



(11)

EP 2 770 088 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.08.2014 Patentblatt 2014/35

(51) Int Cl.:
C25D 5/14 ^(2006.01) C25D 5/36 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13156340.5**

(22) Anmeldetag: **22.02.2013**

(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

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

(72) Erfinder:
• **Jordan, Dr. Manfred**
73084 Salach (DE)

• **Krauß, Dipl.-Ing. Ralph**
73560 Böbingen (DE)
• **Daub, Oliver**
89537 Giengen (DE)

(74) Vertreter: **HOFFMANN EITLE**
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München (DE)

(54) **Hochkorrosionsfeste Stahlteile und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein hochkorrosionsfestes Stahlteil, das mit einem mehrschichtigen Überzug versehen ist, wobei der Überzug eine galvanisch abgeschiedene, duktile Nickelschicht mit einer Bruchdehnung von 10 - 25 % (DIN EN ISO 8401, Ab-

schnitt 3.4), eine Zinknickelschicht mit 12 - 16 Gew.% Nickel und eine Cr(VI)-freie Passivierungsschicht aufweist. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieses hochkorrosionsfesten Stahlteils.

EP 2 770 088 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein hochkorrosionsfestes Stahlteil, das mit einem mehrschichtigen Überzug versehen ist, wobei der Überzug eine galvanisch abgeschiedene, duktile Nickelschicht, eine Zinknickelschicht und eine Cr(VI)-freie Passivierungsschicht aufweist. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieses hochkorrosionsfesten Stahlteils.

[0002] Die galvanische Beschichtung von Bauteilen aus Eisen oder Stahl mit Zink- oder Zinklegierungsschichten wird in großem Umfang durchgeführt und hat eine hohe wirtschaftliche Bedeutung. Die abgeschiedenen Schichten schützen das Grundmaterial vor Korrosion und führen dadurch zu einer hohen Wertsteigerung der Bauteile. Der Korrosionsschutz für Eisen oder Stahl durch Zink und Zinklegierungen beruht auf dem kathodischen Schutzmechanismus. Zink oder Zinklegierungen sind elektrochemisch unedler als das Grundmaterial. Der Korrosionsangriff beginnt daher am Überzug. Das Grundmaterial bleibt solange vor Korrosion geschützt, solange noch eine geschlossene Zink- oder Zinklegierungsschicht vorliegt.

[0003] Die Eignung von Korrosionsschutzsystemen kann durch verschiedene Kurzzeitprüfungen oder auch durch Freibewitterungsversuche beurteilt werden. Für Zink- oder Zinklegierungsüberzüge ist die Salznebelprüfung nach DIN EN ISO 9227 eine Standardprüfung. Dabei werden die Prüflinge in einer Testkammer einem Salznebel aus 5 %iger Natriumchloridlösung ausgesetzt. Die Korrosionsschutzwirkung wird dabei durch die Zeitdauer bis zum Auftreten von Überzugskorrosion (Weißrost), wenn auf der Zink- oder Zinklegierungsschicht noch eine weitere Schutzschicht aufgebracht wurde, oder bis zum Auftreten von Grundmetallkorrosion (Rotrost) bewertet.

[0004] Zinknickelschichten mit einem Legierungsanteil von 12-16 Gew.% Nickel zeigen im Vergleich zu Reinzinkschichten eine wesentlich bessere Korrosionsbeständigkeit. Die Anforderung an die Korrosionsbeständigkeit einer Zinkschicht für Gestellware bei 8 µm Zinkauflage mit anschließender Chrom(VI)-freier Passivierung beträgt nach DIN 50979 mindestens 264 Stunden Beständigkeit im Salzsprühtest bis zum Beginn von Grundmetallkorrosion. Für Zinknickelschichten mit gleicher Schichtdicke beträgt der Wert 720 Stunden. Dieser ist in der Norm DIN 50979 aber zur Begrenzung des Prüfaufwandes auf diesen Wert festgelegt worden. Die Beständigkeit der Zinknickelschichten liegt in der Regel noch deutlich höher. Der Einsatz von zinknickelbeschichteten Bauteilen hat sich daher überall durchgesetzt, wo hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit vorliegen. Die hohe Korrosionsbeständigkeit von Zinknickelschichten beruht auf der Ausbildung der γ -Phase Ni_5Zn_{21} . Die Schichten haben dadurch eine hohe Härte, gleichzeitig aber nur eine geringe Verformbarkeit. Diese ist bei Anwendungen nachteilig, bei denen ein Bauteil nach der Beschichtung noch verformt werden muss. Im Biegebereich kommt es dadurch zu einer Rissbildung in der Schicht, die mit einer verminderten Korrosionsbeständigkeit verbunden sein kann. Es gelingt nicht, die Verformbarkeit der Zinknickelschichten zu verändern, ohne gleichzeitig die Korrosionsbeständigkeit der Überzüge deutlich zu verschlechtern. Eine gewisse Verbesserung der Verformbarkeit wird durch Einstellen niedriger Nickelgehalte in der Schicht (ca. 10 Gew.%) und Einstellen moderater Schichtdicken von 6-8 µm erreicht. Beide Maßnahmen führen aber schon zu einer Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit. Den besten Korrosionsschutz bietet eine Zinknickelschicht mit einem Nickelanteil von 12 - 16 Gew.%.

