

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 677 592 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**30.12.1998 Patentblatt 1998/53**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C23C 4/18**

(21) Anmeldenummer: **95105427.9**

(22) Anmeldetag: **11.04.1995**

(54) **Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten aus Metallen, Metalloxiden und Hartstoffen**

Method for enhancing the bond strength of thermally sprayed layers of metals, metal oxides and hard materials

Procédé pour améliorer l'adhérence de revêtements par pulvérisation thermique, composés de métaux, oxydes métalliques et matériaux durs

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT DE ES FR GB IT PT**

(30) Priorität: **14.04.1994 DE 4412795**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**18.10.1995 Patentblatt 1995/42**

(73) Patentinhaber: **Grillo-Werke AG**  
**D-47169 Duisburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Spiestersbach, Jochen, Dr.**  
**D-53340 Meckenheim (DE)**  
• **Schulz, Wolf-Dieter, Dr.**  
**D-01069 Dresden (DE)**  
• **Seidel, Manfred**  
**D-01309 Dresden (DE)**

(74) Vertreter:  
**Werner, Hans-Karsten, Dr.Dipl.-Chem. et al**  
**Patentanwälte**  
**von Kreisler-Selting-Werner,**  
**Deichmannhaus (Bahnhofsvorplatz)**  
**50667 Köln (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

<b>EP-A- 0 125 582</b>	<b>EP-A- 0 143 360</b>
<b>EP-A- 0 351 728</b>	<b>DE-A- 2 121 167</b>
<b>DE-A- 3 531 892</b>	<b>DE-C- 3 825 200</b>
<b>FR-A- 1 115 121</b>	<b>FR-A- 1 355 378</b>

- **ADHASION**, Bd. 32, Nr. 10, Oktober 1988  
**MÜNCHEN, DE**, Seiten 13-19, XP 000023533  
**JÜRGEN FOCK 'feuchtigkeitshartende**  
**polyurethanklebstoffe'**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 7 no. 14  
(C-146) ,20.Januar 1983 & **JP-A-57 171472**  
(**SUMITOMO KINZOKU KOGYO**) 22.Oktober  
1982,
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 16 no. 43  
(C-0907) ,4.Februar 1992 & **JP-A-03 249187**  
(**HINO MOTORS**) 7.November 1991,
- **DATABASE WPI** Derwent Publications Ltd.,  
London, GB; **AN 79-35904b c19 & JP-A-54 040**  
**885 (IWASAKI ELEC)** , 31.März 1979
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 11 no. 365  
(C-460) ,27.November 1987 & **JP-A-62 136276**  
(**TOHO KASEI**) 19.Juni 1987,

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 677 592 B1**

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten aus Metallen, Metalloxiden und Hartstoffen, insbesondere aus Zink, Aluminium und deren Legierungen.

Thermische Spritzschichten spielen in der Oberflächenveredlung von Metallen, aber auch von Kunststoffen, Beton, Pappe etc. eine wichtige Rolle. So verbessern sie unter anderem die Temperaturbeständigkeit, das Verschleißverhalten und die elektrische Leitfähigkeit der Substratmaterialien.

Die EP-A 0 451 512 beschreibt ein Verfahren zum Beschichten von Schaufeln einer rotierenden, thermischen Maschine, wobei im Hochgeschwindigkeits-Flammspritzverfahren eine spezielle Schutzschicht auf die Schaufeln aufgetragen wird. Diese Schicht kann anschließend eine Deckschicht aus Polyurethan-Reaktionsslack auf Kunststoffbasis erhalten. Hier soll die Oberflächenrauigkeit herabgesetzt werden. Bedingung ist, daß dieser Lack keine hohe und lange Einbrenntemperatur benötigt. Es werden daher vorzugsweise Zweikomponentenlacke verwendet; vgl. Spalte 5, Zeile 52 bis Spalte 6, Zeile 6. Es geht um das Reduzieren der Oberflächenrauigkeit und nicht um die Haftfestigkeit der im Hochgeschwindigkeits-Flammspritzverfahren aufgetragenen Schicht.

Die DE-PS 38 25 200 beschreibt ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffteilen, bei welchem die auf die aufgerauhte Kunststoffoberfläche aufgespritzte Metallschicht mit einem Kunststoff imprägniert wird. Gemäß Anspruch 8 kann dieser Kunststoff ein dünnflüssiges Polyurethansystem sein. Durch diese Maßnahme wird eine einwandfreie Haftung des aufgespritzten Metalls auf dem Kunststoff gewährleistet, eine hohe spezifische Leitfähigkeit hergestellt und ein sicherer Schutz gegen äußere mechanische Angriffe garantiert; vgl. Spalte 1, Zeilen 61 bis 65. Gleichzeitig vermittelt jedoch die DE-PS 38 25 200 die Lehre, daß die Übertragung des Flammspritzens von Metallen auf Metalle auf die Beschichtung von Kunststoffen mit Metallen zu erheblichen Schwierigkeiten führt; vgl. Spalte 1, Zeilen 41 bis 46.

