eisenbestandteile gefällt und der Prozessflüssigkeit in einer hinterhergeschalteten Filterpresse entnommen. Der in der Filterpresse anfallende Fällungsschlamm wird hierbei vorzugsweise gesammelt und entsorgt. Das Filtrat wird dem Prozessbad (Schritt 5.1-5.3, Fig. 2) zurückgeführt, wobei der hohe pH-Wert und die Bismut-Defizite, die durch den Fällungsprozess generierter worden sind, vor der Rückführung, bei der Rückführung und/oder im Prozessbad selbst ausgeglichen werden. Hierbei wird der pH-Wert wieder mithilfe vorzugsweise verdünnter Salzsäure (HCl) auf einen pH-Wert von unter 2, bevorzugt von $\leq 0,5$, und die Bismutkonzentration durch entsprechende Zugabe wieder auf den Sollwert, vorzugsweise $\leq 2,0 \text{ g/l}$ Bismut, eingestellt.

[0066] In einer zweiten Fällungsvariante, die unter Fig. 4 b) dargestellt ist, wird wie in der ersten Fällungsvariante die Prozessflüssigkeit des Flussmittel-/Benetzungsbades, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades (5), Fig. 2, Nr. 5.1-5.3, im Chargenbetrieb aufbereitet. Hierbei wird das Chargenvolumen in separaten Bädern weiterbehandelt. Anders als in der ersten Fällungsvariante erfolgt zunächst eine Fällung von Bismut, die durch die Zugabe von Ammoniak (NH_3) und vorzugsweise einem pH-Wert von über 2, vorzugsweise zwischen 2,0 und 2,5 erfolgt. Die durch die Fällung generierte Suspension wird über eine Filterpresse geleitet und das Bismut, das dann in Form von Bismut-Schlamm bzw. Bismut-Filterkuchen vorliegt, wird in dieser abgetrennt und kann als rückgewonnene Komponente im Prozessablauf, wie beispielsweise dem Prozessbad der Schritte 5.1 bis 5.3 (Fig. 2) wiederverwendet werden. Das Filtrat, d.h. die überbleibende Flüssigkeit, wird in einem weiteren Schritt, der vorzugsweise in einem weiteren Becken oder abgetrennten Bereich erfolgt, weiterbehandelt, um eine Abtrennung von Eisen zu erzielen. In diesem Schritt wird der pH-Wert des Bades, vorzugsweise mittels Ammoniak (NH_3) auf einen bevorzugten pH-Wert von 3,5 bis 4,2 angehoben. Das Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) werden sodann solange im Wechsel zugegeben, bis die Eisenbestandteile in der restlichen Flüssigkeit gefällt worden sind. Das durch den Prozess u.a. gebildete Eisen(II) (Fe^{2+}), das in Form von Eisenchlorid (FeCl_2) vorliegt, wird mittels des Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zu Eisen(III) (Fe^{3+}), in Form von Eisen(III)hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), umgewandelt, welches über eine weitere Filterpresse geleitet und als Eisenhydroxidschlamm abgetrennt wird. Der gebildete Schlamm kann entsorgt werden. Das anfallende Filtrat, das nunmehr aus einer gesäuberten Prozessflüssigkeit besteht, kann entsprechend der Fällungsvariante 1 dem mindestens einen Prozessbad zugeführt werden. Der Vorteil einer solchen Fällungsvariante ist, dass die Bestandteile getrennt voneinander aus der "verbrauchten" Prozessflüssigkeit abgetrennt werden, wodurch eine Wiederverwertung der Komponenten möglich wird.

[0067] Alternativ oder zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Fällungsvarianten kann ferner eine Aufbereitung des mindestens einen Prozessbades, insbesondere des Flussmittel-/Benetzungsbades (5), Flussmittel- und/oder Benetzungsbades, durch die Verwendung von zwei identischen Bädern erfolgen, wobei lediglich ein Bad aktiv ist. In einer solchen Fällungsvariante muss das aktive Bad nicht unbedingt einer zuvor beschriebenen Variante der Aufbereitung unterliegen, welche eine kontinuierliche Entnahme benötigt. Im Gegenteil, das aktive Bad bleibt solange in Verwendung bis die Störgrenzkonzentration der Störstoffe einen bestimmten Bereich überschreitet. Im Falle des Eisengehalts in der Prozessflüssigkeit würde die Grenze bei über 2 g/l , bevorzugt bei $3,5 \text{ g/l}$, besonders bevorzugt bei über 5 g/l Eisen oder Eisenionen im Prozessbad sein. Wird eine Überschreitung des Grenzwerts durch geeignete Mittel festgestellt, wobei es sich um automatische Messungen oder auch manuelle Messungen handeln kann, wird das Bad einer der oben aufgeführten Fällungsprozesse, Fig. 4, zugeschaltet. Der Fällungsprozess wird solange betrieben, bis im Prozessbad eine reduzierte Störstoffkonzentration vorliegt. In Bezug auf das Eisen und/oder die Eisenionen liegt die Konzentration bei unter 5 g/l , vorzugsweise bei unter 3 g/l , besonders bevorzugt bei unter $0,5 \text{ g/l}$. In der Zeit der Aufbereitung des einen ersten Bades ist das bisher inaktive zweite Prozessbad aktiv und wird solange betrieben, bis auch in ihm ein Störstoffgrenzwert überschritten wird. Der Wechsel zwischen dem mindestens einen aktiven und einen inaktiven Prozessbad wird vorzugsweise kontinuierlich vollzogen.

[0068] Die zuvor genannten Aufbereitungsprozesse der Prozessflüssigkeit im Flussmittel-/Benetzungsbad (5), Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad, wurden im Hinblick auf eine exakte Anzahl von Bädern oder zusätzlichen Bereichen beschrieben. Die Anzahl der Bäder in den einzelnen Fällungsvarianten und/oder aktiven/inaktiven Bäder können jedoch

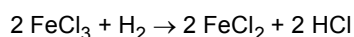
variieren, sodass für jeden der oben angegebenen Bäder oder Bereiche auch mehrere Bäder oder Bereiche zur Verfügung stehen können.

[0069] Im Falle eines separaten Benetzungsbades, wie dies unter Fig. 2, Nr. 5.2.1 bzw. 5.3 dargestellt ist, in dem das Bauteil nur mit Bismut selbst behandelt wird, wird die Störstoffgrenzkonzentration in der Regel nicht oder erst nach einer langen Standzeit erreicht, insbesondere bei einem oder mehreren vorgeschalteten Reinigungsschritten, wie mindestens einem Spülbad, das in Fig. 2, Nr. 4 dargestellt ist. In einem solchen Fall wird daher bevorzugt das Benetzungsbad vollständig entsorgt und neu angesetzt.

[0070] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können dem Flussmittel-/Benetzungsbad (5), Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad ein oder mehrere Prozessschritte und/oder Bäder vorgeschaltet sein, die den Reinigungszustand der Bauteiloberfläche für den nachfolgenden Verzinkungsschritt verbessern und somit eine verbesserte Zinkbeschichtungsschicht erzeugen.

[0071] Der mindestens eine weitere Prozessschritt umfasst hierbei vorzugsweise mindestens ein Entfettungsbad (1). In dem mindestens einen Entfettungsbad (1), welches schematisch in der Fig. 2, Nr. 1 sowie der Fig. 5 dargestellt ist, wird die Bauteiloberfläche von Fetten und/oder Ölen befreit, indem diese mittels einer alkalischen Heißentfettung bei vorzugsweise über 60 °C behandelt wird. Hierbei kann eine emulgierende (= Öle/Fette in Lösung) oder demulgierende (= Öle/Fette aufschwimmend) Fahrweise, basierend auf der Tensidzusammensetzung, Anwendung finden. Die Gesamtbehandlungszeit in dem mindestens einen Entfettungsbad (1) in Abhängigkeit von der Öl- und/oder Fettbelastung auf der Bauteiloberfläche liegt zwischen 2 min und 60 min, vorzugsweise zwischen 5 min und 20 min. Das mindestens eine Entfettungsbad (1) kann hierbei in einem Aspekt einen Überlauf aufweisen, der das Becken umgibt und/oder an mindestens einer Badseite angeordnet ist. Werden ein Wärmetauscher und/oder eine Heizung im Entfettungsbad (1) verwendet, so ist der Überlauf vorzugsweise an der gegenüberliegenden Beckenseite angeordnet. In dem Überlauf selbst und/oder mindestens einem mit diesem oder dem Entfettungsbad (1) verbundenen Beruhigungsbehälter, können in einem Aspekt der vorliegenden Erfindung aufräumende Öle und/oder Fette abgetrennt werden. Dies erfolgt beispielsweise mittels Schlauchfilter und/oder Bandfilter, jedoch können auch andere Vorrichtungen hierfür Anwendung finden. Dem Beruhigungsbehälter, dem Überlauf und/oder dem Prozessbecken im Entfettungsbad (1) selbst, kann ferner eine Filterpresse zur Schwebstoff-/Schlammabtrennung nachgeschaltet sein, in welcher die vorgenannten Störstoffe gefiltert werden, und dem Entfettungsbad (1), Fig. 2, Nr. 1; Fig. 5 eine gefilterte und/oder gereinigte Prozessflüssigkeit wieder zugeführt wird. Dem Entfettungsbad (1) kann mindestens ein Spülbad (2) nachgeschaltet sein.

[0072] In einem weiteren Aspekt umfassen die Anlage und/oder das Verfahren einen Beizprozess, der in mindestens einem Beizbad (3) erfolgen kann, wie den Fig. 2, Nr. 3 und Fig. 6 dargestellt ist. Mögliche Bäder und Prozessabläufe, die Anwendung in der Beize finden können, sind beispielsweise der europäischen Anmeldung EP3483304A1 zu entnehmen. Für die Entfernung von u.a. Rost und Zunder in dem Beizbad (3) werden vorzugsweise zwei bis 8 Beizbäder (3), besonders bevorzugt vier bis sechs Beizbäder (3) verwendet, wobei alle oder nur einige aktiv sein können. Die Beizdauer beträgt in Abhängigkeit von dem Verrostungszustand der Bauteiloberfläche und/oder dem Zundergrad zwischen 5 min bis 240 min, vorzugsweise zwischen 10 min und 180 min, besonders bevorzugt zwischen 15 min und 120 min. Der Beizprozess erfolgt vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 15°C bis 40°C, vorzugsweise zwischen 20-30 °C. Um den Beizeffekt zu erhöhen und die Bildung von Passivschichten auf der Bauteiloberfläche zu begünstigen, kann die Bildung von Eisen(III)-Ionen in dem Beizbad erhöht werden. Dies erfolgt vorzugsweise durch die zusätzliche Einführung von Luft, insbesondere Sauerstoff, in das Prozessbad. Die Einführung der Luft kann hierbei mithilfe gängiger Systeme erfolgen, wie beispielsweise, jedoch nicht begrenzt auf, Luftgebläse, Luftpumpen umfassend Schläuche- oder Rohrverteilungssysteme mit entsprechenden Austrittsöffnungen und/oder mithilfe einer Badumwälzung bzw. Badbewegung. Mithilfe dieser kann der Gehalt an Eisen(III)-Ionen (Fe^{3+}) auf bis zu 5,0 g/l erhöht werden, wobei vorzugsweise 0,5 -1,5 g/l Fe^{3+} in der Prozessflüssigkeit erreicht werden sollen. Das Fe^{3+} reduziert u.a. die Wasserstoffversprödung und/oder Wasserstoffeinlagerung in den Bauteilen, wodurch beim Verzinkungsvorgang (Schritt 7, Fig. 2) eine Verringerung der Wasserstoffausgasungen beobachtet werden kann, was in verbesserten Verzinkungsschichten (Zn-Al-Schichten) resultiert, die eine reduzierte Ausbildung von beispielsweise Lunker und/oder Rissen aufweisen.



