

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 027 169 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

09.01.2002 Patentblatt 2002/02

(51) Int Cl.7: **B05D 1/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/DE98/03266

(21) Anmeldenummer: **98961076.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **29.10.1998**

WO 99/22878 (14.05.1999 Gazette 1999/19)

(54) **VERFAHREN ZUR KORROSIONSFESTEN BESCHICHTUNG VON METALLSUBSTRATEN MITTELS PLASMAPOLYMERISATION**

METHOD FOR CORROSION-RESISTANT COATING OF METAL SUBSTRATES BY MEANS OF
PLASMA POLYMERISATION

PROCEDE DE REVETEMENT ANTICORROSION DE SUBSTRATS METALLIQUES PAR
POLYMERISATION AU PLASMA

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL SE

(30) Priorität: **31.10.1997 DE 19748240**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

16.08.2000 Patentblatt 2000/33

(73) Patentinhaber: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.**

80636 München (DE)

(72) Erfinder:

- **SEMRAU, Wolfgang**
D-26209 Kirchhatten (DE)

- **BAALMANN, Alfred**
D-27711 Osterholz-Scharmbeck (DE)

- **STUKE, Henning**
D-28359 Bremen (DE)

- **VISSING, Klaus-Dieter**
D-27321 Morsum (DE)

- **HUFENBACH, Hartmut**
D-28717 Bremen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 570 944

WO-A-91/12092

US-A- 4 391 843

US-A- 4 524 089

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 1 027 169 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsfesten Beschichtung von Metallsubstraten mittels Plasmapolymersation. Das Verfahren ist insbesondere dazu geeignet, Aluminium und Aluminiumlegierungen korrosionsfest zu beschichten.

[0002] Seit die Forschung sich mit der Erzeugung plasmapolymersierter Schichten durch Polymerisationsprozesse, die durch Zugabe gasförmiger Monomere in einen Gasentladungsprozess, der die notwendige Energie für die Polymerisation liefert, beschäftigt, hat es an Versuchen nicht gefehlt, diese Schichten so abzuscheiden, daß sie die beschichtete Oberfläche vor unterschiedlichen Angriffsarten zu schützen imstande sind. Diese Funktion ist keineswegs trivial, handelt es sich doch bei den plasmapolymerten Schichten um ausgesprochene Dünnschichten, die im Nanometerbereich bis hin zu wenigen Mikrometern anzusiedeln sind. Neben der Entwicklung von Kratzfestschichten, z. B. für optische Funktionselemente aus Kunststoffen (WO-A-8504601) wurde auch versucht, metallische Werkstoffe durch diese Art von Schichten zu schützen, mit mäßigem Erfolg. Selbst Angriffe, die als korrosiv nicht gravierend angesehen werden müssen, widerstanden diese Schichten nur für sehr kurze Zeiten.

[0003] In allen bisher bekannt gewordenen Versuchen auf Aluminiumwerkstoffen werden Oxidschichten in oxidierend eingestellten Plasmen als Haftvermittler eingesetzt, analog zu den üblichen Lackierverfahren, aber auch analog zur Oberflächenvorbereitung vor der Verklebung, die eine, meist mittels anodischer Oxidation erzeugte Oxidschicht benutzen. Die für eine gute Haftung wünschenswerte Aktivierung der Grenzfläche erfolgt, wenn überhaupt, durch Einlagerung artfremder Substanzen. In vielen Fällen wird die Anbindung ausschließlich über Adhäsionskräfte vorgenommen. Derartige Beschichtungs- oder Verklebungssysteme weisen erfahrungsgemäß nur mäßige Sicherheit gegen Unterwanderung auf, da durch Diffusion oder durch Permeationsvorgänge gebildeter Wasserdampf die Verbindung von Werkstoff und Beschichtung schwächt.

[0004] Andererseits ist die Plasmapolymersation ein Verfahren, mit dem sich durch Einwirkung eines Plasmas auf organischem Molekül der Gasphase Festkörperbeschichtungen mit vorwiegend organischem Charakter und hervorragenden Eigenschaften erzeugen lassen. Die Plasmapolymersation gehört zur Gruppe der Niederdruck-Plasmaprozesse und wird zunehmend industriell eingesetzt. Das große Interesse an dieser Technologie ist auf die Vorteile eines schnellen, berührungslosen, trockenchemischen sowie das Werkstück wenig belastenden Beschichtungsverfahrens zurückzuführen.

