

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82110003.9

51 Int. Cl.³: **B 05 D 3/06**
B 05 D 7/14

22 Anmeldetag: 29.10.82

30 Priorität: 05.11.81 DE 3143874

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.83 Patentblatt 83/20

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH FR GB IT LI

71 Anmelder: Plasma-Oberflächentechnik GmbH
Postfach 1266
D-7240 Horb am Neckar(DE)

72 Erfinder: Heinzel, Winfried
Blumenstrasse 38
D-7240 Horb am Neckar(DE)

74 Vertreter: Patentanwälte Kohler - Schwindling - Späth
Hohentwielstrasse 41
D-7000 Stuttgart 1(DE)

54 Verfahren zum Versiegeln einer porösen Beschichtung.

57 Ein Verfahren zum Versiegeln einer im Plasmasprühverfahren auf einem Werkstück aufgetragenen porösen Beschichtung aus Hartstoff, wie Aluminiumoxid, Wolframkarbid, Chrom, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit einem flüssigen vernetzbaren Kunststoff oder Lack getränkt wird, und die Kunststoff- bzw. Lackschicht zumindest in ihrem nach außen weisenden Bereich durch Bestrahlung mit Elektronen vernetzt wird. Dadurch kann in der porösen Schicht eine geschlossene Schicht des Kunststoffes oder der Lacke hergestellt werden, die den Zutritt von aggressiven Stoffen zum Werkstück verhindert.

EP 0 079 007 A1

Anmelder:

Plasma-Oberflächen-
technik GmbH
D 7240 Horb

Stuttgart, den 26. Oktober 1982

P 4087 EP K/We

Vertreter:

Kohler - Schwindling - Späth
Patentanwälte
Hohentwielstraße 41
D 7000 Stuttgart 1

Verfahren zum Versiegeln einer
porösen Beschichtung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Versiegeln einer im Plasmasprühverfahren auf einen Körper aufgetragenen porösen Beschichtung aus Hartstoff, wie Aluminiumoxid, Wolframcarbid, Chrom. Es ist bekannt, metallische Gegenstände, die eine sehr hohe Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb aufweisen müssen, im Plasma-

sprühverfahren mit einer Beschichtung aus einem Hartstoff zu versehen, wobei als Hartstoffe u.a. geeignete Metalle, Oxide und Carbide in Frage kommen. Das Beschichtungsmaterial wird der Plasmasprühdüse in Form eines Pulvers zugeführt, im Plasmastrahl an der Oberfläche der einzelnen Körner geschmolzen und gelangt so zu der zu beschichtenden Oberfläche, wo der Hartstoff einen mehr oder weniger porösen Überzug bildet. Die in dieser Beschichtung enthaltenen Hohlräume sind im allgemeinen zu einem mehr oder weniger großen Teil Kapillaren. Während die Widerstandsfähigkeit metallischer Körper, die in dieser Weise beschichtet worden sind, gegen rein mechanische Abnutzung in der Regel gut ist, ist die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe häufig ungenügend, denn es können durch die Hohlräume der Beschichtung beispielsweise Säuren bis zu dem metallischen Körper gelangen, diesen angreifen und dadurch ein Ablösen der Beschichtung verursachen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Hohlräume in der Beschichtung zu schließen, so daß chemisch aggressive Stoffe nicht bis zur Oberfläche des metallischen Körpers gelangen können. Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß die Beschichtung mit einem flüssigen aushärtbaren, insbesondere vernetzbaren Kunststoff oder Lack getränkt wird und daß diese Kunststoffschicht bzw. Lackschicht zumindest in ihrem nach außen weisenden Bereich durch Bestrahlung mit Elektronen vernetzt wird.

