

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 943 695 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
29.10.2003 Patentblatt 2003/44

(51) Int Cl.7: **C22C 18/04, C23C 4/12**

(21) Anmeldenummer: **99104369.6**

(22) Anmeldetag: **04.03.1999**

(54) **Draht auf Basis von Zink und Aluminium und seine Verwendung beim thermischen Spritzen als Korrosionsschutz**

Wire based on zinc and aluminium and its use in thermal spraying for corrosion protection

Fil à base de zinc et d'aluminium et son usage en projection thermique comme protection contre la corrosion

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK FR GB IT LU NL PT SE

(30) Priorität: **17.03.1998 DE 19811447**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.09.1999 Patentblatt 1999/38

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

(72) Erfinder:
• **Spiestersbach, Jochen Dr.**
45770 Marl (DE)
• **Staubwasser, Peter**
40882 Ratingen (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-97/44502

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 7745 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M14, AN 77-80657Y XP002105568 & JP 47 026322 A (NAKAGAWA BOHSHOKU) , 24. Oktober 1972**

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 0 943 695 B1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist Draht auf Basis von Zink und Aluminium, welcher verwendbar ist beim thermischen Spritzen als Korrosionsschutz, insbesondere als Korrosionsschutz gegen hohe Luftfeuchtigkeit und hohe Chloridionenkonzentrationen z.B. in Meeresumgebung, Streusalz etc.

[0002] Die DE 30 07 850 C2 beschreibt die Verwendung einer Zinklegierung als Pulver für das mechanische Plattieren, wobei eine Legierung verwendet werden soll, aus Zink und einem oder mehreren Legierungszusätzen, wie 0,1 bis 60% Aluminium, bis 5% Nickel, bis 3% Magnesium, bis 3% Kupfer, bis 2% Silizium, bis 1,5% Titan, bis 1% Antimon, bis 1% Silber, bis 0,5% Chrom, 0,5% Beryllium, bis 0,1% Calcium, bis 0,1% Cobalt, bis 0,1% Natrium, bis 0,1% Kalium, 0,1% Indium, bis 0,05% Lithium, 0,05% Strontium, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung, ausgenommen das Gewicht der Verunreinigung. Beim mechanischen Plattieren mit einem Metallpulver wird dieses Pulver mechanisch auf das Substrat aufgebracht, wobei sich eine Schicht von 10 µm ausbildet. Das Walzplattieren, auch unter Anwendung von Aluminiumpulver ist beispielsweise beschrieben im Aluminium-Taschenbuch, 13. Auflage, 1974, Seite 927, Absatz 1 und 2.

[0003] Auch beim Verfahren gemäß DE 30 07 850 C2 werden die mechanisch zu plattierenden Teile nach Entfettung einer Oberflächenreinigung und Konditionierung sowie einer Lichtbogenbeschichtung zur Herstellung einer Überzugs unterworfen. Die so hergestellten Überzüge werden zusätzlich noch einer Chromatbehandlung unterworfen. Dieses Verfahren unterscheidet sich grundsätzlich von dem thermischen Spritzen mit Hilfe von Drähten, die durch Drahtflammspritzen oder Drahtlichtbogenspritzen zur Anwendung kommen. Das Drahtflammspritzen und Drahtlichtbogenspritzen kann auch nachträglich bei fertigen Bauteilen oder aber vor Ort bei Brücken, Gerüsten, Kränen etc. zum Einsatz kommen. Walzplattieren ist hingegen nachträglich nicht mehr möglich.

[0004] Die WO 97/44502 beschreibt die Beschichtung von noch heißem gewalzten Eisenmetallblechen mit ca. 30 µm einer Zink/Aluminiumlegierung, um die Oberfläche des Bleches vor Oxidation zu schützen.

[0005] Die JP 77-80657 (DATABASE WPI Section Ch, Week 7745 Derwent Publication) beschreibt Opfelektroden aus Zink, 5 bis 19% Aluminium und 0,03 bis 0,4 Gew.-% Indium mit erhöhter Lebensdauer.

[0006] Die DD-PS 4 822 beschreibt, dass es möglich ist, Zink-Aluminiumlegierungen im Bereich des eutektoiden Zerfalls durch Glühung und anschließendes Abschrecken zu Gegenständen mit hohem Formveränderungsvermögen zu verarbeiten. Aus diesem Material lässt sich durch Strangpressen ein Draht aus einer Legierung mit 80% Zink und 20% Aluminium herstellen.