Das thermische Spritzen von beispielsweise Zink, Aluminium und deren Legierungen, beispielsweise mit Magnesium, stellt unter Baustellenbedingungen oft die einzige Möglichkeit des Korrosionsschutzes durch Metallüberzüge dar, da andere Verfahren wie Feuerverzinken und Galvanisieren vor Ort kaum möglich sind. Die Herstellung thermischer Spritzüberzüge auf Metallen erfordert die qualitätsgerechte Ausführung meist folgender Technologieschritte: Entfetten, Strahlen, Aufspritzen und im allgemeinen eine Nachbehandlung. Dabei sind die Reinheit und die Rauheit der Oberfläche des Substrates von besonderer Bedeutung. Meist wird gefordert, daß ein Normreinheitsgrad Sa 3 nach DIN 55928, Teil 4 erreicht wird und daß die mittlere Rauheit

$R_z$  mindestens 25  $\mu\text{m}$  beträgt. Eine gewisse Scharfkantigkeit des Profils ist oftmals notwendig.

Je nach Spritzwerkstoff und Substrat werden verschiedene Spritzverfahren angewendet, zum Beispiel das Flammspritzen, das Lichtbogenspritzen und das Plasmaspritzen, da diese verschiedenen Verfahren unterschiedliche Temperaturen erzeugen, die für das Aufschmelzen des Spritzwerkstoffes notwendig sind.

Optimal hergestellte Schichten weisen dabei Haftfestigkeiten von 20 bis 50 MPa auf. Die Spritzschichten sind je nach Dicke und Spritzart mehr oder minder dicht. Um einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten, weisen sie meist Dichten von 100 bis 300  $\mu\text{m}$  Dicke auf.

Während die an thermische Spritzschichten gestellten Beständigkeits-Anforderungen durch das jeweilige Spritzmaterial im allgemeinen erfüllt werden, läßt in der Praxis sehr oft die Haftfestigkeit der thermischen Spritzschichten auf Metallen zu wünschen übrig. Die Ursache hierfür sind oft Fehler in der Oberflächenvorbereitung oder auch beim Spritzen selbst. Insbesondere für den Korrosionsschutz, der möglichst 30 und mehr Jahre beständig sein soll, sind derartige Fehler von großer Bedeutung. Das gleiche gilt für Beschichtungen mit Metalloxiden und Hartstoffen, an die hohe Anforderungen betreffs mechanischer Beständigkeit gestellt werden.

Es bestand somit die Aufgabe, die Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten nachhaltig zu verbessern und damit die Qualität der erzielten Überzüge zu erhöhen.

Diese Aufgabe konnte jetzt überraschenderweise durch das in Anspruch 1 definierte Verfahren gelöst werden. Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens wird in Anspruch 2 definiert.

Einkomponentige, luftfeuchtigkeitshärtende Polyurethanlacke wurden bisher ausschließlich verwendet, um stark verrostete bzw. korrodierte Stahluntergründe zu behandeln, wobei offensichtlich die Restfeuchte im Untergrund gebunden und Rostreste auf der Stahloberfläche verfestigt werden. Diese einkomponentigen Polyurethanlacke kommen im allgemeinen als niedrigviskose Lösungen in organischen Lösungsmitteln zur Anwendung, die in der Lage sind, Spalten, Überlappungen und strukturierte Untergründe durch gute Kriechfähigkeit zu erfassen.

Ein einkomponentiger, luftfeuchtigkeitshärtender Polyurethanlack wird beispielsweise von der Firma Steelpaint GmbH, Kitzingen angeboten.

Versuche der Anmelderin, andere typische Grundierungen für den Korrosionsschutz einzusetzen, haben zu keinen entsprechenden Ergebnissen geführt. Als Beispiele hierfür seien genannt Alkydharze, Epoxyharze oder PVC-Harze.