[0073] Das mindestens eine Beizbad (3) kann ferner mindestens einen Überlauf umfassen, der alle Seitenbereiche des Beckens oder nur Teile davon umgibt. Dieser Überlauf ist vorzugsweise an der gegenüberliegenden Seite des Wärmetauschers und/oder der Badheizung angeordnet, falls ein/e solche/r in Betrieb ist. Jedes einzelne Beizbad (3) oder die Bäder gemeinsam können in einem Aspekt einen einzelnen und/oder einen gemeinsamen Regenerationskreislauf umfassen, in dem die Prozessflüssigkeit regeneriert wird und dem mindestens einen Prozessbad wieder zugeführt wird. Die Zusammensetzung des mindestens einen Beizbades (3) kann grundsätzlich jedes Fe/HCl-Verhältnis aufweisen, dieses liegt jedoch vorzugsweise bei 70 g/l Salzsäure (HCl) und 200 g/l Eisen (Fe), vorzugsweise bei 105 g/l HCl und 110 g/l Fe. Unterschreiten die Komponenten die Konzentrationen von unter 70 g/l HCl und über 130 g/l Eisen (Fe), wird die jeweilige Prozessflüssigkeit des jeweiligen Bades entsorgt oder teilweise entsorgt und neu angesetzt. Für den Re-

generationskreislauf des Beizbades (3) ist das Prozessbad selbst und/oder der Überlauf mit einem oder mehreren Beruhigungsbehältern verbunden. Aus diesen Beruhigungsbehältern können Schmutzstoffe, wie Fette, Öle oder andere Schmutzstoffe, die sich auf der Bauteiloberfläche befunden haben durch geeignete Maßnahmen, wie Abschöpfung und/oder Filter, entfernt werden. Dem mindestens einen Beruhigungsbehälter, Überlauf und/oder dem mindestens einen Prozessbad der Beize wird ferner in einem Aspekt eine Filterpresse nachgeschaltet, die der Schwebstoff-/Schlammabtrennung dienen soll. Aufgrund der Abtrennung der Schmutz- und/oder Störstoffe im Regenerationskreislauf kann die Prozessflüssigkeit dem Beizbad wieder zugeführt werden, wodurch ein Neuansatz oder Teilansatz des Bades verzögert oder gar verhindert werden kann.

[0074] Mithilfe der kontinuierlichen und/oder diskontinuierlichen Aufbereitung und/oder Teilentsorgung und/oder Regeneration der Prozessflüssigkeit innerhalb der Beize verbleibt der Badzustand nahezu gleichbleibend, wodurch u.a. Sägezahlprofile verhindert oder vermindert werden sowie der Chemikalieneinsatz innerhalb der Bäder minimiert wird.

[0075] Zwischen dem mindestens einen Entfettungsbad (1), dem mindestens einen Beizbad (3), dem mindestens einen Flussmittel-/Benetzungsbad, Benetzungsbad und/oder Flussmittelbad (5) können wie vorangehend beschrieben ein oder mehrere Spülbäder (2, 4) zwischen den einzelnen Prozessbädern (1, 3, 5) zwischengeschaltet sein, die eine Verschleppung der Chemikalien der einzelnen Bäder in den nächsten Prozessschritt verhindern. Ferner soll die Verwendung des mindestens einen Spülbades mögliche Verdunstungs- und/oder Verschleppungsverluste des vorgeschalteten Prozessbades ausgleichen. Die Spülflüssigkeit des mindestens einen Spülbades (2, 4) umfasst hierbei vorzugsweise unbeheiztes Wasser, wobei das jeweilige Stadtwasser Anwendung finden kann. Aufgrund der Tatsache, dass Eisen und/oder Eisenionen im Flussmittel-/Benetzungsbad (5), Flussmittelbad und /oder Benetzungsbad des Schrittes 5 (Fig. 2) und/oder dem Verzinkungsbad (7) des Schrittes 7 (Fig. 2) sich störend auf die Ausbildung der Zinkschicht auswirken, werden insbesondere vor dem Flussmittel-/Benetzungsbad (5), Flussmittelbad und /oder Benetzungsbad, vorzugsweise mindestens zwei Spülbäder verwendet, die eine maximale Störgrenzkonzentration von unter/gleich ($\leq$) 10 g/l Eisen/Eisenionen, vorzugsweise $\leq$ 8 g/l Eisen/Eisenionen, besonders bevorzugt $\leq$ 5 g/l Eisen/Eisenionen aufweisen.

[0076] Jeder der vorangegangenen Prozessschritte (Fig. 1, Nrn. 1-5) kann innerhalb eines sogenannten Standbades durchgeführt werden. In einem solchen wird die Prozessflüssigkeit in den jeweiligen Bädern nicht bewegt. Untersuchungen der Bauteiloberfläche nach der Reinigung und/oder der Verzinkung haben jedoch ergeben, dass insbesondere die Bewegung der Prozessflüssigkeit innerhalb der Schritte Entfettungsbad (1), Beizbad (3) und Flussmittel-/Benetzungsbad (5) (Fig. 2), Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad zu einer verbesserten Oberflächenbeschichtung beigetragen haben. Aus diesem Grund wird in einem bevorzugten Aspekt in den mindestens zuvor benannten Prozessschritten der Entfettung, Beize und Flussmittelbehandlung und Benetzung eine Badbewegung durch mindestens eine Pumpe generiert, wobei vorzugsweise eine Badumwälzung nach dem in der europäischen Patentanmeldung EP3483304A1 beschriebenen Verfahren erfolgt. Hierbei werden ein oder mehrere Pumpen zur Ausbildung einer laminaren Strömung verwendet, die vorzugsweise ein Strömungswechsel, d.h. die Umkehr der Badrotation, ausbilden können. Dies kann durch zwei Pumpen erreicht werden, die unterschiedliche Strömungsrichtungen generieren und im Wechselbetrieb betrieben werden oder durch Pumpen die durch eine reversierende Drehrichtung die Strömungsrichtung ändern können. Aufgrund der Badbewegung wird die Prozessflüssigkeit im Bereich der Bauteiloberfläche regelmäßig ausgetauscht, wodurch keine Sättigung bzw. Anreicherungen im Grenzschichtbereich zwischen Bauteiloberfläche (Substrat) und der Komponenten der Prozesslösung erfolgt. Die Badrotation mit oder ohne Wechsel der Strömungsrichtung kann mithilfe von Pumpen mit und ohne Gleichrichter, welche innerhalb oder außerhalb des Bades angeordnet sind, erfolgen. Auch eine Kombination mehrerer Varianten ist hierbei möglich.

[0077] Ist die Vorbehandlung, d.h. Reinigung der Bauteiloberfläche nach den Schritten 1-5 (Fig. 2) abgeschlossen, so wird in einer Ausführungsform das Bauteil in einem weiteren Schritt im Trockenofen (6) getrocknet, um die Oberfläche von Flüssigkeitsresten zu befreien, wie der Fig. 2, Nr. 6 zu entnehmen ist. Hierbei wird vorzugsweise durch Radial- und/oder Axialventilatoren eine Umluft generiert, wobei die Temperatur im Ofen zwischen 100 bis 230 °C beträgt. Die Verweilzeit des Bauteils im Trockenofen (6) beträgt je nach Flüssigkeitsbelastung auf dem Bauteil zwischen 1 min und 60 min, vorzugsweise zwischen 5 min und 30 min.

[0078] In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das Bauteil nach einer Reinigung und ggf. Trocknung im Zinkbad (7) behandelt. Das Zinkbad (7), welches in Fig. 2 Schritt 7 dargestellt ist, umfasst 2 Gew.% bis 10 Gew.% Aluminium (Al) und 90 Gew.% bis 98 Gew.% Zink (Zn), wobei vorzugsweise 5 Gew.% $\pm$ 1 Gew.% Al und 95 Gew.% $\pm$ 1 Gew.% Zn verwendet werden. Das Zinkbad (7) kann jedoch auch Spuren anderer Begleitelemente enthalten. In der Regel beträgt die Verweilzeit der Bauteile in der ZnAl5-Schmelze, d.h. dem Verzinkungsbad (7), um eine optimale Verzinkungsschicht zu erhalten, $\leq$ 10 Min, vorzugsweise bei 5 min $\pm$ 1 min, bei einer Schmelztemperatur von 420°C $\pm$ 10 °C. Um eine Anreicherung von Aluminium und/oder Aluminiumverbindungen, wie Eisen-Aluminiumverbindungen, auf der Zinkbadoberfläche zu vermeiden, die zu Qualitätseinbußen, wie z.B. Pickeln führen können, kann in einem Aspekt eine zusätzliche Schmelzbadumwälzung mittels geeigneter Pumpen und/oder Überläufen erfolgen.

[0079] Dem Verzinkungsschritt (7) (Fig. 2) kann in einer weiteren Ausführung mindestens ein Abschreckbad (8) nachgeschaltet sein, durch welches die Bauteile nach dem Verzinken abgekühlt werden, und/oder mindestens ein zusätzlicher

Nachbehandlungsschritt (8), wie die Passivierung und/oder Versiegelung, sein, bei dem mindestens eine weitere Schutzschicht zur Steigerung des Korrosionsschutzes aufgebracht werden. Diese optionalen Schritte nach der eigentlichen Verzinkung werden vorzugsweise, wie die vorherigen Schritte, auch in einem Tauchverfahren durchgeführt, bei dem das Bauteil in ein Becken bzw. Bad getaucht wird. Darüber hinaus kann das mindestens eine Zusatzbad in dem optionalen Schritt auch eine Badumwälzungs Vorrichtung aufweisen, wie zuvor zu den Reinigungsschritten 1-5 (Fig. 2) beschrieben.

[0080] In dem mindestens einen Abschreckbad (8) werden die Bauteile abgekühlt und noch eventuell vorhandene Ascherückstände, insbesondere Chloride aus dem Flussmittel-/Benetzungsbad (5), Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad abgespült. Zur Vermeidung von Korrosionsprodukten auf der Bauteiloberfläche und/oder einen Angriff der auf der Bauteiloberfläche aufgetragenen Verzinkungsschicht zu vermeiden, wird das Abschreckbad bei einem Chloridgehalt ≥ 300 mg/l, vorzugsweise ≥ 250 mg/l, besonders bevorzugt ≥ 200 mg/l ausgetauscht. Alternativ kann in einer Ausführungsform die angereicherte Prozessflüssigkeit des Abschreckbades (8) zum Ausgleich der Verdunstungs-/Verschleppungsverluste im Flussmittel-/Benetzungsbad (5) Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad der Vorbehandlung genutzt werden.

[0081] Hierbei kann die Flüssigkeit des Abschreckbades (8) beispielsweise mittels geeigneter Filter filtriert und einem der Schritte 5 (Fig. 2, Fig. 3) zugeführt werden.

[0082] Neben dem Abschreckbad (8), kann in einem weiteren oder alternativen Prozessschritt ein Passivierungs-/Versiegelungsbad nach der Verzinkung (7) (Fig. 2) oder nach einem Abschreckbad (8) vorgesehen sein, bei dem es sich um eine chemische Passivierung, mittels beispielsweise Chromsalzen, eine anorganische Versiegelung mithilfe von beispielsweise Silikaten und/oder einer organischen Versiegelung, wie beispielsweise Polymeren, handeln kann. Bei der chemischen Passivierung reagiert das Passivierungsmittel mit der Oberfläche des verzinkten Bauteils indem eine entsprechende Konversionsschicht ausgebildet wird. Im Gegensatz hierzu wird bei der anorganischen und organischen Versiegelung eine zusätzliche Schicht auf die bereits verzinkte Oberfläche aufgebracht. Die innerhalb der Passivierung und/oder Versiegelung aufgetragenen Schichten auf der Bauteiloberfläche weisen eine Schichtdicke von unter $5\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise von unter $3\text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt von $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$ (Mikrometer) auf. Die Prozessflüssigkeit des Passivierungsbades und/oder Versiegelungsbades wird vorzugsweise in einem Bypass kontinuierlich mithilfe geeigneter Filter, wie beispielsweise eines Kerzenfilters, gefiltert. Wird ein für das Passivierungsbad und/oder Versiegelungsbad erforderlicher Grenzwert innerhalb der Prozessflüssigkeit überschritten, so wird die jeweilige Prozessflüssigkeit (teil-)entsorgt und neu angesetzt.