[0005] Korrosionsschäden, die beim Einsatz von Zinknickelschichten in der Praxis beobachtet wurden, haben Zweifel an der allgemeinen Aussagekraft der Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227 aufkommen lassen. Verschiedene Maßnahmen in der Konstruktion von Automobilen haben zu einer verschärften Beanspruchung der zinknickelbeschichteten Bauteile geführt. Verbesserte Maßnahmen zur Geräuschkämpfung führen dazu, dass im Motorraum höhere Temperaturen entstehen können. In Betriebspausen kann es dann, jahreszeitlich und geographisch bedingt, zu einer starken Abkühlung, verbunden mit Betauung der Oberflächen, kommen. Die Industrie entwickelt daher zunehmend neue Testverfahren, um die tatsächliche Belastung von Bauteilen im realen Betrieb durch Kurzzeitprüfungen besser abbilden zu können. Eine Prüfvorschrift eines deutschen Automobilherstellers (im Folgenden mit OEM 1 bezeichnet) kombiniert den

[0006] VDA-Wechseltest 621-415 mit einer vorgelagerten Klimawechselprüfung. Die gesamte Prüfung besteht aus den folgenden Einzelschritten:

Teil A der Prüfung OEM 1:

- 1.) 1 h Aufheizphase von 23 °C auf 120 °C (ohne Regelung der relativen Luftfeuchte)
- 2.) 3 h Haltezeit bei 120 °C (ohne Regelung der relativen Luftfeuchte)
- 3.) 1 h Abkühlphase von 120 °C auf 80 °C (Regelung der relativen Luftfeuchte so, dass bei 80°C 90% relative Luftfeuchte erreicht werden)
- 4.) 6 h Haltezeit bei 80 °C und 90 % relative Luftfeuchte
- 5.) 1 h Abkühlphase von 80 °C und 90°C relative Luftfeuchte auf 23 °C und 90 % relative Luftfeuchte
- 6.) 3 h Haltezeit bei 23 °C und 90 % relative Luftfeuchte
- 7.) 1 h Abkühlphase von 23 °C auf - 40 °C (ohne Regelung der relativen Luftfeuchte)
- 8.) 4 h Haltezeit bei - 40 °C (ohne Regelung der relativen Luftfeuchte)
- 9.) 1 h Aufheizphase von - 40 °C auf 23 °C (Regelung der relativen Luftfeuchte so, dass bei 23°C 90% relative

EP 2 770 088 A1

Luftfeuchte erreicht werden)

10.) 3 h Haltezeit bei 23 °C und 90 % relative Luftfeuchte

Die Prüfschritte 1 bis 10 werden an sieben Tagen nacheinander wiederholt.

Dann erfolgt eine siebentägige Auslagerung der Teile unter Wechseltestbelastung nach VDA 621-415 (siehe Teil B).

Teil B der Prüfung OEM 1:

VDA-Wechseltest nach VDA 621-415:

11.) 24 h Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 NSS

12.) 96 h Kondenswasserwechseltest nach DIN EN ISO 6270 AHT

13.) 48 h Lagerung unter Raumklimabedingungen nach DIN 50014

Die Prüfschritte 11 bis 13 werden innerhalb von sieben Tagen durchgeführt.

Ein Prüfzyklus bestehend aus Teil A und Teil B dauert somit 2 Wochen.

Die Gesamtprüfdauer beträgt insgesamt 6 Zyklen (12 Wochen).

Ein weiterer deutscher Automobilhersteller schlägt eine Kombination mehrerer Einzelprüfungen vor (im folgenden OEM 2 genannt). An fünf Tagen erfolgt eine Wechseltestprüfung, gestartet wird mit einem Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 mit modifizierter Prüflösung. Danach erfolgt eine Feucht-Wärme-Lagerung, Prüfklima CH nach DIN EN ISO 6270-2. Die gesamte Prüfung besteht aus den folgenden Einzelschritten:

Teil A der Prüfung OEM2:

1.) 4 h Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 NSS mit modifizierter Prüflösung (40 g/l NaCl + 10 g/l CaCl₂)

2.) 4 h Abkühlphase bei RT (18-28 °C) und 40-60 % relative Luftfeuchte

3.) 16 h Feucht-Wärme-Lagerung, Prüfklima CH nach DIN EN ISO 6270-2

Die Prüfschritte 1 bis 3 werden an fünf Tagen nacheinander wiederholt.

Dann erfolgt eine zweitägige Auslagerung der Teile unter Klimawechseltestbelastung (siehe Teil B).

Teil B der Prüfung OEM 2:

4.) 1 h Aufheizphase von 23 °C und 30 % relative Luftfeuchte auf 80° C und 80 % relative Luftfeuchte

5.) 4 h Haltezeit bei 80 °C und 80 % relative Luftfeuchte

6.) 2 h Abkühlphase von 80 °C und 80 % relative Luftfeuchte auf - 40 °C (Regelung der relativen Luftfeuchte auf 30 % bei T = 0 °C, keine Regelung der relativen Luftfeuchte bei T<0°C)

7.) 4 h Haltezeit bei - 40 °C (ohne Regelung der relativen Luftfeuchte)

8.) 1 h Aufheizphase von - 40 °C auf 23 °C (ab T = 0 °C Regelung der relativen Luftfeuchte auf 30 %)

Die Prüfschritte 4 bis 8 werden an zwei Tagen nacheinander wiederholt.

Ein Prüfzyklus bestehend aus Teil A und Teil B dauert somit 7 Tage.

Die Gesamtprüfdauer beträgt insgesamt 4 Zyklen (4 Wochen).