[0005] Mit Niedertemperaturplasmen abgeschiedene, plasmapolymere Schichten, im folgenden Plasmapolymere genannt, zeichnen sich wie folgt aus:

- Plasmapolymere sind oft dreidimensional hoch vernetzt, unlöslich, kaum oder nicht quellend und potentielle gute Diffusionsbarrieren.
- 5 - Sie sind verglichen mit konventionell hergestellten Polymeren aufgrund des hohen Vernetzungsgrades thermisch, mechanisch und chemisch ungewöhnlich stabil.
- 10 - Die Schichten zeigen auf den meisten Substratmaterialien eine gute Haftung bei hoher Dichte und sind mikroporenfrei.
- Die Schichten besitzen meistens eine amorphe Struktur und haben eine glatte, dem Substrat nachgebildete Oberfläche.
- 15 - Die Schichten sind sehr dünn, die Schichtdicke beträgt nur bis zu einige 100 nm bis zu 10 nm.
- 20 - Die Prozeßtemperaturen sind niedrig, Raumtemperatur bis ca. 100°C, insbesondere bis ca. 60°C.

[0006] Andererseits sind bisher keine Verfahren bekannt geworden, mit denen Metallsubstrate, insbesondere Substrate aus Aluminiumwerkstoffen, korrosionsfest mit einem Plasmapolymerten beschichtet werden können.

[0007] Rippenrohre aus dem Werkstoff AlMgSi0,5 werden vielfach in Brennkesseln verwandt. Solche Rippenrohre zeigen unter extremen Einsatzverhältnissen und in Grenzbereichen bezüglich der zugelassenen Gaszusammensetzung nicht immer eine ausreichende Korrosionsresistenz.

[0008] Die Bildung von Korrosionsprodukten führt auf der Gasseite im Bereich der Rippen zu Störungen, im fortgeschrittenen Stadium tritt zusätzlich zu einer Reduzierung der Wärmeaustauscherfläche auf der Brenngasseite auf.

[0009] Herkömmliche Korrosionsschutzmaßnahmen, die Stand der Technik sind, können aus mehreren Gründen nicht ergriffen werden. Verfahren wie Phosphatierung bzw. Chromatierung bedingen eine kontinuierlich Schwermetallionenemission an die Umgebung und scheiden aufgrund der zu erwartenden Verschärfung der Abwassergesetzgebung aus.

[0010] Lacksysteme kommen als Alternative ebenfalls nicht in Frage. Lacke als Oberflächenschutz führen zu einer Beeinträchtigung der Wärmeleitung, die im vorliegenden Fall nur in engen Grenzen tolerierbar ist. Weiterhin führt bei herkömmlichen Lackbeschichtungen die Wasserdampfdiffusion zu Unterwanderung der Schutzschicht. Bei der anschließenden Kondensation auf der Metalloberfläche verursacht dies ein Abheben der Schicht und eine Beschleunigung des Korrosionsvorgangs, wie dies von lokalisierten Korrosionsarten bekannt ist.

[0011] Eine Beschichtung solcher Rippenrohre für

Wärmetauscher mit einem Plasmapolymere wäre an und für sich wünschenswert. Diesbezügliche Versuche führten jedoch nicht zu korrosionsbeständigen Beschichtungen. In der Regel zeigte sich, daß die Plasmapolymere nicht fest genug an der Metalloberfläche haften und eine mehr oder weniger schnelle Unterwanderung der Beschichtung stattfand mit dem Ergebnis, daß es rasch zu Ablösungserscheinungen kommt.

[0012] Aus der DE-A-42 16 999 ist ein Verfahren zur Oberflächenbeschichtung von Silbergegenständen bekannt, bei dem die Oberfläche zunächst mit einem abtragenden Plasma behandelt und die Oberfläche anschließend mit einem Plasmapolymere beschichtet wird, wobei zunächst eine Kopplungsschicht, darauf eine permeationsverhindernde Oberflächenschicht und schließlich eine Versiegelungsschicht erzeugt werden. Für die Kopplungsschicht kommen insbesondere Ethylen und Vinyltrimethylsilan zum Einsatz, für die permeationsverhindernde Schicht Ethylen und für die Versiegelung Hexamethyldisiloxan in Verbindung mit Sauerstoff als plasmabildende Monomere, wobei ein kontinuierlicher Übergang zwischen den plasmabildenden Monomeren stattfindet. Die Beschichtungen sind weitgehend kratzfest und bilden einen guten Anlaufschutz, können aber so eingestellt sein, daß sie mit einem Reinigungsmittel entfernt werden können. Eine Beschichtung von Aluminiumsubstraten führt nicht zu korrosionsbeständigen Beschichtungen.

