



(11) **EP 3 140 438 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.06.2018 Patentblatt 2018/23

(51) Int Cl.:
C25F 3/02^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15726512.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2015/100150

(22) Anmeldetag: **08.04.2015**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/169278 (12.11.2015 Gazette 2015/45)

(54) **VERZINKTES WERKSTÜCK MIT VERBESSERTER HAFTUNG FÜR DECKSCHICHTEN**

ZINC-PLATED WORKPIECE WITH IMPROVED ADHESION FOR COVER LAYERS

PIÈCE ZINGUÉE DOTÉE D'UNE MEILLEURE ADHÉRENCE POUR LES COUCHES DE RECOUVREMENT

(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

- **ADELUNG, Rainer**
24147 Kiel (DE)
- **FÖLL, Helmut**
24248 Mönkeberg (DE)

(30) Priorität: **06.05.2014 DE 102014106276**

(74) Vertreter: **Hansen, Jochen**
Hansen und Heeschen
Patentanwälte
Eisenbahnstrasse 5
21680 Stade (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.2017 Patentblatt 2017/11

(73) Patentinhaber: **Christian-Albrechts-Universität zu Kiel**
24118 Kiel (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-C- 370 195 DE-T2- 60 128 364

(72) Erfinder:

- **GERNGROSS, Mark-Daniel**
24105 Kiel (DE)
- **CARSTENSEN, Jürgen**
24146 Kiel (DE)

- **DATABASE WPI Week 197427 Thomson Scientific, London, GB; AN 1974-49338V XP002743048, & JP S49 30236 A (AISIN SEIKI KK) 18. März 1974 (1974-03-18)**

EP 3 140 438 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein verzinktes Werkstück, das wenigstens auf Teilen der Werkstückoberfläche polykristallines Zink aufweist. Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Erzeugung eines verzinkten Werkstücks mit verbesserter Haftung für Deckschichten.

[0002] Bekanntlich werden rotrostanfällige Werkstücke aus Eisen oder Stahl, z.B. Karosserieteile von Automobilen, großflächig mit Zinkmetall beschichtet, kurz: verzinkt, um dem Durchrosten vorzubeugen. Das an sich unedle Zinkmetall bildet auf seiner Oberfläche unter Raumluftbedingungen sehr schnell eine Passivierungsschicht aus Zinkoxid oder Zinkkarbonat, die gut auf dem Zinkmetall haftet und die chemische Stabilität der verzinkten gegenüber einer unbehandelten Werkstückoberfläche deutlich erhöht.

[0003] Die schützende Passivierungsschicht hat jedoch den Nachteil eines verringerten Haftvermögens für Polymere, Lacke oder auch weitere metallische Filme, die als Deckschichten auf eine verzinkte Werkstückoberfläche aufgetragen werden sollen.

[0004] Die Haftung kann durch das Vorsehen haftvermittelnder Chemikalien, entweder als eigene Zwischenschicht oder als Komponente der aufzubringenden Deckschicht, verbessert werden. Doch neben den Kosten für die Haftvermittler fallen gewöhnlich zusätzliche Arbeitsschritte an, und das Beschichtungsergebnis ist nicht immer zufriedenstellend. Beispielsweise kann es mit der Zeit zu Lackablösungen kommen, wenn sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Werkstücks und des Lacks sehr unterscheiden und das lackierte Werkstück hohen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist.

[0005] Es ist grundsätzlich bekannt, dass eine Aufrauung der metallischen Werkstückoberfläche hilfreich sein kann, die Haftung von Deckschichten zu verbessern. Insbesondere können Gräben, Poren oder lokale Erhöhungen auf der Werkstückoberfläche Strukturen sein, die sich von einem fließfähigen Polymer oder Lack durchsetzen, auffüllen oder umschließen lassen, so dass der anschließend aushärtende Polymer- oder Lackfilm infolge einer mechanischen Verankerung fixiert ist. Selbst sehr schlecht haftende Polymere wie etwa Polytetrafluorethylen (PTFE) lassen sich so mechanisch beanspruchbar mit Metalloberflächen verbinden.

[0006] Beispielsweise ist der DE 1811264 A1 (1968) zu entnehmen, wie ein metallischer Kolben einer Tieftemperaturexpansionsvorrichtung mit PTFE überzogen wird, indem in eine zunächst auf dem Kolben abgeschiedene Chromschicht elektrochemisch eine große Anzahl Löcher oder Rinnen geätzt wird, so dass das hiernach aufgetragene PTFE wenigstens diese Vertiefungen befüllt und mechanisch verankert wird. In der DE 1811264 A1 geht es um eine Funktionsbeschichtung, die die Reibung des Kolbens vermindern und sein Verkanten im Zylinder vermeiden soll. Die geätzte Chromschicht spielt dabei die Rolle eines Haftvermittlers. Bevorzugt sollen zusammenhängende Netzwerkstruktur von Rinnen er-

zeugt werden, wie zu sehen in den Figuren 6 und 7 der Druckschrift. Man darf annehmen, dass die abgeschiedene Chromschicht polykristallin ist und dass sich die Rinnen durch Ätzen entlang der Korngrenzen bilden.

[0007] Intergranulares Ätzen von Metalloberflächen zur Haftverbesserung von Polymeren ist auch Gegenstand der DE 601 28 364 T2, die darüber hinaus noch einen Immersionsplattierungsschritt vorschlägt.