[0007] Die strengsten Prüfanforderungen beinhaltet der Klimakammerwechseltest der OEM 1. Hier ist bei gebogenen Rohrleitungen mit Zinknickelbeschichtung bereits nach zwei Prüfzyklen im Biegebereich Grundmaterialkorrosion feststellbar. Es wäre technisch zwar möglich, die Umformung der Rohre vor der Beschichtung durchzuführen und somit deren Beschädigung beim Biegen zu verhindern. Diese Variante ist für den Beschichtungsvorgang aber sehr ungünstig. Gerade Rohrstücke können auf einem Galvanogestell eng angeordnet werden. Es kann eine gleichmäßige Stromdichteverteilung und somit eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung und Legierungszusammensetzung auf allen Bauteilen erreicht werden. Vorgebogene Rohre haben dagegen für eine Bestückung auf einem Galvanogestell eine zum Teil dreidimensionale Struktur. Dadurch ist eine gleichmäßige Stromdichteverteilung auf der gesamten Ware nicht mehr gegeben. Die Schichtdickenverteilung und Legierungszusammensetzung können dadurch ungünstig beeinflusst werden. Zusätzlich wird durch die gebogenen Rohre deutlich mehr Elektrolyt verschleppt. Das bewirkt zum einen höhere Kosten durch die Verschleppungsverluste und gleichzeitig die Gefahr der Verunreinigung nachgeschalteter Prozessbäder. Ziel ist es daher, die Beschichtung der Rohrstücke im ungebogenen Zustand vorzunehmen und anschließend zu biegen. Bei den modifizierten Korrosionsprüfungen wurde aber auch festgestellt, dass frühzeitige Grundmaterialkorrosion auch

an geraden Bereichen der Komponenten auftrat, wo also keine Schädigung der Schicht vorliegt. Eine Verbesserung der Biegefähigkeit der Zinknickelschichten kann das Problem des Auftretens von Korrosion daher nicht lösen. Eine Änderung der Legierungszusammensetzung von ca. 12 - 16 Gew.% Nickel ist ebenfalls nicht sinnvoll, weil die Schicht dann nicht mehr vollständig in der γ -Phase vorliegen würde.

[0008] DE 39 31 046 C2 beansprucht ein hitze- und korrosionsresistentes Stahlrohr mit einem mehrschichtigen Überzug aus einer Metall-Legierungsschicht, einer leitfähigen Zwischenschicht, einer haftfähigen Zwischenschicht aus einem Kunstharz und einer Außenschicht aus hochresistentem Polyvinylfluorid, gekennzeichnet durch

- eine Zinknickellegierungsschicht mit einem Nickelanteil von 2 - 20 %, die auf der äußeren Oberfläche des Basisstahlrohres aufgebracht ist,
- eine Polyvinylfluoridschicht, die über der Zink-Nickel-Legierungsüberzugsschicht gebildet ist und eine Dicke von 15 - 25 μm aufweist,
- eine als Zwischenlage zwischen der Zink-Nickel-Legierungsüberzugsschicht und der Polyvinylfluoridschicht liegende Epoxidharzschicht, die eine Dicke von 3 - 10 μm aufweist,
- und eine zwischen der Zink-Nickel-Legierungsüberzugsschicht und der äußeren Oberfläche des Basis-Stahlrohres liegende Nickelüberzugsschicht mit einer Dicke von 0,2 - 10 μm .

[0009] Die Korrosionsbeständigkeit wird in einer Kombination aus Wärmebelastung (150°C, 24 Stunden) und anschließend nach Abkühlen auf Raumtemperatur in einem Salzsprühtest nach der Norm JIS Z 2371 (vergleichbar mit DIN EN ISO 9227) geprüft. Ein Temperaturwechseltest, wie oben beschrieben, wurde nicht durchgeführt. Zur Prüfung der Schlagwiderstandsfähigkeit wurde ein simulierter Steinschlagtest durchgeführt, gefolgt von einem Salzsprühtest. Die Korrosionsbeständigkeit beruht bei diesem Mehrschichtsystem hauptsächlich auf der Kombination einer Epoxidharzschicht mit einer Dicke von 3 - 10 μm und der Polyvinylfluoridschicht mit einer Schichtdicke von 15 - 25 μm .

[0010] EP 2 233 611 betrifft ein Schichtsystem zur Beschichtung einer Substratoberfläche. Das Schichtsystem besteht aus wenigstens zwei Schichten, wobei eine Schicht eine Zinn-Nickelschicht ist, die andere eine Schicht eines Metalls aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Kupfer, Zinn, Molybdän, Niob, Kobalt, Chrom, Vanadium, Mangan, Titan und Magnesium oder einer Legierung wenigstens einer dieser Metalle. Eine Schichtkombination aus einer Nickelschicht und einer darauf abgeschiedenen Zinn-Nickelschicht hat ein positiveres elektrochemisches Potential als Stahl und kann daher nur einen Korrosionsschutz durch eine reine Barrierewirkung geben. Sobald in der Schicht eine Fehlstelle, z.B. eine Pore oder ein Kratzer, vorliegt, kommt es an dieser Stelle sofort zu Grundmetallkorrosion. D.h. die Schichtkombination der EP 2 233 611 kann keinen kathodischen Korrosionsschutz liefern, was nachteilig ist.