[0013] Insgesamt wäre es wünschenswert, über ein Verfahren zu verfügen, mit dem metallische Werkstoffe, insbesondere Aluminiumwerkstoffe dauerhaft und korrosionsfest mit einem Plasmapolymere beschichtet werden können.

[0014] Diese Ziel wird mit einem Verfahren der eingangs genannten Art erreicht, bei dem das Substrat in einem Vorbehandlungsschritt einer mechanischen, chemischen und/oder elektrochemischen Glättung unterworfen wird und anschließend bei einer Temperatur von weniger als 200°C und einem Druck von 10^{-5} bis 100 mbar einem Plasma ausgesetzt wird, wobei in einem ersten Schritt in einem reduzierenden Plasma die Oberfläche aktiviert und in einem zweiten Schritt das Plasmapolymere aus einem Plasma, das wenigstens ggf. eine Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthaltende, unter den Bedingungen des Plasmas verdampfbare Kohlenwasserstoff- oder siliciumorganische Verbindung, die Fluoratome enthalten können, enthält, abgeschieden wird.

[0015] Es wurde überraschend gefunden, daß die Kombination einer glättenden Vorbehandlung des zu beschichtenden Metallsubstrats mit einer Plasmahandlung das Problem der mangelnden Haftung der Beschichtung auf der Metalloberfläche löst. Dabei besteht die Plasmabehandlung wiederum aus 2 Schritten, zum einen aus einer Behandlung der Oberfläche mit einem reduzierenden Plasma, das abtragend auf die Oberfläche einwirkt, und einem zweiten Schritt, in dem die eigentliche Beschichtung direkt auf die plasmavorbehan-

delte Metallschicht aufgebracht wird.

[0016] Die Vorbehandlung, insbesondere Glättung der Oberfläche des Metallsubstrat kann mit mechanischen, chemischen oder elektrochemischen Mitteln erfolgen. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus mechanischer und chemischer Glättung. Der mechanischen und/oder chemischen Glättung kann in jedem Fall eine elektrochemische Glättung nachgeschaltet werden, wenn das jeweilige Metallsubstrat dies zuläßt. Das Elektropolierverfahren ist beispielsweise bei Rippenrohren aus physikalisch/technischen Gründen nicht zur Oberflächenbehandlung geeignet. Hier ist man auf chemische Verfahren, wie saures oder alkalisches Beizen, angewiesen. Gemäß DE-C-40 39 479 kann auch ein Kombination aus Beizen in Verbindung mit einer mechanischen Störung der Oberfläche durch Wischen, Bürsten, Strahlen oder dergleichen zum Einsatz kommen, wobei insbesondere das Werkstück mit einem Flüssigkeitsstrahl, daß das Beizmittel sowie abbrasiv wirkende Partikel enthält, beaufschlagt wird.

[0017] Bei dem zur Glättung der Oberfläche eingesetzten Beizverfahren handelt es sich um chemische Vorgänge, bei denen mit Hilfe aggressiver Chemikalien vornehmlich Oxid-, Rost- und Zunderschichten von der jeweiligen Metalloberfläche entfernt werden. Bei Beizflüssigkeiten handelt es sich meist um Säuren, die sowohl die Deckschichten als auch das Metall selbst angreifen. Das Beizen ist kein einheitlicher Vorgang. Vielmehr laufen verschiedene chemische und physikalische Vorgänge nebeneinander und auch nacheinander ab. Die Vorgänge sind oft elektrochemischer Natur, wobei es zwischen den Metalloxiden und der Metalloberfläche zur Bildung von Lokalelementen kommt.

[0018] Das Elektropolieren ist ein Verfahren zum Glänzen von Metalloberflächen, bei dem Erhöhungen und Grate elektrolytisch abgetragen werden.

[0019] Insbesondere bei Aluminium ist das chemische Glanzbeizen als Verfahren zur Einebnung von Oberflächenrauigkeiten weit entwickelt. Grundsätzlich hat es eine größere Bedeutung als das Elektropolieren. Es gibt eine Reihe chemischer Glanzbeizen für Aluminium.