[0083] In den einzelnen Prozessschritten 1-8 (Fig. 2), die in der Anlage der vorliegenden Erfindung durchgeführt werden, kann aufgrund von Verschleppungen einzelner Chemikalien der Vorgängerprozesse und/oder Abtragung von der Bauteiloberfläche es zu einer Verschleppung in den nachfolgenden Prozess oder die nachfolgenden Prozesse kommen, wodurch der jeweilige nachfolgende Prozessschritt oder die folgenden Prozessschritte Spuren von Chemikalien enthalten kann bzw. können, die zuvor verwendet wurden. Ferner führen die Spülbäder sowie die Verdunstungs- und Verschleppungsverluste dazu, dass sich in den Prozessbädern durch die Verwendung von Trinkwasser, welches eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen kann, geringe Mengen von anderen Komponenten, Ionen, Metallen und/oder Salzen sich in den einzelnen Prozessbädern wiederfinden können. Diese sind jedoch für die Wirkung und/oder die einzelnen Prozessschritte vernachlässigbar.

[0084] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung des Flussmittel-/Benetzungsprozesses, der Anlage umfassend ein oder mehrere Prozessbäder (1-8; Fig. 2) und/oder das Verfahren zum Verzinken in der Beschichtung von eisenbasierten Bauteilen, vorzugsweise unter Verwendung einer Zink-Aluminium-Legierung, besonders bevorzugt einer ZnAl5-Legierung.

[0085] Ferner betrifft die Erfindung auch Bauteile, die mit dem Flussmittel-/Benetzungsprozess oder dem zuvor beschriebenen Verfahren behandelt wurden.

[0086] Diese und andere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden in der Beschreibung und den Beispielen offenbart und sind durch diese umfasst. Weitere Literatur über eine bekannte der Materialien, Verfahren und Anwendungen die in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können aus öffentlichen Bibliotheken und Datenbanken, beispielsweise unter Verwendung elektronischer Geräte aufgerufen werden. Ein vollständigeres Verständnis der Erfindung kann durch Bezugnahme auf die folgenden Beispiele erhalten werden, die zum Zweck der Illustration bereitgestellt wurden und den Umfang der Erfindung nicht beschränken sollen.

Beispiele

Beispiel 1: Bevorzugte Ausführungsform einer Anlage zur Verzinkung einer Bauteiloberfläche

[0087] In der Fig. 2 ist eine Anlage zur Feuerverzinkung aufgezeigt, die einen Einfettungsprozess im Entfettungsbad, Fig. 2, Nr. 1; einen Beizprozess im Beizbad, Fig. 2, Nr. 3; eine Flussmittelbehandlung und/oder Benetzung in einem Flussmittel-/Benetzungsbad, Fig. 2, Nr. 5; einen Trockenschritt im Trockenofen, Fig. 2, Nr. 6; eine Verzinkung in der Zinkschmelze, Fig. 2, Nr. 7; und optional einen zusätzlichen Schritt der Abschreckung im Abschreckbad (8) und/oder

Passivierung/Versiegelung im Nachbehandlungsbad (8) umfasst. Zwischen den einzelnen Vorbehandlungsschritten vor der Verzinkung ist jedem Prozessschritt (1, 3 und/oder 5) vorzugsweise mindestens ein Spülbad (2, 4) angeordnet, welches vorzugsweise unbeheiztes Wasser umfasst und dazu dienen soll Verschleppungen des vorherigen Prozessschritts in den darauffolgenden Prozessschritt zu verhindern; Fig. 2. Die Pfeile oberhalb der Prozessbäder innerhalb der

Fig. 2 kennzeichnen hierbei den Verlauf des Bauteils innerhalb der Anlage, d.h. den Warenfluss.

[0088] In den Prozessbädern 1, 3, 5, 7 und/oder 8 erfolgt vorzugsweise eine Badumwälzung, wobei das jeweilige Prozessbad mindestens eine Pumpe aufweist, mit welcher die Prozessflüssigkeit bewegt werden kann. Hierbei soll in einem Aspekt bevorzugt eine regelmäßige Rotationsumkehr der Prozessflüssigkeit ausgebildet werden, die durch den reversierenden Betrieb der Pumpe und/oder mindestens zwei Pumpen, welche eine umgekehrte Strömung ausbilden können und entgegengesetzt aktiv sind, ausgebildet wird. Die entsprechende Badumwälzung ist durch die gestrichelten Pfeile innerhalb der jeweiligen Prozessbäder in der Fig. 2 gekennzeichnet.

[0089] Darüber hinaus können die Prozessbäder, insbesondere das mindestens eine Entfettungsbad (1, Fig. 2 sowie Fig. 5), das mindestens eine Beizbad (2; Fig. 2, Fig. 6), das mindestens eine Flussmittel-/Benetzungsbad (5; Fig. 2, Fig. 3), Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad, und/oder das zusätzliche Abschreck- und/oder Nachbehandlungsbad (8; Fig. 2) einen Regenerationskreislauf aufweisen, der die jeweiligen Prozessflüssigkeiten des jeweiligen Bades regeneriert und zur Wiederverwendung in das entsprechende Prozessbad zurückführt. Der Regenerationskreislauf ist innerhalb der Fig. 2 unter den entsprechenden Prozessbädern dargestellt.

[0090] In der bevorzugten Ausführungsform wird in dem Entfettungsbad (1) eine alkalische Heißentfettung eingesetzt, die Temperaturen von über 60°C aufweist.

[0091] In der Beize (3) werden die folgenden Parameter verwendet, um das Bauteil weiter zu reinigen: $\leq 70\text{--}105\text{ g/l HCl}$; $\geq 110\text{--}130\text{ g/l Fe}$; $20\text{--}30^\circ\text{C}$.

[0092] Das Flussmittel-/Benetzungsbad (5) kann in unterschiedlichen Varianten ausgeführt sein, die in den Schritten 5.1, 5.2.1, 5.2.2 und 5.3 der Fig. 2 abgebildet sind.

[0093] In der Variante 5.1 des Flussmittel-/Benetzungsbades (5) weist dieses die folgende Zusammensetzung auf: 88 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid), 12 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid) und 2 g/l Bi^{3+} (Bismutionen), bei einer Temperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$.

[0094] Erfolgt lediglich eine Benetzung mittels Bismut in einem Benetzungsbad nach Fig.2 Nr. 5.2.1, weist das Bad die folgende Zusammensetzung auf: 0,1 g/l - 10g/l g/l Bi^{3+} (Bismutionen), bei einer Temperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$.

[0095] Das Benetzungsbad kann in einer weiteren Ausführungsform, 5.2.2, auch zusätzlich zum Bismut auch Ammoniumchlorid (NH_4Cl) umfassen. In einem solchen Fall weist das Bad die folgende Zusammensetzung auf: 100-350 g/l NH_4Cl (Ammoniumchlorid) und 0,1 g/l - 10 g/l Bi^{3+} (Bismutionen), bei einer Temperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$.

[0096] Alternativ kann das Flussmittel-/Benetzungsbades (5) auch ein Vorflux bzw. Benetzungsbad und ein Vorflux oder Hauptflux umfassen, wie der 5.3 zu entnehmen ist. Hierbei wird das Bauteil in einem Benetzungsbad bzw. Vorflux mit Bismut benetzt, wobei die Prozessflüssigkeit im Bad folgende Zusammensetzung umfasst: 0,1 g/l 10 g/l g/l Bi^{3+} (Bismutionen) oder 0,1 g/l - 10 g/l Bi^{3+} (Bismutionen) und $\leq 350\text{ g/l NH}_4\text{Cl}$ (Ammoniumchlorid), bei einer Temperatur von $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Das nachgeschaltete Hauptflux weist darauffolgend die folgende Zusammensetzung auf: 88 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid) und 12 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid), bei einer Temperatur von 40 bis 50°C . Alternativ zum Hauptflux kann auch lediglich ein Bad umfassend Ammoniumchlorid nachgeschaltet sein, ohne den Zusatz von ZnCl_2 .

[0097] Nach der Oberflächenreinigung kann vor der Verzinkung ein Trocknungsschritt (6) im Trockenofen vorgesehen sein, wobei der Trockenofen vorzugsweise eine Temperatur von 100 bis 230°C aufweist.

[0098] Das nachfolgende Verzinkungsbad, auch Zinkschmelze genannt (7) hat die folgende Zusammensetzung: 5 Gew.% Al und 95 Gew.% Zn, bei einer Badtemperatur von $410\text{--}430^\circ\text{C}$, wodurch auch von einem ZnAl5 -Legierungsbad gesprochen wird.

Beispiel 2: Behandlung im Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5)

[0099] Um die präliminären Ergebnisse der verbesserten diskontinuierlichen aluminiumhaltigen Stückverzinkung mittels vorgeschalteten Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) zu untermauern, wurden weitere Versuchsreihen durchgeführt, in denen neben der Reihenfolge der Behandlungen auch die Zusammensetzungen und/oder Konditionen verändert wurden.

[0100] Für die Versuchsreihen wurden 10 cm lange Quadrat-Profilstück-Probenkörper aus Seibisty-Stahl mit extremen Tiefenrosterscheinungen verwendet. Aufgrund ihres Hohlraums sollten diese auch die Effekte der Verzinkung bzw. der Vorbehandlung auf dreidimensionale Körper bzw. das Hohlraumverhalten abbilden. Die extremen Tiefenrosterscheinungen wurden durch eine Freibewitterung über einen längeren Zeitraum des Probenkörpers generiert, welcher vorzugsweise mindestens 365 Tage betrug. Bevor die Probenkörper in einem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad behandelt wurden, wurden diese wie üblich, zunächst in einem Entfettungsbad, einer Beize und mehreren zwischengeschalteten Spülgängen gereinigt. Die alkalische Heißentfettung erfolgte hierbei bei einer Temperatur von 60°C und einer Verweilzeit des Probenkörpers in dieser von 10 min. Die Eisenbeize in welche der

Probenkörper eingetaucht wurde, wurde bei Raumtemperatur betrieben bei einer Verweilzeit des Probenkörpers von 60 min.

[0101] Die Ergebnisse der Versuchsreihen deuteten darauf hin, dass innerhalb der Dünnschichtverzinkung im ZnAl5-Legierungsbad keine signifikante Änderung der Verzinkungsschichtdicke bei den unterschiedlichen Vorbehandlungsschritten, d.h. Reihung des Vorflusses, Benetzungsbades und/oder Flussmittelbades festgestellt werden konnte, jedoch zeigten sich im Hinblick auf die ausgebildete Verzinkungsschicht signifikante Qualitätsunterschiede im optischen und haptischen Bereich.

[0102] Im Gegensatz zu Flussmittelzusammensetzungen ohne Bismut, wiesen sowohl die Probenkörper, die einer Vorbehandlung in einem alleinigen Flussmittel-/Benetzungsbad umfassend Bismut unterworfen wurden als auch die in einem Bismut-haltigen Benetzungsbad mit folgendem Flussmittelbad oder Vorflux umfassend lediglich Ammoniumchlorid (NH_4Cl) behandelt wurden, eine verbesserte Oberflächenstruktur nach der Verzinkung auf. Diese verbesserte Oberflächenstruktur wies deutlich weniger Pickel, Schlieren, Schalen, Schuppen und/oder andere Unregelmäßigkeiten auf, als die Oberflächen mit den üblicherweise verwendeten Flussmittelzusammensetzungen.