[0011] DE 694 04 730 T2 beschreibt ein Verfahren zur Elektroplattierung eines Zinklegierungsüberzuges auf ein Stahlsubstrat und so beschichtetes Stahlsubstrat. Die Abscheidung erfolgt aus einem zusatzfreien Zinknickelelektrolyten, der nur Zinkchlorid und Nickelchlorid ohne weitere Additive enthält. Zur Verbesserung der Haftung des Überzuges wird vorgeschlagen, dass zunächst eine dünne Nickelschicht durch stromlosen Kontakt des Stahlbandes mit dem Zink-Nickel-Elektrolyten abgeschieden wird. Bei einer solchen stromlosen Ladungsaustauschreaktion (Zementation) werden eher amorphe, abwischbare Schichten abgeschieden, die keine Verbesserung der Haftfestigkeit nachfolgend abgeschiedener Schichten bewirken können. In den Beispielen werden Abscheidungen beschrieben, wo durch Anlegen bestimmter Potentiale zunächst Zinknickelschichten mit einem höheren Nickelgehalt (bis zu 24 Gew.%) abgeschieden werden. Anschließend wird dann auf das Potential der Abscheidung der Legierung mit 12 - 16 Gew.% Nickel polarisiert und die gewünschte Schichtdicke abgeschieden. Eine solche starke Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung von der Stromdichte kann nur aus einem zusatzfreien Elektrolyten erhalten werden, wie er bei der Stahlblechbeschichtung in Durchlaufanlagen eingesetzt wird. Dort liegt anlagenbedingt ein sehr konstanter Abstand zwischen Anode und Kathode und somit eine sehr gleichmäßige Stromdichteverteilung auf der Kathode vor, wodurch durch die Einstellung eines bestimmten Potentials eine Variation der Legierungszusammensetzung erreicht werden kann. Zinknickelelektrolyte, die für die Beschichtung in konventionellen Galvanoanlagen eingesetzt werden, müssen dagegen in der Lage sein, unabhängig von der lokalen Stromdichte auf dem gesamten Bauteil eine konstante Legierungszusammensetzung zu erreichen. Das wird durch Verwendung spezieller Additive erreicht. Gleichzeitig verbessern diese Additive die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Zinknickelschicht. Bauteile, die in solchen Zink-Nickel-Elektrolyten beschichtet werden, können nachträglich verformt werden, ohne dass es zu Abplatzungen der Schicht kommt. Eine Rissbildung kann jedoch im Biegebereich wegen der geringen Duktilität von Zinknickelschichten, die in der γ -Phase abgeschieden werden, auftreten.

[0012] J.L. Chen, J.H. Liu, S.M. Li und M. Yu beschreiben in einem Aufsatz in Materials and Corrosion 2012, 63, No. 7 S. 607-613 ein modulares Schichtsystem aus alternierenden Schichten Nickel + Zinknickel. Dadurch soll die Beständigkeit im Salzsprühtest verbessert werden. Ein Hinweis auf das Korrosionsverhalten bei einer Kombination aus Temperaturwechseltest mit anschließendem Salzsprühtest wird nicht gegeben. Das beste Ergebnis wird mit einer Schichtkombination aus sechs Lagen (3 Lagen Nickel, 3 Lagen Zinknickel) mit einer Schichtdicke von 0,8 μm Nickel und 1,2 μm Zinknickel bei einer Gesamtschichtdicke von 6 μm angegeben. Für die praktische Anwendung eines Zink- oder Zinklegierungsüberzugs als kathodischer Korrosionsschutz werden zink- oder zinklegierungsbeschichtete Bauteile üblicher-

weise mit einer Konversionsschicht aus Passivierungslösungen aus dreiwertigen Chromverbindungen versehen, gegebenenfalls auch noch mit einer zusätzlichen polymerhaltigen oder silikathaltigen Versiegelung. Durch diese Nachbehandlungsschritte wird der Korrosionsangriff auf die Zink- oder Zinklegierungsschicht hinausgezögert. Die Bauteile werden dadurch optisch nicht verändert. Bei einer Passivierungsreaktion erfolgt ein Abtrag der Zink- oder Zinklegierungsschicht in der Größenordnung von 1-2 μm . Die in der Arbeit von Chen als optimal beschriebene modulare Schicht aus sechs Lagen (3 Lagen Nickel, 3 Lagen Zinknickel) mit einer Schichtdicke von 0,8 μm Nickel und 1,2 μm Zinknickel bei einer Gesamtschichtdicke von 6 μm hat auf der Außenfläche eine Zinknickelschicht von 1,2 μm Dicke. Bei einer Passivierungsreaktion würde somit diese Zinknickelschicht komplett aufgelöst werden. Auf die oben beschriebene modulare Schicht von Chen kann somit keine Passivierungsschicht erzeugt werden.

[0013] Die Abscheidung eines modularen Schichtsystems aus alternierenden Schichten Nickel und Zinknickel birgt auch das Risiko verminderter Schichthaftung. Das Ruhepotential der Nickelschicht beträgt ca. -60 mV, das der Zinknickelschicht dagegen ca. -615 mV. Nickel ist somit elektrochemisch wesentlich edler. Wenn das Bauteil mit einer unedlen Zink-Nickeloberfläche mit dem Nিকেlelektrolyten zur Abscheidung der nächsten Nickelschicht in Kontakt gebracht wird, scheidet sich auf der Zink-Nickeloberfläche Nickel aus dem Nিকেlelektrolyten im Ladungsaustausch ab. Solche stromlos abgeschiedenen Schichten vermindern generell die Haftung nachfolgend abgeschiedener Schichten. In der Praxis werden daher Maßnahmen unternommen, um solche Abscheidungen im stromlosen Zustand zu vermeiden.

