



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 734 144 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.12.2006 Patentblatt 2006/51

(51) Int Cl.:
C23C 2/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06405253.3**

(22) Anmeldetag: **08.06.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **15.06.2005 CH 10162005**

(71) Anmelder: **Lutta, Heinz
8832 Wollerau (CH)**

(72) Erfinder:
• **Lutta, Heinz
8832 Wollerau (CH)**
• **Heinemann, Wilfried A., Dr.
8805 Richterswil (CH)**
• **Bunge, Rainer
8057 Zürich (CH)**

(74) Vertreter: **Walder, Martin Bernhard et al
Riederer Hasler & Partner
Patentanwälte AG
Elestastrasse 8
7310 Bad Ragaz (CH)**

(54) **Feuerverzinkung von Eisen- bzw. Stahlteilen**

(57) Indem auf die Oberfläche eines Stahlteils eine metallische Zwischenschicht in einer Schichtstärke von 1 bis 8 Mikrometer, insbesondere von 2 bis 4 Mikrometer, aufgebracht wird, welche Zwischenschicht im Kontaktbereich mit dem Stahl aus überwiegend Nickel besteht, wird ein Stahlteil auf eine Verzinkung im Zink-Schmelzbad mit einem Aluminium-Gehalt von max. 1% derart vor-

bereitet, dass der unter herkömmlichen, standardisierten Verzinkungsbedingungen hergestellte Zinküberzug, unabhängig von der Reaktivität des Stahls, eine gleichmässige Schichtstärke mit hoher Haftung und ein gleichmässiges Aussehen aufweist.

EP 1 734 144 A2

BeschreibungTechnisches Gebiet der Erfindung:

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vorbereiten von Eisen-, bzw. Stahlteilen auf die Feuerverzinkung und zum Feuerverzinken derselben, sowie ein feuerverzinktes Eisen- oder Stahlteil.

[0002] Das Erscheinungsbild und die Schichtdicke einer Feuerverzinkung sind abhängig von der "Reaktivität" des darunter liegenden Stahls (im Wesentlichen abhängig vom Siliziumgehalt des Stahls). Die Verzinkungsbäder sind auf Stähle mit niedrigem Siliziumgehalt und auf solche aus dem sogenannten Sebisty-Bereich eingestellt, bei welchen mit standardisierten Verzinkungsverfahren gleichmässige, genügend dicke und nicht zu dicke, schön glänzende Zinkschichten erreicht werden. Beim Feuerverzinken von Bauteilen aus sogenannt "reaktiven Stählen" aus dem sogenannten Sandelin-Bereich oder aus Hochsiliziumstählen bilden sich jedoch bei gleichen Verzinkungsbedingungen "krümelige" und unerwünscht dicke Schichten von Zink auf den Bauteilen. Besonders störend ist dabei der optische Eindruck der Bauteile, und dass vorgegebene Passungen infolge der überdicken Zinkschichten nicht eingehalten werden können. Nachteilig ist weiterhin, dass die überdicken Zinkschichten spröde sind und leicht abplatzen, sowie der extensive Zinkverbrauch.

[0003] Die "Reaktivität" von Stählen hängt im Wesentlichen von den Silizium- und Phosphorgehalten ab, wobei der Siliziumgehalt dominant ist. Vereinfachend wird in der Praxis die Summe von Si + P zur Abschätzung der Reaktivität verwendet. Man unterscheidet vier Gruppen von Stählen. Die Zusammenhänge zwischen den Si + P-Gehalten und dem Ergebnis der Feuerverzinkung sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

1. Reaktivitätsstufe:

[0004]

<u>Niedrigsiliziumstähle:</u>	Si + P < 0,03%
Eisen-Zink-Reaktion:	Normal
Oberfläche:	silbrig glänzender Überzug,
Schichtdicke:	normal

2. Reaktivitätsstufe:

[0005]

<u>Sandelin-Bereich:</u>	0,03% < Si + P < 0,13%
Eisen-Zink-Reaktion:	beschleunigt
Oberfläche:	graue Zinkschicht
Schichtdicke:	hoch

3. Reaktivitätsstufe:

[0006]

<u>Sebisty-Bereich:</u>	0,13% < Si + P < 0,28%
Eisen-Zink-Reaktion:	normal
Oberfläche:	silbrig mattes Aussehen
Schichtdicke:	mittel

4. Reaktivitätsstufe:

[0007]

<u>Hochsiliziumstähle:</u>	Si + P > 0,28 %
Eisen-Zink-Reaktion:	beschleunigt
Oberfläche:	mattgrau

EP 1 734 144 A2

(fortgesetzt)

Hochsiliziumstähle:	Si + P > 0,28 % mit zunehmendem Si-Gehalt graues Aussehen
Schichtdicke:	hoch

[0008] Stähle mit weniger als 0.03% Si + P lassen sich in der Regel problemlos feuerverzinken; Stähle mit mehr als 0.28% Si + P sind stark reaktiv. Stähle der Reaktivitätsstufen 1 und 3 werden als "nicht-reaktiv" bezeichnet, da die Eisen-Zink-Reaktion "normal" verläuft. Stähle mit einer Zusammensetzung gemäss den Reaktivitätsstufen 2 und 4 werden als "reaktiv" bezeichnet, da die Eisen-Zink-Reaktion beschleunigt verläuft. Die Übergänge zwischen den in der Tabelle

gezeigten Bereichen sind jedoch fließend.

[0009] Im globalisierten Stahlhandel werden Stähle unterschiedlicher Qualität und Herkunft durchmischt, so dass heute die Schlossereien und Verzinkereien nicht mehr von einer bestimmten Stahlqualität und einem entsprechend vorhersehbaren Verhalten beim Feuerverzinken ausgehen können. Bei Konstruktionen, die aus mehreren Bauteilen zusammengesetzt sind, kommt es deshalb immer wieder vor, dass einzelne Bauteile darin aus reaktiven Stählen bestehen und daher nach der Feuerverzinkung unansehnliche, körnige Zinküberzüge aufweisen. Oft sind solche Konstruktionen dadurch optisch/architektonisch, sowie aus Korrosionsschutzgründen unbrauchbar. In solchen Fällen muss der Zinküberzug wieder abgebeizt und auf andere Verfahren des Korrosionsschutzes ausgewichen werden, was nicht nur hohe Kosten verursacht, sondern auch aus gestalterischer Sicht oft sehr unbefriedigend ist.