[0020] Die meisten chemischen Glanzlösungen sind auf Phosphorsäurebasis aufgebaut. Ein Zusatz von Salpetersäure bewirkt die Bildung spiegelnder Oberflächen und verbessert auch ihre Qualität. Die Zugabe von Schwefelsäure beschleunigt die Metallauflösung und verbessert die Einebnung. Weitere Zusätze können die Metallabtragsgeschwindigkeit weiter erhöhen und die Standzeiten des Bades verlängern.

[0021] Die Wirkung von Beizen, auch Glanzbeizen, läßt sich in Verbindung mit mechanischen Oberflächenbehandlungsverfahren weiter vergleichmäßigen und beschleunigen. Erfindungsgemäß kommt insbesondere eine solche Kombination von mechanischen und chemischen Oberflächenbehandlungsverfahren zur Glättung, wie sie in der DE-C-40 39 479 beschrieben sind, zum Einsatz.

[0022] Aufgrund der amphoteren Eigenschaften von Aluminium und seiner Legierungen können dort auch alkalische Lösungen zum Reinigen und Beizen eingesetzt werden.

[0023] Im allgemeinen wird die Oberfläche durch die Glättungsbehandlung bis hin zu einem gemittelten Mittenrauhigkeit von weniger als 350 nm, vorzugsweise weniger als 250 nm geglättet. Durch Elektropolieren, insbesondere auch nachgeschaltetes Elektropolieren nach einer mechanisch/chemischen Glättung, können gemittelte Mittenrauhigkeit von weniger als 100 nm erreicht werden.

[0024] Die auf diese Art und Weise erzielten geglätteten Oberflächen sind allerdings immer noch nicht optimal für die Aufbringung eines Plasmapolymers geeignet. Wird im Anschluß an die mechanische/chemische und/oder elektrochemische Glättung ein Plasmapolymers aufgetragen, zeigt dies noch nicht die erwünschten Standzeiten unter korrosiven Bedingungen. Voraussetzung hierfür ist eine weitere Oberflächenbehandlung mittels eines reduktiv eingestellten Plasmas, insbesondere eines Wasserstoffplasmas. Diese Plasmabehandlung erfolgt bei Temperaturen von $\leq 200^{\circ}\text{C}$ bei Drücken von ≤ 100 mbar, insbesondere bei $\leq 100^{\circ}\text{C}$ und ≤ 10 mbar. Dem Wasserstoff als Träger des Plasmas können weitere Gase beigemischt werden, beispielsweise Kohlenwasserstoffe und insbesondere Olefine, wie nachstehend beschrieben, sowie Sauerstoff, Stickstoff oder auch Argon, wobei darauf zu achten ist, daß der reduzierende Charakter beibehalten wird.

[0025] Das Ergebnis dieser Plasmabehandlung ist die Erzielung einer aktivierten Oberfläche. Unter den reduzierenden Bedingungen wird vermutlich eine Verringerung der Aluminiumoxidschicht und/oder oberflächennaher Aluminiumhydroxide auf der Metalloberfläche herbeigeführt, so daß sich Ansatzpunkte für eine reaktive Anbindung eines später aufgetragenen Plasmapolymers direkt an das Metall ergeben. Weiterer Nebeneffekt ist, daß die Oberfläche durch die Plasmabehandlung weiter geglättet wird.

[0026] Auf die plasmabehandelte Oberfläche wird, vorzugsweise zunächst unter weiter reduzierenden Bedingungen, ein Plasmapolymers niedergeschlagen. Als Hauptbestandteil dieses Plasmapolymers dient Kohlenwasserstoff- und/oder eine siliciumorganische Verbindung, die Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome enthalten kann, wobei diese Kohlenwasserstoff- oder siliciumorganische Verbindung einen Siedepunkt aufweist, das sie unter den in der Plasmabeschichtungskammer herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen verdampfbar ist. In erster Linie kommen hierfür Alkane, Alkene, aromatische Kohlenwasserstoffe, Silane, Siloxane, Silazane und Silathiane in Frage, vorzugsweise Siloxane. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Hexamethyldisiloxan und Hexamethylcyclotrisiloxan. Andere Verbindungen sind Hexamethylcyclotrisilazan und Hexamethylcyclotrisilazan, wie auch Hexamethyldisilathian. Einsetzbar sind auch höhere Homologe

dieser Verbindungen und Mischungen solcher Verbindungen, ebenso wie die teilweise oder vollständig fluorierten Derivate.