[0007] Drähte zum thermischen Spritzen bestehen bisher entweder aus Feinzink, aus einer reinen Zink/

Aluminium-Legierung mit 15 Gew.-% Aluminium oder Aluminium mit 5 Gew.-% Magnesium.

[0008] Der Nachteil von thermisch aufgespritzten Oberflächen aus Feinzink oder Zink mit 15 Gew.-% Aluminium besteht darin, dass diese unter den oben genannten Bedingungen schnell und stärker korrodieren als Aluminium und 5% Magnesium. Deshalb sind für Zink- und Zink-Aluminium-Beschichtungen, unter Feuchte und Chloridbelastung, weitere Schutzmaßnahmen wie Lacküberzüge notwendig.

[0009] Im Kondenswassertest nach DIN 50018-KFW 0,2 s zeigt sich eine starke Korrosion von Feinzink, während sich Zink mit 15% Aluminium deutlich günstiger verhält.

[0010] Aber auch Beschichtungen aus Aluminium und 5% Magnesium, die gegen hohen Feuchtigkeitsgehalt und hohe Chloridionen hohe Stabilität zeigen, korrodieren beim Kondenswassertest stärker als Zink mit 15 Gew.-% Aluminium.

[0011] Die Erfindung hat sich somit die Aufgabe gestellt, Zinkdraht auf Basis von Zink und Aluminium zur Verfügung zu stellen, welcher sowohl im Kondenswassertest als auch im Salzsprühtest gemäß DIN 50021 gute Korrosionsbeständigkeit aufweist und somit nach Möglichkeit die Korrosionsbeständigkeit von Aluminium mit 5% Magnesium auch gegen hohe Luftfeuchtigkeit und hohen Chloridgehalt, d.h. dem Salzsprühtest gemäß DIN 50021 aufweist oder sogar noch korrosionsbeständiger ist.

[0012] Diese Aufgabe wurde jetzt gelöst durch Draht auf Basis von Zink und Aluminium, welcher außer Zink sowie den üblichen Verunreinigungen 8 bis 33 Gew.-% Aluminium und 10 bis zu 500 ppm Indium enthält und weniger als 0,1 Gew.-% Kupfer, weniger als 0,1 Gew.-% Eisen und weniger als 1 Gew.-% Blei enthält. Vorzugsweise enthält dieser Draht 10 bis 24 Gew.-% Aluminium und 10 bis 300 ppm Indium.

[0013] Ganz besonders bevorzugt ist Draht mit einem Gehalt von 15 bis 22 Gew.-% Aluminium und 20 bis 200 ppm Indium.

[0014] In den zahlreichen Beispielen der DE 30 07 850 C2 finden sich drei Beispiele, in denen 0,1% Indium zur Anwendung kam, nämlich die Beispiele 41, 62 und 74. Eine so hohe Menge an Indium führt aber zur starken Versprödung und schlechter Verarbeitbarkeit der Drähte. Erfindungsgemäß ist daher die Menge an Indium auf 500ppm beschränkt und vorzugsweise kommen nur 10 bis 300 ppm Indium zum Einsatz. Ein Zink-Aluminium-Draht mit 0,08% Indium versprödet bereits völlig im Kondenswassertest.

[0015] Aus der DE 30 07 850 C2 geht weiterhin hervor, dass der Zusatz von 0,1 Gew. % Indium zu einem Zinkpulver mit 5% Aluminium noch bei weitem nicht zu optimaler Korrosionsbeständigkeit geführt hat. Es hat somit sicherlich nicht nahegelegen, eine Legierung mit weniger Indium zu Draht zu verarbeiten, um ein Material zu erhalten, welches optimale Eigenschaften aufweist, wenn es als Draht nach dem Drahtflammspritzen oder

Lichtbogenspritzen zu einem nachträglich auftragbaren Korrosionsschutz verarbeitet wird.

[0016] Optimale Ergebnisse werden erzielt, wenn der Gehalt an üblichen Verunreinigungen so niedrig wie möglich gehalten wird. Insbesondere sollte so wenig wie möglich Kupfer, Eisen und Blei in der Legierung enthalten sein.

[0017] Als Ausgangsmaterial für den Draht können prinzipiell alle Zinkqualitäten gemäß EN 1179 verwendet werden, wobei Zinksorten der Qualität Z1 bis Z4 bevorzugt sind, da sie deutlich weniger Blei, Eisen und Kupfer enthalten als erfindungsgemäß erwünscht ist.