Der Vorteil der Erfindung liegt darin, daß innerhalb der porösen Beschichtung eine vollkommen geschlossene Schicht des ausgehärteten, insbesondere vernetzten Kunststoffs oder Lacks geschaffen wird, die den Zutritt von Säuren oder sonstigen aggre-

siven Stoffen zur Oberfläche des metallischen Körpers bei geeigneter Auswahl des Kunststoffes mit Sicherheit verhindert. Es ist dabei nicht unbedingt erforderlich, daß die Kunststoff- oder Lackschicht, die im folgenden der Einfachheit halber lediglich als Kunststoffschicht bezeichnet wird, in ihrer vollen Tiefe vernetzt wird, sondern es genügt, wenn das Vernetzen lediglich in einem äußeren Bereich erfolgt. Von Vorteil ist bei der Erfindung weiterhin, daß das Vernetzen mittels Elektronenbestrahlung sehr schnell erfolgen kann, bei Vorhandensein geeigneter Anlagen beispielsweise in wenigen Sekunden oder allenfalls wenigen Minuten, und daß eine merkliche Erwärmung der Kunststoffschicht und somit des die Beschichtung tragenden Körpers infolge der Elektronenbestrahlung nicht erfolgt. Es können daher auch gegen Temperaturerhöhungen empfindliche Körper mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden. Wenn vorgesehen ist, den Körper nach dem Vernetzen einer Bearbeitung zu unterziehen, beispielsweise die beschichtete Oberfläche zu schleifen, so wird die Vernetzung so durchgeführt, daß die Vernetzung in der aufgetragenen Kunststoffschicht zumindest so tief reicht, daß bei der nachfolgenden Bearbeitung keine noch nicht vernetzten Bereiche der Kunststoffschicht erreicht werden. Da zumindest der äußere Bereich der Kunststoffschicht in äußerst kurzer Zeit vernetzt und somit trocken ist, können die beschichteten Körper unmittelbar nach der Elektronenbestrahlung weiter bearbeitet werden. Je nach der Art des beschichteten Gegenstands mag es dann ausreichend sein, wenn in der Tiefe vorhandene, noch nicht vernetzte Bereiche des Kunststoffs unter dem Einfluß einer ausreichend hohen Umgebungstemperatur im Lauf der folgenden Tage oder Wochen noch vollständig vernetzen.

Für den beabsichtigten Korrosionsschutz der metallischen Oberfläche des beschichteten Körpers ist es nicht unbedingt erforderlich, daß der Kunststoff überall bis zur metallischen Oberfläche vordringt.

Da es jedoch für viele Fälle vorteilhaft ist, wenn die Kunststoffschicht möglichst tief in die poröse Beschichtung eindringt, ist gemäß einer Ausführungsform der Erfindung vorgesehen, daß der Körper vor dem Aufbringen des flüssigen Kunststoffs auf etwa 80°C erwärmt wird, und daß der Kunststoff anschließend auf den erwärmten Körper aufgebracht, insbesondere aufgesprüht wird. Durch das Erwärmen auf die verhältnismäßig niedrige Temperatur von beispielsweise 80°C, die auch von empfindlichen Körpern ohne Gefahr ausgehalten wird, wird die in den Hohlräumen der Hartstoffbeschichtung enthaltene Luft zu einem großen Teil ausgetrieben und es wird daher das Eindringen des flüssigen Kunststoffs bis in die Tiefe der porösen Schicht erleichtert. Der Kunststoff wird dabei aufgebracht, solange der Körper noch warm ist, so daß der flüssige Kunststoff bei der Abkühlung der in den Poren noch enthaltene Luft in tiefere Bereiche der porösen Schicht eindringen kann. Durch Aufsprühen kann die Menge des aufgetragenen flüssigen Kunststoffs besonders einfach den jeweiligen Erfordernissen angepaßt werden.

Vorteilhaft ist es, gemäß einer Ausführungsform der Erfindung einen flüssigen Kunststoff geringer Viskosität zu verwenden, vorzugsweise einen Kunststoff, der flüssiger als Wasser ist. Dadurch wird das Eindringen des Kunststoffs in die Hohlräume der Hartstoffbeschichtung erleichtert.