[0008] Das Verzinken eines Werkstücks kann durch galvanische Abscheidung, Flammgespritzen oder auch durch Tauchbeschichten in einer Zinkschmelze - auch: Feuerverzinken - erfolgen. Das Tauchbeschichten ist der am weitesten verbreitete industrielle Prozess zum Korrosionsschutz von Stahl. Er wird sowohl auf Fertigteile - Stückverzinken mit Überzugsdicken im Bereich 50-150 Mikrometer - als auch auf Endlosstahlbänder - Bandverzinken mit Überzugsdicken bis etwa 20 Mikrometer - angewandt. Bandverzinkte Stahlbleche werden nach dem Verzinken grundsätzlich noch geschnitten, gestanzt und umgeformt, wobei der Überzug stellenweise beschädigt wird. Es ist daher gängig, derart verzinkte Werkstücke mit weiteren Deckschichten zu versehen, nicht zuletzt auch, um den Korrosionsschutz wieder herzustellen.

[0009] In der vorliegenden Beschreibung wird die Bezeichnung verzinktes Werkstück auch für solche Werkstücke benutzt, die erst nach dem Überziehen mit Zink ihre endgültige Form erlangen. Wesentlich ist nur, dass wenigstens Teile ihrer Oberfläche eine Zinkschicht aufweisen.

[0010] Typischerweise ist der Überzug eine polykristalline Zinkschicht auf der Werkstückoberfläche, wobei die Zinkkristallite Korngrößen von Millimeter bis Zentimeter erreichen können. Das Ätzen von Vertiefungen entlang der Korngrenzen bietet bei sehr großen Korngrößen zu wenig Raum für eine robuste Verankerung von Deckschichten auf dem verzinkten Werkstück.

[0011] Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, die Haftung von Deckschichten auf verzinkten Werkstücken zu verbessern.

[0012] Die Aufgabe wird gelöst durch das Bereitstellen eines verzinkten Werkstücks, das wenigstens auf Teilen der Werkstückoberfläche polykristallines Zink mit Korngrößen größer als 20 Mikrometer aufweist, gekennzeichnet durch unregelmäßig verteilte, in die Zinkkörner eindringende, verschiedene Durchmesser aufweisende, konische Poren.

[0013] Die Unteransprüche sind auf vorteilhafte Ausgestaltungen des verzinkten Werkstücks und auf ein Verfahren zu dessen Herstellung gerichtet.

[0014] Eine konische Pore im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Pore, deren Porendurchmesser am Porenansatz - auf der Werkstückoberfläche - ein Maximum annimmt und zur Porenspitze - im Innern der Zinkschicht - hin monoton abnimmt. Der Porendurchmesser nimmt mit der Ätztiefe niemals zu, sondern er nimmt ab oder bleibt allenfalls stückweise konstant.

[0015] Im Unterschied zum Stand der Technik werden die erfindungsgemäßen Strukturen nicht durch intergra-

nulares Ätzen, sondern durch Ätzen in die Zinkkristallite - auch: Zinkkörner - geschaffen. Die Poren dringen dabei in die Zinkkörner ein und stoßen ins Innere der Zinkkörner vor. Dies ist nur möglich und zweckdienlich, weil sich überraschend gezeigt hat, dass man Ätzbedingungen finden kann, bei denen sich erstens die Porenätzgeschwindigkeit entlang einer Kristallachse etwa um den Faktor Zehn von den Ätzgeschwindigkeiten senkrecht dazu unterscheidet - man kann diese als "schnelle Ätzrichtung" des Zinkkorns bezeichnen - und zweitens Kristalldefekte wie Korngrenzen und Versetzungsnetze nicht bevorzugt geätzt werden.

[0016] Der Stand der Technik kennt tiefe, weitgehend gleichbleibende Durchmesser im Mikrometerbereich aufweisende, kanalartige oder auch konische Poren beispielsweise von monokristallinen Halbleitern, insbesondere Silizium-Wafern. Diese sogenannten Makroporen können annähernd den gesamten Wafer durchdringen, wenn man sie z.B. in n-Typ Silizium von der einen Waferseite her elektrochemisch ätzt, während die andere Waferseite beleuchtet wird. Die Beleuchtung dient dabei der Bereitstellung ausreichender freier Ladungsträger an den Porenspitzen. Die Porenwände werden hingegen kaum geätzt, weil dort keine freien Ladungsträger verfügbar sind. Die Porenwandstabilität ist deshalb am ehesten bei Halbleitern gegeben und auch dort nicht entlang beliebiger Kristallachsen. In Metallen mit frei beweglichen Elektronen ist die Möglichkeit, tiefe konische Poren in Kristallite zu ätzen, für den Fachmann unerwartet, da er zunächst von keiner Porenwandstabilität ausgehen kann. Sie zeigt sich aber bei Zink gleichwohl insoweit, als dass die Ätzgeschwindigkeiten entlang verschiedener Kristallrichtungen stark unterschiedlich sind.

