



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(51) Int Cl.7: **C23C 28/02**, C25D 3/12,
C23C 2/08, C23C 2/10,
C23C 2/38, C25D 3/46

(21) Anmeldenummer: **99122362.9**

(22) Anmeldetag: **10.11.1999**

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

(72) Erfinder:
• **Sonnefeld, Manfred**
58642 Iserlohn (DE)
• **Liedermann, Jörg**
58636 Iserlohn (DE)
• **Sallmon, Georg**
58638 Iserlohn (DE)

(30) Priorität: **13.11.1998 DE 19852271**

(71) Anmelder: **Feindrahtwerk Adolf Edelhoff GmbH &
Co.**
58640 Iserlohn (DE)

(74) Vertreter: **Hofmann, Gerhard, Dipl.-Ing.**
Patentassessor
Stephanstrasse 49
90478 Nürnberg (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung feuerverzinnter Drähte**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung verzinnter Drähte aus NE-Metallen, insbesondere Kupfer oder Kupferlegierungen für elektrotechnische Zwecke, bei dem der Draht in einer ersten Stufe

galvanisch mit einer Schichtdicke von 0,5 bis 5 µm vernickelt und in einer zweiten Stufe mit einer Schichtdicke von 0,5 bis 10 µm, vorzugsweise 1 bis 5 µm, feuerverzinkt wird.

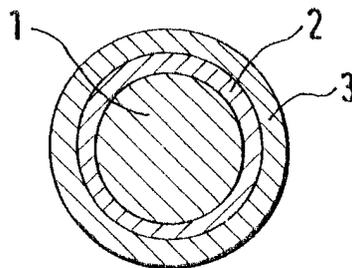


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung verzinnter Drähte aus NE-Metallen, insbesondere Kupfer oder Kupferlegierungen für elektrotechnische Zwecke durch zweistufige Veredelung, wobei die Drähte einen Durchmesser von 0,1 bis 2 mm besitzen und wobei das NE-Metall zumindest als Mantel auf der Drahtseele aufgebracht ist.

[0002] Die Erfindung geht aus von einem zweistufigen Veredelungsverfahren für NE-Metalldrähte, wie es in der DE-PS 3420514 der Anmelderin beschrieben ist. Dort werden die Drähte zunächst feuerverzinkt und anschließend galvanisch (elektrolytisch) verzinkt. Dieses Verfahren hat sich sehr bewährt, die so behandelten Drähte können jedoch nicht jene Kundenwünsche erfüllen, welche eine besonders hohe Verschleißfestigkeit der Drahtoberfläche bei gleichzeitiger geringer Schichtdicke beinhalten.

[0003] Bei der Verzinnung von Drähten für elektrotechnische Zwecke sind zwei Verfahren üblich, nämlich das Feuerverzinnen oder das galvanische bzw. elektrolytische Verzinnen; beide Verfahren haben spezifische Vor- und Nachteile. Vorteile des Feuerverzinnens sind die gute Lötbarkeit, die Härte und Verschleißfestigkeit der Schicht, welche auch eine bessere Lagerungsfähigkeit ergibt sowie die gute Haftung der Zinnschicht auf dem Drahtwerkstoff. Der Vorteil dieser guten Haftung wird durch einen selbsttätigen Prozeß an der Sperrschicht von Basismaterial Kupfer und Zinnschicht erzeugt, der gleichzeitig aber auch die Basis für einen wichtigen Nachteil der Feuerverzinnung darstellt. Es erfolgt eine Diffusion von Zinn in die Kupferschicht des Drahtes und eine Diffusion von Kupfer in das Zinn. Die sich bildende Diffusionsschicht wächst in etwa gleichmäßig nach innen und außen und kann im Lauf von Jahren eine Dicke von bis zu insgesamt 4 µm erreichen. Dies bedeutet, daß die Diffusionsschicht bei nicht ausreichender Dicke der Zinnschicht durch diese hindurchwachsen kann und an den betreffenden Stellen eine Lötbarkeit des Drahtes verhindert bzw. zum "Aufgehen" einer bereits vorhanden Lötstelle führt. Hinzu kommt, daß bei der Feuerverzinnung bei den bekannten Verfahren die Schichtdicke variiert, was sich prinzipbedingt durch die Verwendung von Abstreifsteinen ergibt. Aus diesem Grunde können wegen der Gefahr des Anwachsens der Diffusionsschicht und der ungleichmäßigen Beschichtung selbst beim Feuerverzinnen Schichtdicken von einigen µm nicht unterschritten werden.