[0103] Obwohl bereits Verbesserungen der Oberflächenqualität in Bezug auf die Haftfestigkeit, Homogenität der Verzinkung und der Oberfläche bereits bei unter einem pH-Wert von 2,0 beobachtet werden konnten, zeigte sich in den Versuchsreihen, dass bei pH-Werten oberhalb von 0,5 das Bismut der Zusammensetzungen des Benetzungsbades, Vorflusses oder des Flussmittel-/Benetzungsbad trotzdem teilweise ausgefallen ist und schlechtere Verzinkungsoberflächen auf den Bauteilen gebildet wurden. Bei Versuchen mit einem pH-Wertes von unter 0,5 wies die Oberfläche der Probenkörper im Vergleich zu den Versuchen oberhalb eines pH-Werts von 0,5 und unterhalb eines pH-Werts von 2,0 darüber hinaus eine weitere Verbesserung der Homogenität der Verzinkungsschicht auf, wobei nur noch eine geringere Anzahl an Schlieren, Pickeln und/oder ähnlichen Unregelmäßigkeiten festgestellt werden konnte. Zwischen den pH-Werten 0,20 und 0,50 wiesen die Probenkörper keine Unterschiede in der Verzinkungsqualität auf. Oberhalb eines pH-Werts von 2,0 kam es zu einer nahezu vollständigen Fällung des Bismuts, wodurch keine Verbesserungen in der Oberflächenqualität zu beobachten waren.

[0104] Im Gegensatz zu dem Kombinationsbad, d.h. Benetzungs-/Flussmittelbad, umfassend ZnCl_2 , NH_4Cl und eine Bi-Komponente, wie Bismut selbst oder eine Bismutverbindung, wies die Behandlung der Probenkörper vor der eigentlichen Flussmittelbehandlung mit Bismut als Benetzungsmittel sowie ggf. zusätzlich Ammoniumchlorid überraschender Weise eine darüber hinausgehende Verbesserung der Oberfläche nach der Verzinkung des Probenkörpers auf. Dieser wies nahezu keine Pickel auf und zeigte eine homogene Oberflächenstruktur der Verzinkungsschicht.

[0105] Nach der Behandlung im Benetzungsbad bzw. Vorflux umfassend Bismut oder Bismut und Ammoniumchlorid (NH_4Cl) bei pH-Werten von unter 0,5, wiesen die Probenkörper, die Bauteile darstellen sollen, einen schwarzen Belag auf, bei welchem es sich um eine metallische Bismutabscheidung handelte. Mit dem darauffolgenden Hauptflux/Flussmittelbad führte dies zu einer homogenen Oberflächenstruktur nach der Verzinkung.

[0106] Interessanterweise führte auch ein alleiniges Vorflux/Benetzungsbad, umfassend Ammoniumchlorid (NH_4Cl) und Bismutverbindung ohne Zinkchlorid und ohne eine folgende Flussmittelbehandlung zu einer Verbesserung der Oberflächenqualität im Vergleich zu den Standardverfahren, bei denen ein Flussmittelbad immer die Komponenten Zinkchlorid (ZnCl_2) und Ammoniumchlorid (NH_4Cl) umfasst.

[0107] Darüber hinaus wurde erstaunlicherweise festgestellt, dass die Trocknungstemperatur im Trockenofen nach einer Behandlung im Ammoniumchlorid (NH_4Cl)-haltigen Vorflux/Benetzungsbad, umfassend die alleinigen Komponenten Ammoniumchlorid (NH_4Cl) und/oder Bismut, 150°C nicht überschreiten sollte, da ansonsten eine fehlerhafte Oberflächenverzinkung bzw. keine homogene Oberfläche erreicht wurde.

[0108] In der folgenden Tabelle 1 sind die Konditionen, Komponenten und Verfahrensreihenfolgen der bevorzugten Ausführungsformen der Bäder angegeben.

Tab. 1 Anhand der Versuchsreihen ermittelten bevorzugten Kombinationen und Konditionen

Vorflux/Benetzungsbad: 200-350 g/l NH_4Cl; 0,5-2 g/l Bi, pH = 0,20-0,30; Temperatur (T) = 45°C; Verweilzeit (VZ) = 60 sek. $T_{\text{Trockenofen}} = 110-150^\circ\text{C}$
Benetzungsbad: 0,5-2 g/l Bi, pH = 0,20-0,30; T = Raumtemperatur (RT); VZ = 60 sek. Vorflux: 200-350 g/l NH_4Cl, kein ZnCl_2, pH = 4,0; T = 45°C, VZ = 60 sek. $T_{\text{Trockenofen}} = 110-150^\circ\text{C}$
Benetzungsbad: 0,5-2 g/l Bi; pH = 0,20-0,30; T = RT; VZ = 60 sek. Flussmittelbad: 350 g/l ZnCl_2; 50 g/l NH_4Cl; pH = 4,0; T = 45°C; VZ = 60 sek. $T_{\text{Trockenofen}} = 225^\circ\text{C}$
Flussmittel-/Benetzungsbad: 350 g/l ZnCl_2; 50 g/l NH_4Cl; 0,5-2 g/l Bi, pH = 0,25-0,5; T = 45°C; VZ = 60 sek.

(fortgesetzt)

T _{Trockenofen} = 225 °C
Flussmittel-/Benetzungsbad: 50 g/l ZnCl ₂ , 350 g/l NH ₄ Cl, 0,5-2 g/l Bi, pH = 0,25-0,5; T = 45 °C; VZ = 60 sek. T _{Trockenofen} = 1 50-225 °C
Benetzungsbad: 0,5-2 g/l Bi; pH = 0,20-0,30; T = RT; VZ = 60 sek. Flussmittelbad: 50 g/l ZnCl ₂ , 350 g/l NH ₄ Cl; pH = 4,0; T = 45 °C; VZ = 60 sek. T _{Trockenofen} = 1 50-225 °C

[0109] Die durchgeführten Versuchsreihen sowie weitere präliminäre Versuche zeigten, dass die Konzentration der Bismutverbindung(en) sowie der pH-Wert des Bismut-haltigen Bades bzw. die Konzentration der abscheidbaren Bismutionen entscheidend für die Qualität des Zinküberzuges waren und die in Tab. 1 aufgeführten Badkombinationen und Vorbehandlungen verbesserte Oberflächen in der ZnAl5-Schmelze erzielten im Vergleich zu den bislang beschriebenen und verwendeten Kombinationsflussmittelbädern, die immer Zinkchlorid und Ammoniumchlorid umfassten. Erste Ergebnisse weisen darauf hin, dass diese verbesserte Oberfläche nach der Verzinkung durch die Subabscheidung des Bismuts an der Bauteiloberfläche in der Vorbehandlung erlangt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierlichen Verzinkung, wobei vor einer Aufbringung von Zink auf die Oberfläche der Bauteile in einem Zinkbad (7), mindestens eine Behandlung des Bauteils in einem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) erfolgt, bei welchen auf der Oberfläche des mindestens einen Bauteils Bismut abgelagert wird, wobei eine Konzentration von 0,1 g/l bis 4 g/l Bi³⁺, vorzugsweise 2 g/l $\pm$ 0,5 g/l Bi³⁺ (Bismutionen) bei einem pH-Wert von unter 2,0 mindestens in einem Bad umfasst ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine Bauteil in das Flussmittel-/Benetzungsbad (5) getaucht wird, wobei das Flussmittel/Benetzungsmittel des Flussmittel-/Benetzungsbad (5)

a) die folgende Zusammensetzung aufweist:

- (i) 80 Gew. % bis 98 Gew.% ZnCl₂ (Zinkchlorid), vorzugsweise 88 Gew.% $\pm$ 2 Gew.% ZnCl₂ (Zinkchlorid);
- (ii) 1 Gew.% bis 19 Gew.% NH₄Cl (Ammoniumchlorid), vorzugsweise 12 Gew.% $\pm$ 2 Gew.% NH₄Cl (Ammoniumchlorid); und
- (iii) 0,1 g/l bis 4 g/l Bi³⁺, vorzugsweise 2 g/l $\pm$ 0,5 g/l Bi³⁺ (Bismutionen);

wobei die Gewichtsangaben auf das Fluss-/Benetzungsmittel bezogen sind und die Summe aller Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt,

b) einen pH-Wert von $\leq$ 2,0, bevorzugt von $\leq$ 1,0, besonders bevorzugt von $\leq$ 0,5 aufweist;

c) in wässriger Lösung vorliegt und der Gesamtsalzgehalt innerhalb des Bades (5) im Bereich von 100 bis 650 g/l, bevorzugt im Bereich von 250 bis 450 g/l liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Flussmittel-/Benetzungsbad (5) in ein oder mehrere Schritte aufgeteilt ist, sodass die einzelnen Schritte innerhalb des Prozessschrittes der Flussmittelbehandlung und Benetzung einzeln auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils einwirken können, wobei die Schritte des Prozessschrittes der Flussmittel- und Benetzungsbehandlung wie folgt aufgetrennt werden:

a) Vorflux und Hauptflux, wobei das Vorflux ein Benetzungsbad umfasst, dass eine Prozesslösung umfassend Bismut in Form von Bi³⁺ im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l und einen pH-Wert von $\leq$ 2,0, vorzugsweise von pH $\leq$ 1,0, besonders bevorzugt von pH $\leq$ 0,5 aufweist und eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut (Bi) bewirkt; und wobei das Hauptflux ZnCl₂ (Zinkchlorid) im Bereich von 80 Gew.% bis 98 Gew.%, vorzugsweise 88 Gew.% $\pm$ 2 Gew.%, und

NH₄Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 1 Gew.% bis 19 Gew.%, vorzugsweise 12 Gew.% $\pm$ 2 Gew.% umfasst, wobei die Gewichtsangaben auf die Menge an ZnCl₂/NH₄Cl bezogen sind und die Summe dieser

EP 4 265 804 A2

Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt;
wobei ferner der pH-Wert des Hauptfluxbades bei einem pH-Wert von 0,5 bis pH 6, vorzugsweise bei pH ≤ 5 , besonders bevorzugt bei pH 4 liegt; und/oder

b) Vorflux und Hauptflux, wobei

das Vorflux ein Benetzungsbad umfasst, dass eine Prozesslösung umfassend Bismut in Form von Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; und
 NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 100 g/l bis 350 g/l; und
einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von pH $\leq 1,0$, besonders bevorzugt von pH $\leq 0,5$ aufweist und eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut (Bi) und NH_4Cl (Ammoniumchlorid) bewirkt; und wobei das Hauptflux ZnCl_2 (Zinkchlorid) im Bereich von 80 Gew. % bis 98 Gew.%, vorzugsweise 88 Gew.% ± 2 Gew.; und
 NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 1 Gew.% bis 19 Gew.%, vorzugsweise 12 Gew.% ± 2 Gew.% umfasst;
wobei die Gewichtsangaben auf die Menge $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen sind und die Summe dieser Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt; und
wobei ferner der pH-Wert des Hauptfluxbades bei einem pH-Wert von 0,5 bis pH 6, vorzugsweise bei pH ≤ 5 , besonders bevorzugt bei pH 4 liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bauteil in einem dem Zinkbad (7) vorgeschalteten Benetzungsbad behandelt wird, in welchem das Bauteil mit einer Prozesslösung umfassend

- a) Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l und einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von pH $\leq 1,0$, besonders bevorzugt von pH $\leq 0,5$; oder
b) Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; und

NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 100 g/l bis 350 g/l,
behandelt wird;

wobei der pH-Wert der Prozesslösung bei $\leq 2,0$, vorzugsweise bei pH $\leq 1,0$, besonders bevorzugt bei pH $\leq 0,5$ liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei

