

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **89106006.3**

Int. Cl. 4: **C25D 3/56**

Anmeldetag: **06.04.89**

Priorität: **13.05.88 DE 3816419**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.11.89 Patentblatt 89/46**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE FR GB IT NL**

Anmelder: **RASSELSTEIN AG**  
**Engerser Landstrasse 17**  
**D-5450 Neuwied 1(DE)**

Erfinder: **Florian, Theodor, Dr.**  
**Friedrich Ebert Strasse 21**  
**D-5451 Melsbach(DE)**

Vertreter: **Liebau, Gerhard, Dipl.-Ing. et al**  
**Birkenstrasse 39 Postfach 22 02 29**  
**D-8900 Augsburg 22(DE)**

**Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf einem Stahlband.**

Bei dem Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf einem Stahlband werden Elektrolyt-Nickel-Anoden und ein möglichst chloridfreier  $Zn^{2+}$ - und  $Ni^{2+}$ -Ionen enthaltender Elektrolyt verwendet. Es wird bei Stromdichten von mindestens  $10 A/dm^2$  gearbeitet, wobei der entnommene Metallgehalt während des Betriebes laufend ergänzt wird.

**EP 0 341 415 A1**

**Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf einem Stahlband.**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf einem Stahlband in einem Elektrolyten, der  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen enthält, unter Verwendung mindestens einer Metall-Anode bei Stromdichten von mindestens 10 A/dm<sup>2</sup>, wobei der entnommene Metallgehalt laufend ergänzt wird.

5 Zur galvanischen Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsüberzügen mit 3 - 15% Nickel, vorzugsweise 10 - 12% Nickel, sind im wesentlichen zwei verschiedene Verfahren bekannt, die beide in der DE-PS 30 05 159 beschrieben sind. Bei dem ersten Verfahren verwendet man einen Elektrolyten mit mindestens einer unlöslichen Anode, wobei dem Elektrolyten zusätzliche  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen während des Betriebes in Form von basischen Salzen der Metalle zugeführt werden. Als unlösliche Anoden werden Anoden aus Blei  
10 oder Bleilegierungen, z.B. Blei mit einem Silbergehalt, verwendet. Blei und seine Legierungen haben den Nachteil, daß sich während der Durchführung des Verfahrens bei der Elektrolyse etwas Blei im Elektrolyten auflöst. Da Blei-Ionen bereits bei geringen Konzentrationen im Elektrolyten die Korrosionsbeständigkeit der Zink-Nickel-Überzüge verringern, müssen die Blei-Ionen durch Zinkstaubreinigung oder Fällung mit Strontiumsulfat (DE-OS 30 11 991) aus dem Elektrolyten entfernt werden. Diese zusätzlichen Maßnahmen  
15 verteuern jedoch das Plattierungsverfahren.

Es ist auch die Verwendung von Titan-Anoden bekannt, die mit Platinmetallen und/oder ihren Oxiden beschichtet sind. Der Einsatz derartiger beschichteter Titan-Anoden ist jedoch teuer, da die Edelmetall-Beschichtung bei der Elektrolyse geringfügig angelöst wird und demzufolge von Zeit zu Zeit erneuert werden muß. Außerdem kann die Edelmetall-Beschichtung auch durch mechanische Verletzungen vom  
20 Titan abgerieben werden, die z.B. durch ungenügende Spannung des Stahlbandes beim Anfahren der Anlage verursacht werden können.

Die Vorteile der löslichen Anoden aus Zink, Nickel und ihren Legierungen sind u.a. niedrige Metallkosten. Bei der elektrolytischen Auflösung mit hohen Stromdichten bilden sich jedoch, besonders an den Nickel-Anoden, Metallflitter, die aus dem Elektrolyten entfernt werden müssen, da sie die Qualität der Zink-Nickel-Überzüge beeinträchtigen würden. Außerdem steigt der Zink-Gehalt des Elektrolyten, bedingt durch  
25 die chemische Auflösung der Zink-Anoden, an.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf einem Stahlband der eingangs erwähnten Art aufzuzeigen, bei welchem Verunreinigungen des Elektrolyten durch Fremdmetail-Ionen oder Anodenflitter vermieden werden  
30 und welches deshalb in besonders einfacher Weise die Erzeugung von einwandfreien Überzügen mit hoher Korrosionsbeständigkeit ermöglicht.