Stand der Technik:

[0010] Nach dem Stand der Technik sind zwei Gruppen von Verfahren zur Feuerverzinkung von reaktiven Stählen bekannt. Eine Möglichkeit besteht darin, die Temperatur des Zinkbades zu verringern und die Tauchzeit bzw. die Ausziehgeschwindigkeit anzupassen. Dies erfordert jedoch, dass die Reaktivität der Stähle im Voraus bekannt ist, was in der Regel nicht der Fall ist. Ein anderer Ansatz besteht darin, mit speziellen Legierungszusätzen das Zinkbad anzupassen, insbesondere durch Zugabe von Nickel. Hierdurch werden die gewünschten "dünnen" Zinküberzüge auch auf reaktiven Stählen erzeugt. Problematisch ist dabei allerdings der Umstand, dass bei Verwendung von nickellegierten Zinkbädern sich die für den Korrosionsschutz vorgeschriebene Schichtdicken des Zinküberzugs von ca. 80 Mikrometer bei normalen, nicht-reaktiven Stählen nicht erzielen lassen.

[0011] Mit Legierungszusätzen ist es bislang weder gelungen, bei Konstruktionen aus unterschiedlich reaktiven und nicht-reaktiven Stählen einheitliche Schichtstärken zu erreichen, noch ist es gelungen, stark reaktive Stähle schön zu verzinken.

[0012] Aus der US-Patentschrift Nr. 6,200,636 ist ein Verfahren zum Fluxen und Schmelztauchbeschichten von Stahl bekannt, bei dem vor dem Schmelztauchbeschichten des Stahls, anstatt das Stahlteil herkömmlich mit einer Zinkchlorid/Ammoniumchlorid-Flüssigkeit zu fluxen, ein sehr dünner metallischer Film auf das Metallteil aufgebracht wird. Vorgeschlagen wird, dass dieser Film aus Zinn, vorzugsweise aus einer Mischung von Kupfer und Zinn bestehe. Als Vorteil eines solchen Films wird unter anderem beschrieben, dass es die Tauchbeschichtung mit Zink weniger empfindlich mache auf den Siliziumgehalt des zu beschichtenden Teils. Beispielsweise werde der Sandelin-Effekt minimiert. Beste Resultate bei der Schmelztauchbeschichtung würden erreicht bei einer Schichtdicke von 5 bis 50 Nanometern. Aus den bevorzugten Metallen Zinn, Kupfer, Nickel, Kobalt, Mangan, Zirkonium, Chrom, Blei, Silber, Gold, Platin, Palladium, Quecksilber und Molybdän werden die Metalle Zinn, Kupfer und Nickel besonders hervorgehoben. Zinn, oder besser ein Zinn-Kupfer-Gemisch, werden als bestes Material dargestellt. Dieses Metall wird stromlos in einer Schichtdicke von 5 bis 50 Nanometer aufgebracht. Abweichend von dieser beanspruchten Schichtdicke und dem beanspruchten stromfreien (electroless) Auftrag wird ausgeführt, dass jegliches Verfahren zum Auftragen von Metall auf Stahl benützt werden könne und die Schichtdicke eine Bandbreite von 1 Nanometer bis zu 10 Mikrometer aufweisen könne. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass bei Schichtdicken von über 100 Nanometer eine raue Oberfläche mit Stoppeln und anderen Unregelmässigkeiten des durch Schmelztauchbeschichten aufgetragenen Belags resultieren könne.

[0013] In der WO 99/64168 ist ein Verfahren beschrieben, bei welchem ein Stahlteil stromfrei (electroless) mit einer schützenden Metallschicht aus Kupfer oder Nickel überzogen wird. Die Schichtdicke ist genügend stark ausgelegt, um die Stahloberfläche vor dem Tauchen im Schmelztauchbeschichtungsbad vor einer Oxidation zu schützen. Sie ist indes genügend dünn ausgelegt, um vollständig mit dem im Zink-Aluminium-Schmelzbad enthaltenen Aluminium zu reagieren. Beim Tauchen muss die Tauchzeit (z.B. 60 bis 480 sec.) und die Temperatur (z.B. 450 bis 550 °C) derart gesteuert werden, dass der Metallüberzug vollständig mit dem Aluminium im Bad reagiert und eine Kontakt-Verbundschicht bildet, die verursacht, dass das Zink-Aluminium-Bad mit dem Stahl reagiert und eine Deckschicht bildet, und dass ein Zink-Alu-Überzug mit gutem Aufbau entsteht. Für Nickelüberzüge werden Dicken von 0,1 bis 4 Mikrometer beansprucht, was etwa der ebenfalls beanspruchten Bandbreite von 1 bis 35 g/m² entspricht. Diese Schichtstärken seien geeignet für

Schmelzbäder mit 0,1 bis 99,1 % Aluminiumgehalt. Als bevorzugte Bandbreite wird 5 bis 25 g/ m² Nickel angegeben. In den Beispielen, in denen die Teile in ein Zinkbad mit 5% Aluminiumgehalt getaucht werden, liegen alle Nickelschichten in einem Bereich zwischen 0,12 und 0,9 Mikrometer, wobei kein Zusammenhang zwischen der Schichtdicke des Nickels und dem Resultat der Verzinkung erkennbar ist. Bei einem Beispiel mit einem Aluminiumgehalt der Schmelze von 55 Gewichtsprozent werden Bedingungen zum Beschichten mit Nickel beschrieben, die auf Nickelschichtdicken von 1 Mikrometer bis 1,33 Mikrometer schliessen lassen. Gute Resultate wurden lediglich mit den dünnsten Nickelschichten erreicht. Das Verfahren ist Regelungstechnisch sehr anspruchsvoll; bereits 10 Grad Temperaturunterschied der Schmelze bedingen Gelingen oder Nicht-Gelingen der Schmelztauchbeschichtung. Es wird in der Beschreibung darauf hingewiesen, dass die exakten Parameter, die notwendig sind für einen guten Zinküberzug, also z.B. Metallschichtdicke, Badtemperatur und Tauchzeit, variieren würden. Diese Parameter variierten nicht nur mit dem verwendeten Metall Kupfer oder Nickel und dem Aluminiumgehalt des Zinkbades, sondern ebenfalls mit der Zusammensetzung des Stahls.