Bei Ausführungsformen der Erfindung wird das Verfahren so angewandt, daß lediglich eine einzige Kunststoffbeschichtung vorgesehen wird, die dann im allgemeinen die gesamte Dicke der Hartstoffbeschichtung einnimmt. Bei anderen Ausführungsformen der Erfindung ist jedoch vorgesehen, daß die poröse Beschichtung zunächst nur in ihrem dem metallischen Körper benachbarten Bereich getränkt wird, und daß nach dem Aushärten durch Elektronenbestrahlung der Körper wiederum mit einem Kunststoff getränkt wird, der ebenfalls durch Elektronenbestrahlung vernetzt wird. Es kann hierbei bei Ausführungsformen der Erfindung der gleiche Kunststoff verwendet sein, wenn in besonderen Fällen beispielsweise eine gewünschte Vernetzung bis in relativ große Tiefe nicht in einem einzigen Bestrahlungsvorgang erfolgen kann, weil die Kunststoffschicht hierzu zu dick ist; bei anderen Ausführungsformen der Erfindung sind jedoch unterschiedliche Kunststoffe verwendet. Insbesondere kann die äußere Kunststoffschicht so gewählt sein, daß sich ein besonders niedriger Reibungskoeffizient des Körpers ergibt; die äußere fertig vernetzte Kunststoffschicht kann in diesem Falle insbesondere Polytetrafluoräthylen sein.

Bei ebenen Werkstücken kann das Eindringen des Kunststoffes nur in den dem metallischen Körper benachbarten Bereich der porösen Beschichtung dadurch bewirkt werden, daß auf die poröse Schicht nur eine beschränkte zur Füllung der dem metallischen Körper benachbarten Kapillaren erforderliche Menge Kunststoff aufgebracht wird, der dann durch entsprechende Erwärmung in Folge der Schwerkraft nach unten sickert, wobei wegen der

begrenzten Menge des flüssigen Kunststoff die oberen Bereiche vom Kunststoff wieder frei werden und nach dem Aushärten des eingebrachten Kunststoffes mit einem anderen Kunststoff gefüllt werden können. Wo ein derartiges Verfahren nicht möglich ist, kann die ganze Beschichtung mit einem bestimmten Kunststoff angefüllt werden und das Werkstück auf eine Temperatur erwärmt werden, bei der der flüssige Kunststoff aus dem oberflächennahen Bereich verdampft, wobei dann bei dieser Temperatur bereits eine Aushärtung des verbleibenden Kunststoffes erfolgen kann. In den durch Verdampfung des Kunststoffes frei gewordenen Bereich der porösen Schicht kann dann ein anderer Kunststoff eingebracht und durch Elektronenbestrahlung ausgehärtet werden. Um die Verdampfung des Kunststoffes an der Oberfläche zu erreichen, kann die Erwärmung so vorgenommen werden, daß sich dieser an der Oberfläche befindliche Bereich der Schicht stärker erwärmt als der dem metallischen Körper benachbarten Bereich der porösen Schicht.

Ein wichtiger Vorteil der Erfindung liegt noch in folgendem: Muß ein mit Hartstoff beschichteter Körper, beispielsweise ein Zylinder einer Druckmaschine, zur Erzielung einer ausreichend glatten Oberfläche geschliffen werden, so werden häufig ganze Körner des Beschichtungsstoffs aus der Beschichtung gerissen, so daß ein bestimmtes Maß der Rauhtiefe nicht unterschritten werden kann. Ist der Körper dagegen mit der erfindungsgemäßen