[0017] Innerhalb eines einzelnen Zinkkorns verlaufen die Poren, die in dieses Zinkkorn eindringen, parallel. Die schnelle Ätzrichtung ist eine Eigenschaft des Zinkkorns, kann aber auch durch den Ätzelektrolyten beeinflusst werden. Es ist jedoch bei keinem der Zinkkörner ohne weiteres vorhersehbar, in welche Richtung die schnelle Ätzrichtung weist. Beim Verzinken des Werkstückes bilden sich Zinkkörner mit unterschiedlichen Orientierungen und damit auch einer unterschiedlichen Richtung der schnellen Ätzrichtung in Bezug auf die Werkstückoberfläche. Typischerweise weisen benachbarte Zinkkörner in der fertigen Zinkschicht recht unterschiedliche Kristallorientierungen auf. Daher befinden sich die schnellen Ätzrichtungen in Bezug auf die Werkstückoberfläche unter recht unterschiedlichen Winkeln ebenfalls in Bezug auf die Oberfläche des Werkstücks. Insbesondere verläuft die schnelle Ätzrichtung fast nie senkrecht zur Werkstückoberfläche.

[0018] Die Porenstruktur des erfindungsgemäßen verzinkten Werkstücks umfasst insofern typischerweise nebeneinander in zufälliger Anordnung in die Wand desselben Zinkkorns eindringende, parallel verlaufende, konische Poren, von denen typischerweise nur wenige senkrecht zur Werkstückoberfläche gerichtet sind. Der Durchmesser der Poren, der sein Maximum am Poren-

ansatz aufweist und vorzugsweise im Intervall zwischen 100 Nanometer und 15 Mikrometer, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 Mikrometer, liegen soll, variiert dabei entlang der Wand eines jeden einzelnen Zinkkorns, d.h. jedes Korn wird sowohl von breiten und tiefen als auch gleichzeitig von weniger breiten und weniger tiefen Poren durchsetzt. Wenn das Tiefen- zu Durchmesser Verhältnis - auch: Aspektverhältnis - etwa den Wert 3 übersteigt, dringen die Poren so tief in das Korn ein, das ein Teil des Porenraumes von der Zinkkornwand, an der die Poren ansetzen, verdeckt ist. In anderen Worten: die Porenspitze ist von der Oberfläche des Werkstücks, die durch die Zinkkornwände gebildet wird, nicht mehr sichtbar, da die Pore schräg gewachsen ist. Dies ist erst recht der Fall bei größeren Aspektverhältnissen, vorzugsweise größer als etwa 10.

[0019] Mit zunehmender Ätztiefe steigt der Anteil des verdeckten Porenraumes. Verdeckter Porenraum hinter-schneidet die Werkstückoberfläche und bietet dadurch einen größeren Widerstand gegen das Abziehen z.B. eines Polymerfilmes, der in flüssiger Form auf das verzinkte Werkstück aufgetragen wird, auch in den Porenraum eindringt und danach aushärtet.

[0020] Von besonderer Bedeutung ist hier, dass die Richtung, in der die Poren die Werkstückoberfläche hinter-schneiden, von Zinkkorn zu Zinkkorn variiert. Ein entlang der Werkstoffoberfläche jeweils lokal in verschiedene Richtungen mit der Zinkschicht verzahnte Deckschicht setzt insbesondere Kräfte, die zur Verschiebung der Deckschicht auf der Oberfläche geeignet sind, einen größeren Widerstand entgegen. Unter anderem führen temperaturbedingte Ausdehnungsänderungen des Werkstücks gegenüber der Deckschicht an vielen Stellen der Werkstückoberfläche zu einer erhöhten Haftung der Deckschicht, nämlich dort, wo die lokal angreifenden Kräfte die Deckschicht tiefer in den verdeckten Porenraum pressen. Die Deckschicht besitzt durch ihre Verankerung in den konischen, nicht senkrecht zur Werkstückoberfläche verlaufenden Poren praktisch Widerhaken, und diese weisen entlang der gesamten Werkstückoberfläche lokal jeweils in eine vom dort vorliegenden Zinkkorn abhängige Richtung.

[0021] Dem Fachmann ist nun ersichtlich, wie ein mit den erfindungsgemäßen Merkmalen versehenes verzinktes Werkstück eine bessere Verankerung und damit Haftung von Deckschichten auf dem Zinküberzug ermöglicht. Im Folgenden wird das Erzeugen eines erfindungsgemäß verzinkten Werkstücks beschrieben, und eine im Labor erzeugte poröse Zinkfolie wird vorgestellt. Dazu dienen auch die folgenden Figuren. Dabei zeigt:

Fig. 1 Elektronenmikroskop-Aufnahmen einer porösen Zinkfolie in der Aufsicht in zwei Vergrößerungen;

Fig. 2 a) Schematisch senkrechter Schnitt durch die poröse Zinkfolie, b) Elektronenmikroskop-Aufnahmen einer porösen Zinkfolie in der Aufsicht und c) eine Elektronenmikroskop-Aufnahme ei-

nes senkrechten Schnittes durch eine poröse Zinkfolie.

[0022] Das Porenätzen erfolgt in einer elektrochemischen Ätzzelle mit einem Kaliumchlorid enthaltenden, wässrigen Elektrolyten. Die Temperatur wird dabei kontrolliert und durch einen Thermostaten konstant gehalten. Zwischen Zinkschicht und Elektrode im Elektrolyten wird eine Rechteckspannung angelegt, d.h. ein zeitlicher Spannungsverlauf, der durch eine Rechteckfunktion beschrieben ist.