[0018] Als Legierungskomponente Aluminium können prinzipiell die Qualitäten gemäß EN 576 eingesetzt werden, die den gestellten Reinheitsanforderungen genügen.

[0019] Der erfindungsgemäße Draht kann durch übliche Verfahren hergestellt werden, nämlich durch Gießen der flüssigen Legierung als Gießstrang mit anschließendem Walzen und Ziehen. Für diese Verfahren sind wiederum Legierungen mit nur 10 bis 24 Gew.-% Aluminium bevorzugt, da Legierungen mit höherem Aluminiumgehalt schwieriger zu verarbeiten sind.

[0020] Der erfindungsgemäße Draht kann in bisher üblicher Weise zum thermischen Spritzen eingesetzt werden, beispielsweise durch Drahtflammspritzen oder Drahtlichtbogenspritzen. Diese Verfahren unterscheiden sich vor allem durch verschiedene Prozeßtemperaturen und damit auch durch unterschiedliche Auftragswirkungsgrade.

[0021] Aus den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen geht hervor, daß der neue Draht deutlich verbesserte Eigenschaften aufweist und in der Summe seiner Eigenschaften dem gesamten Stand der Technik überlegen ist.

Beispiel 1

[0022] Aus der anliegenden Abbildung 1 geht hervor, daß beim Kondenswassertest nach DIN 50018-KFW 0,2 s Reinzink die schlechtesten Werte besitzt, aber auch Aluminium mit 5 Gew.-% Magnesium stark korrodiert. Der bisher übliche Draht aus Zink mit 15 Gew.-% Aluminium weist hierbei gute Werte auf. Durch Zugabe von 400 ppm Indium wird das Verhalten weder verbessert noch verschlechtert. Zinkdrähte mit 22, 33 und 55 Gew.-% Aluminium weisen bereits schlechtere Werte auf. Zinklegierungen mit mehr als 25 Gew.-% Aluminium lassen sich zunehmend schwieriger zu Draht verarbeiten.

Beispiel 2

[0023] Die gleichen Drähte wie im Beispiel 1 wurden dem Salzsprühtest nach DIN 50021 - ss unterworfen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 2 wiedergegeben. Hieraus ergibt sich, daß wiederum Feinzink die schlechtesten Ergebnisse liefert und obendrein in erheblichem

Umfang Rotrostbildung zeigt. Demgegenüber zeigt, daß bisher für derartige Bedingungen gewählte Aluminium mit 5% Magnesium deutlich bessere Werte und keine Rotrostbildung.

[0024] Zink mit 15% Aluminium ist demgegenüber wesentlich weniger korrosionsbeständig und zeigt Rotrostbildung. Durch Zusatz von mehr Aluminium zum Zink, nämlich 22%, 33% und 55% wird zwar das Korrosionsverhalten gegenüber nur 15% Aluminium deutlich verbessert, jedoch wird noch immer Rotrostbildung beobachtet. Erst durch Zusatz von 400 ppm Indium zu einer Zink/Aluminium-Legierung mit 15% Aluminium werden Ergebnisse erzielt, die gleichwertig, wenn nicht sogar besser sind als mit Aluminium dem 5% Magnesium zugesetzt sind. Insbesondere bei nur kurzzeitiger Auslagerung ist diese Legierung sogar dem Aluminium mit 5% Magnesium überlegen.

Beispiel 3

[0025] Drähte auf Basis von Zink und Aluminium enthaltend 22 Gew.-% Aluminium und steigenden Mengen an Indium wurden dem Salzsprühtest nach DIN 50021 - ss ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 3 zusammengestellt, wobei zum Vergleich noch einmal Feinzink und Zink mit 15% Aluminium mit dargestellt sind. Hieraus ergibt sich, daß bereits 20 ppm Indium zu einer erheblichen Verbesserung des Korrosionsverhaltens führen und durch steigende Mengen von Indium das Korrosionsverhalten weiter verbessert werden kann. Mengen von über 500 ppm Indium sind weder preislich zu verantworten, noch führen sie zu einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften. Obendrein ist zu beachten, daß durch den Zusatz größerer Mengen von Indium die Verarbeitbarkeit der Legierung zu Draht verschlechtert wird.

Beispiel 4

[0026] Orientierende Untersuchungen mit verschiedenen Reinheitsgraden von Zink und Aluminium ergaben, daß insbesondere Verunreinigungen von mehr als 0,1 Gew.-% Kupfer und mehr als 0,1 Gew.-% Eisen zu verschlechterten Eigenschaften führen und insbesondere die interkristalline Korrosion verstärken, während es bei mehr als 1 Gew.-% Blei zu verschlechterten mechanischen Eigenschaften kommt.