[0004] Die galvanische Verzinnung hat den Vorteil, daß das Anwachsen der Zinnschicht auf dem Draht konzentrisch erfolgt, also eine sehr gleichmäßige Schichtdicke erzeugbar ist. Diese Schicht ist jedoch relativ weich und besitzt geringere Verschleißfestigkeit bei hoher Beanspruchung. Es bildet sich auch unmittelbar keine Diffusionsschicht zwischen Draht und Zinnschicht, so daß die letztere keine so gute Haftung auf dem Draht besitzt und daher leichter eine Abplatzen der Zinn-

schicht beim Biegen des Drahtes erfolgt.

[0005] Bei der Verwendung von reinem Zinn als galvanisch aufgebraute Zinnschicht besteht die Gefahr der Bildung von Whiskern wenn die Zinnschicht nicht wenigstens 10 µm Dicke aufweist. Whisker sind nadel-förmige Kristalle, welche aus der Schicht herauswachsen können. Durch die Hinzugabe von Blei in das Zinnbad wird in der sich bildenden Zinn-Blei-Schicht eine Whiskerbildung vermieden. Es sind drei Güteklassen genormt, nämlich Zinn-Blei-Legierungen mit 5% oder 40% oder 70% Bleianteil.

[0006] In der vorerwähnten DE-PS 3420514 ist ein Verfahren beschrieben, welches die Vorteile beider Verzinnungsverfahren verbindet. Die Erfindung schlägt ein Alternativverfahren hierzu vor. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, ein zweischichtiges Veredelungsverfahren zu schaffen, welches eine sehr harte Oberfläche bei gleichzeitig geringer Schichtdicke des aufgebrauchten Materials besitzt.

[0007] Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung die in Anspruch 1 gekennzeichneten Merkmale vor.

[0008] Die Erfindung geht von dem Gedanken aus, daß die Außenschicht des Drahtes eine Feuerverzinnung aufweisen soll wegen der geschilderten Oberflächeneigenschaften und der guten Lötbarkeit. Durch die Verwendung einer Nickelschicht als Auftrag auf dem Draht, welcher vorzugsweise ein Kupfer- oder Kupferlegierungsdraht ist, ergibt sich keine Diffusionsschicht wie im Fall der Verwendung von Zinn. Bei dem anschließenden Aufbringen einer Zinnschicht beim Feuerverzinnen tritt auch zwischen dem Nickel und dem Zinn eine Diffusionsschicht Ni₃Sn₄ auf. Die theoretisch mögliche Bildung dieser Diffusionsschicht erfolgt so langsam, daß sie während des üblichen Gebrauchs solcher Drähte während einiger Jahrzehnte keine Rolle spielt. Trotzdem besitzt diese Nickelschicht eine sehr gute Haftung auf dem Draht. Durch das galvanische Aufbringen kann diese Schicht dünn gehalten werden, bei sehr gleichmäßiger Dicke dieser Schicht. Es erfolgt somit kein Anwachsen einer Diffusionsschicht durch die Zinnschicht, so daß die letztere dünn aufgetragen werden kann. Die Ungleichförmigkeit der Feuerverzinnungsschicht ist zwar nach wie vor prinzipbedingt vorhanden, die minimal zulässige Schichtdicke für das Zinn beträgt jedoch 0,5 µm, vorzugsweise 1 µm. Damit kann man den Gesamtauftrag an Zinn vor allem gegenüber dem üblichen Feuerverzinnen deutlich reduzieren.