[0023] Die Rechteckspannung ist periodisch und weist vorzugsweise eine vorbestimmte Anzahl von Perioden auf. Dabei wird für ein erstes Zeitintervall eine erste Spannung und für ein unmittelbar anschließendes zweites Zeitintervall eine zweite Spannung angelegt wird, wobei die Zeitspanne vom Beginn des ersten bis zum Ende des zweiten Zeitintervalls die Periodendauer der periodischen Rechteckspannung ist.

[0024] Es ist sehr vorteilhaft, das Porenätzen mit einem Nukleationsschritt einzuleiten, der die ersten Vertiefungen in zufälliger Verteilung auf der Werkstückoberfläche erzeugt. Die Nukleation der Poren soll vorzugsweise durch einmaliges Anlegen einer dritten Spannung für ein drittes Zeitintervall vor dem Anlegen der periodischen Rechteckspannung erfolgen.

[0025] Der Porenätzvorgang erfolgt in jedem Zinkkorn vorwiegend entlang der eingangs genannten schnellen Ätzrichtung des Zinkkorns. Ein wesentlicher Grund, warum dies bei der hier vorgestellten Zinkätzung möglich ist, ist das periodische Umschalten von kathodischen auf anodischen Spannungen, was bei der Wahl des Elektrolyten zur Bildung einer genau definierten Zinkoxidbedeckung auf Porenwänden und Bereichen mit Kristalldefekten führt, die diese gegen eine präferentielle Ätzung schützen.

[0026] Als Ausführungsbeispiel wird eine polykristalline, gewalzte, 100 Mikrometer dicke Zinkfolie (Zn-Anteil 99,95 %) geätzt. Der Elektrolyt enthält 0,1 mol/Liter Kaliumchlorid. Die Temperatur wird zu 50 °C gewählt. Die erste Spannung ist zu 0 V, die Länge des ersten Zeitintervalls zu 4,6 s, die zweite Spannung zu -1 V, die Länge des zweiten Zeitintervalls zu 0,8 s, die dritte Spannung zu 0,5 V und die Länge des dritten Zeitintervalls zu 1 s bestimmt worden. Die Gesamt-Ätzdauer beträgt 10 min.

[0027] Im Fall von einer polykristallinen Zinkschicht mit vielen kleineren Zinkkörnern und damit vielen Korngrenzen müssen die Ätzparameter dahingehend angepasst werden, dass eine präferentielle Ätzung der Korngrenzen unterdrückt wird. Dies kann z.B. dadurch erreicht werden, dass das zweite Zeitintervall im Vergleich zum ersten Zeitintervall ausgedehnt wird. Im Fall von großen Zinkkörnern spielt eine präferentielle Ätzung der Korngrenzen eine vernachlässigbare Rolle.

[0028] Neben dem präferentiellen Ätzen von Korngrenzen kann es z.B. bei mechanisch stark verformten Zinkoberflächen auch zu einer präferentiellen Ätzung von Defektstrukturen, z.B. von Versetzungen / Verset-

zungsnestern etc. kommen. Dies könnte auf die gleiche Art unterdrückt werden, wie im vorher beschriebenen Fall. Im Fall von Zinkkörnern in Zentimeter oder im Extremfall von einkristallinem Zink ist die Anzahl an Nukleationskeimen für das Wachstum von Poren möglicherweise zu gering. Eine Erhöhung der Anzahl an Nukleationskeimen könnte z.B. durch eine Erhöhung der dritten Spannung erreicht werden.

[0029] Daher müssen die konkreten Ätzparameter auf den konkreten Zinkätzereignisfall angepasst und optimiert werden, was aber zum Können des Fachmanns zählt und ihm als erforderliches Experimentieren zum Auffinden eines günstigen Arbeitspunktes zuzumuten ist. Gewöhnlich sind solche Untersuchungen für eine Serienfertigung nur einmalig durchzuführen.

[0030] Fig. 1 zeigt die erzielte Porenstruktur. Aus Fig. 1 a) ist ersichtlich, dass die Poren in zufälliger Verteilung und mit verschiedenen großen Porendurchmessern gebildet worden sind. Da alle Poren mit steigender Ätzzeit tiefer und zugleich breiter am Porenansatz werden sollten, kann man annehmen, dass nicht alle sichtbaren Poren zur selben Zeit - also während des dritten Zeitintervalls - nukleiert sind, sondern manche womöglich erst während irgendeiner Periode der anschließenden Rechteckspannung. Allerdings zeigt Fig. 1 a) auch eine zufällige Verteilung der Porendichte entlang der Oberfläche. Dicht benachbart liegende Poren wachsen keineswegs zwangsläufig zusammen, sondern können sich durchaus gegenseitig in ihrer Verbreiterung behindern, wie man auch anhand der Ausschnittvergrößerung in Fig. 1 b) vermuten kann. In Fig. 1 b) ist auf jeden Fall die konische Verjüngung der Poren von außen nach innen gut zu erkennen. Darüber hinaus sieht man den gestuften Verlauf der Porenwände insbesondere entlang einer Ebene, die von links unten nach rechts oben im Bild verläuft und in beiden gezeigten Poren sichtbar ist. Anscheinend handelt es sich hier um eine Kristallebene, die dem Ätzangriff besonders hohen Widerstand entgegengesetzt.