[0014] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Bereitstellung eines Stahlteils, das mit einem Schichtsystem überzogen ist, welches die obigen Nachteile überwindet, so dass das Stahlteil eine Korrosionsbeständigkeit aufweist, die den strengen Prüfanforderungen der oben beschriebenen Klimakammerwechseltests OEM 1 und OEM 2 genügt.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine wesentliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit in den beschriebenen Korrosionsklimawechseltestprüfungen durch eine Schichtkombination aus einer duktilen Schicht aus Nickel und einer darauf abgeschiedenen Zinknickelschicht der bekannten Zusammensetzung 12 - 16 Gew.% Nickel erreicht werden kann. Dieses Ergebnis war in dieser Form völlig überraschend. Der Schutzmechanismus einer Zinknickelschicht auf Stahl als Grundmaterial beruht auf dem kathodischen Korrosionsschutz. Das Ruhepotential einer Zinknickelschicht in 5 %iger Natriumchloridlösung beträgt ca. -615 mV, gegen Normalwasserstoffelektrode, Stahl hat einen Wert von ca. -292 mV. Die Zinknickelschicht ist unedler als Stahl und schützt diesen kathodisch, in dem es selbst anodisch in Lösung geht. Eine z. B. aus einem zusatzfreien Nickelsulfamatbad abgeschiedene Nickelschicht besitzt ein Ruhepotential von -60 mV und ist somit deutlich edler als das Grundmaterial Stahl. In einem Korrosionselement aus Nickel und Stahl ist Stahl die unedlere Komponente. Bei Auftreten von Korrosion geht daher Stahl in Lösung. Es war daher überraschend, dass in einer Schichtkombination Fe/Ni/ZnNi bei Vorliegen von Rissen in der Schicht keine Grundmaterialkorrosion auftritt, wie es in der Schichtkombination Fe/Ni der Fall ist.

[0016] Die obige Aufgabe wird somit durch ein Stahlteil gelöst, das mit einem mehrschichtigen Überzug versehen ist, wobei der Überzug folgende Schichten umfasst:

- eine direkt auf der Oberfläche des Stahlteils galvanisch abgeschiedene, duktile Nickelschicht, die im Test gemäß DIN EN ISO 8401, Abschnitt 3.4, eine Bruchdehnung von 10 - 25% zeigt,
- eine direkt auf der Nickelschicht galvanisch abgeschiedene Zinknickelschicht mit einem Nickelgehalt von 12 - 16 Gew.%,
- eine auf der Zinknickelschicht aufgebraute Chrom(VI)-freie Passivierungsschicht.

[0017] Die Nickelschicht weist bevorzugt eine Schichtdicke von 2 - 6 μm auf, besonders bevorzugt 3 - 6 μm . Die Zinknickelschicht hat vorzugsweise eine Schichtdicke von 3 - 9 μm , ganz besonders bevorzugt 6 μm . Die Schichtdicken werden hierbei mittels metallographischer Querschliffe bestimmt (DIN EN ISO 1463).

[0018] Chrom (VI)-freie Passivierungsschichten haben üblicherweise eine Schichtdicke von ca. 100 Nanometer. Diese geringen Schichtdicken sind durch mikroskopische Verfahren nicht auswertbar. Eine Messung wäre z. B. durch raster-elektronen-mikroskopische Untersuchung bei hoher Vergrößerung oder durch Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) möglich. Die Messung der Schichtdicken von Passivierungsschichten wird in der Praxis nicht durchgeführt, da sie keine direkte Aussage über die Korrosionsbeständigkeit zulässt.

[0019] Der obige mehrschichtige Überzug lässt sich aus handelsüblichen Nিকেlelektrolyten und Zinknickelelektrolyten sowie einem Cr(VI)-freien Passivierungsbad abscheiden.

[0020] Für die Nickelabscheidung ist es erforderlich, ein Verfahren zu verwenden, welches duktile und somit gut verformbare Schichten abscheidet. Dazu eignet sich am besten ein Nickelsulfamatbad, d. h. ein Bad, in dem Nickel in Form von Nickelsulfamat vorliegt. Ein solches Nickelsulfamatbad hat typischerweise folgende Zusammensetzung:

- 50 - 70 g/l Nickel; vorzugsweise 60 g/l Nickel;
- 3 - 6 g/l Chloridionen; vorzugsweise 3 g/l Chloridionen;
- 25 - 40 g/l Borsäure; vorzugsweise 35 g/l Borsäure.

[0021] Der pH-Wert des Nickelsulfamatbades ist im Bereich von 3,5 - 4,5, bevorzugt pH 4. Die Nickelabscheidung aus dem Nickelsulfamatbad erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 - 60 °C, besonders bevorzugt bei 60 °C.

[0022] Mit einem Nickelsulfamatbad der oben beschriebenen Art lassen sich duktile Nickelschichten abscheiden, die im Test gemäß DIN EN ISO 8401 Bruchdehnungswerte im Bereich von 10 - 25 %, vorzugsweise von 20 - 25 %, erreichen.

Die Messung der Bruchdehnung erfolgt gemäß Abschnitt 3.4 (Hydraulischer Wölbungsversuch) der DIN EN ISO 8401. Hierbei wird eine entsprechende Nickelschicht unter den Abscheidebedingungen des Nickelsulfamatbades, wie sie für die Herstellung des erfindungsgemäßen Stahlteils verwendet werden, in einer Dicke von 25-40 µm auf einer passivierten, polierten Edelstahlplatte abgeschieden und anschließend als Folie abgezogen, und die Bruchdehnung dieser Folie wird bestimmt (Anlage C der DIN EN ISO 8401). Als Messgerät eignet sich z. B. "Ductensiomat" der Firma Atotech Deutschland GmbH.