[0009] Gemäß der Erfindung erfolgt die Vernickelung des Drahtes in einem galvanischen Bad mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 15 - 360 m/min., vorzugsweise 17 m/min. Die Feuerverzinnung erfolgt in einer Schmelze bei Temperaturen zwischen 400°C und 260°C bei einer Verweilzeit zwischen 2 und 30 sec.

[0010] Als NE-Metall kann im Sinne der Erfindung für den Draht Aluminium oder eine Aluminiumlegierung verwendet werden.

[0011] Gemäß weiterer Ausbildung der Erfindung

muß der Draht nicht aus Vollmaterial bestehen, sondern es können Kupfermanteldrähte mit einer Stahlseele verwendet werden, auf die die Schicht aus Kupfer oder Kupferlegierungen in bekannter Weise auf mechanischem oder elektrolytischem Weg aufgebracht ist. Die Art der Ausbildung dieser Kupfermanteldrähte - diese sind bekannt - sind nicht Gegenstand der Erfindung und werden hier nicht näher beschrieben.

[0012] Im Sinne der Erfindung ist es auch möglich, daß in der ersten Stufe der Veredelung anstelle einer galvanischen Vernickelung eine galvanische Versilberung erfolgt. Die Verwendung von Silber anstelle Nickel als erste Auftragsschicht bietet ähnliche Vorteile wie eine Nickelschicht, wird aus Kostengründen jedoch nur dort verwendet, wo die bessere Leitfähigkeit von Silber gegenüber Nickel eine Rolle spielt.

[0013] Für die Feuerverzinnung kann die Schmelze entweder reines Zinn oder vorzugsweise eine Zinn-Blei-Legierung mit einem Anteil von Blei von 5% oder 40% oder 70% enthalten.

[0014] Für die Durchführung der Feuerverzinnung ist gemäß Weiterbildung der Erfindung vorgesehen, daß das überschüssige Zinn bzw. Zinn-Blei am Draht nach dessen Durchlauf durch das Feuerverzinnungsbad an einem Abstreifstein zur Erzielung der gewünschten Schichtdicke abgestreift wird. Die Erfindung ist nicht auf die Verwendung von Abstreifsteinen beschränkt. Auch andere Verfahren zur Erreichung der gewünschten Schichtdicke des Zinns beim Auslauf des Drahtes aus dem Feuerverzinnungsbad sind anwendbar.

[0015] Durch das erfindungsgemäße Verfahren können NE-Drähte für elektrotechnische Zwecke mit einem Durchmesser von 0,1 bis 2 mm veredelt werden. Anstelle von Kupferdrähten oder Kupfermanteldrähten können auch solche aus Kupferlegierungen wie z. B. Neusilber, Bronze und Messing verwendet werden.

[0016] Nachfolgend soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels der Veredelungsanlage noch näher erläutert werden.

[0017] Es zeigen:

Figur 1 den Schichtaufbau eines Drahtes

Figur 2 die Anlage zur galvanischen Veredelung

Figur 3 die Anlage zur Feuerverzinnung

[0018] In Figur 1 ist ein Draht im Schnittbild dargestellt, dessen Kernmaterial 1 aus Kupfer oder einer Kupferlegierung besteht. Eine Zwischenschicht 2 besteht aus Nickel mit einer Schichtdicke von etwa 2 µm. Darüber befindet sich als Deckschicht eine Zinnschicht 3, welche aus Zinn-Blei mit einer Schichtdicke von minimal 1 µm befindet. Diese Zinnschicht 3 ist in der Zeichnung gleichmäßig in ihrer Schichtdicke dargestellt, aus den vorerwähnten Gründen kann diese Schicht jedoch eine ungleichmäßige Dicke aufweisen.

[0019] In Figur 2 ist die Anlage zur galvanischen Ver-

nickelung in einer Prinzipskizze dargestellt.