[0031] Im Zusammenhang mit den gestuften Porenwänden ist anzumerken, dass sich die Stufen nachträglich einfach nasschemisch mit einer schwachen Säure, z.B. Zitronensäure, auflösen lassen. Sie bestehen nicht aus Zinkoxid, sondern aus Zinkmetall, das an seiner Oberfläche - durch Raumluft - oxidiert ist. Dies stellt ein nützliches Unterscheidungsmerkmal zum Stand der Technik dar. Es ist nämlich durchaus bekannt, in Zinkoberflächen zu ätzen, indem man das Zink zunächst oxidiert und danach in den Halbleiter Zinkoxid hineinätzt. Das Zinkoxid lässt sich danach mit einer schwachen Säure ganz oder teilweise entfernen, also beispielsweise auch entsprechende Stufen an den Porenwänden.

[0032] Im Falle der vorliegenden Erfindung erfolgt das Ätzen unmittelbar in das Metall. Dass sich auf jeder freien Zinkmetallfläche schnell eine Oxidschicht bildet, ist unvermeidlich und nicht weiter problematisch. Doch ein Durchoxidieren der Zinkschicht bis zu einer vorbestimmten Tiefe, um die Poren in diese Tiefe voranzutreiben, findet nicht statt. Es wäre auch kontraproduktiv, die Ver-

zinkung zu diesem Zweck praktisch wieder abzutragen.

[0033] Im Übrigen erscheinen Porentiefen zwischen ungefähr 3 und 50 Mikrometer als ausreichend, um eine gute Verankerung von Deckschichten zu erreichen. Selbstverständlich sollen die konischen Poren an keiner Stelle die gesamte Dicke des Zinküberzugs durchqueren, denn dies würde sowohl die Korrosionsschutzwirkung der Zinkschicht schwächen als auch unter Umständen zur Ablösung der Verzinkung vom Werkstück führen.

[0034] Ein Blick auf die Schnittskizze in Fig. 2 a) sollen den besonders günstigen Effekt der erzeugten Porenstruktur für die Verankerung von Deckschichten verdeutlichen. Gezeichnet ist unten (schwarz) das Werkstück mit darauf angeordneter Zinkschicht, die hier stark vereinfacht aus drei Zinkkristalliten gebildet wird. Die Skizze stellt einen Querschnitt zur verzinkten Werkstückoberfläche dar. In die einzelnen Kristallite sind jeweils mehrere nebeneinander angeordnete, parallel verlaufende Poren (Aussparungen) hineingeätzt. Der Porenverlauf ist in jedem Kristallit anders ausgerichtet, sodass sich entlang der verzinkten Oberfläche Porenverläufe in alle möglichen Richtungen ergeben. In jedem Kristallit der Fig. 2 a) existiert verdeckter Porenraum. Denkt man sich auf die Porenöffnungen einfallendes, paralleles Licht in die Skizze, so wäre der verdeckte Porenraum jener Anteil, in den das Licht aufgrund von Abschattung nicht eintreten könnte. Material einer Deckschicht, das beim Auftragen - gewöhnlich in flüssiger Form - bis in den verdeckten Porenraum gelangt, bildet bei Verfestigung Widerhaken sowohl gegen das Abziehen als auch gegen das seitliche Verschieben gegenüber der Werkstückoberfläche.

[0035] Die reale Porenstruktur eines Zinkwerkstückes ist in Fig. 2b) in Aufsicht dargestellt. Man erkennt viele einzelne Bereiche mit parallel zueinander gewachsenen Poren. Die Orientierung der Poren in Bezug auf die Oberfläche des Zinkwerkstückes ist in benachbarten Bereichen stark unterschiedlich abhängig von der Orientierung der Zinkkristallite in Bezug auf die Oberfläche des Zinkwerkstückes.

[0036] Die Fig. 2 c) zeigt die Aufnahme eines tatsächlichen senkrechten Schnitts durch die oben beschriebene, poröse Zinkfolie. Dieses Bild ist unerwartet schwer zu deuten, weil man die erwarteten Porenkanäle kaum ausmachen kann. Dies liegt an der einfachen Tatsache, dass es sehr schwierig ist, den Schnitt genau entlang der schnellen Ätzrichtung irgendeines Zinkkorns auszuführen, weil man diese nicht zuvor bestimmen kann. Im Unterschied zu typisch leicht entlang bestimmter Ebenen spaltbaren, monolithischen Halbleitern, die einen schönen Blick auf die Ätzgeometrie gewähren, sind in Fig. 2 c) allenfalls mit Mühe kleine Bereiche mit Porenwänden der geätzten Poren in der Bildebene auszumachen. Ihr paralleles Wachstum ist allerdings anhand des Schnitts erkennbar.