Dies wird nach der Erfindung dadurch erreicht, daß als Anoden Elektrolyt-Nickel-Anoden verwendet werden und daß ein möglichst chloridfreier Elektrolyt verwendet wird.

Elektrolyt-Nickel, auch Kathoden-Nickel genannt, ist elektrolytisch raffiniertes, besonders reines, mindestens 99,5%iges Nickel. Derartige, nicht aktivierte Nickel neigt in normalen Elektrolyten, die keine oder nur wenige Chlorid-Ionen enthalten, zu einer starken Passivierung. Die Passivierung schützt die Elektrolyt-Nickel-Anode vor schneller Auflösung. Hierbei ist es wichtig, daß der Elektrolyt möglichst chloridfrei ist, da durch Chlorid so genannter Lochfraß an den Anoden und damit auch Flitterbildung verursacht wird. Außerdem würden Chlorid-Ionen die Auflösung der Elektrolyt-Nickel-Anode beschleunigen. Die Passivierungsschicht verhindert die Auflösung der Elektrolyt-Nickel-Anoden nicht vollständig, sondern sie verlangsamt sie nur. Es wurde ein geringer anodischer Wirkungsgrad von unter 10% festgestellt, so daß die Elektrolyt-Nickel-Anoden eine lange Einsatzdauer aufweisen. Durch die Verwendung dieser Elektrolyt-Nickel-Anoden wird die Einschleppung von störenden Fremdmetail-Ionen und außerdem auch die Flitterbildung vermieden. Die aus den Elektrolyt-Nickel-Anoden langsam gelösten Nickel-Ionen dienen zur ge-  
40 wünschten Ergänzung des Metallgehaltes im Elektrolyten.

Um eine rasche Auflösung der Elektrolyt-Nickel-Anoden und evtl. Lochfraß zu vermeiden, sollte ein Elektrolyt verwendet werden, dessen Chloridgehalt unter 300 mg/l vorzugsweise unter 50 mg/l beträgt. Ein derartig geringer Chloridgehalt ist meistens unter großtechnischen Bedingungen aufgrund von Verunreinigungen der Ansatzsalze unvermeidbar.

50 Da beim erfindungsgemäßen Verfahren mit nur teillöslichen Elektrolyt-Nickel-Anoden gearbeitet wird, muß der entnommene Metallgehalt während des Betriebes laufend ergänzt werden. Dies erfolgt zweckmäßig in der Art, daß der Metallgehalt im Elektrolyten durch anodische Auflösung der Metalle in einem separaten Behälter ergänzt wird, indem der Elektrolyt im Kreislauf aus einem Plattierungsbehälter in den separaten Behälter und zurück gepumpt wird, wobei als Anodenmaterial durch zugegebene Elemente aktiviertes Nickel verwendet wird. In ähnlicher Weise ist auch die Herstellung eines chloridfreien Elektrolyten

möglich.

Es ist bekannt, daß bestimmte, in sehr kleiner Menge zugegebene Elemente die anodische Aktivität des Nickels erhöhen. So läßt sich die Aktivität durch Zusätze von Kohlenstoff, Silicium, Eisen, Mangan, Selen, Tellur und Phosphor verbessern. Als besonders geeignet hat sich mit Schwefel aktiviertes Nickel als  
 5 Anodenmaterial erwiesen, wobei vorteilhaft Nickel verwendet wird, welches etwa 0,03% Schwefel enthält, vgl. A.C. Hart "Die anodische Auflösung von Nickel in Nickelsulfat-/Nickelchlorid-Elektrolyten", Zeitschrift "Metalloberfläche" 4/74, Seiten 135 - 139.