[0014] Aus der JP 55054559 ist ein Verfahren zum Verzinken von Stahlblechen bekannt, bei dem vor dem Verzinken auf das Blech eine Schicht aufgebracht wird aus Kupfer, Zink oder Nickel. Um bei leicht oxidierendem Stahl gute Haftungseigenschaften mit geringerer Fluxmenge zu erreichen, wird diese Schicht in einer Schichtdicke von 0.1 bis 10 Mikrometern mit einem beliebigen Beschichtungsverfahren aufgebracht. Danach wird mit ZnCl₂ und NH₄Cl (im Verhältnis 3 zu 7) gefluxt und schliesslich im heissen Zinkbad getaucht. In einem Beispiel, so wird aufgrund der japanischen Schrift vermutet, hat der Stahl eine Reaktivität von 0.815 % Si und P. Er wird, so wird aufgrund der verständlichen Zeichen zumindest vermutet, nach der Beschichtung im 460 ± 3 °C heissen Zinkbad (mit 0,15% Al) 20 Sekunden lang getaucht.

[0015] Dieses Verfahren dient der Beschichtung von Blechen mit einer bekannten Zusammensetzung. Bei zu verzinkenden Werkstücken ist jedoch die Zusammensetzung des Stahls in der Regel nicht bekannt.

[0016] Es ist dem Fachmann bekannt, die Verzinkungsbedingungen anzupassen, um eine angemessene Verzinkung eines Stahlteils aus reaktivem Stahl zu erreichen. Diese Anpassung ist jedoch in der Praxis sehr aufwendig, und wird deshalb nur bei einer Fabrikation eines gleich bleibenden Produkts, wie beispielsweise einer Blechbahn, vorgenommen. Die bekannten Verfahren geben keinen Hinweis darauf, wie bei Werkstücken wechselnder und unbekannter Reaktivität eine gleichmässige Beschichtung unabhängig von der Reaktivität des Stahls erreichbar ist. Bei zusammengesetzten Teilen hülfe es dem Fachmann ferner nichts, wenn die Zusammensetzung des Stahls jedes einzelnen der verschiedenen Teile bekannt wäre, da er alle gemeinsam verzinken muss.

Aufgabe der Erfindung:

[0017] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Bedingungen zu finden, unter denen eine Metallkonstruktion mit Bauteilen aus Stählen unterschiedlicher Reaktivität gleichmässig mit einer silbrig glänzenden Zinkschicht in einem bezüglich Temperatur und Zusammensetzung für Niedrigsilizium-Stähle und Sebesty-Stähle geeigneten Zink-Schmelzbad feuerverzinkt werden kann. Die Zinkschicht soll dabei unabhängig von der Reaktivität des Stahls, insbesondere unabhängig vom Siliziumgehalt des Stahls des Bauteils, gleichmässig dick ausfallen.

Beschreibung der Erfindung:

[0018] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst.

[0019] In Versuchen konnte die oben aus der US-Patentschrift Nr. 6,200,636 zitierte Feststellung bestätigt werden, dass nämlich mit einer Verzinkung eines Stahlteils auf eine Zwischenschicht mit einer Schichtstärke von über 50 Nanometer aus Kupfer lediglich buckelige, ungleichmässige Zinkschichten erreicht werden können.

[0020] Es wurde zudem gefunden, dass durch Zwischenschichten unter 1 Mikrometer der Einfluss des Siliziumgehalts des Stahls auf die Eisen-Zink-Reaktion nicht oder nur ungenügend abgeschwächt werden kann.

[0021] Es wurde indes überraschend gefunden, dass ein mit Nickel in einer Schichtstärke von beispielsweise 3 Mikrometer überzogenes Werkstück unabhängig von der Stahlqualität sich in einer Schichtstärke von ca. 80 Mikrometer in einem praktisch kein Aluminium enthaltenden Zinkschmelzbad herkömmlicher Art mit sehr gutem Ergebnis feuerverzinken lässt.

[0022] Erfindungsgemäss ist daher ein Verfahren zum Vorbereiten eines Stahlteils auf eine Verzinkung im Zink-Schmelzbad durch Aufbringen einer Zwischenschicht aus Metall auf das Stahlteil dadurch gekennzeichnet, dass im Kontaktbereich der Zwischenschicht mit der Stahloberfläche eine Kontaktschicht aus überwiegend Nickel gebildet wird und danach soviel Metall bekannter Qualität aufgebracht wird, bis die Zwischenschicht eine Schichtstärke von insgesamt 1 bis 8 Mikrometer aufweist.

[0023] Da das Zink-Schmelzbad einen Aluminium-Gehalt von max. 1%, vorzugsweise weniger als 0,1 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt weniger als 0,01 Gewichtsprozent aufweist und die Schichtdicke der Zwischenschicht mindestens 1 Mikrometer aufweist, kann ausgeschlossen werden, dass die Nickelschicht vollständig mit dem Aluminium reagiert. Die Nickelschicht ist vielmehr so stark, dass die Zinkschicht weitgehend abgeschirmt ist gegenüber dem Einfluss der Metallzusammensetzung des Stahlteils. Bei einer solchen Vorbehandlung des Stahlteils sind wohl noch Schwan-

kungen in der Zinkschichtstärke auszumachen, die auf den Siliziumgehalt des Stahls des Stahlteils zurückgeführt werden können. Diese Schwankungen liegen bei einer Nickelschicht von ca. 3 Mikrometern jedoch in einem engen Toleranz-Bereich von ca. 15 Mikrometer.

[0024] Wenn die Zwischenschicht aus unterschiedlichen Schichten aufgebaut wird, z.B. um billigere Rohstoffe als Nickel einzusetzen, wird die aus Nickel gefertigte Kontaktschicht in einer Schichtstärke von wenigstens 50, vorzugsweise wenigstens 100 Nanometer, besonders bevorzugt um 1 Mikrometer aufgebracht. Die Zwischenschicht kann über dieser Kontaktschicht aus wenigstens einem der folgenden Metalle gebildet werden: Eisen, Kupfer, Zinn, Nickel.