- a) Bismut (Bi) in Form von Bismutchlorid (BiCl_3), Bismutoxid (Bi_2O_3), Bismutsubcarbonat ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3$) und/oder Bismutgranulat (Metallbasis) in das Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) eingesetzt wird;
b) die Badtemperatur des Flussmittel-/Benetzungsbades, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades (5) 30°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 40°C bis 50 °C, beträgt;
c) die Vorbehandlungszeit im Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittel- und/oder Benetzungsbad (5) 10 Sekunden (sek) bis 2 Minuten (min), vorzugsweise 20 sek bis 60 sek beträgt;
d) zwischen dem mindestens einem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) mindestens ein Spülvorgang in einem Spülbad vorgeschaltet, nachgeschaltet oder zwischengeschaltet ist;
e) die Prozesslösung innerhalb des Flussmittel-/Benetzungsbades, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades (5) einen Grenzwert an Eisenionen ($\text{Fe}^{2+/3+}$) von 3 g/l bis 10 g/l, besonders bevorzugt bei 5 g/l, nicht überschreitet; und/oder
f) die Prozesslösung innerhalb des Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades (5) mittels mindestens einer Aufbereitungsanlage aufbereitet wird und aufbereitete Prozesslösung und/oder Komponente dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) wieder zugeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei in der Aufbereitungsanlage

- a) die Prozessflüssigkeit des Prozessbades während des laufenden Betrieb aufbereitet wird, indem ein Volumen an Prozessflüssigkeit aus dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades (5) entnommen wird und in einem separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bei einem pH- Wert von 2,0 bis 6,0, vorzugsweise von pH 3,5 bis 4,2 behandelt und aufbereitet wird; oder

b) die Prozessflüssigkeit aufbereitet wird, wobei ein Volumen der Prozessflüssigkeit aus dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades (5) entnommen wird und in einem ersten separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und einem pH-Wert von über 2, vorzugsweise zwischen 2,0 und 2,5 behandelt wird, und wobei das Filtrat im weiteren Schritt in einem zweiten separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4,2 behandelt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei in einer des mindestens einen separaten Beckens nachgeschalteten Filterpresse der anfallende Fällungsschlamm gesammelt und entsorgt und die aufbereitete Prozessflüssigkeit als Filtrat dem Prozessbad zurückgeführt wird und/oder die in der Aufbereitung gewonnene Komponente dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) wieder zugeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei dem Flussmittel-/Benetzungsbad (5), Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad ein oder mehrere Prozessschritte und/oder Prozessbäder zur Reinigung des Bauteils vorgeschaltet sind, wobei der mindestens eine Prozessschritt vorzugsweise umfasst:

a) eine Entfettung der Bauteiloberfläche mittels mindestens eines Entfettungsbades (1), wobei das Entfettungsbad (1) vorzugsweise ferner mindestens einen Regenerationskreislauf umfasst, in dem die Prozessflüssigkeit des Entfettungsbades (1) aufbereitet wird;

b) einen Beizprozess, der in mindestens einem Beizbad (3) erfolgt, wobei das Beizbad (3) vorzugsweise ferner mindestens einen Regenerationskreislauf umfasst, in dem die Prozessflüssigkeit des Beizbades (3) aufbereitet wird; und/oder

c) ein Spülen der Bauteiloberfläche mit einem oder mehreren Spülbädern, welche den Prozessbädern (1, 3, 5) vorgeschaltet, zwischengeschaltet oder nachgeschaltet sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei dem Flussmittel-/Benetzungsbad (5), Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad

a) ein oder mehrere Trocknungsschritte im Trockenofen (6) nachgeschaltet sind, wobei Flüssigkeitsreste am Bauteil bei einer Temperatur zwischen 100-230 °C und einer bevorzugten Verweilzeit zwischen 1 min und 30 min entfernt werden; und/oder

b) ein oder mehrere Verzinkungsschritte nachgeschaltet sind, wobei das Zinkbad (7) 2 Gew.% bis 10 Gew.% Aluminium (Al) und 90 Gew.% bis 98 Gew.% Zink (Zn), wobei vorzugsweise 5 Gew.% ± 1 Gew.% Al und 95 Gew.% ± 1 Gew.% Zn umfasst und die Verweilzeit der Bauteile im Zinkbad (7) bei ≤ 10 Min, vorzugsweise bei 5 min ± 1 min bei einer Temperatur von 420°C ± 10 °C liegt.

10. Flussmittel-/Benetzungsmittelzusammensetzung zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierlichen Verzinkung umfassend die folgende Zusammensetzung:

88 Gew.% ± 2 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid);

12 Gew.% ± 2 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid); und

2 g/l $\pm 0,5$ g/l Bi^{3+} (Bismutionen);

wobei die Gewichtsangaben auf das Fluss-/Benetzungsmittel bezogen sind und die Summe aller Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt, wobei ferner das Flussmittel-/Benetzungsbad einen pH-Wert $\leq 2,0$, vorzugsweise von pH $\leq 1,0$, besonders bevorzugt von pH $\leq 0,5$ aufweist.

11. Anlage zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierlichen Verzinkung, wobei die Anlage mindestens ein Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) aufweist, dass dem Zinkbad (7) vorgeschaltet ist und bei dem auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils Bismut aufgetragen wird, wobei das mindestens eine Bad eine Konzentration von 0,1 g/l bis 4 g/l Bi^{3+} (Bismutionen) und einen pH-Wert unter 2,0 aufweist.

12. Anlage nach Anspruch 11, wobei das mindestens eine Flussmittel-/Benetzungsbad (5)

a) die folgende Flussmittel-/Benetzungsmittelzusammensetzung aufweist:

80 Gew. % bis 98 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid), vorzugsweise 88 Gew.% ± 2 Gew.% ZnCl_2 (Zinkchlorid);

1 Gew.% bis 19 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid), 12 Gew.% ± 2 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid); und

0,1 g/l bis 4 g/l Bi^{3+} (Bismutionen), vorzugsweise 2 g/l $\pm 0,5$ g/l Bi^{3+} (Bismutionen);

EP 4 265 804 A2

wobei die Gewichtsangaben auf das Fluss-/Benetzungsmittel bezogen sind und die Summe aller Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt, wobei ferner das Flussmittel-/Benetzungsbad (5) einen pH-Wert von $\leq 2,0$, bevorzugt von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\leq 0,5$, aufweist;

b) in wässriger Lösung vorliegt und der Gesamtsalzgehalt innerhalb des Bades (5) im Bereich von 100 bis 650 g/l, bevorzugt im Bereich von 250 bis 450 g/l liegt;
c) in ein oder mehrere Schritte aufgeteilt sind, sodass die einzelnen Schritte innerhalb des Prozessschrittes der Flussmittelbehandlung und Benetzung einzeln auf die Oberfläche des mindestens einen Bauteils einwirken können, wobei das Flussmittel-/Benetzungsbad (5) wie folgt aufgetrennt wird:

i) Vorflux und Hauptflux, wobei das Vorflux ein Benetzungsbad umfasst, dass eine Prozesslösung umfassend Bi^{3+} (Bismutionen) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l und einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ aufweist und eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut (Bi) bewirkt; und wobei das Hauptflux ZnCl_2 (Zinkchlorid) im Bereich von 80 Gew. % bis 98 Gew.%, vorzugsweise 88 Gew.% ± 2 Gew.%; und

1 Gew.% bis 19 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid), 12 Gew.% ± 2 Gew.% NH_4Cl (Ammoniumchlorid) aufweist; und wobei die Gewichtsangaben auf die Menge $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen sind und die Summe dieser Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt umfasst; und
wobei ferner der pH-Wert des Hauptfluxbades bei einem pH-Wert von 0,5 bis pH 6, vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 5$, besonders bevorzugt bei pH 4 liegt;

ii) Vorflux und Hauptflux, wobei das Vorflux ein Benetzungsbad umfasst, dass eine Prozesslösung umfassend Bi^{3+} (Bismutionen) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; und

NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 100 g/l bis 350 g/l; und einen pH-Wert von $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ aufweist und eine Benetzung der Bauteiloberfläche mit Bismut (Bi) und NH_4Cl (Ammoniumchlorid) bewirkt; und
wobei das Hauptflux ZnCl_2 (Zinkchlorid) im Bereich von 80 Gew. % bis 98 Gew.%, vorzugsweise 88 Gew.% ± 2 Gew.; und
 NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 1 Gew.% bis 19 Gew.%, vorzugsweise 12 Gew.% ± 2 Gew.% umfasst; und wobei die Gewichtsangaben auf die Menge $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ bezogen sind und die Summe dieser Bestandteile der Zusammensetzung 100 Gew.-% ergibt; und
wobei ferner der pH-Wert des Hauptfluxbades bei einem pH-Wert von 0,5 bis pH 6, vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 5$, besonders bevorzugt bei pH 4 liegt.

13. Anlage nach Anspruch 11, wobei die Anlage ein dem Zinkbad (7) vorgeschaltetes Benetzungsbad umfasst, in welchem das Bauteil mit einer Prozesslösung umfassend

a) Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; oder
b) Bismutionen (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; und
 NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von 100 g/l bis 350 g/l, aufweist;

wobei der pH-Wert der Prozesslösung bei $\leq 2,0$, vorzugsweise bei $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt bei $\text{pH} \leq 0,5$ liegt.

14. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei

a) zwischen dem mindestens einem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) mindestens ein Spülbad vorgeschaltet, nachgeschaltet oder zwischengeschaltet ist;
b) Störstoffe der Prozesslösung des mindestens einen Prozessbades (5) innerhalb mindestens einer Aufbereitungsanlage reduziert oder entnommen werden und die aufbereitete Prozesslösung dem jeweiligen Prozessbades (5) wieder zugeführt wird, wobei die Aufbereitungsanlage vorzugsweise mindestens ein separates Bad umfasst, indem

(i) die Prozessflüssigkeit des Prozessbades während des laufenden Betrieb aufbereitet wird, wobei ein Volumen an Prozessflüssigkeit aus dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbades und/oder Benetzungsbades (5) entnommen wird und mit Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bei einem pH-Wert von 2,0 bis 6,0, vorzugsweise von pH 3,5 bis 4,2 behandelt und aufbereitet wird; oder

(ii) die Prozessflüssigkeit aufbereitet wird, wobei ein Volumen der Prozessflüssigkeit aus dem Flussmittel-/Benetzungsbad, Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad (5) entnommen wird und in einem ersten separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und einem pH-Wert von über 2, vorzugsweise zwischen 2,0 und 2,5 behandelt wird, und wobei das Filtrat im weiteren Schritt in einem zweiten separaten Becken mit Ammoniak (NH_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4,2 behandelt wird;

15. Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei

a) dem Flussmittel-/Benetzungsbad (5), Flussmittelbad und/oder Benetzungsbad ein oder mehrere Prozessschritte und/oder Prozessbäder zur Reinigung des Bauteils vorgeschaltet sind, wobei das mindestens eine Prozessbad vorzugsweise umfasst:

- (i) ein Entfettungsbad (1) zur Entfettung der Bauteiloberfläche;
- (ii) ein Beizbad (3) zum Beizen der Bauteils; und/oder
- (iii) ein oder mehrere vorgeschaltete, zwischengeschaltete oder nachgeschaltete Spülbäder zum Spülen der Bauteiloberfläche;
- und/oder

b) dem Flussmittel-/Benetzungsbad (5) ein oder mehrere Prozessschritte nachgeschaltet sind, wobei diese folgende Schritte umfassen:

- (i) ein oder mehrere Trockenöfen (6) zur Trocknung des Bauteils;
- (ii) ein oder mehrere Verzinkungsbäder (7) zur Verzinkung der Bauteiloberfläche;
- (iii) mindestens einem Abschreckbad; und/oder
- (iv) mindestens ein Nachbehandlungsbad, vorzugsweise zur Auftragung mindestens einer weiteren Schutzschicht auf der Bauteiloberfläche.