Patentansprüche

1. Verzinktes Werkstück, das wenigstens auf Teilen der Werkstückoberfläche polykristallines Zink mit Korngrößen größer als 20 Mikrometer aufweist, **gekennzeichnet durch** unregelmäßig verteilte, in die Zinkkornwände eindringende, verschiedene Durchmesser aufweisende, konische Poren.
2. Verzinktes Werkstück nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Poren innerhalb eines einzelnen Zinkkorns parallel verlaufen.
3. Verzinktes Werkstück nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Poren ein Tiefen- zu Durchmesser Verhältnis von wenigstens 3, vorzugsweise von wenigstens 10 aufweisen.
4. Verzinktes Werkstück nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Poren an der Werkstückoberfläche Durchmesser aus dem Intervall zwischen 100 Nanometer und 15 Mikrometer, vorzugsweise aus dem Intervall 1 Mikrometer bis 5 Mikrometer aufweisen.
5. Verzinktes Werkstück nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens ein Teil des in die Zinkkörner geätzten Porenraumes von den die Werkstückoberfläche bildenden Zinkkornwänden verdeckt ist.
6. Verfahren zur Herstellung eines verzinkten Werkstücks nach einem der vorangehenden Ansprüche **gekennzeichnet durch** elektrochemisches Ätzen der verzinkten Werkstückoberfläche in einem wässrigen Elektrolyten enthaltend Kaliumchlorid bei einer vorbestimmten Temperatur unter Anlegen einer periodischen Rechteckspannung.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** für ein erstes Zeitintervall eine erste Spannung und für ein unmittelbar anschließendes zweites Zeitintervall eine zweite Spannung angelegt wird, wobei die Zeitspanne vom Beginn des ersten bis zum Ende des zweiten Zeitintervalls die Periodendauer der periodischen Rechteckspannung ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nukleation der Poren durch einmaliges Anlegen einer dritten Spannung für ein drittes Zeitintervall vor dem Anlegen der periodischen Rechteckspannung erfolgt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt 0,1 mol/Liter Kaliumchlorid enthält, die vorbestimmte Temperatur um 50 °C gewählt wird und die erste Spannung zu

0 V, die Länge des ersten Zeitintervalls zu 4,6 s, die zweite Spannung zu -1 V, die Länge des zweiten Zeitintervalls zu 0,8 s, die dritte Spannung zu 0,5 V und die Länge des dritten Zeitintervalls zu 1 s bestimmt ist.

Claims

1. A zinc-plated workpiece which has at least on parts of the workpiece surface polycrystalline zinc having grain sizes of greater than 20 micrometres, **characterised by** irregularly distributed conical pores which penetrate into the zinc grain walls and are of different diameters.
2. A zinc-plated workpiece according to Claim 1, **characterised in that** the pores run in parallel within an individual zinc grain.
3. A zinc-plated workpiece according to one of the preceding claims, **characterised in that** the pores have a ratio of depth to diameter of at least 3, preferably of at least 10.
4. A zinc-plated workpiece according to one of the preceding claims, **characterised in that** the pores on the workpiece surface have diameters from the range of between 100 nanometres and 15 micrometres, preferably from the range of 1 micrometre to 5 micrometres.
5. A zinc-plated workpiece according to one of the preceding claims, **characterised in that** at least part of the pore space etched into the zinc grains is covered by the zinc grain walls which form the workpiece surface.
6. A method for producing a zinc-plated workpiece according to one of the preceding claims, **characterised by** electrochemical etching of the zinc-plated workpiece surface in an aqueous potassium chloride containing electrolyte at a predetermined temperature with the application of a periodic square-wave voltage.
7. A method according to Claim 6, **characterised in that** for a first time interval a first voltage and for a second, directly succeeding, time interval a second voltage, is applied, the amount of time from the beginning of the first until the end of the second time interval being the period of the periodic square-wave voltage.
8. A method according to one of Claims 6 or 7, **characterised in that** the nucleation of the pores takes place by one-time application of a third voltage for a third time interval prior to the application of the peri-

odic square-wave voltage.

9. A method according to Claims 6 to 8, **characterised in that** the electrolyte contains 0.1 mol/litre potassium chloride, the predetermined temperature is selected to be around 50°C and the first voltage is determined at 0 V, the length of the first time interval at 4.6 s, the second voltage at -1 V, the length of the second time interval at 0.8 s, the third voltage at 0.5 V and the length of the third time interval at 1 s.

Revendications

1. Pièce d'oeuvre zinguée qui présente, au moins sur des parties de la surface de la pièce d'oeuvre, du zinc polycristallin présentant des grosseurs de grain supérieures à 20 micromètres, **caractérisée par** des pores coniques répartis irrégulièrement, pénétrant dans les parois des grains de zinc et présentant des diamètres différents.
2. Pièce d'oeuvre selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les pores, à l'intérieur d'un même grain de zinc, s'étendent parallèlement.
3. Pièce d'oeuvre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les pores présentent un rapport profondeur sur diamètre d'au moins 3, de préférence d'au moins 10.
4. Pièce d'oeuvre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les pores à la surface de la pièce d'oeuvre présentent des diamètres compris dans l'intervalle entre 100 nanomètres et 15 micromètres, de préférence dans l'intervalle entre 1 micromètre et 5 micromètres.
5. Pièce d'oeuvre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**au moins une partie de l'espace du pore gravé chimiquement dans les grains de zinc est couverte par les parois de grains de zinc formant la surface de la pièce d'oeuvre.
6. Procédé pour fabriquer une pièce d'oeuvre zinguée selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par** une gravure électrochimique de la surface zinguée de la pièce d'oeuvre dans un électrolyte aqueux contenant du chlorure de potassium à une température prédéfinie avec application d'une tension rectangulaire périodique.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce qu'**une première tension est appliquée pendant un premier intervalle de temps et une deuxième tension est appliquée pendant un deuxième intervalle de temps situé immédiatement après, le laps de temps

entre le début du premier intervalle de temps et la fin du deuxième intervalle de temps est la durée de la période de la tension rectangulaire périodique.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, **caractérisé en ce que** la nucléation des pores est réalisée par application unique d'une troisième tension pendant un troisième intervalle de temps avant l'application de la tension rectangulaire périodique. 5
- 10
9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient 0,1 mol/litre de chlorure de potassium, la température prédéfinie est choisie autour de 50 °C, et la première tension est fixée à 0 V, la durée du premier intervalle de temps à 4,6 s, la deuxième tension à - 1 V, la durée du deuxième intervalle de temps à 0,8 s, la troisième tension à 0,5 V et la durée du troisième intervalle de temps à 1 s. 15
- 20