[0025] Der Auftrag der Zwischenschicht kann elektrolytisch geschehen, er kann aber auch stromfrei oder chemisch geschehen. Es ist ferner möglich, die Zwischenschicht teilweise mit einem ersten Beschichtungsverfahren und teilweise mit einem anderen Beschichtungsverfahren auszubilden. Die Verfahren müssen dazu geeignet sein, die erforderlichen Schichtdicken aufzutragen.

[0026] Bevorzugt wird die gesamte Zwischenschicht aus Nickel gebildet. Eine Nickelschicht kann elektrolytisch beispielsweise mit 0.0018 A/mm² in einem einzigen Arbeitsgang innerhalb von 90 Sekunden in einer Schichtstärke von 3 Mikrometern aufgetragen werden. Je nach Oberflächengröße des zu verzinkenden Teils ist die Tauchzeit länger oder kürzer zu bemessen. Bei 2,5 Ampère ist die resultierende Nickelschichtstärke in Mikrometern etwa 3 mal das Produkt der Stromstärke in A und der Behandlungszeit in Sekunden pro Quadratmillimeter der Oberfläche des Stahlteils. Bevorzugte Schichtdicken für die Zwischenschicht liegen in einem Bereich von 2 bis 4 Mikrometer. Besonders bevorzugte Schichtdicken liegen in einem Bereich von 2,5 bis 3,5 Mikrometer.

[0027] Zum Verzinken eines Stahlteils in einem Zinkschmelzbad mit einer auch bei unterschiedlichen Siliziumgehalten und Reaktivitäten des Stahls gleichmässigen Zinkschichtstärke wird das Stahlteil wie oben beschrieben auf die Verzinkung vorbereitet und das so vorbereitete Stahlteil in an sich bekannter Weise im Zinkschmelzbad mit einem Aluminiumgehalt von 0 bis max. 1% verzinkt. Vorteilhaft wird das Stahlteil mit der Zwischenschicht vor dem Tauchen im 440 bis 450 Grad Celsius heißen Zinkschmelzbad noch in an sich bekannter Weise gefluxt (im Zinkchlorid/Ammoniumchlorid-Bad) und angesäuert. Bei diesem Vorgehen werden auf Werkstücken mit Bestandteilen aus unterschiedlichen Stahlqualitäten gleichmässige Zinkschichten erreicht.

[0028] Die Erfindung umfasst daher auch so vorbereitete Stahlteile. Ein solches Stahlteil mit einer Metallschicht auf der Oberfläche des Stahlteils als Zwischenschicht zwischen dem Stahl und einer durch Tauchen im Zinkschmelzbad aufzubringenden Zinkschicht besitzt im Kontaktbereich der Zwischenschicht mit der Stahloberfläche eine Kontaktschicht, die überwiegend aus Nickel besteht. Die Zwischenschicht besitzt eine Schichtstärke von insgesamt 1 bis 8 Mikrometer. Ein so vorbereitetes Stahlteil kann nun in an sich bekannter, und für normal verzinkbare Eisenteile üblichen Weise, in einer Zinkschmelze mit einem Aluminiumgehalt von max. 1% z.B. bei 440 bis 450 Grad Celsius 180 Sekunden, bzw. bis das Eisenteil die Temperatur des Zinkbads hat, getaucht werden, um eine einwandfreie Zinkschicht zu erhalten. Ein auf eine 2 bis 4 Mikrometer dicke Nickelschicht verzinktes Stahlteil ist gegen Korrosion besser geschützt als ein herkömmlich feuerverzinktes Stahlteil, das vor dem Zinkbad nicht vernickelt wurde. Zudem haftet die erhaltene Zinkschicht besser auf der Oberfläche.

[0029] Die vorteilhaftesten Werte werden erhalten, wenn die Zwischenschicht 2,5 bis 3,5 Mikrometer stark ist und zweckmässigerweise die ganze Zwischenschicht aus Nickel besteht.

[0030] Nach dem standardisierten Feuerverzinken in einem Zinkbad mit maximal 1%, besser 0,1 oder gar unter 0,01 Gewichtsprozent Aluminium, besitzt ein so vorbereitetes Stahlteil der Reaktivitätsstufen 1 bis 4 eine Zinkschicht mit einer Schichtdicke von 50 bis 100 Mikrometer. Die Zinkschichtdicke über einer Nickelzwischenschicht von 2,5 bis 3,5 Mikrometer liegt in der Regel um 60 bis 100 Mikrometer, wobei die Zinkschicht dünner wird, je mehr Nickel darunter vorhanden ist. Bei einer weniger bevorzugten Zwischenschicht der Stärke von 5 oder mehr Mikrometer Nickel ergeben sich Zinkschichtenstärken von 45 Mikrometer abnehmend bis sich eine minimale Schichtstärke von ca. 30 Mikrometer einstellt.

Kurzbeschreibung der Figuren

[0031] Es zeigt

Figur 1: eine Grafik, in der die Zinkschichtdicke auf einem Hochsiliziumstahl der Schichtstärke einer Nickel-Zwischenschicht gegenübergestellt ist.

Figur 2: eine Grafik, in der die Zinkschichtdicke auf drei unterschiedlichen Stählen der Schichtstärke einer Nickel-Zwischenschicht gegenübergestellt ist.

Figur 3: Abbildungen der Probenstücke der Versuchsreihe.

Detaillierte Beschreibung der Figuren:

[0032] Bei einer ersten Versuchsreihe wird ein Stahl aus dem Sandelin-Bereich (Reaktivitätsstufe 2) genommen. Die

Proben bestehen aus Walzdrähten der Dicke 9.5 mm und der Länge 100 mm. Die Zusammensetzung des Stahl hat folgende Charakteristiken: C: 0.060 %, Si: 0.1 %, Mn: 0.45 %, P: 0.023 %, S: 0,044%.