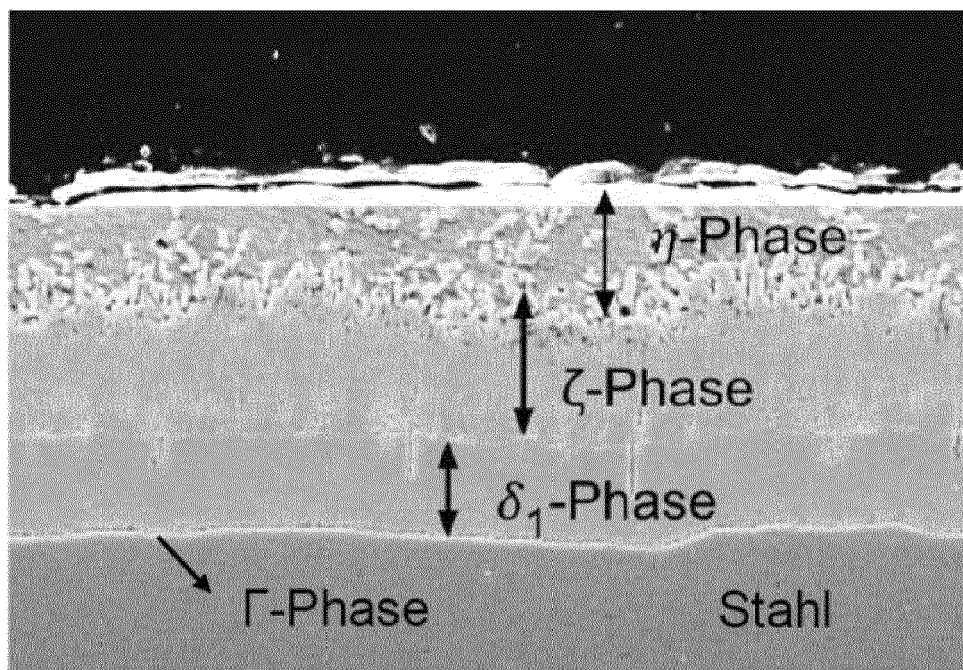
16. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1-9, der Anlage nach einem der Ansprüche 11 bis 15 zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierlichen Verzinkung und/oder einer Zink-Aluminium-Legierung.

17. Bauteil hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

18. Benetzungsmittelzusammensetzung zur Verzinkung von Bauteilen, insbesondere metallischen Bauteilen in der diskontinuierlichen Verzinkung umfassend die folgende Zusammensetzung:

Bismut (Bi^{3+}) im Bereich von 0,1 g/l bis 10 g/l; und
 NH_4Cl (Ammoniumchlorid) im Bereich von ≤ 350 g/l
 und einen pH-Wert $\leq 2,0$, vorzugsweise von $\text{pH} \leq 1,0$, besonders bevorzugt von $\text{pH} \leq 0,5$ aufweist.

a)



b)

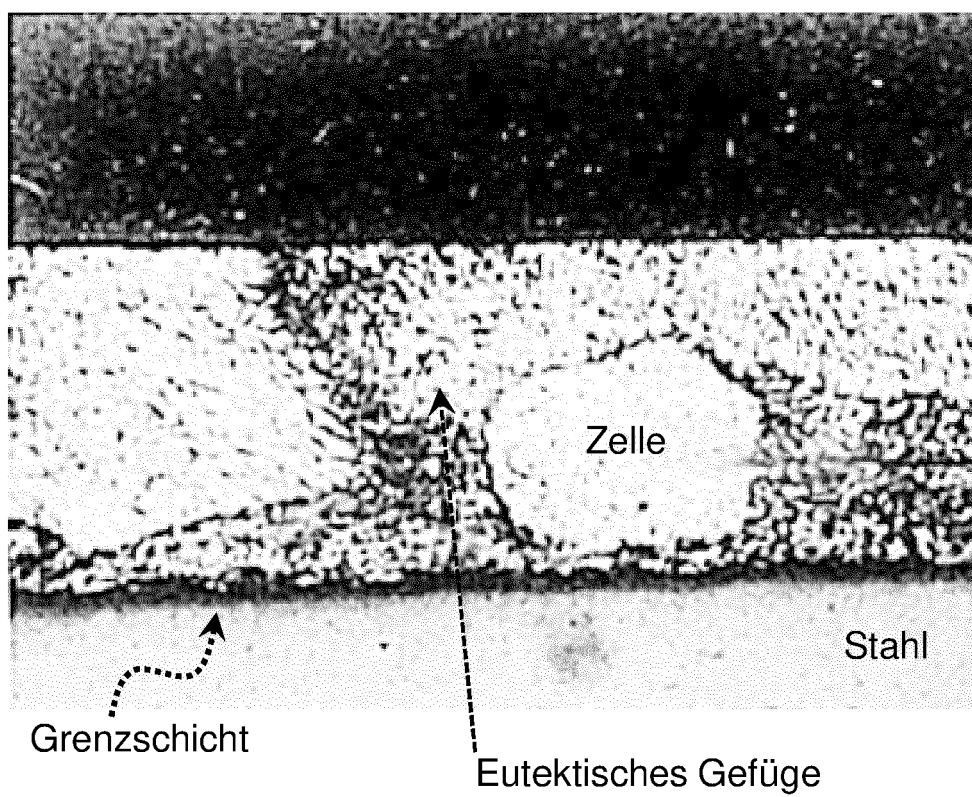


Fig. 1

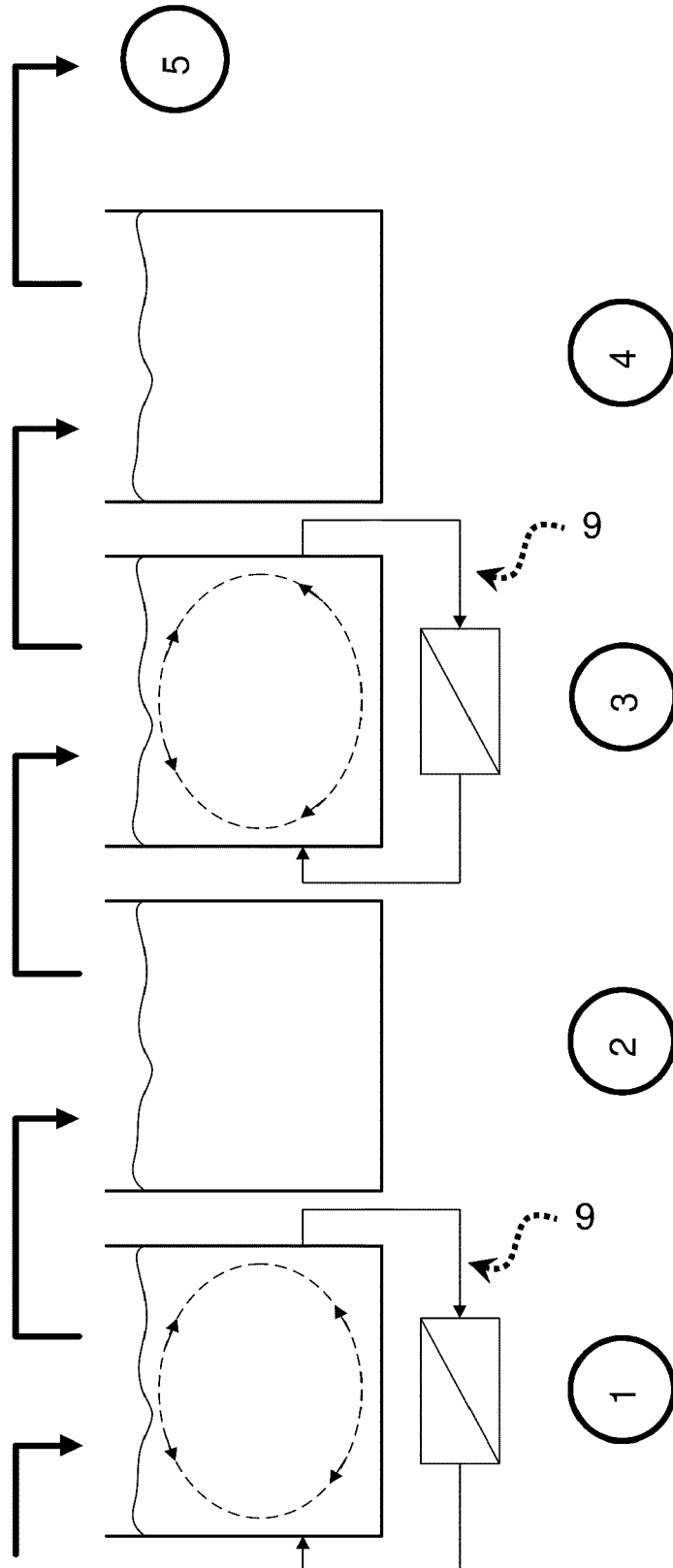


Fig. 2

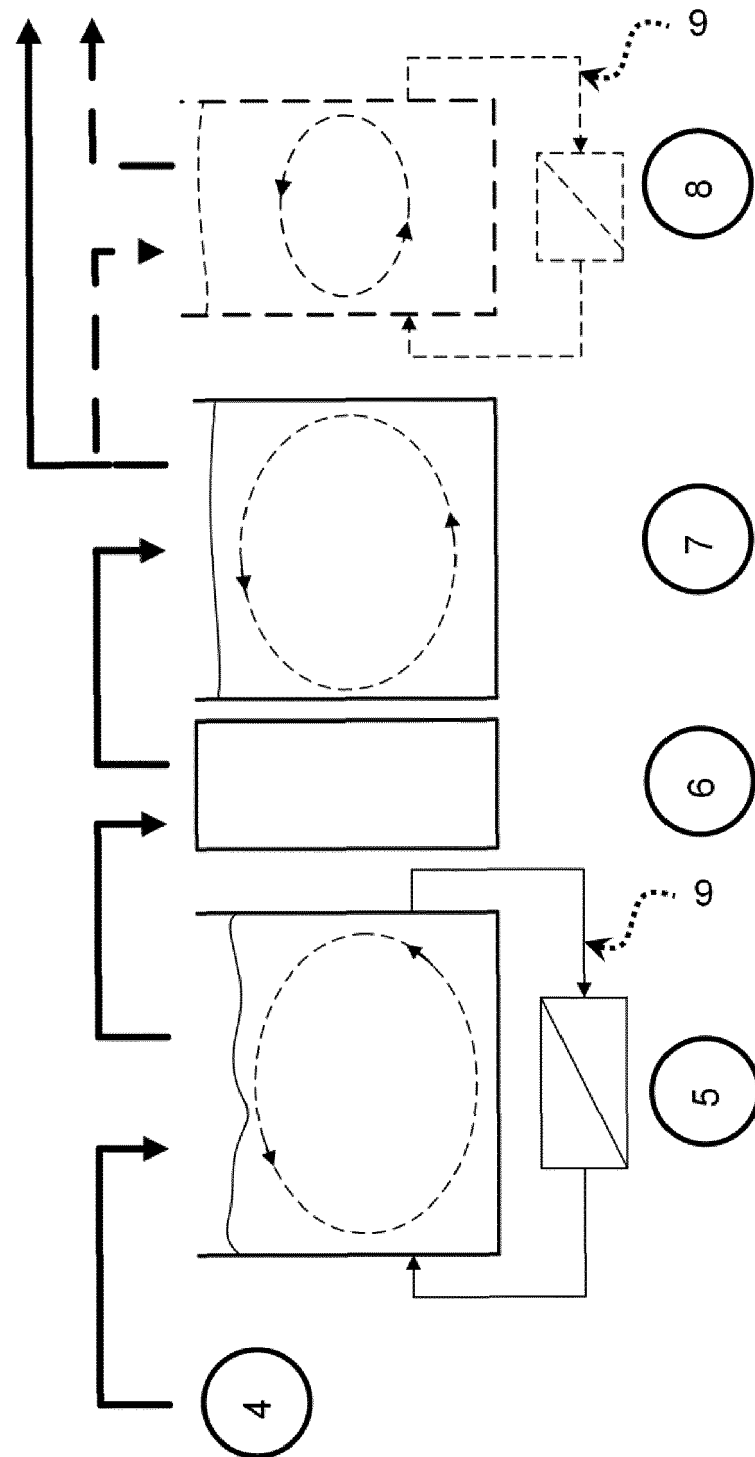


Fig. 2 (Fortsetzung)