Die Verwendung von aktiviertem Nickel bei der anodischen Auflösung der Metalle ist speziell im Zusammenhang mit der Verwendung von möglichst chloridfreien Elektrolyten von Bedeutung. Vorausset-  
 10 zung für die Durchführung des eigentlichen Plattierungsverfahrens ist nämlich ein möglichst chloridfreier Elektrolyt. Dieser möglichst chloridfreie Elektrolyt löst eine Elektrolyt-Nickel-Anode nur sehr langsam auf. Während dies bei der Durchführung des eigentlichen Plattierungsverfahrens von Vorteil ist, würde sich die Passivierung der Elektrolyt-Nickel-Anode bei der anodischen Auflösung zur Ergänzung des aus dem Elektrolyten entnommenen Nickels als ungeeignet erweisen, weil nämlich speziell in chloridfreien bzw.  
 15 -armen Elektrolyten die Auflösung viel zu langsam vor sich gehen würde. Demgegenüber kann in derartigen Elektrolyten mit Schwefel aktiviertes Nickel auch bei hohen Stromdichten anodisch rasch aufgelöst werden.

Bei der üblichen Ergänzung der aus dem Elektrolyten während des Betriebes entnommenen Metalle wird das kathodisch abgeschiedene Zink und Nickel durch chemisches Auflösen von Zinkoxid bzw. Zinkkarbonat und Nickelkarbonat in einem separaten Behälter im Bypass ergänzt. Da bereits geringe  
 20 Fremdmittel-Verunreinigungen u.a. von Blei, Cadmium, Kupfer, Arsen und Antimon die Korrosionsbeständigkeit der abgeschiedenen Zink-Nickel-Legierungsüberzüge beeinträchtigen können, müssen die zur Ergänzung eingesetzten Metallsalze hohen Reinheitsanforderungen entsprechen. Demgegenüber ist die anodische Auflösung von Zink und aktiviertem Nickel zur Ergänzung der entnommenen Zink- und Nickel-  
 25 Ionen eine preiswerte und umweltfreundliche Alternative. Die Kosten für die Metalle sind niedriger als für Salze mit gleich hoher chemischer Reinheit. Die Anodenmetalle haben eine hohe chemische Reinheit. Die Zink- und Nickel-Gehalte des Elektrolyten schwanken nur geringfügig. Der Zink- und Nickel-Gehalt des Elektrolyten kann durch die entsprechende Dimensionierung der Elektrodenflächen im separaten Behälter und die Höhe des elektrischen Stroms ergänzt und konstantgehalten werden. Der Elektrolyt wird im  
 30 Kreislauf vom separaten Behälter über einen Filter in den Plattierungsbehälter und zurück gepumpt, wodurch die Konzentrationsunterschiede in den verschiedenen Behältern niedrig gehalten werden. Die anodische Auflösung der Metalle hat weiterhin den Vorteil, daß bei diesem Verfahren keine kanzerogenen Produkte, wie z.B. Nickelkarbonat, eingesetzt werden.

Der Zink-Nickel-Gehalt im Elektrolyten kann gegebenenfalls auch durch die anodische Auflösung von Zink-Nickel-Legierungen ergänzt werden.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den in der Patentliteratur beschriebenen Anlagentypen zur galvanischen Beschichtung mit hohen Stromdichten kombiniert werden (siehe z.B. EP-81-61 130 und EP-A1-101 429).

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

40	Zinksulfat	10 - 70 g/l $Zn^{2+}$	bevorzugt	30 - 50 g/l $Zn^{2+}$
	Nickelsulfat	30 - 110 g/l $Ni^{2+}$	"	50 - 80 g/l $Ni^{2+}$
	Natriumsulfat	0 - 150 g/l	"	70 - 120 g/l
	pH-Wert	0,8 - 2,2	"	1,5 - 2,0
45	Chlorid	< 100 mg/l	"	< 30 mg/l
	Badtemperatur	20 - 80 °C	"	40 - 65 °C
	Elektrolytgeschwindigkeit	10 - 500 m/min	"	50 - 200 m/min
	Stromdichte:			
50	Prozeßbad	10 - 200 A/dm <sup>2</sup>	"	20 - 50 A/dm <sup>2</sup>
	Ergänzungsbad	≤ 8 A/dm <sup>2</sup> (pH 1,5)	"	≤ 5 A/dm <sup>2</sup>

Dem Elektrolyten kann ein Netzmittel zugegeben werden. Bei Anlagentypen mit abgesenktem Elektrolytstand (siehe z.B. EP-81-61 130 und EP-A1-101 429) kann ein schwach schäumendes Netzmittel  
 55 zugesetzt werden, z.B.