[0033] Die Proben, nummeriert von 87 bis 96, werden geschliffen und poliert, um eine eindeutig vergleichbare Oberfläche zu erhalten, dann mit Wasser gespült. Danach werden sie entfettet, indem Sie während 30 Sec. bei 40°C und 2A in wässrigem alkalischem Entfettungsmittel (pH10) bewegt werden. Nun werden die Proben mit Wasser erneut gespült, während 90 sec. bei einem pH von 2 dekapiert (10% HCl-Lösung und 5% Zitronensäure).

[0034] Danach werden die Proben 88 bis 96 elektrolytisch vernickelt. Dazu wird ein Strom mit 2.5A durch ein Nickelbad geleitet. Je nach gewünschter Schichtdicke wird die Vernickelungsdauer variiert. Das Nickelbad enthält 1550g Nickel-sulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 250g Nickelchlorid ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 200g Borsäure, und ist mit Wasser auf 5000ml aufgefüllt.

[0035] Nach der Beschichtung der Proben mit Nickel in unterschiedlicher Schichtdicke werden die Proben wie herkömmlich in einem Bad, enthaltend Zinkchlorid und Ammoniumchlorid, geflucht, angesäuert und dann stückverzinkt in einem Zinkschmelzbad. Das Zinkschmelzbad enthält praktisch kein Aluminium. Die Proben werden während 180 Sekunden ins 440 Grad Celsius heisse Zinkbad getaucht und darin pulsierend bewegt. Danach tropfen die Proben ab und kühlen ab.

[0036] Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in Fig. 1 dargestellt. Die Skala links (0 bis 180) gibt die Werte der dunkleren und breiteren Balken in Mikrometer an. Diese Balken enthalten die Messwerte der Schichtdicke des Zinks. Die rechte Skala (0.0 bis 9.0) zeigt die Werte der dünneren und helleren Balken in Mikrometer an, welche die Messwerte der Nickelschicht enthalten. Die Balken sind mit den darunter angeführten Nummern 87 bis 96 den unterschiedlichen Proben zugeordnet.

[0037] Auf der unvernickelten Probe Nr. 87 bildete sich eine Zinkschicht von ca. 170 Mikrometer Stärke und graumattem Aussehen (vergl. Fig. 3). Die Probe 88 wird mit 2.5A während 30 sec. vernickelt und erhält so eine Nickelschicht von knapp einem Mikrometer. Die Zinkschichtstärke nimmt als Resultat davon auf ca. 110 Mikrometer ab und der Zink glänzt. Bei 3 Mikrometer Nickel (90 sec. bei 2,5 A) beträgt sie noch knapp 80 Mikrometer und sieht glänzend aus. Zwischen den Nickelschichtstärken von 3 bis 4.5 Mikrometer nimmt die Zinkschicht etwa umgekehrt proportional ab von 75 auf 55 und auf 50 Mikrometer. Bei einer Nickelschichtstärke von über 8 Mikrometer besitzt die Zinkschicht noch eine Stärke von gut 30 Mikrometer. Es wird angenommen, dass die Zinkschicht bei weiter zunehmender Nickelschichtstärke etwa gleich stark bleibt.

[0038] Aus der Figur 1 wird deutlich, dass bevorzugte Nickelschichtstärken bei 2 bis 4 Mikrometer liegen. Diese Vermutung wird durch die zweite Untersuchung bestärkt.

[0039] In einer Vergleichsuntersuchung mit zwei weiteren Stählen werden Proben 113,114, 115 und 116 aus dem Sebisty-Bereich (Reaktivitätsstufe 3), Charakteristika: C: 0.162 %, Si: 0.22 %, Mn: 0.76 %, P: 0.03 %, S: 0.044 %; und Proben 117,118,119 und 120 aus einem Hochsilizium-Stahl, Charakteristika: C: 0,167 %, Si: 0.31 %, Mn: 0.95 %, P: 0.24 %, S: 0.038 % genommen. Die Proben 113 bis 116 sind aus überdrehtem und poliertem Betonstahl, 8.2 mm dick und 66 mm lang. Da der Stahl im Sebisty-Bereich einzuordnen ist, ist mit einer normalen Eisen-Zink-Reaktion, einer mittleren Schichtdicke und einem silbrig-matten Aussehen zu rechnen.

[0040] Die Proben 117 bis 120 bestehen aus überdrehtem und poliertem Betonstahl, 14.1 mm dick und 66 mm lang. Da diese Proben aus Hochsilizium-Stahl bestehen, ist mit einer beschleunigten Eisen-Zink-Reaktion und einem matt-grauen Aussehen der übermässig dicken Zinkschicht zu rechnen.

[0041] Diese Proben werden entsprechend den Proben 87 bis 96 wie oben beschrieben behandelt. Die Resultate sind in der Grafik gemäss Figur 2 einander gegenübergestellt, und Fotografien der Proben sind in Figur 3 wiedergegeben. In Figur 2 ist links die Werteskala der dunklen, breiten Balken angegeben, die die Zinkschichtstärken in Mikrometer der darunter angegebenen Proben enthalten. Rechts ist die Skala für die Nickelschichtstärken in Mikrometer angeführt. Die dünnen, hellen Balken enthalten die Messwerte der Nickelschichtstärken (vor dem Verzinken) der unter den Balken angegebenen Proben.

[0042] Die Figur 2 zeigt, dass die Stahlteile ohne Nickelbeschichtung sehr unterschiedliche, z.T. schöne und z.T. unansehnliche, dicke Zinkschichten (87:170 μm , matt; 113: knapp 120 μm , sehr schön; 117: knapp 140 μm , mattgrau, unschön) erhalten. Bei denselben Stählen, jedoch mit einer ca. 3 Mikrometer dicken Nickel-Zwischenschicht beschichtet, weisen alle Zinkschichten Dicken im Bereich von 70 bis 85 μm auf und glänzen. Bei einer Nickel-Zwischenschicht von ca. 6 μm erreicht die darauf aufgebrachte Zinkschicht gleichmässig lediglich noch um 40 μm . Es ist dabei zu bedenken, dass die Zinkschicht mit Nickel-Zwischenschicht nicht die gleiche Schichtstärke aufweisen muss wie eine Zinkschicht ohne Nickel-Zwischenschicht, um einen etwa gleich guten Schutz zu bieten.