25

30

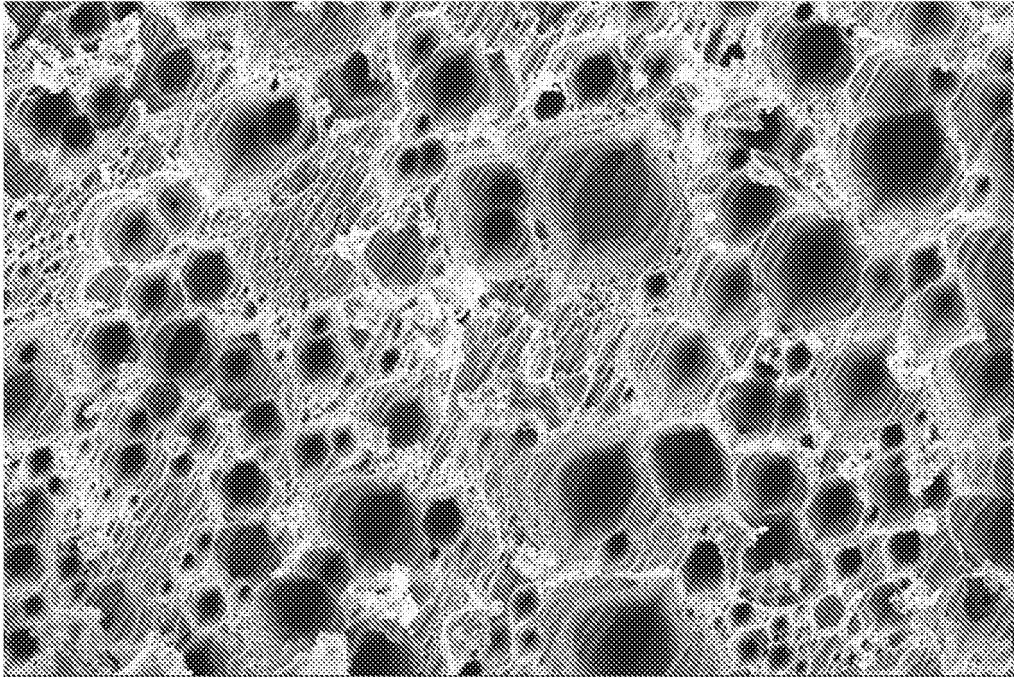
35

40

45

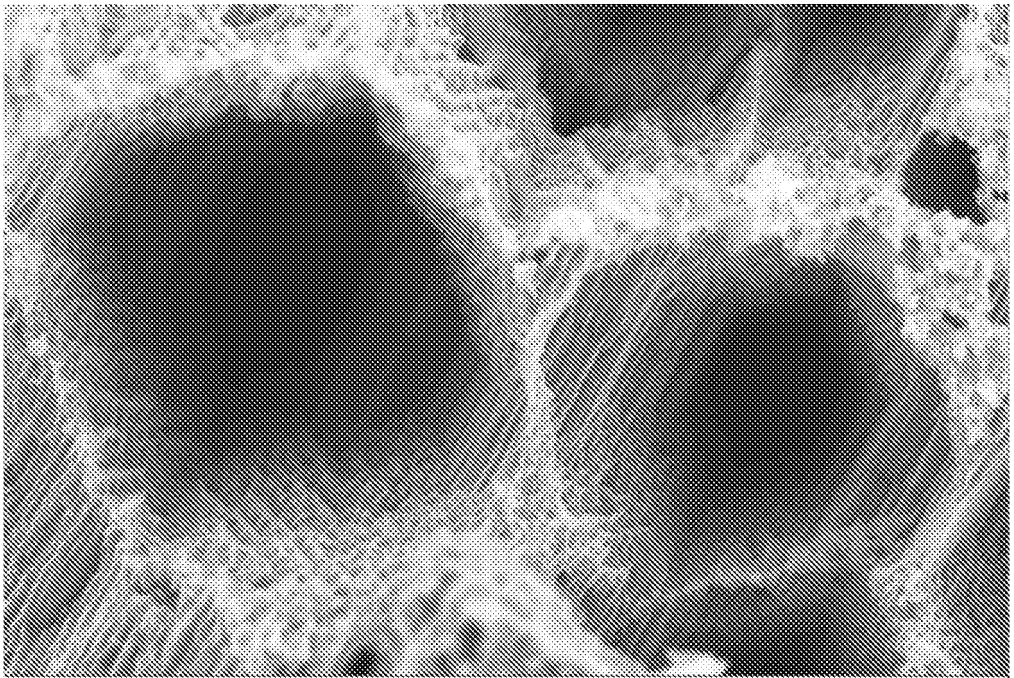
50

55



a)