[0020] Von einem Spuler 4 läuft der Blankdraht 5 durch ein Entfettungsbad 6, aus dem der Draht anschließend in eine Spüle 7 und daraufhin in eine Beize 8 gelangt. An die letztere schließt sich das galvanische Vernickelungsbad 9 an, in welchem mehrere Umlenkrollen 10 und 11 angeordnet sind. Zur Erzielung einer entsprechenden Verweilzeit des Drahtes in dem Vernickelungsbad, bei geringer räumlicher Ausdehnung des letzteren, ist der Draht in mehreren Windungen über die Umlenkrollen geführt. Zur Überwindung des sich hierdurch ergebenden mechanischen Widerstandes sind die Rollen 10 durch einen Motor 12 angetrieben. Nach dem Verlassen des Vernickelungsbades durchläuft der Draht eine Spüle 13.

[0021] Vor dem Einlauf in die Feuerverzinnungsanlage kann es notwendig sein, daß der Draht ein Aktivierungsbad 14 durchläuft, um eine eventuell bereits vorhandene Passivierung der Nickeloberfläche durch Luft-sauerstoff zu beseitigen.

[0022] Nach Durchlaufen einer Spüle 15 gelangt der Draht in den Bereich der Feuerverzinnungsanlage, die in Figur 3 dargestellt ist.

[0023] Über Umlenkrollen 16 und 17 durchläuft der Draht 5 ein mit Lötlwasser gefülltes Flußmittelbecken 18. Aus diesem läuft der Blankdraht über eine Umlenkrolle 19 schräg in ein Zinnbad 20 ein, welches eine Temperatur von etwa 260°C bis 400°C aufweist. In dem Bad befindet sich eine weitere Umlenkrolle 21, über welche der Draht senkrecht nach oben umgelenkt wird und im Bereich eines Abstreifsteines 22 das Zinnbad verläßt. Anschließend durchläuft der Draht in senkrechter Richtung nach oben eine Kühlstrecke 23, welche eine Länge von etwa 2,5 - 3,0 m aufweist. Die Kühlstrecke wird dabei durch ein Rohr gebildet, in welchem der Draht verläuft und mit Luft im Gegenstrom angeblasen wird. An einer Umlenkrolle 24 wird der Draht 5, der nun fertig feuerverzinkt ist, nach unten umgelenkt und von einem Spuler 25 aufgewickelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung verzinnter Drähte aus NE-Metallen, insbesondere Kupfer oder Kupferlegierungen für elektrotechnische Zwecke durch zweistufige Veredelung, wobei die Drähte einen Durchmesser von 0,1 - 2 mm besitzen und wobei das NE-Metall zumindest als Mantel auf der Drahtseele aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß der in üblicher Weise vorbehandelte Draht in einer ersten Stufe galvanisch mit einer Schichtdicke von 0,5 - 5 µm vernickelt und in einer zweiten Stufe mit einer Schichtdicke von 0,5 - 10 µm, vorzugsweise 1 - 5 µm, feuerverzinkt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
daß die Vernickelung in einem galvanischen Bad
mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 15 - 360 m/
min., vorzugsweise 17 m/min., erfolgt.

5

- 3.** Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Feuerverzinnung in einer Schmelze mit
Temperaturen zwischen 400°C und 260°C und ei-
ner Verweildauer zwischen 2 und 30 sec. erfolgt. 10
- 4.** Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als NE-Metall für den Draht Aluminium oder
Aluminiumlegierungen verwendet werden. 15
- 5.** Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Drahtmaterial Kupfermanteldrähte mit einer
Stahlseele verwendet werden, auf die die Schicht 20
aus Kupfer oder Kupferlegierungen in bekannter
Weise auf mechanischem oder elektrolytischem
Weg aufgebracht ist.
- 6.** Verfahren nach Anspruch 1, 25
dadurch gekennzeichnet,
daß in der ersten Stufe der Veredelung anstelle ei-
ner galvanischen Vernickelung eine galvanische
Versilberung erfolgt. 30
- 7.** Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schmelze reines Zinn enthält.
- 8.** Verfahren nach Anspruch 3, 35
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schmelze Zinn-Blei mit einem Anteil von
5% oder 40% oder 70% enthält.
- 9.** Verfahren nach Anspruch 1, 40
dadurch gekennzeichnet,
daß das überschüssige Zinn bzw. Zinn-Blei am
Draht nach dessen Durchlauf durch das Feuerver-
zinnungsbad an einem Abstreifstein zur Erzielung
der gewünschten Schichtdicke abgestreift wird. 45
- 10.** Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Draht nach der Vernickelung und vor dem
Feuerverzinnungsprozeß ein Aktivierungsbad für 50
die Nickeloberfläche durchläuft.