[0043] Figur 2 illustriert, dass bei einer Konstruktion aus Stahlbauteilen unterschiedlichen Siliziumgehalts nach deren Verzinkung über einer Nickelschicht in der Schichtstärke von 1 bis 6 Mikrometer der Zinküberzug nicht nur auf allen Stählen ein silbriges Aussehen hat, sondern auch eine ausgeglichene Schichtstärke aufweist. Die Schichtstärke ist wählbar durch die Stärke des Nickelauftrags zwischen 110 bis 130 μm bei 1 μm Nickel, über 72 bis 83 μm bei 3 μm Nickel, bis zu 38 bis 47 μm bei 6 μm Nickel.

[0044] Nachfolgend sind die einzelnen Ergebnisse zu den Versuchen in einer Tabelle aufgelistet. Dabei sind zu Vergleichszwecken die Ergebnisse nach Behandlung und Nickelschichtdicke geordnet. Dadurch wird sichtbar gemacht,

EP 1 734 144 A2

dass, unabhängig von der Stahlqualität, unter vergleichbaren Bedingungen bei einer Zwischenschicht aus Nickel und standardisierter Behandlung im Zinkschmelzbad, vergleichbare Schichtdicken und vergleichbares Aussehen des feuerverzinkten Teils resultieren:

Nr.	Stahl Si+P	Nickelbeschichtung				Zinkbeschichtung			
		Bad			Ni μm	Schmelzbad		Zn μm	Aussehen
		Sek.	A	A*sec/ mm2		°C	Sek.		
87	Sandelin - 0.12%		-	-	-	440	180	ca. 170	<u>matt</u>
113	Sebisty 0,25%	-	-	-	-	440	180	ca. 117	glänzend, leichte Maserung, sehr schön
117	Hoch-Si - 0,55%		-	-	-	440	180	ca. 138	<u>mattgrau, unschön</u>
88	Sandelin 0.12%	30	2.5	0.033	ca. 1	440	180	ca. 110	glänzend
114	Sebisty 0,25%	30	2.5	0.039	ca. 0,9	440	180	ca. 125	glänzend, schön, regelmässig
118	Hoch-Si 0,55%	40	2.5	0.03	ca. 0,8	440	180	ca. 128	<u>leicht matt</u> bis glänzend (gefleckt)
90	Sandelin 0.12%	90	2.5	0.1	ca. 3	440	180	ca. 75	glänzend
115	Sebisty 0,25%	90	2.5	0.117	ca. 3,2	440	180	ca. 83	glänzend, leichte Unebenheiten
119	Hoch-Si 0,55%	120	2.5	0.09	ca. 2,9	440	180	ca. 73	glänzend, regelmässig
94	Sandelin 0.12%	210	2.5	0.231	ca. 6,4	440	180	ca. 44	glänzend
116	Sebisty 0,25%	210	2.5	0.273	ca. 6,4	440	180	ca. 46	uneben, glänzend
120	Hoch-Si 0,55%	330	2.5	0.2475	ca. 6,4	440	180	ca. 39	glänzend, kleine Unebenheiten

[0045] Es werden ferner Biegeversuche mit acht unterschiedlichen Proben durchgeführt und die Bindung zwischen Stahl und Zink beurteilt. Hierzu werden jeweils zwei Proben aus dem Sandelin-Bereich, dem Sebisty-Bereich, einem Hochsiliziumstahl und einem Stahl unbekannter Zusammensetzung vorbereitet.

[0046] Die Proben werden dazu geschliffen und poliert und wie oben bereits beschrieben gereinigt, geflucht und angesäuert. Von jeder Stahlqualität wird eine erste Probe unvernickelt belassen und eine zweite Probe mit 2.5 A über 90 Sekunden vernickelt. Die so behandelten Proben werden in ein 450 °C heisses Zinkbad getaucht, während 180 Sekunden pulsierend bewegt und dann abtropfen und abkühlen gelassen. Die so behandelten, unvernickelten Proben weisen unterschiedlich dicke Zinkschichten auf. Die Zinkschichtstärken liegen zwischen 120 bis 185 Mikrometer. Die vernickelten Proben weisen eine 2,5 Mikrometer dicke Nickelschicht auf. Über der Nickelschicht ist jeweils eine Zinkschicht vorhanden, deren Stärke zwischen 67 und 80 Mikrometer misst.

[0047] Bei den Biegeversuchen wurden diese Proben jeweils schrittweise um 10, 20, 30, 40 und 50 Grad gebogen, solange bis Abplatzungen auftraten. Die einzelnen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

EP 1 734 144 A2

Stahlteil	Probe Nr.	Ni μm	Zn μm	10°	20°	30°	40°	50°
<u>Hoch-Si-Stahl (4)</u> C: 0.167; Si: 0.31; Mn: 0.95; P: 2.4; S: 0.038 Betonstahl Ø 16 mm	200	2,5	70	-			zugseitig kleine Abplatzer	
	201	-	158	-	feine Risse erkennbar		druckseitig feine Plättchen abgeplatzt	
	202	2,5	80	-			zugseitig kleine Abplatzer	
	203	-	125	Zink abgeplatzt				
<u>Sandelin-Stahl (2)</u> C: 0.060; Si: 0.1; Mn: 0.45; P: 0.023; S: 0.04 Walzdraht Ø 9.5 mm	204	2,5	67	zugseitig kleine Risse				
	205	-	186	zugseitig Zink grossflächig abgeplatzt				
<u>Stahl</u> unbekannter Zusammensetzung	206	2,5	72	-		zugseitig leichte Risse	zugseitig kleine Abplatzer	
kaltgewalzter Stahl Ø10 mm	207	-	130	-			zugseitig kleine Abplatzer	

[0048] Aus dieser Tabelle ist deutlich erkennbar, dass mit einer Nickel-Zwischenschicht die Haftung der Verzinkung auf jeglichem Stahl verbessert werden kann. Besonders erstaunlich dabei ist, dass die Haftung auf dem Sebisty-Stahl am stärksten verbessert wurde.