[0023] Entscheidend für den Erhalt der hohen Bruchdehnung der abgeschiedenen Nickelschichten sind die Reinheit der zum Ansatz des Nickelsulfamatbades verwendeten Chemikalien (Nickelsulfamat, Borsäure und Nickelchlorid) sowie Maßnahmen zur kontinuierlichen Reinigung. Um die oberen Bruchdehnungswerte prozesssicher einzuhalten, ist es empfehlenswert, das Nickelsulfamatbad kontinuierlich zu reinigen, z.B. mittels Filtration über Aktivkohlekerzen und Elektrolyse bei niedrigen Stromdichten. Organische Verunreinigungen können durch eine kontinuierliche Filtration des Bades über Filterpatronen, die mit Aktivkohlegranulat gefüllt sind, entfernt werden. Metallische Verunreinigungen, die in der Schicht mit abgeschieden werden können, können durch eine sogenannte Selektivreinigung entfernt werden. Dazu wird im Nebenschluss auf einem als Kathode geschalteten Blech bei 0,5 A/dm² abgeschieden. Bei dieser niedrigen Stromdichte wird Kupfer bevorzugt abgeschieden. Mit diesen Maßnahmen gelingt es, die oberen Bruchdehnungswerte, insbesondere auch im bevorzugten Bereich zu erhalten. Durch Hydrolyse des Sulfamatans bei Betrieb des Nickelsulfamatbades entstehen Ammonium- und Sulfatanionen. Hohe Ammoniumkonzentrationen verschlechtern die Bruchdehnungswerte der abgeschiedenen Nickelschicht. Deshalb kann es erforderlich sein, bei Auftreten hoher Ammoniumkonzentrationen das Bad zu entsorgen und neu anzusetzen.

[0024] Für die Abscheidung einer Zinknickelschicht, die einen Nickelanteil von 12-16 Gew.% aufweist, wird typischerweise ein Bad mit folgender Zusammensetzung verwendet:

- 6 - 9 g/l Zink; vorzugsweise 9 g/l Zink;
- 0,5 - 1,5 g/l Nickel; vorzugsweise 1 g/l Nickel;
- 100 - 130 g/l NaOH; vorzugsweise 120 g/l NaOH;
- 8 - 12 g/l Diethylentriamin; vorzugsweise 10 g/l Diethylentriamin;
- 20 - 40 g/l Tetrakis(hydroxypropylethylendiamin, vorzugsweise 30 g/l.

[0025] Die Abscheidung der Zinknickelschicht erfolgt vorzugsweise bei einer Badtemperatur von 33 - 37 °C. Besonders bevorzugt wird eine Badtemperatur von 35 °C eingestellt.

[0026] Die Bestimmung des Nickelanteils der abgeschiedenen Zinknickelschicht erfolgt durch Röntgenfluoreszenzanalyse entsprechend DIN EN ISO 3497. Die Messung wird hierbei an einer entsprechenden Zinknickelschicht vorgenommen, die direkt auf Stahl abgeschieden wurde. Erfolgt nämlich die Analyse der Zusammensetzung der Zinknickelschicht auf der zuvor abgeschiedenen Nickelschicht, würde bei der Röntgenfluoreszenzmessung nicht nur das Nickel in der Zinknickelschicht angeregt, sondern auch das aus der reinen Nickelschicht. Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird deshalb an einer Zinknickelschicht durchgeführt, die bei den Abscheidebedingungen des Zinknickelbades, wie sie für die Herstellung des zu beschichtenden Stahlteils verwendet werden, direkt auf Stahl abgeschieden wurde.

[0027] Für die Abscheidung der Passivierungsschicht wird üblicherweise ein Chrom(IV)-freies Passivierungsbad beinhaltend dreiwertige Chromverbindungen, Kobaltsulfat und Natriumnitrat verwendet. Dieses enthält z. B. 1,5 g/l Cr(III), 1,5 g/l Co(II) und 5 g/l Natriumnitrat. Ein solches Bad ist handelsüblich mit SLOTOPAS ZNT 80 verfügbar. Bei der Passivierungsreaktion wird die Zinknickelschicht durch das Oxidationsmittel NaNO₃ leicht angelöst. Bei dieser Reaktion kommt es an der Grenzfläche Zinknickelschicht/Elektrolyt zu einer Verschiebung des pH-Wertes von 3,4 bis 3,6 in den Neutralbereich. Dadurch kommt es zu einer Ausfällung einer Mischung der Oxide bzw. Hydroxide von Zink, Nickel (aus der Legierungsschicht) und Chrom und Kobalt (aus der Passivierungslösung). Diese gemischten Oxide bzw. Hydroxide bilden gemeinsam die Passivierungsschicht.

[0028] Das Stahlteil gemäß der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise ein Stahlrohr. Dieses Stahlrohr lässt sich nach der Aufbringung des mehrschichtigen Überzugs verformen, ohne dass die Korrosionsbeständigkeit wesentlich verschlechtert wird.

[0029] Als Verformungen kommen z.B. Biegen, Bördeln, Crimpen und Quetschen in Frage.

Beispiele

[0030] Für die Versuche wurden Stahlrohre, Außendurchmesser 8 mm, Innendurchmesser 6 mm, Länge 500 mm verwendet.

Vorbehandlung:

[0031] Es wurde ein praxisüblicher Vorbehandlungsablauf angewendet, bestehend aus:

- 5
- Abkochentfettung: SLOTOCLEAN AK 160
(30 g/l SLOTOCLEAN AK 161 + 10 ml/l Entfetterzusatz SLOTOCLEAN RV 111), 65°C, 12 min.
 - Spülen
 - Beizen: 500 ml/l Salzsäure, 32 Gew. %
(40 ml/l Beizentfetterzusatz BEF 30),
10 21 °C, 6 min.
 - Spülen
 - Anodische Entfettung: SLOTOCLEAN EL DCG
(120 g/l Entfetttersalz SLOTOCLEAN EL DCG),
35°C, 6 A/dm², 2 min.
 - 15 - Spülen
 - Dekapieren: 50 ml/l Salzsäure 32 Gew.%,
21°C, 60s
 - Spülen
- 20 **[0032]** Das Spülen erfolgt durch Tauchen in entionisiertem Wasser bei Raumtemperatur. Durch mehrfaches Ein- und Austauchen (Heben und Senken) der Stahlrohre in den Spülwannen wurde eine Zwangsdurchflutung des Rohrlinneren erreicht. Die Spüldauer betrug ca. 30 Sekunden pro Spülschritt.