Patentansprüche

1. Draht geeignet zum thermischen Spritzen als Korrosionsschutz auf Basis von Zink und Aluminium **dadurch gekennzeichnet, dass** er außer Zink sowie üblichen Verunreinigungen 8 bis 33 Gew.-% Aluminium und 10 bis zu 500 ppm Indium enthält und weniger als 0,1 Gew.-% Kupfer, weniger als 0,1 Gew.-% Eisen und weniger als 1 Gew.-% Blei ent-

hält.

l'air et de hautes concentrations en ions chlorure selon DIN 50021.

2. Draht gemäß Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** er 10 bis 24 Gew.-% Aluminium und 10 bis 300 ppm Indium enthält. 5
3. Verwendung eines Drahtes gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 beim thermischen Spritzen als Korrosionsschutz. 10
4. Verwendung gemäß Anspruch 3 als Korrosionsschutz gegen hohe Luftfeuchtigkeit und hohe Chloridionenkonzentrationen gemäß DIN 50021. 15

Claims

1. A wire based on zinc and aluminum suitable for thermal spraying for corrosion protection, **characterized by** containing from 8 to 33% by weight of aluminum and from 10 to 500 ppm of indium and less than 0.1% by weight of copper, less than 0.1% by weight of iron and less than 1% by weight of lead, in addition to zinc and the usual impurities. 20
2. The wire according to claim 1, **characterized by** containing from 10 to 24% by weight of aluminum and from 10 to 300 ppm of indium. 25
3. Use of a wire according to either of claims 1 or 2 in thermal spraying for corrosion protection. 30
4. The use according to claim 3 for corrosion protection against high atmospheric humidity and high chloride ion concentrations according to DIN 50021. 35

Revendications

1. Fil approprié pour la pulvérisation thermique, à titre de protection anticorrosion, à base de zinc et d'aluminium, **caractérisé en ce qu'il** contient, outre le zinc et ses impuretés habituelles, 8 à 33 % en poids d'aluminium et 10 à 500 ppm d'indium, et moins de 0,1 % en poids de cuivre, moins de 0,1 % en poids de fer, et moins de 1 % en poids de plomb. 40
2. Fil selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient 10 à 24 % d'aluminium et 10 à 300 ppm d'indium. 45
3. Utilisation d'un fil selon l'une des revendications 1 ou 2 pour la pulvérisation thermique destiné à la protection anticorrosion. 50
4. Utilisation selon la revendication 3 en tant que protection anticorrosion contre une forte humidité dans 55