Äthylhexylsulfat	1 - 1000 mg/l	bevorzugt	50 - 200 mg/l.
------------------	---------------	-----------	----------------

In konventionellen Bandveredlungsanlagen mit Tauchbädern können auch stark schäumende Netzmittel zugegeben werden, wie

Natriumlaurylsulfat anionaktive	1 - 1000 mg/l	bevorzugt	50 - 100 mg/l
Fluortenside	1 - 1000 mg/l	"	50 - 100 mg/l.

Beispiel:

Elektrolyt-Ansatz:	50 g/l 60 g/l 100 g/l 50 mg/l	Zn <sup>2+</sup> als ZnSO <sub>4</sub> Ni <sup>2+</sup> als NiSO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Äthylhexylsulfat
Elektrolysebedingungen:	Badetemperatur pH-Wert	60° 1,5
	Stromdichte:	
	- Prozeßbad - Ergänzungsbad	30 A/dm <sup>2</sup> 5 A/dm <sup>2</sup>

In dem o.b. Bad wurden elektrolytisch entfettete und gebeizte Feinblech-Tafeln mit 50 g/m<sup>2</sup> Zink-11% Nickel veredelt. Die Korrosionsbeständigkeit des Überzuges im Salzsprühtest war mit 1000 h bis zum Auftreten einiger Rotrostpunkte sehr gut. Verzinktes Feinblech mit der gleichen Auflage fällt dagegen bereits nach 72 Stunden mit Rotrost aus.

Die durch den anodischen Wirkungsgrad der Elektrolyt-Nickel-Anode von 5% bewirkte Nickel-Auflösung war wesentlich geringer als die zur Zink-11%- Nickel-Abscheidung benötigte Nickelmenge.

Der Zink- und Nickelgehalt des Elektrolyten wurde durch die anodische Auflösung von Zink und Nickel im Ergänzungsbad bei Stromdichten von 1 - 8 A/dm<sup>2</sup> konstantgehalten. Bei diesen Stromdichten wird kathodisch Wasserstoff mit einem Wirkungsgrad von mehr als 95% abgeschieden.

#### Ansprüche

1. Verfahren zum galvanischen Abscheiden eines Zink-Nickel-Legierungsüberzuges auf einem Stahlband in einem Elektrolyten, der Zn<sup>2+</sup>- und Ni<sup>2+</sup>-Ionen enthält, unter Verwendung mindestens einer Metall-Anode bei Stromdichten von mindestens 10 A/dm<sup>2</sup>, wobei der entnommene Metallgehalt während des Betriebes laufend ergänzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Anoden Elektrolyt-Nickel-Anoden verwendet werden und daß ein möglichst chloridfreier Elektrolyt verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Elektrolyt verwendet wird, dessen Chloridgehalt unter 300 mg/l, vorzugsweise unter 50 mg/l, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Elektrolyt verwendet wird, der Zinksulfat, Nickelsulfat und ein Leitsalz enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert in Elektrolyten auf 0,8 bis 2,2, vorzugsweise auf etwa 1,5, eingestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metallgehalt in Elektrolyten durch anodische Auflösung der Metalle in einem separaten Behälter ergänzt wird, indem der Elektrolyt im Kreislauf aus einem Plattierungsbehälter in den separaten Behälter und zurück gepumpt wird, wobei als Anodenmaterial durch zugegebene Elemente aktiviertes Nickel verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Anodenmaterial mit Schwefel aktiviertes Nickel verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Anodenmaterial Nickel verwendet wird, welches etwa 0,03% Schwefel enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 5, 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anodische Auflösung bei Stromdichten bis zu 8 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 26, 1984, Seite 428, Nr. 237349n, Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 123 782 (KAWASAKI STEEL CORP.) 17-07-1984 ---	1-8	C 25 D 3/56
A	METAL FINISHING, Dezember 1972, Seiten 52-56, 58; S.R. RAJAGOPALAN: "Electrodeposition of nickel-zinc alloys" * Seiten 53, 54, 55 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-07-1989	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	