Nickelabscheidung:

- 25 **[0033]** Für die Nickelabscheidung wurde das Nickelsulfamatbad MS (Verfahren der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter) verwendet. Hierbei wurden Nickelsulfamat und Nickelchlorid gemäß den Qualitätsanforderungen der DIN 50970 und Borsäure entsprechend den Qualitätsanforderungen der DIN 50973 eingesetzt.

[0034] Die Konzentrations- und Arbeitsbedingungen waren:

- 30 420 g/l (= 280 ml/l) Nickelsulfamatlösung 60% (entspricht 45 g/l Nickel)
20 g/l Nickelchlorid-Hexahydrat
35 g/l Borsäure
0,5 g/l Natriumlaurylsulfat
35 pH 4,0
Temperatur: 55°C
Stromdichte: 3 A/dm²
Abscheidedauer: 9 Minuten
Erzielte Schichtdicke: 3 µm

40 Ansatz des Elektrolyten:

- [0035]** Der Ansatz bestehend aus Nickelsulfamatlösung, Nickelchlorid, Borsäure und Wasser wurde mit 1 ml/l Wasserstoffperoxid 30 Gew. % und mit 6 g/l Aktivkohlegranulat versetzt, 1 Stunde gerührt und anschließend filtriert. Danach
45 wurden 0,5 g/l Natriumlaurylsulfat zugesetzt und bei einer Stromdichte von 0,5 A/dm² mit einer Ladungsmenge von 2,5 Ah/l durchgearbeitet. Diese Maßnahme wurde zur Entfernung organischer Verunreinigungen (Wasserstoffperoxid- und Aktivkohlebehandlung) und metallischer Verunreinigungen, insbesondere Kupfer (Durcharbeiten) durchgeführt. Dadurch wurde gewährleistet, dass optimal duktile Nickelschichten abgeschieden werden können.

50 Zinknickelabscheidung:

[0036] Für die Zinknickelabscheidung wurde ein Zinknickelbad SLOTOLOY ZN 80 (Verfahren der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter) mit den folgenden Werten verwendet:

- 55 6,5 g/l Zink
0,5 g/l Nickel
120 g/l NaOH
10 g/l Diethylentriamin

EP 2 770 088 A1

8 g/l Triethanolamin
30 g/l Tetrakis(hydroxypropyl)ethyldiamin
Temperatur: 35°C
Stromdichte: 2,5 A/dm²
Abscheidedauer: 25 Minuten
Erzielte Schichtdicke: 6 µm

Passivierung:

[0037] Nach der Zinknickelbeschichtung erfolgte eine Passivierung in der Transparentpassivierung SLOTOPAS ZNT 80 (Verfahren der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter).

Ansatz: 70 ml/l
Temperatur: 40°C
pH: 3,5

Tauchzeit: 45 Sekunden

[0038] Die Abscheidung der Schichtkombination erfolgte auf einem geschweissten Präzisionsstahlrohr entsprechend DIN 10305-2, wie sie für die Herstellung von z.B. Getriebeölleitungen in der Automobilindustrie Verwendung finden.

[0039] Die Abscheidung umfasste die folgenden Arbeitsschritte:

- Vorbehandlung (Parameter siehe oben)
- Spülen
- Nickelabscheidung im Nickelsulfamatbad (Parameter siehe oben)
- Spülen
- Zinknickelabscheidung (Parameter siehe oben)
- Spülen
- Passivieren (Parameter siehe oben)
- Spülen
- Trocknen bei 80°C, 20 Minuten

[0040] Die einzelnen Spülschritte wurden unter den gleichen Bedingungen des Spülens wie bei der zuvor beschriebenen Vorbehandlung durchgeführt.

[0041] Die Beschichtung der Vergleichsbeispiele erfolgte durch Abscheidung einer Zinknickelschicht aus dem Zinknickelbad SLOTOLOY ZN 80 und Transparentpassivierung mit SLOTOPAS ZNT 80 wie oben angegeben, jedoch ohne Abscheidung einer Nickelschicht.

[0042] Um die Beschädigung des Überzuges bei mechanischer Verformung zu simulieren, wurden mit einem Handbiegegerät der Fa. Jutec (Handbieger KBVS) mit dem Biegewerkzeug 1230 von beiden Rohrenden her Biegungen mit je 110° so angebracht, dass der Scheitelpunkt der Biegung ca. 120 mm vom Rohrende entfernt war.

Korrosionsprüfungen:

[0043] Jeweils 4 gebogene Rohre wurden einer Korrosionsprüfung nach den oben angegebenen Prüfmethode von OEM 1 bzw. OEM 2 unterzogen. Hierbei erfolgte Teil A der Prüfung OEM1 und Teil B der Prüfung OEM2 in einem Klimaschrank, Fabrikat ESPEC, Typ ARS-0680 der Fa. Thermotec. Des Weiteren erfolgte Teil B der Prüfung OEM1 und Teil A der Prüfung OEM2 in einer Prüfkammer für Korrosionswechseltest, Fa. Köhler Automobiltechnik, Typ HKT 1000 WTG. Die Bewertung des Korrosionsangriffes erfolgte durch Abschätzen des Flächenanteils der Rohre im Biegebereich, der durch Rotrost bedeckt war.