Versiegelung versehen, so hält die vernetzte Kunststoffschicht insbesondere dann, wenn sie bis in größere Tiefen der Beschichtung reicht, die Körner der Hartstoffbeschichtung fest, so daß beim Schleifvorgang einzelne zu weit nach außen ragende Körner teilweise abgetragen werden, wie dies erwünscht ist, aber nicht vollständig aus der Beschichtung herausgerissen werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispieles beschrieben. Ein metallischer Körper, bei dem es sich im Ausführungsbeispiel um einen Druckzylinder einer Druckmaschine handelt, und der aus Stahl besteht und Abmessungen von 180 cm Länge und 85 cm Durchmesser aufweist, wird im Plasmasprühverfahren mit einer Schicht aus Wolframkarbid überzogen. Diese Beschichtung hat eine Dicke von etwa 100 μm . Das Plasmasprühverfahren oder, wie es auch genannt wird, Plasmaspritzen, und die hierfür erforderlichen Vorrichtungen sind bekannt. Dabei wird ein Gas einem Lichtbogen-Plasmabrenner zugeführt und in dem Lichtbogen je nach Art des Gases dissoziiert und ionisiert. Kurz vor dem Düsenaustritt wird dem unter hoher Geschwindigkeit ausströmenden Plasma das pulverisierte Spritzgut, also der Hartstoff, mit Hilfe eines Trägergases zugeführt. Als Plasmagas wird häufig Argon verwendet.

Anschließend wird der mit der Hartstoffbeschichtung versehene Körper so erwärmt, daß die Temperatur des Körpers von innen nach außen etwas abnimmt. Die Erwärmung bewirkt, daß die in den Poren der Oberflächenschicht enthaltene Luft größtenteils entweicht. Hierauf wird der beschichtete Körper mit einem flüssigen

Kunststoff besprüht, der unten näher angegeben ist. Dieser Kunststoff zieht, zumindest teilweise auch infolge von Kapillarwirkung, in die Poren der Beschichtung ein, nicht zuletzt deshalb, weil der flüssige Kunststoff unter weiterer Verflüssigung in die wärmeren Bereiche der Beschichtung, also nach innen, vordringt.

Das Besprühen erfolgt unmittelbar nach dem Erwärmen des Werkstücks auf etwa 80°C, damit die aus den Poren der Beschichtung ausgetretene Luft nicht inzwischen wieder eindringt.

Anschließend an das Besprühen wird das Werkstück durch Elektronen bestrahlt. Eine für eine derartige Bestrahlung geeignete Anlage wird von der Firma Otto Dürr Anlagenbau GmbH, D-7000 Stuttgart unter der Typenbezeichnung ESH 150 vertrieben. Diese Anlage erzeugt Elektronen mit einer Energie von 150 keV, dabei kann der zu bestrahlende Körper sich an der freien Atmosphäre befinden und wird lediglich zum Fernhalten des Sauerstoffs der Luft in dem Bereich, in dem die Elektronen auf den Körper auftreffen, mit einem geeigneten Inertgas gespült. Als Inertgas kommt beispielsweise Stickstoff in Frage. Von der genannten Anlage gibt es mehrere Ausführungsformen, die sich in der Breite des erzeugten Elektronenstrahls unterscheiden. Bei einer derartigen Anlage beträgt die Leistung des zum Bestrahlen zur Verfügung stehenden Elektronenstrahls 7,5 KW.

Es ist ansich nicht erforderlich, daß die gesamte Hartstoffschicht von dem Elektronenstrahl durchdrungen wird, es genügt vielmehr, wenn die vom Elektronenstrahl durch-

drungene Schicht so tief ist, daß sie bei einer nachfolgenden Bearbeitung nicht ganz abgetragen wird, so daß auch nach einer nachfolgenden Bearbeitung die Oberfläche des Werkstücks mit ausgehärtetem Kunststoff bedeckt ist. Der unterhalb dieser ausgehärteten Kunststoffschicht befindliche Kunststoff härtet dann im Laufe der Zeit aus, beispielsweise innerhalb von etwa 2 bis 10 Wochen.

Die Versiegelung durch den mittels Elektronenbeschuß vernetzten oder ausgehärteten Kunststoff ist außerordentlich wirksam. Eine unversiegelte, im Plasmaspritzverfahren aufgebraute Schicht wird beispielsweise bei einem einzigen Arbeitsgang durch Sandstrahlen mit Korund entfernt. Ist eine erfindungsgemäße ausgehärtete Kunststoffschicht in die Hartstoffschicht eingebracht, so sind zum Entfernen dieser kombinierten Schicht etwa sechs derartige Sandstrahlvorgänge erforderlich.