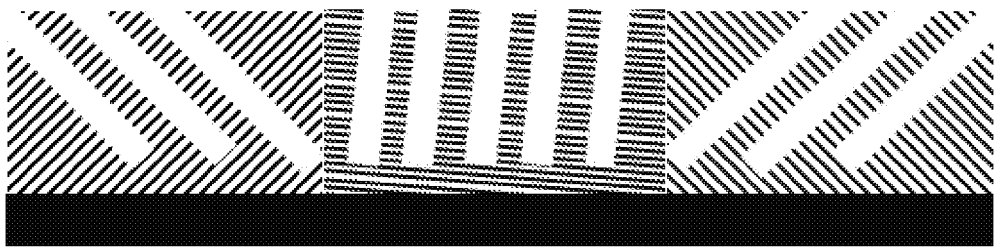
Mag = 3.50 K X EHT = 5.00 kV WD = 5.5 mm Signal A = InLens Date :13 Dec 2013
Signal B = SE2
Misc = Off Signal = 1.000



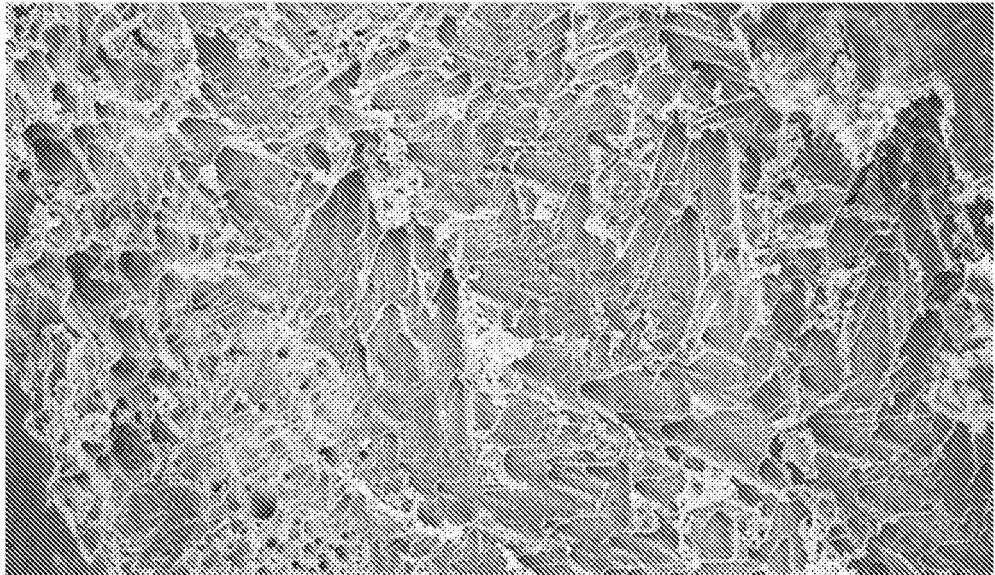
b)

Mag = 20.00 K X EHT = 5.00 kV WD = 5.5 mm Signal A = InLens Date :13 Dec 2013
Signal B = SE2
Misc = Off Signal = 1.000

Fig. 1

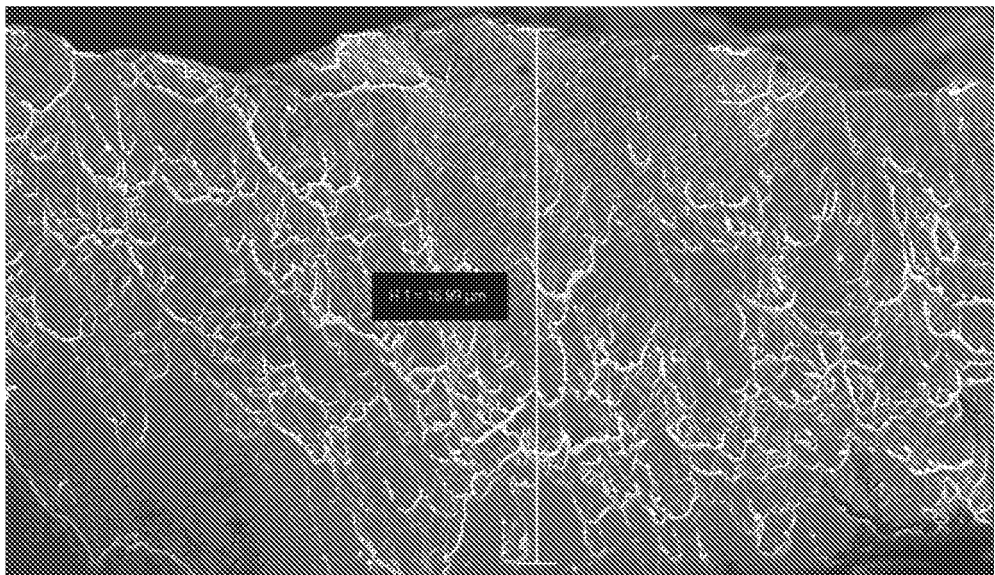


a)



Mag = 1.46 K X EHT = 5.00 kV WD = 5.6 mm Signal A = InLens Signal B = SE2 Date: 13 Dec 2013
Modag = Off Signal = 1.000

b)



Mag = 3.66 K X EHT = 5.00 kV WD = 5.4 mm Signal A = InLens Signal B = SE2 Date: 10 Jan 2014
Modag = Off Signal = 1.000

c)

Fig. 2

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 1811264 A1 [0006]
- DE 60128364 T2 [0007]