55

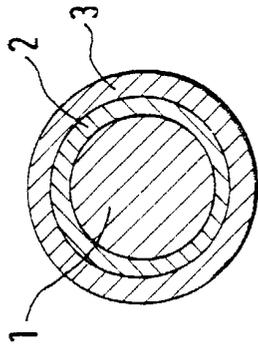


Fig. 1

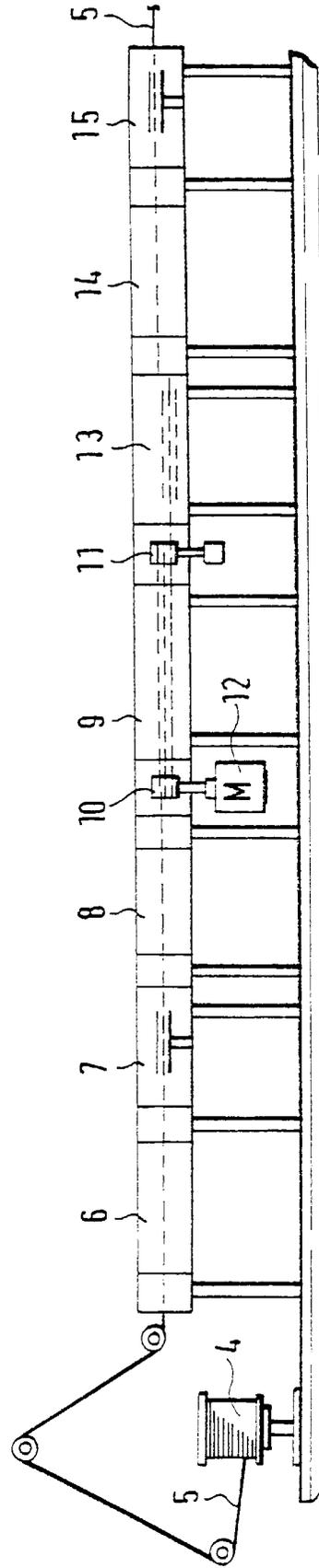


Fig. 2

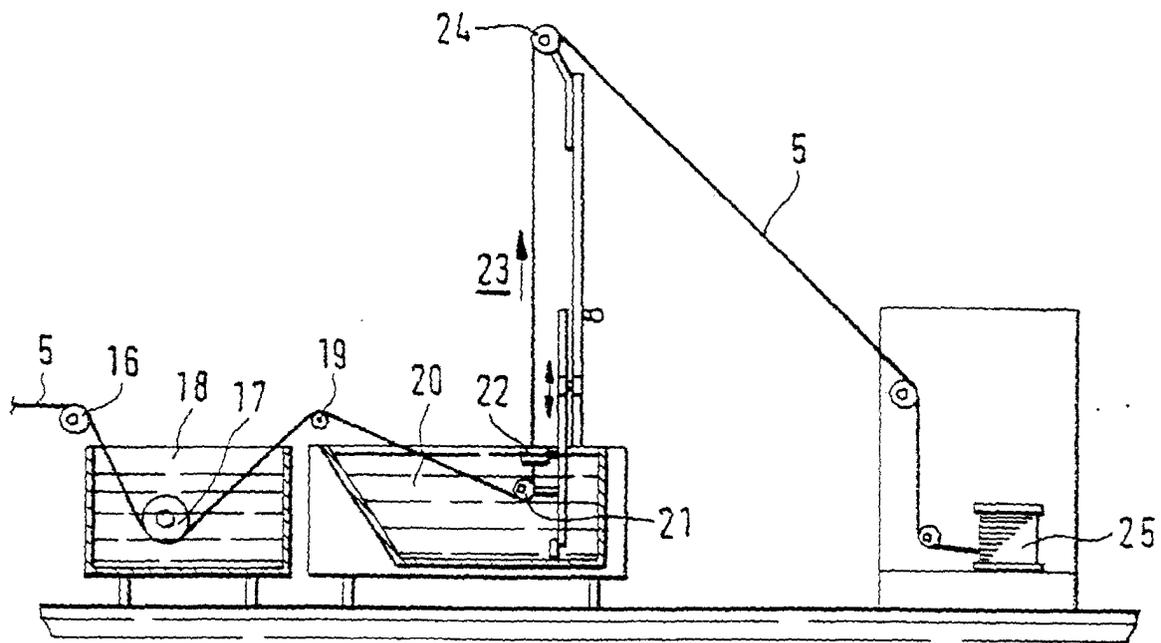


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 2362

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 361 (C-1080), 8. Juli 1993 (1993-07-08) -& JP 05 051721 A (SUMIDEN FINE KONDAKUTA KK), 2. März 1993 (1993-03-02) * Zusammenfassung * * Tabelle 1 * ---	1,7,8	C23C28/02 C25D3/12 C23C2/08 C23C2/10 C23C2/38 C25D3/46
A	US 3 875 027 A (GONDEK STANLEY F) 1. April 1975 (1975-04-01) * Ansprüche; Abbildungen 1-4 * ---	1,5,8	
A	US 4 014 660 A (SCHREINER HORST ET AL) 29. März 1977 (1977-03-29) * Ansprüche 1,2,4,5 * ---	1-3,7-9	
A	DE 296 14 464 U (EDELHOFF ADOLF FEINDRAHTWERK) 28. November 1996 (1996-11-28) * Seite 11, Absatz 1 - Absatz 2 * * Ansprüche 1-3,5,6,9; Abbildungen * ---	1,3,4, 7-9	
A	DATABASE WPI Week 7734 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1977-59871y XP002129814 "Activation of nickel plated surfaces - using a mineral acid and an aliphatic halide" & JP 52 081031 A (DIPSOL CHEM KK), 7. Juli 1977 (1977-07-07) * Zusammenfassung * -----	10	C23C C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 2000	Prüfer Ceulemans, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 99 12 2362