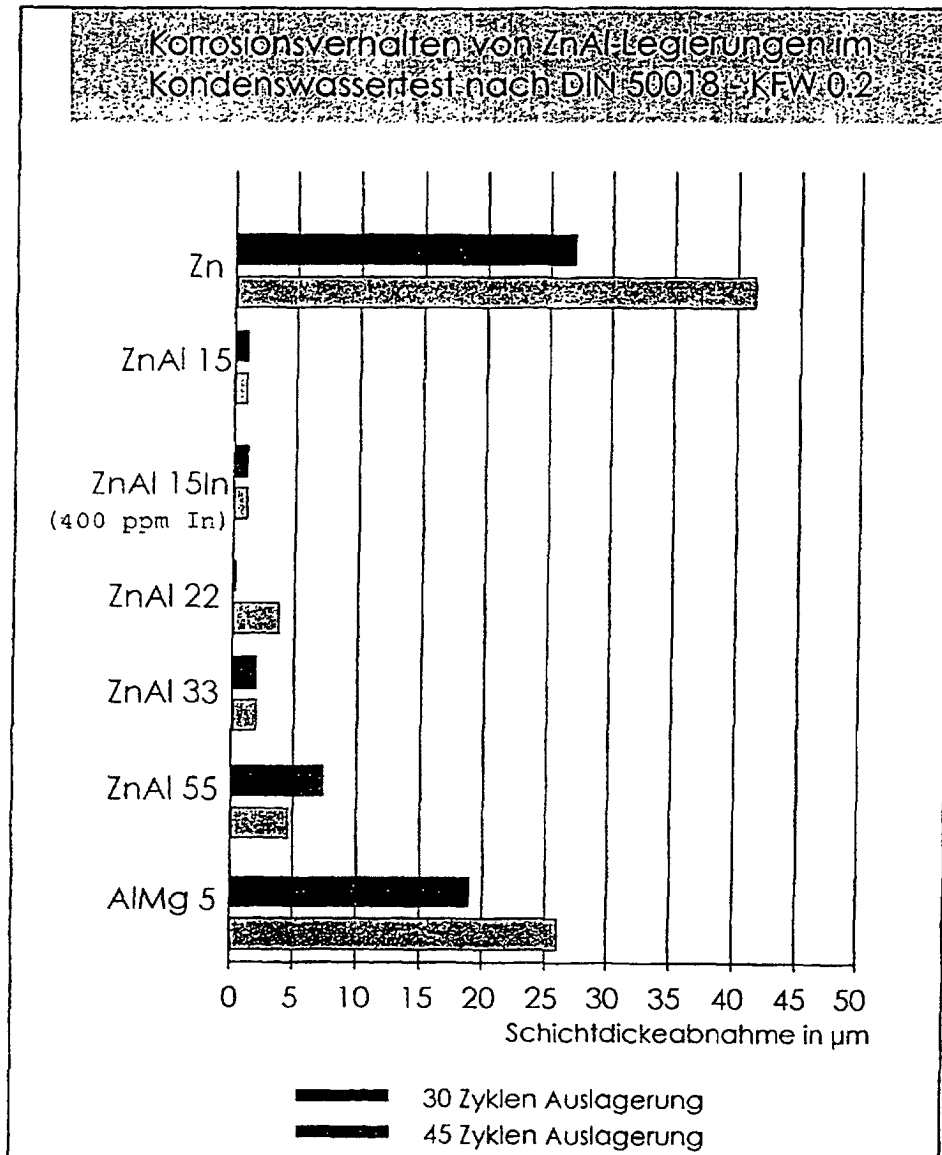


Abbildung 1

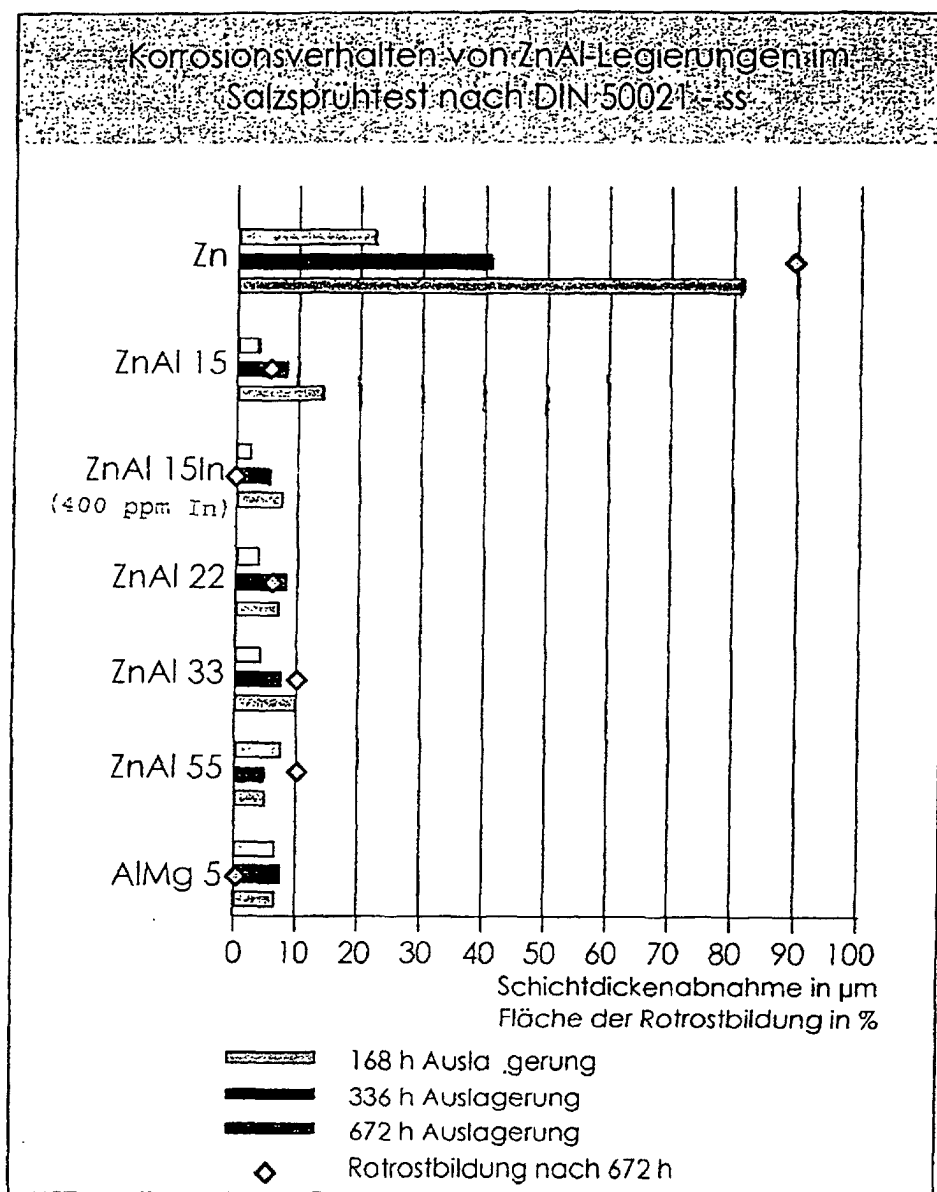