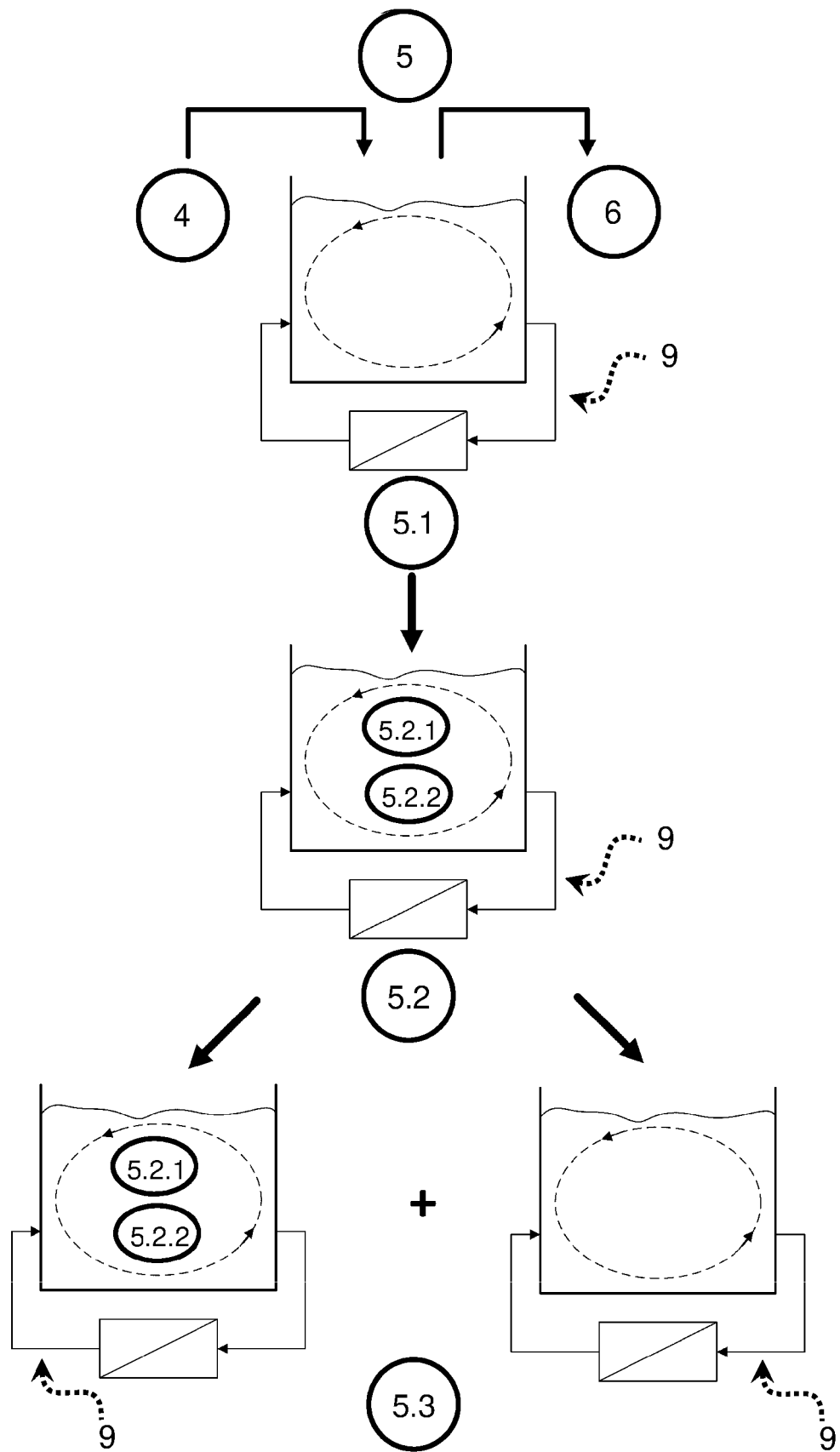


Fig. 2 (Fortsetzung)