[0027] Als Co-Monomer für die Bildung des Plasmapolymers aus siliciumorganischen Monomeren kommen Kohlenwasserstoffe, insbesondere Olefine in Frage, beispielsweise Ethylen, Propen und Cyclohexen. Silane, insbesondere vinylhaltige siliciumorganische Verbindungen können ebenfalls als Co-Monomere eingesetzt werden, beispielsweise Vinyltrimethylsilazan. Diese ungesättigten Monomeren können der O-, N- oder S-Atom-haltigen siliciumorganischen Verbindung in festen oder sich ändernden Anteilen zugemischt werden, wobei eine abgestufte Zumischung in Frage kommt. Beispielsweise kann bei stufenweisem Aufbau des Plasmapolymers zunächst eine Übergangsschicht auf der Metalloberfläche aufgebaut werden, die ausschließlich oder überwiegend aus der siliciumorganischen Verbindung besteht, und anschließend der Kohlenwasserstoff zugemischt werden. Die umgekehrte Verfahrensweise ist ebenfalls möglich. Auf diese Art und Weise lassen sich die Eigenschaften der Plasmapolymersbeschichtung dahingehend verändern, daß eine optimale Anheftung an das Metallsubstrat und/oder eine optimale Beständigkeit gegen korrodierende Substanzen gegeben ist. Ein solch gradierter Aufbau ist beispielsweise aus der DE-A-42 16 999 bekannt.

[0028] Bei der Plasmapolymersation können zusätzlich zu diesen Monomeren weitere Gase eingespeist werden, beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Argon, um die Eigenschaften des Plasmas und des Plasmapolymers zu beeinflussen.

[0029] Die Plasmapolymersation findet im allgemeinen bei einer Temperatur von $\leq 200^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\leq 100^{\circ}\text{C}$ und insbesondere etwa 60°C statt. Der Druck in der Plasmabeschichtungskammer liegt im allgemeinen bei ≤ 10 mbar.

[0030] Die durch die Plasmapolymersbildung gebildete Schicht auf dem Metallsubstrat hat zweckmäßigerweise eine Dicke von 100 nm bis 10 μm . Es ist aber ohne weiteres möglich, für besondere Zwecke Schichtdicken von weniger als 100 nm zu erzeugen.

[0031] Im Gegensatz zu anderen Beschichtungen, auch anders aufgetragenen Plasmapolymersbeschichtungen, wird erfindungsgemäß eine Glättung der Oberfläche durch eine einebnende Beizung erzielt, deren Wirkung durch einen überlagerte leichte mechanische Komponente gesteigert und vergleichmäßigt wird. Es kommt daher weniger zu einer mechanischen Verklammerung der Polymerbeschichtung auf dem Metallsubstrat aufgrund einer relativ hohen Rauigkeit des Substrats, sondern vielmehr zu einer eher chemischen Anbindung an freie Valenzen der freigelegten und freigeätzten Metalloberfläche. Es wird im allgemeinen eine nahezu spiegelblanke, optisch ansprechende Oberfläche auf nicht strukturierten Metalloberflächen erreicht. Insbesondere wird erreicht, daß die Beschichtung von ihrer Dicke her nicht mehr in den Oberflächenstrukturen

einer rauen Metalloberfläche "untergeht", sondern eine gleichmäßige, ebene Schicht entsteht.

[0032] Eine im Vergleich zur technischen Oberfläche um ein Mehrfaches gesteigerte Korrosionsschutzwirkung wurde erfindungsgemäß erzielt.

[0033] Eine weitere Steigerung der Langzeitkorrosionsbeständigkeit wird durch den Einbau eines im Vakuum verdampfenden Korrosionsinhibitors in vorzugsweise die unterste Lage der plasmapolymeren Beschichtung erzielt. Im Gegensatz zu bisher vorliegenden Ergebnissen ist es nicht wesentlich, daß ein solcher Korrosionsinhibitor direkt auf die Substratoberfläche eingebracht wird, also nicht direkt in der Haftungsebene liegt und diese dadurch schwächt. Vielmehr wird eine Fernwirkung erzielt, die insbesondere mit der Verwendung leitfähiger Polymere verbunden ist. Geeignete solche Polymere sind beispielsweise Polyaniline, die im Vakuum einen geringen Dampfdruck haben oder in feinstverteilter Form in das Plasmapolymere eingebracht werden können, in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%.