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-02-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 05051721 A	02-03-1993	KEINE	
US 3875027 A	01-04-1975	AR 198750 A	15-07-1974
		AT 334153 B	10-01-1976
		AT 443474 A	15-04-1976
		AU 475323 B	19-08-1976
		AU 6751474 A	09-10-1975
		BE 816921 A	16-10-1974
		CA 1023685 A	03-01-1978
		DE 2420573 A	23-01-1975
		ES 427731 A	16-12-1976
		FR 2235208 A	24-01-1975
		GB 1466794 A	09-03-1977
		IN 141353 A	19-02-1977
		IT 1012170 B	10-03-1977
		JP 997475 C	20-05-1980
		JP 50023345 A	13-03-1975
		JP 51029986 B	28-08-1976
		SE 7408563 A	30-12-1974
		US 3957086 A	18-05-1976
		ZA 7401970 A	26-03-1975
US 4014660 A	29-03-1977	DE 2356351 A	28-05-1975
		CH 601488 A	14-07-1978
		FR 2250829 A	06-06-1975
		GB 1489362 A	19-10-1977
		IT 1025569 B	30-08-1978
		JP 50079438 A	27-06-1975
		NL 7411796 A	14-05-1975
		SE 7414063 A	13-05-1975
		US B519680 I	30-03-1976
		ZA 7407040 A	26-11-1975
DE 29614464 U	28-11-1996	KEINE	
JP 52081031 A	07-07-1977	JP 1152801 C	30-06-1983
		JP 57047755 B	12-10-1982

EPO FORM P0461

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