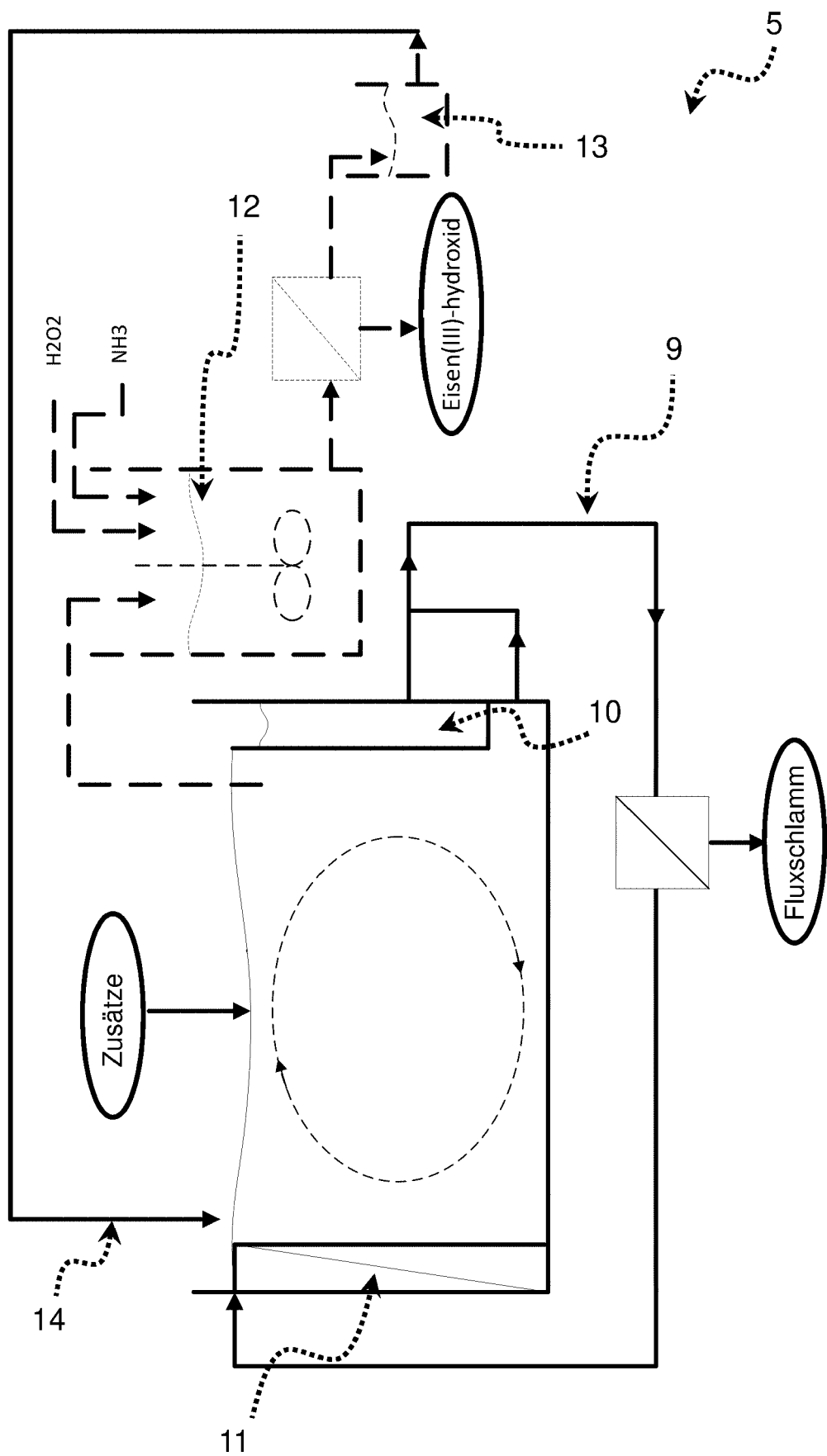


Fig. 3

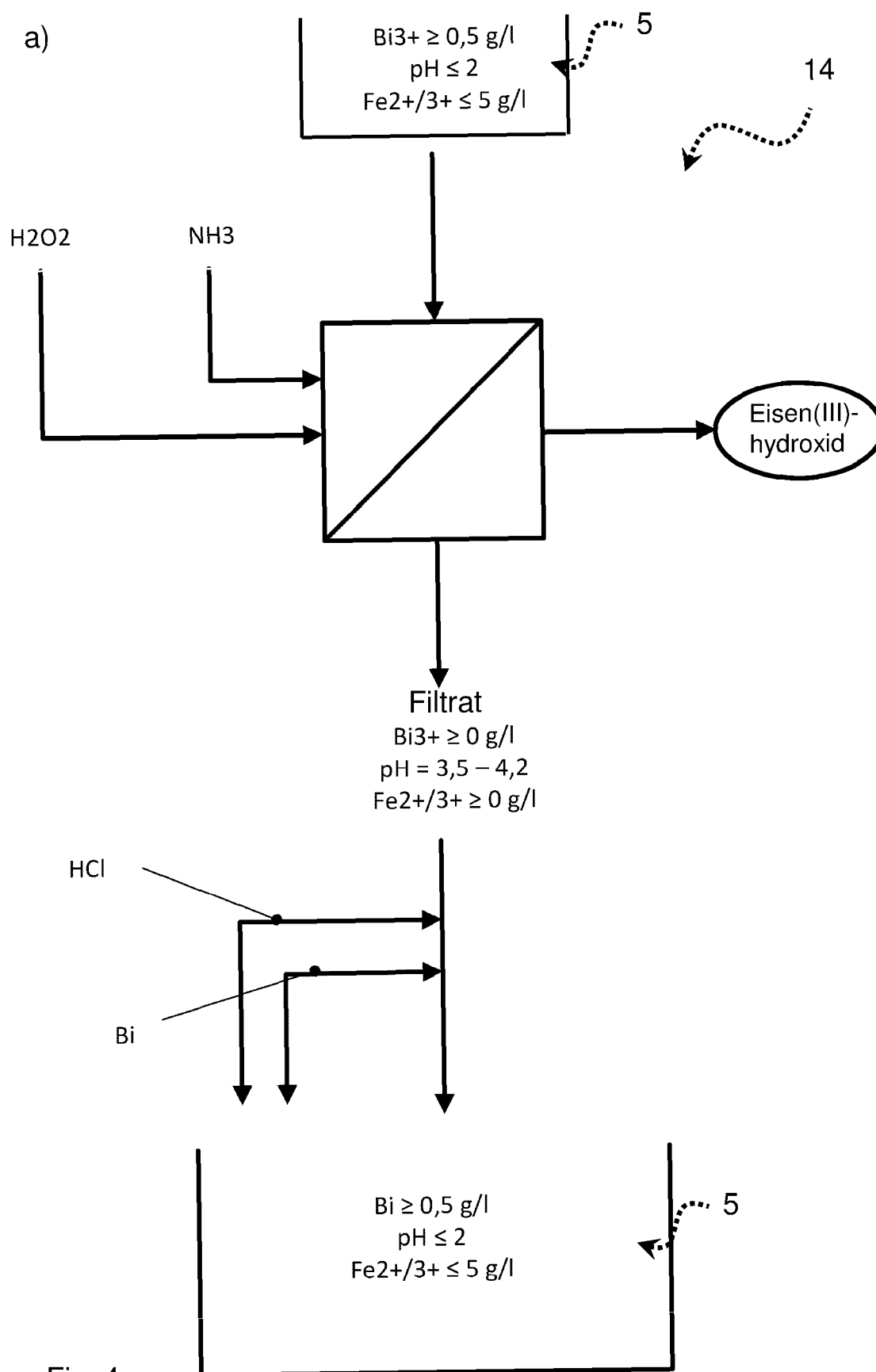


Fig. 4

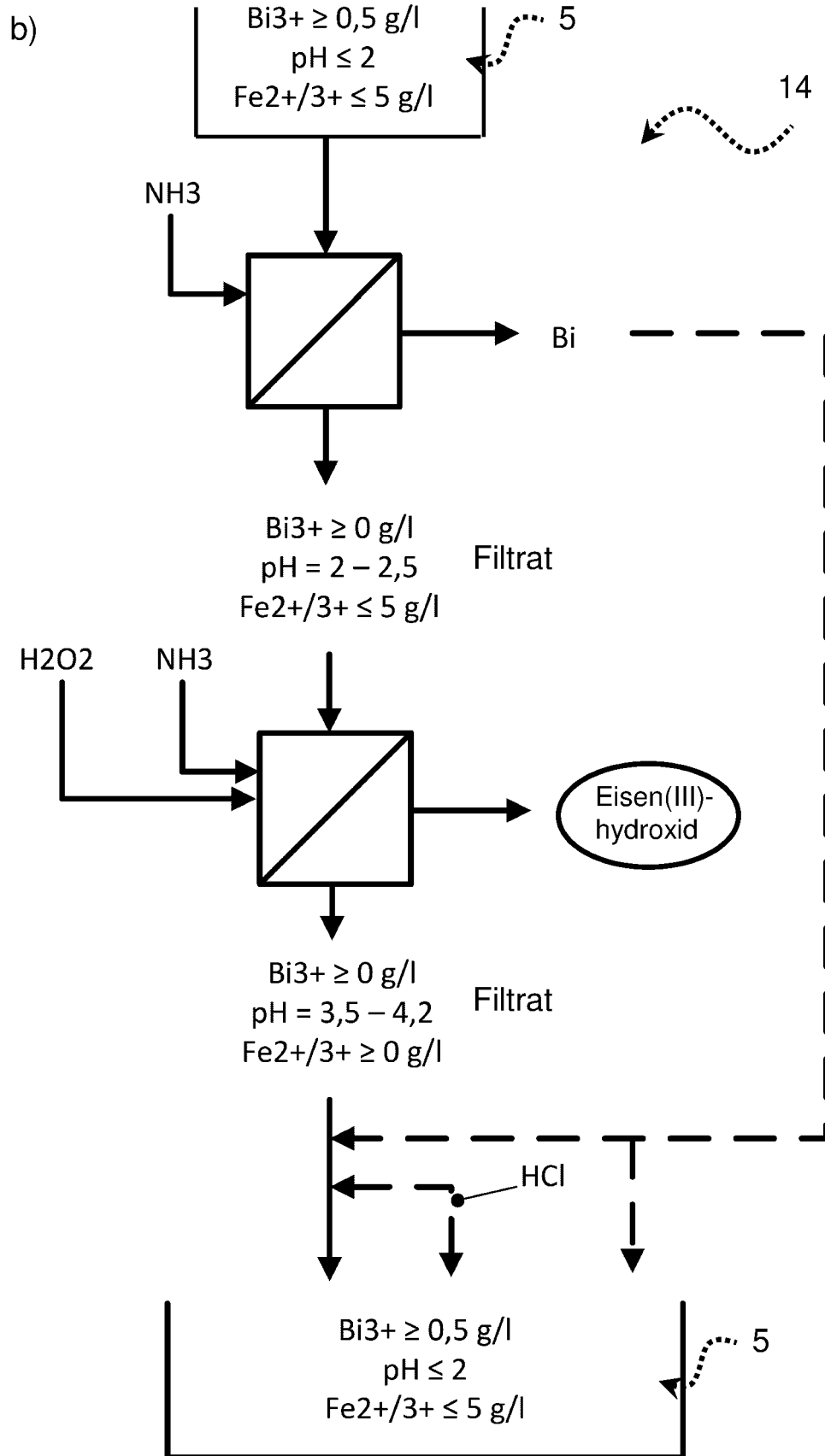


Fig. 4 (Fortsetzung)

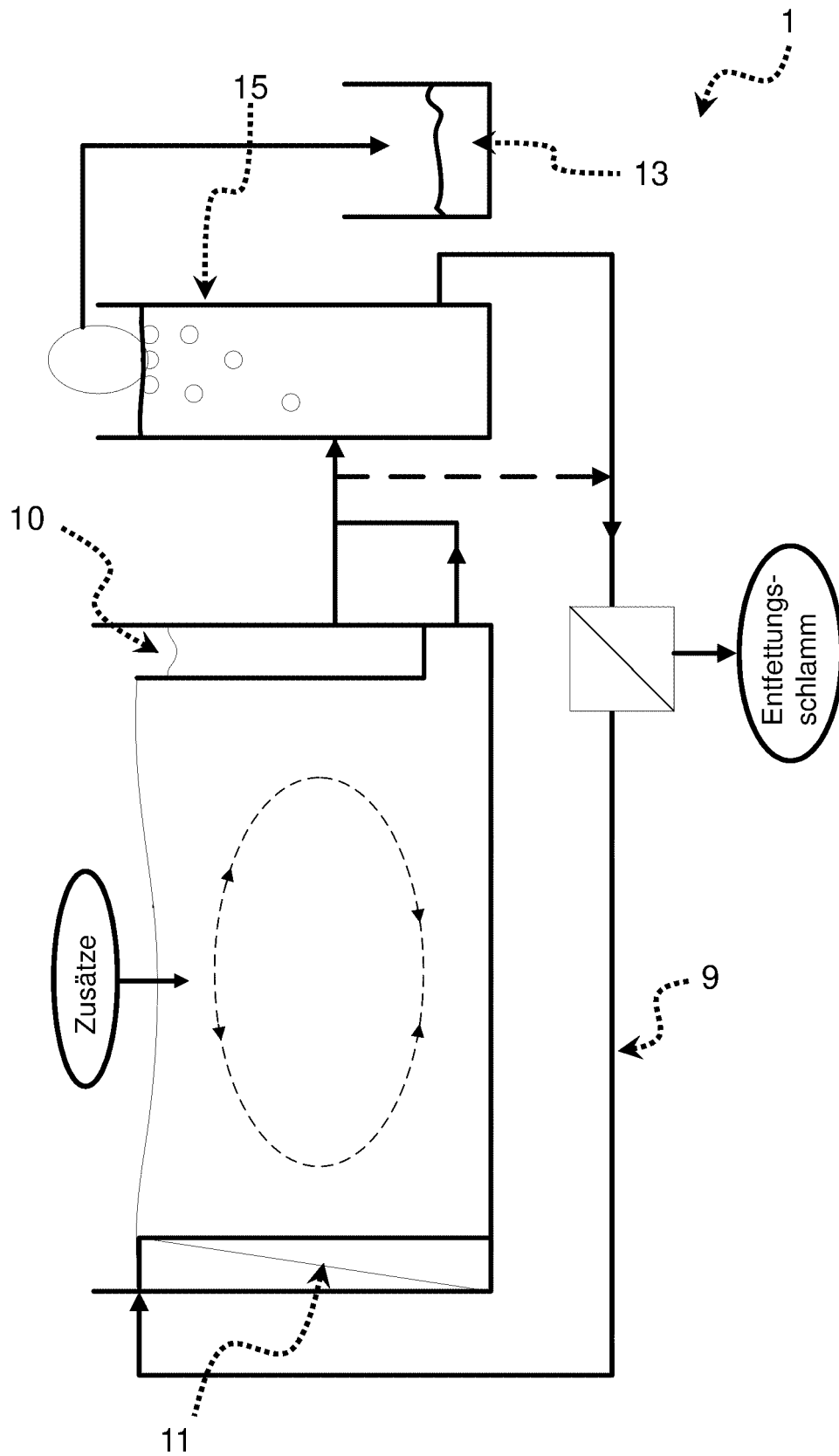


Fig. 5

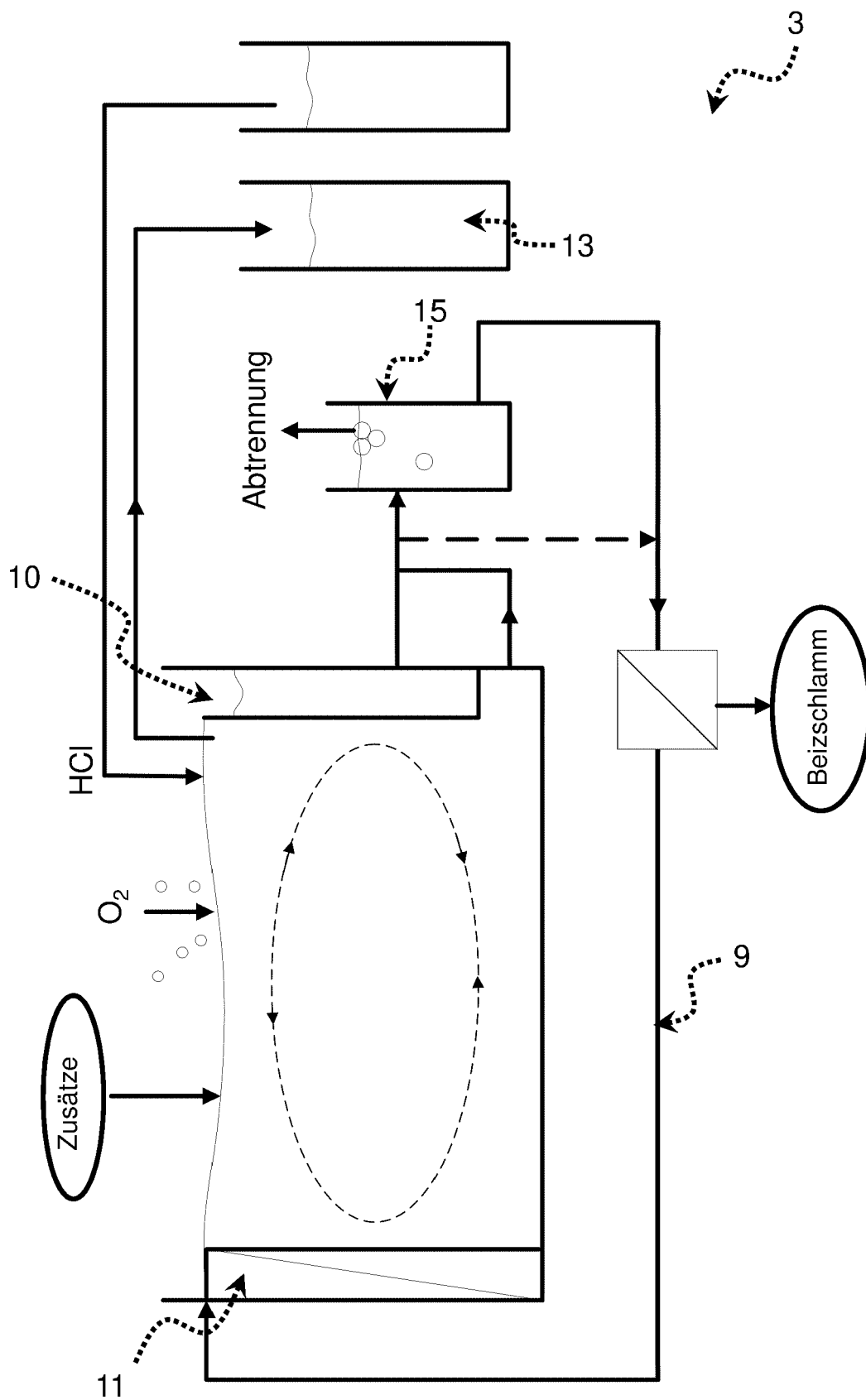


Fig. 6

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

- WO 2002042512 A1 [0009]
- EP 3483304 A1 [0072] [0076]