Es gibt bisher keine eindeutige Erklärung für diese Ergebnisse, jedoch spricht einiges dafür, daß die Urethangruppen des eingesetzten Lackes in der Lage sind, mit Hydroxylgruppen zu reagieren, wobei nicht nur Reste von Feuchtigkeit gebunden werden, sondern

auch feste Bindungen zwischen dem aufgespritzten Metall und dem Polyurethanharz entstehen. Es sind auch keine großen Mengen notwendig. Es genügt vielmehr, eine sehr dünne Schicht aufzutragen, die in die Poren des Spritzmetalls eindringt, ohne einen geschlossenen Film zu bilden. Diese dünnen Schichten können beispielsweise aufgetragen werden durch Streichen, Rollen oder Sprühen, wobei jedoch zu vermeiden ist, daß ein meßbarer Schichtaufbau stattfindet. Nach der Aushärtung dieses Urethanlackes können dann alle üblichen Beschichtungssysteme aufgetragen werden, die sich mit Polyurethanharzen vertragen.

Die Haftfestigkeit erhöht sich durch die erfindungsgemäße Behandlung bei Spritzzink und Spritzaluminiumschichten etwa um den Faktor 3. Bei keramischen Schichten, beispielsweise aus Aluminiumoxid, erhöht sich die Haftfestigkeit bis auf etwa 20 bis 25 MPa.

In den nachfolgenden Beispielen ist das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

#### Beispiel 1

Ein entfettetes Werkstück aus Stahl wird mittels Druckluftstrahlen bis zum Säuberungsgrad Sa 3 und einer mittleren Rauhtiefe  $R_z$  von 45 µm vorbereitet. Anschließend wird das so vorbereitete Werkstück von anhaftenden Strahlverunreinigungen so gut wie möglich mittels Druckluft gesäubert und mit einer 150 µm dicken Spritzschicht aus Zink versehen. Die vorgenommenen Haftfestigkeitsmessungen mittels Stirnabzug ergeben Werte zwischen 5 und 7 MPa. Anschließend wird die Spritzmetallschicht mit einem normalen, handelsüblichen niedrigviskosen 1K-PUR-Beschichtungsstoff dünn mittels Pinselauftrag so beschichtet, daß kein meßbarer Schichtaufbau stattfindet. Nach Aushärtung der Beschichtung beträgt die Haftfestigkeit der Spritzmetallschicht, gemessen nach dem gleichen Verfahren, 15 bis 20 MPa.

#### Beispiel 2

Ein entfettetes Werkstück aus Stahl wird mittels Druckluftstrahlen bis zum Säuberungsgrad 2,5 und einer mittleren Rauhtiefe  $R_z$  von 25 µm vorbereitet. Anschließend wird auf die nicht weiter gesäuberte Oberfläche eine 100 µm dicke keramische  $Al_2O_3$ -Schicht mittels Pulverflammspritzen aufgebracht. Die vorgenommenen Haftfestigkeitsmessungen ergeben 12 MPa. Anschließend wird die keramische Spritzschicht mit einem normalen, handelsüblichen 1K-PUR-Beschichtungsstoff dünn mittels Druckluftspritzen beschichtet. Nach Aushärtung der Beschichtung beträgt die Haftfestigkeit der Spritzkeramikschiht mehr als 25 MPa.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß durch eine einfache Nachbehandlung die Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten zuverlässig und bedeutend erhöht wird, so daß die Lebensdauer der darauf aufgetragenen wei-

teren üblichen Beschichtungssysteme ebenfalls deutlich erhöht wird.

### 5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von thermischen Spritzschichten aus Metallen, Metalloxiden und Hartstoffen, insbesondere aus Zink, Aluminium und deren Legierungen, auf Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß die Spritzschichten nach dem Aufspritzen mit einem einkomponentigen, luftfeuchtigkeitshärtenden Polyurethanharz so beschichtet werden, daß das Harz zwar in die Poren des Spritzmetalls eindringt aber keinen geschlossenen Film bildet.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz als niedrigviskose Lösung in organischen Lösungsmitteln aufgetragen wird.

### Claims

1. A method for improving the adhesion of thermally sprayed films of metals, metal oxides and hard materials, especially of zinc, aluminium and their alloys, on steel, characterized in that after the spraying, the sprayed films are coated with a one-component polyurethane resin which is cured with atmospheric moisture such that the resin, while penetrating in the pores of the sprayed metal, does not form a continuous film.
2. The method according to claim 1, characterized in that said polyurethane resin is coated as a low-viscosity solution in organic solvents.

### Revendications

1. Procédé pour améliorer l'adhérence de revêtements appliqués par projection thermique, formés de métaux, d'oxydes de métaux et de matériaux durs, en particulier de zinc, d'aluminium et de leurs alliages, sur de l'acier, caractérisé en ce que les revêtements projetés sont revêtus, après la projection, d'une résine de polyuréthane monocomposant, durcissant sous l'effet de l'humidité, de telle façon que la résine pénètre certes dans les pores du métal appliqué par projection, mais ne forme pas de film fermé.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine de polyuréthane est appliquée sous la forme d'une solution peu visqueuse dans des solvants organiques.