[0034] Über den Einsatz auf Aluminiumwerkstoffe hinaus ist die beschriebene Technologie auf weitere metallische Werkstoffe, insbesondere solche, die zur Ausbildung einer Oberflächenoxidschicht neigen, anwendbar.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiterhin dazu eingesetzt werden, eine plasmapolymerische Grundierung auf ein Metallsubstrat aufzubringen, die dann anschließend durch weitere Beschichtungen ergänzt wird. Hierdurch können korrosionsfeste Beschichtungen für verschiedenste Zwecke mit hoher Beschichtungsdicke erzielt werden, die genügend Schichtdicke für eine abrasive Beanspruchung haben. Besonders gut hierfür geeignet sind Ormocere. Beschichtungen von Ormoceren haben von ihrem strukturellen Aufbau her Ähnlichkeit mit hochvernetzten plasmapolymeren Beschichtungen, können jedoch ohne den relativ langsamen Beschichtungsprozess im Vakuum aufgebaut werden. Die typischen Schichtdicken liegen hierbei in der Größenordnung von 1 bis 100 nm. Mit der Kombination sind ähnlich gute Korrosionseigenschaften zu erzielen wie mit plasmapolymeren Beschichtungen allein.

[0036] Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Beschichtung von Aluminiumwerkstoffen geeignet, wobei die erzielte Korrosionsbeständigkeit den Aluminiumwerkstoff besonders für den Einsatz als Wärmetauscher und zur Herstellung von Rippenrohren für Wärmetauscher in Brennkesseln geeignet macht.

Beispiel

[0037] Als Testmaterial wurden Rechteckproben aus dem Werkstoff AlMgSi0,5 verwandt. Die Proben wurden zunächst einem mehrstufigen Reinigungsverfahren unterworfen, um Fremstoffe, wie Öle und Fette zu entfernen. Anschließend wurde die Oberfläche der Bleche mit einem kombinierten Beiz- und Elektropolierverfahren

behandelt.

[0038] Die Proben wurden zunächst mittels Bürste in einer pH-neutralen Seifenlauge mechanisch gereinigt, danach abgespült, und erneut in der Seifenlauge 30 min. bei $t = 70^{\circ}\text{C}$ im Ultraschallbad behandelt. Nach weiterem Abspülen mit fließendem Wasser und Trocknen mit Heißluft wird im Ultraschallbad mit Aceton reinst entfettet und mit Heißluft getrocknet.

[0039] Anschließend werden die Metallproben in einer Beize aus 46,0 Teilen Wasser, 50,0 Teilen konzentrierte Salpetersäure und 4,0 Teilen Flußsäure bei Raumtemperatur 120 s gebeizt. Nach Abspülen mit Wasser und Ethanol wurde das Werkstück dann elektrochemisch poliert. Als Elektrolyt diente eine Mischung aus 78 ml 70 bis 72 %-ige Chlorsäure, 120 ml aqua dest, 700 ml Ethanol und 100 ml Butylglykol. Das Elektropolieren wurde über einen Zeitraum von 180 s bei einer Elektrolyttemperatur von -15 bis $+8^{\circ}\text{C}$, einem Polierstrom von 5 bis 18 A/dm² und einer Polierspannung von 19 bis 11 V durchgeführt.

[0040] Unmittelbar nach dem Elektropolieren wurde die Probe mit Wasser abgespült und im Ultraschallbad 10 min. in kaltem Wasser behandelt. Zum Schluß wurde mit Heißluft getrocknet.

[0041] Vor der Oberflächenglättung hatte das Werkstück eine matte Oberfläche mit einer Mittenrauigkeit von $0,570\text{ }\mu\text{m}$ (gemittelt aus 5 Messungen). Nach der Elektropolitur betrug die Mittenrauigkeit weniger als 100 nm. Die Oberfläche war hochglänzend.

[0042] Die Plasmabehandlung wurde in einer üblichen Plasmapolymerisationsanlage durchgeführt, bei der in den Unterdruckbehälter das monomere Gas eingeführt und durch hoch frequenten Wechselstrom und/oder Mikrowellenenergie zur Plasmabildung angeregt wurde.

[0043] In dem ersten Schritt der Plasmabehandlung wurde das Aluminiumwerkstück bei 60°C und 50 mbar 120 s mit einem Wasserstoffplasma beaufschlagt. Der Wasserstoff wurde sukzessive durch Einspeisung von Hexamethyldisiloxan bei einem Druck von 10 mbar ersetzt. Der Volumenstrom betrug zu 500 ml/min., die Leistung lag bei max. 5 KW. Die Auftragung erfolgte in einer Schichtdicke von 500 nm.