[0044] Die Beurteilung des Korrosionsangriffes erfolgte jeweils nach jedem Zyklus. Die Schadensbilder wurden zur späteren Auswertung fotografiert. Der Prüfling wurde zur weiteren Prüfung wieder in den Test gegeben.

Auswertung:

Prüfung nach der Prüfvorschrift OEM 1:

[0045] Vergleichsbeispiel, Rohre mit 9 µm Zinknickelschicht mit 14 Gew.% Ni, ohne Nickelschicht

1 Zyklus	2 Zyklen	3 Zyklen	4 Zyklen	5 Zyklen
Kein Rotrost	15-30% Rotrost	50-70% Rotrost	90-95% Rotrost	95-100% Rotrost

[0046] Erfindungsgemäßes Beispiel, Rohre mit 3 µm Nickel (Bruchdehnung: 20%, gemessen im Test gemäß DIN EN ISO 8401, Abschnitt 3.4.) + 6 µm Zinknickel (14 Gew.% Nickel)

1 Zyklus	2 Zyklen	3 Zyklen	4 Zyklen	5 Zyklen
Kein Rotrost	Kein Rotrost	5-10% Rotrost	30-40% Rotrost	50-70% Rotrost

Prüfung nach der Prüfvorschrift OEM 2:

[0047] Vergleichsbeispiel, Rohre mit 9 µm Zinknickelschicht mit 14 Gew.% Ni, ohne Nickelschicht

2 Zyklen	4 Zyklen	6 Zyklen	8 Zyklen
Kein Rotrost	1-2% Rotrost	5-10% Rotrost	50-70% Rotrost

[0048] Erfindungsgemäßes Beispiel, Rohre mit 3 µm Nickel (Bruchdehnung: 20%, gemessen im Test gemäß DIN EN ISO 8401, Abschnitt 3.4.) + 6 µm Zinknickel (14 Gew.% Nickel)

2 Zyklen	4 Zyklen	6 Zyklen	8 Zyklen
Kein Rotrost	Kein Rotrost	Kein Rotrost	<1% Rotrost

[0049] Die obigen Tests zeigen auf, dass das Vorsehen einer duktilen Nickelschicht wesentlich für das Erzielen eines effektiven Korrosionsschutzes für das Stahlteil ist.

Patentansprüche

1. Stahlteil mit einem mehrschichtigen Überzug, wobei der Überzug folgende Schichten umfasst:

- eine direkt auf der Oberfläche des Stahlteils galvanisch abgeschiedene, duktile Nickelschicht, die im Test gemäß DIN EN ISO 8401, Abschnitt 3.4, eine Bruchdehnung von 10 - 25 % zeigt,
- eine direkt auf der Nickelschicht galvanisch abgeschiedene Zinknickelschicht mit einem Nickelgehalt von 12-16 Gew.%,
- eine auf der Zinknickelschicht aufgebraute Chrom(VI)-freie Passivierungsschicht.

2. Stahlteil gemäß Anspruch 1, wobei die Bruchdehnung der duktilen Nickelschicht 20 - 25 % beträgt.

3. Stahlteil gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Nickelschicht eine Schichtdicke von 2 - 6 µm und die Zinknickelschicht eine Schichtdicke von 3 - 9 µm aufweisen.

4. Stahlteil gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Stahlteil ein Stahlrohr ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Stahlteils, umfassend die Schritte:

- a) Galvanische Abscheidung einer duktilen Nickelschicht, die im Test gemäß DIN EN ISO 8401, Abschnitt 3.4, eine Bruchdehnung von 10 - 25 % zeigt,
- b) Galvanische Abscheidung einer Zinknickelschicht auf der Nickelschicht aus Schritt a), wobei die Zinknickelschicht einen Nickelgehalt von 12-16 Gew.% aufweist, und
- c) Aufbringung einer Cr(III)-freien Passivierungsschicht auf die Zinknickelschicht aus Schritt b).



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 13 15 6340

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 39 34 111 A1 (USUI KOKUSAI SANGYO KK [JP]) 3. Mai 1990 (1990-05-03) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1-14 *	1-5	INV. C25D5/14 ADD. C25D5/36
X	DE 10 2005 054944 A1 (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERÄTE [DE]) 24. Mai 2007 (2007-05-24) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1-3,6 * * Absätze [0029], [0033] *	1,2,5	
X,D	DE 39 31 046 A1 (USUI KOKUSAI SANGYO KK [JP]) 22. März 1990 (1990-03-22) * Zusammenfassung * * Seite 5; Beispiele 7,8 * * Seite 2, Zeile 59 - Seite 3, Zeile 60 *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 11. Juli 2013	Prüfer Haering, Christian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 13 15 6340

5

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.

11-07-2013

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3934111 A1	03-05-1990	DE 3934111 A1	03-05-1990
		GB 2225591 A	06-06-1990
		JP 2750710 B2	13-05-1998
		JP H02120034 A	08-05-1990

DE 102005054944 A1	24-05-2007	CN 1966771 A	23-05-2007
		DE 102005054944 A1	24-05-2007

DE 3931046 A1	22-03-1990	DE 3931046 A1	22-03-1990
		GB 2222785 A	21-03-1990
		US 2001029990 A1	18-10-2001

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3931046 C2 [0008]
- EP 2233611 A [0010]
- DE 69404730 T2 [0011]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- J.L. CHEN ; J.H. LIU ; S.M. LI ; M. YU. Aufsatz in *Materials and Corrosion*, 2012, vol. 63 (7), 607-613 [0012]