Abbildung 2

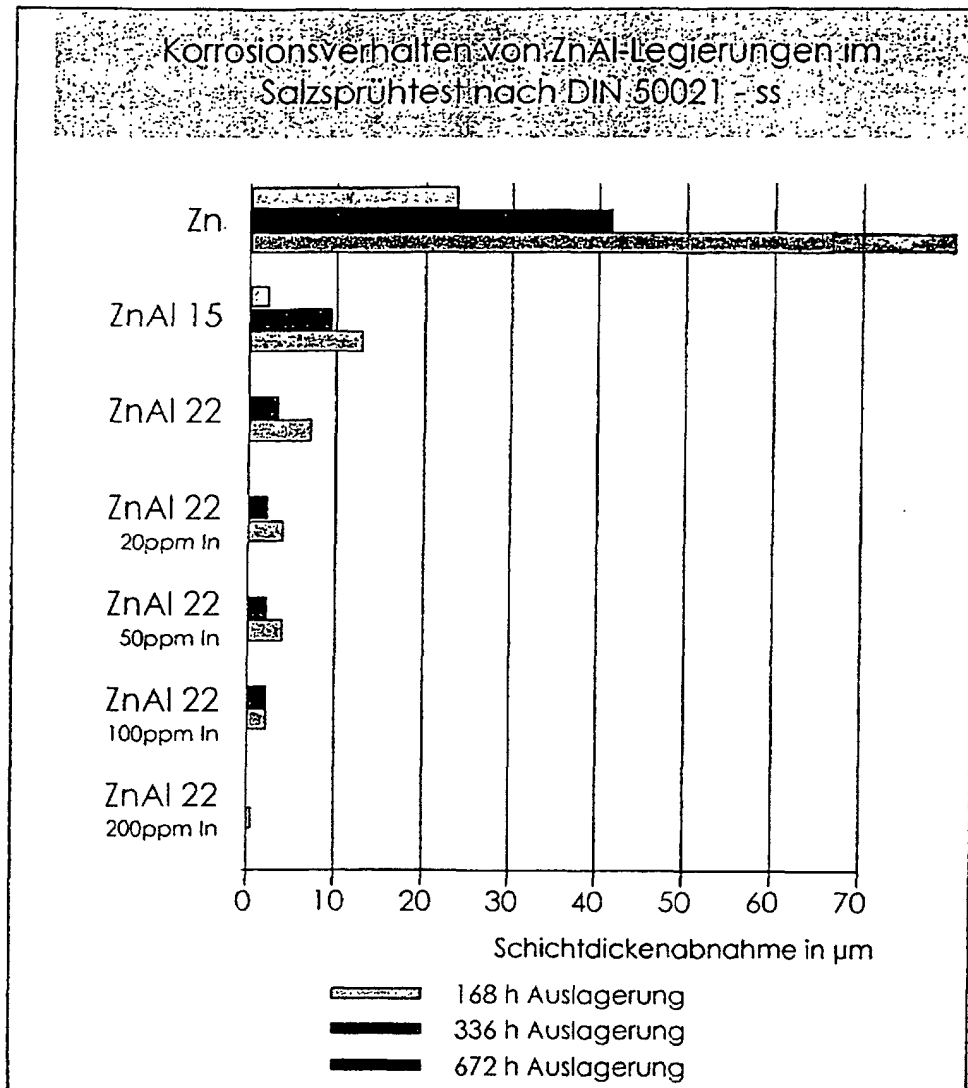


Abbildung 3