[0044] Das Beispiel wurde dahingehend variiert, daß bei der Plasmapolymerisation zunächst auf die Metalloberfläche ein Plasmapolymere aus Ethylen als Monomer aufgebracht wurde, dem in zunehmenden Mengen Hexamethyldisiloxan zugemischt wurde, bis das Ethylen vollständig verdrängt war.

[0045] In weiteren Versuchen wurden den Monomeren als Zusatzgase Sauerstoff und Stickstoff beige-mischt.

[0046] In allen diesen Verfahren wurden hoch korrosionsfeste, dünne, transparente Schichten auf der Oberfläche des Aluminiumbleches abgeschieden, das seinen hochglänzenden Charakter behielt.

[0047] Durch Elektronenmikroskopie wurde festgestellt, daß die plasmapolymerische Schicht eine gute Anbin-

dung an die Metalloberfläche besitzt. Die plasmapolymerisierte Schicht ist amorph und praktisch fehlerfrei, d. h. sie weist keine Poren oder Einschlüsse auf.

[0048] Das Korrosionsverhalten der so beschichteten Aluminiumbleche wurde in 25 %-iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur und 60 bis 70°C sowie in 20 %-iger Salpetersäure bei Raumtemperatur geprüft. Alle Proben erwiesen sich in den über mehrere Stunden durchgeführten Tests als beständig. Es trat keine Einwanderung der Testflüssigkeit in die Beschichtung oder gar Unterwanderung der Beschichtung durch die Flüssigkeit auf. Ablösungserscheinungen wurden nicht beobachtet.

[0049] Die erfindungsgemäß beschichteten Aluminiumbleche erwiesen sich bei 350°C unter Bedingungen, wie sie in einem Wärmetauscher für Brennwertkessel herrschen, absolut beständig. Sie weisen zudem eine herabgesetzte Oberflächenspannung auf, weshalb eine geringere Tendenz zu mineralischen Anlagerungen, beispielsweise in Form von Kesselstein, besteht. Die herabgesetzte Oberflächenspannung schützt auch vor biologischem Bewuchs, beispielsweise bei Werkstücken, die Seewasser ausgesetzt sind,

Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsfesten Beschichtung von Metallsubstraten mittels Plasmapolymerisation, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Substrat in einem Vorbehandlungsschritt einer mechanischen, chemischen und/oder elektrochemischen Glättung unterworfen wird und anschließend bei einer Temperatur von weniger als 200°C und einem Druck von 10^{-5} bis 100 mbar einem Plasma ausgesetzt wird, wobei in einem ersten Schritt in einem reduzierenden Plasma die Oberfläche aktiviert und in einem zweiten Schritt ein Plasmapolymer aus einem Plasma, das wenigstens eine ggfs. Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel enthaltende, unter den Bedingungen des Plasmas verdampfbare Kohlenwasserstoff- oder siliciumorganische Verbindung, die Fluoratomer enthalten kann, enthält, abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Metallsubstrat Aluminium oder eine Aluminiumlegierung ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Metallsubstrat einer Kombination von mechanischer Oberflächenbehandlung und Beizen unterworfen wird.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Metallsubstrat elektrochemisch poliert wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche

che, **gekennzeichnet durch** eine gemittelte Mittentrauhigkeit des Metallsubstrats nach der Glättungsbehandlung von weniger als 350 nm.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Plasmabehandlung bei einer Temperatur von $\leq 100^\circ\text{C}$ erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** im ersten Schritt der Plasmabehandlung die Oberfläche mit einem Wasserstoffplasma bei einem Druck ≤ 100 mbar aktiviert wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die siliciumorganische Verbindung im zweiten Schritt der Plasmabehandlung ein Siloxan, Silazan oder Silathian enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Siloxan, insbesondere Hexamethyldisiloxan oder Hexamethylcyclotrisiloxan eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Plasma einen Kohlenwasserstoff, insbesondere ein Olefin enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Kohlenwasserstoff Ethylen, Propylen oder Cyclohexen ist.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abscheidung im zweiten Plasmabehandlungsschritt bei einem Druck von ≤ 10 mbar unter zunächst reduzierenden Bedingungen stattfindet.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** Sauerstoff, Stickstoff und/oder ein Edelgas in das Plasma eingespeist wird.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Plasmapolymerschicht in einer Dicke von 100 nm bis 1 μm aufgetragen wird.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** in das Plasmapolymer ein Korrosionsinhibitor eingebracht wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Korrosionsinhibitor ein Polyanilin

in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% ist.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das plasma-beschichtete Metallsubstrat mit einer weiteren Beschichtung versehen wird.
18. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche auf einen Aluminium-Wärmetauscher, insbesondere in Form von Rippenrohren.
19. Metallsubstrat mit einer korrosionsfesten Beschichtung, **dadurch gekennzeichnet, daß** es nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 erhältlich ist.