[0049] Es kann demnach zusammenfassend gesagt werden: Indem auf die Oberfläche eines Stahlteils eine metallische Zwischenschicht in einer Schichtstärke von 1 bis 8 Mikrometer aufgebracht wird, welche im Kontaktbereich mit dem Stahl aus überwiegend Nickel besteht, wird ein Stahlteil auf eine Verzinkung im Zink-Schmelzbad derart vorbereitet, dass der unter herkömmlichen Bedingungen der Feuerverzinkung (Schmelze mit 440/450 °C, sehr geringer Aluminium-Gehalt) hergestellte Zinküberzug, unabhängig vom Siliziumgehalt des Stahls, eine gleichmässige Schichtstärke und ein gleichmässiges Aussehen aufweist.

[0050] Eine bevorzugte technische Umsetzung des erfindungsgemässen Verfahrens sieht wie folgt aus: In einer Feuerverzinkerei wird ein Bad zur elektrolytischen Vernickelung eingerichtet. Das Bad ist elektrisch isoliert und darin befinden sich die Nickelanoden. Der Kran, mit dem die Stahlbauteile in die Bäder eingehängt werden, ist über das Stahlkabel elektrisch leitend mit den Stahlbauteilen verbunden. Zwischen den Nickelanoden und dem Kran wird eine Spannungsquelle eingerichtet. Je nach Bedarf wird die Spannungsquelle angeschlossen (Stähle aus den Reaktivitätsbereichen 2 und 4, gemischte oder möglicherweise gemischte Bauteile) oder unterbrochen (Stähle aus den Reaktivitätsbereichen 1 und 3).

[0051] Das erfindungsgemässe Verfahren zeichnet sich durch folgende Vorteile aus:

- verbessertes optisches Erscheinungsbild;
- gleichmässige Schichtdicken bei Konstruktionen mit sowohl Partien aus "reaktiven" als auch Partien aus "normalen" Stählen;
- Einhaltung der vorgeschriebenen Zink-Schichtdicken bei gleichartiger Behandlung aller Stähle möglich;
- Reduktion des Zinkverbrauchs durch Vermeidung von überdicken Zinkschichten;
- hohe Flexibilität bei Wechseln zwischen "reaktiven" und "normalen" Stählen;
- Vermeidung von teuren Legierungszusätzen im Zinkbad;
- Vermeidung von mehreren Zinkbädern unterschiedlicher Zusammensetzung und eines entsprechend komplexen Ablaufs beim Verzinken;
- verbesserter Korrosionsschutz durch die zusätzliche Nickelschicht;
- verbesserte Haftung der Zinkschicht;

Patentansprüche

1. Verfahren zum Vorbereiten eines Stahlteils auf eine Verzinkung und Verzinken des Stahlteils im Zink-Schmelzbad, bei dem eine Zwischenschicht aus Metall auf das Stahlteil aufgebracht wird, und das beschichtete Stahlteil im Zinkbad mit einem Zinküberzug versehen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf einem Stahlteil, insbesondere auf einem Stahlteil mit erhöhter Reaktivität, oder auf einem aus unterschiedlich reaktiven Stählen zusammengesetzten Teil, im Kontaktbereich der Zwischenschicht mit der Stahloberfläche eine Kontaktschicht aus überwiegend Nickel gebildet wird und danach soviel Metall aufgebracht wird, bis die Zwischenschicht eine Schichtstärke von insgesamt 1 bis 8 Mikrometer aufweist, das Stahlteil anschliessend in einem 430 bis 460 °C heissen Zinkbad mit einem Aluminium-Gehalt von 0 bis max. 1 Gewichtsprozent getaucht wird, wobei die Zinkschicht in einer Schichtdicke von 50 bis 100 Mikrometer über der Zwischenschicht aufträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kontaktschicht in einer Schichtstärke von wenigstens 50, vorzugsweise wenigstens 100 Nanometer, besonders bevorzugt wenigstens 1 Mikrometer aufgebracht wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht über der Kontaktschicht aus wenigstens einem der folgenden Metalle gebildet wird: Eisen, Kupfer, Zinn, Nickel.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ganze Zwischenschicht aus Nickel hergestellt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht elektrolytisch aufgebracht wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht in einer Schichtstärke von 2 bis 4 Mikrometer, vorzugsweise von 2,5 bis 3,5 Mikrometer aufgebracht wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zinkbad eine Temperatur zwischen 435 und 455 Grad, besonders bevorzugt zwischen 440 und 450 Grad aufweist.
8. Stahlteil mit einer Metallschicht auf der Oberfläche des Stahlteils als Zwischenschicht zwischen dem Stahl und einer durch Tauchen im Zinkschmelzbad aufgetragenen Zinkschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Kontaktbereich mit der Stahloberfläche die Zwischenschicht eine Kontaktschicht aus überwiegend Nickel aufweist und die Zwischenschicht eine Schichtstärke von insgesamt 1 bis 8 Mikrometer aufweist, und dass die Zinkschicht eine Schichtdicke von 50 bis 100 Mikrometer über der Zwischenschicht aufweist.
9. Stahlteil gemäss Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Stahlteil aus Stählen mit unterschiedlicher Reaktivität zusammengesetzt ist und eine Nickel-Zwischenschicht zwischen dem Stahl und dem Zinküberzug aufweist und eine Schichtstärke des Zinküberzugs zwischen 50 und 100 Mikrometer misst.
10. Zusammengesetztes Stahlteil mit Teilen aus unterschiedlich reaktivem Stahl, mit einer Nickel-Zwischenschicht von 1 bis 8 Mikrometern und einem Zinküberzug, dessen Schichtstärke zwischen 50 und 100 Mikrometer misst.