Durch die vernetzte Kunststoffschicht ist es erstmals möglich, Werkstücke mit im Plasmasprühverfahren vergüteten Oberflächen im chemischen Bereich zu verwenden, wo ohne Vorhandensein der gehärteten Kunststoffschicht die Hartstoffbeschichtung durch Korrosion des diese Schicht tragenden Metallkörpers Schaden nehmen würde. Eine Tränkung der Hartstoffschicht mit einem nicht ausgehärteten Kunststoff könnte dagegen die Korrosion des Metallkörpers nicht mit Sicherheit verhindern.

Wollte man die in die Hartstoffschicht eingebrachte flüssige Kunststoffschicht durch Anwendung erhöhter Temperaturen innerhalb relativ kurzer Zeit vernetzen, so müßten hierfür Temperaturen zwischen 130°C und 250°C, je nach der Art des verwendeten Kunststoffs, angewendet werden.

./.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß die Elektronenbestrahlung trotz der durch die einzelnen Partikel der Hartstoffschicht zu erwartenden Abschattung eine wirkungsvolle schnelle Aushärtung der Kunststoffschicht bewirkt. Dabei kann eine Aushärtung bis in eine Tiefe von $300\mu\text{m}$ erzielt werden. Demgegenüber sind bei vielen Anwendungen die Hartstoffschichten nur etwa $100\mu\text{m}$ dick, so daß in einem einzigen Bestrahlungsgang die Kunststoffschicht vollständig ausgehärtet werden kann.

Zur Zeit wird als günstig die Verwendung eines hochmolekularen Kunststoffes angesehen, der im wesentlichen aus Polyäthylen-Glycol-Dimethacrylat oder Trimethylol-Propan-Trimethacrylat unter Beimengung von aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Aminen besteht, und der die üblichen Zusätze von Weichmacher, Polymer-Verdicker, Peroxid, Toluidin, Saccharin, Füllstoffen, Pigmenten, Stabilisatoren und dgl., z.T. auf Si-Basis aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Versiegeln einer im Plasmasprühverfahren auf einem Werkstück aufgetragenen porösen Beschichtung aus Hartstoff, wie Aluminiumoxid, Wolframkarbid, Chrom, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit einem flüssigen vernetzbaren Kunststoff oder Lack getränkt wird, und die Kunststoff- bzw. Lackschicht zumindest in ihrem nach außen weisenden Bereich durch Bestrahlung mit Elektronen ausgehärtet insbesondere vernetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück vor dem Aufbringen des flüssigen Kunststoffs oder Lacks auf etwa 80°C erwärmt wird, und daß der Kunststoff bzw. Lack auf das erwärmte Werkstück aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff auf die Beschichtung aufgesprüht wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß ein Kunststoff oder Lack geringer Viskosität verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des flüssigen Kunststoffs oder Lacks derart bemessen ist, daß die poröse Beschichtung nur in ihren unteren Bereichen getränkt wird, und daß nach dem Vernetzen dieser Kunststoffschicht das Werkstück wiederum mit einem

flüssigen Kunststoff oder Lack getränkt wird, der ebenfalls durch Elektronenbestrahlung vernetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß unterschiedliche Kunststoffe bzw. Lacke für die unterschiedlichen Tränkungsverfahren verwendet werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0079007

Nummer der Anmeldung

EP 82 11 0003

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	DE-A-1 934 654 (YAWATA IRON & STEEL)		B 05 D 3/06 B 05 D 7/14
A	DE-A-2 432 426 (MANNESMANN)		
A	FR-A-1 438 594 (BOEING)		
A	US-A-3 271 653 (R.M. WOLF)		
A	AU-A- 427 793 (A.H. AYRE)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			B 05 D C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-02-1983	
		Prüfer VAN THIELEN J.B.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			