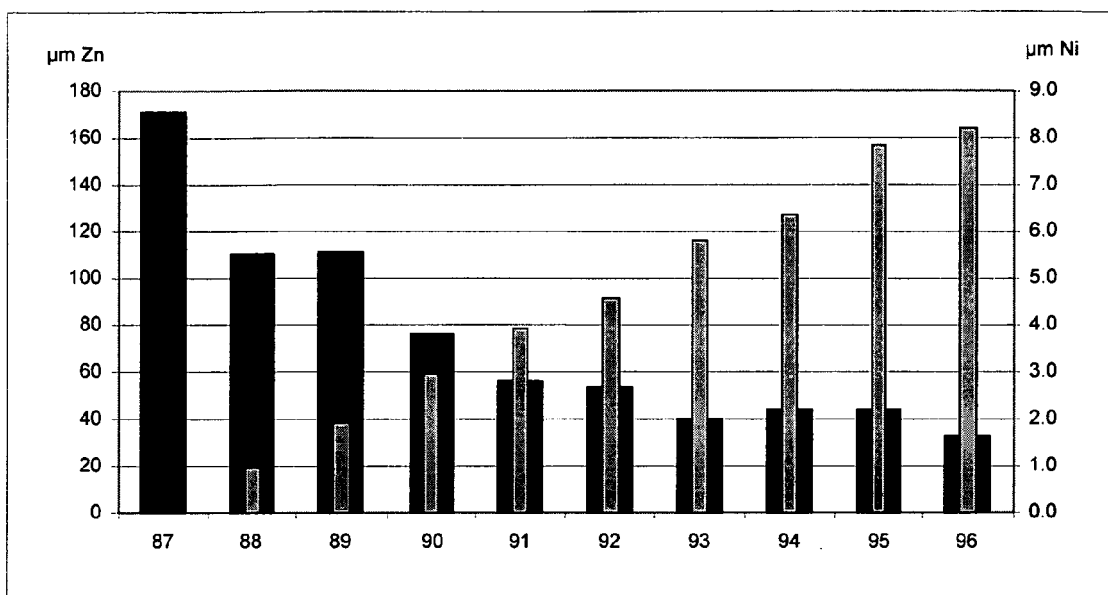


Fig. 1

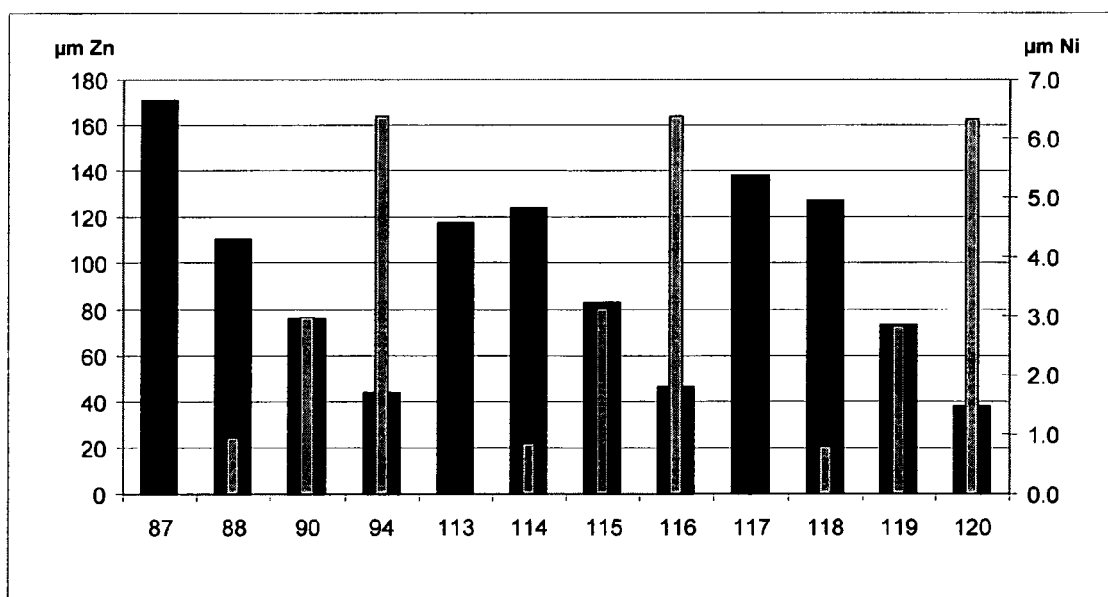


Fig. 2

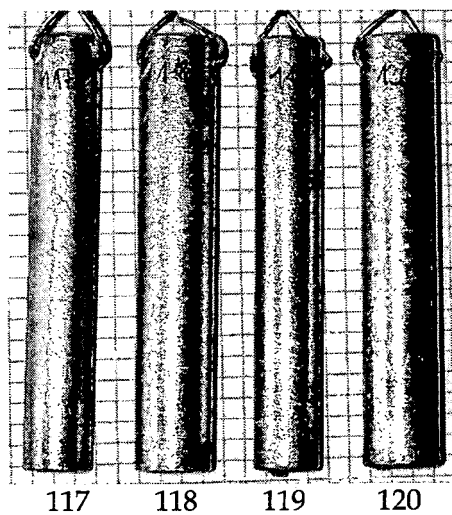
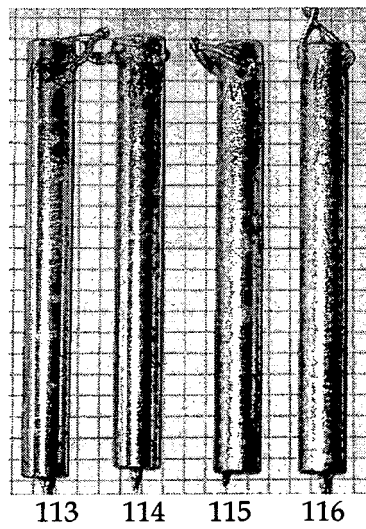
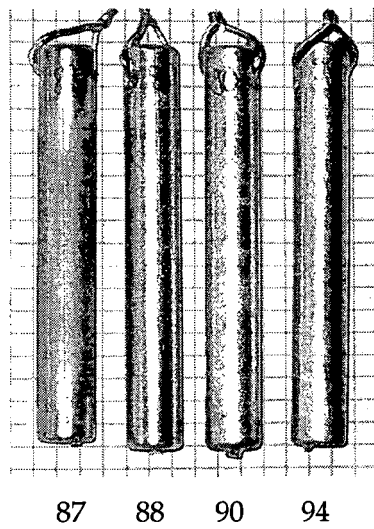


Fig. 3

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

- US 6200636 B [0012] [0019]
- WO 9964168 A [0013]
- JP 55054559 B [0014]