Claims

1. A method for corrosion-resistant coating of metal substrates by means of plasma polymerisation, **characterized in that** the substrate is subjected in a preliminary treatment step to mechanical, chemical and/or electrochemical smoothing and is then exposed to a plasma at a temperature of less than 200 °C and a pressure from 10^{-5} to 100 mbar, wherein the surface is activated in a first step in a reducing plasma and a plasma polymer is deposited in a second step from a plasma which contains at least one hydrocarbon or organo-silicon compound, which can contain fluorine atoms, which can be vaporised under the conditions of the plasma and which optionally contains oxygen, nitrogen or sulphur.
2. A method according to claim 1, **characterized in that** the metal substrate is aluminium or an aluminium alloy.
3. A method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the metal substrate is subjected to a combination of mechanical surface treatment and etching.
4. A method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the metal substrate is electrochemically polished.
5. A method according to any of the preceding claims, **characterized by** an average mean roughness of the metal substrate after the smoothing treatment of less than 350 nm.
6. A method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the plasma treatment is effected at a temperature of ≤ 100 °C.
7. A method according to any of the preceding claims,

characterized in that in that the surface is activated with a hydrogen plasma at a pressure ≤ 100 mbar in the first step of the plasma treatment.

8. A method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the organo-silicon compound in the second step of the plasma treatment contains a siloxane, silazane or silathiane.
9. A method according to claim 8, **characterized in that** a siloxane, especially hexamethyldisiloxane or hexamethylcyclotrisiloxane is used.
10. A method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the plasma contains a hydrocarbon, especially an olefin.
11. A method according to claim 10, **characterized in that** the hydrocarbon is ethylene, propylene or cyclohexene.
12. A method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the separating out in the second plasma treatment step takes place at a pressure of ≤ 10 mbar under initially reducing conditions.
13. A method according to any of the preceding claims, **characterized in that** oxygen, nitrogen and/or a noble gas is fed into the plasma.
14. A method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the plasma polymer coating is applied to a thickness of 100 nm to 1 μ m.
15. A method according to any of the preceding claims, **characterized in that** a corrosion inhibitor is introduced to the plasma polymer.
16. A method according to claim 15, **characterized in that** the corrosion inhibitor is a polyaniline in an amount from 0.1 to 1% by weight.
17. A method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the plasma coated metal substrate is provided with a further coating.
18. Use of the method according to any of the preceding claims on an aluminium heat exchanger, especially in the form of finned tubes.
19. A metal substrate with a corrosion-resistant coating, **characterized in that** it is obtainable according to a method according to any of claims 1 to 17.

Revendications

1. Procédé de revêtement résistant à la corrosion de

substrats métalliques au moyen d'une polymérisation à plasma,

caractérisé en ce qu'

on soumet le substrat, dans une étape de prétraitement, à un lissage mécanique, chimique et/ou électrochimique, puis on l'expose à une température inférieure à 200°C et à une pression de 10^{-5} à 100 mbar à un plasma, opération dans laquelle, dans une première étape, on active la surface dans un plasma réducteur, et dans une seconde étape, on dépose un polymère plasmatique constitué d'un plasma qui contient au moins un composé organique d'hydrocarbure ou de silicium, vaporisable dans les conditions du plasma, contenant au moins le cas échéant un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, ce composé pouvant contenir des atomes de fluor.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le substrat métallique est l'aluminium ou un alliage d'aluminium. 20
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'** on soumet le substrat métallique à une combinaison de traitement de surface métallique et de mordantage. 25
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'** on polit électrochimiquement le substrat métallique. 30
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par** une rugosité moyenne du substrat métallique après traitement de lissage inférieure à 350 nm. 35
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement plasmatique s'effectue à une température inférieure ou égale à 100°C. 40
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** dans la première étape du traitement au plasma on active la surface avec un plasma à l'hydrogène à une pression ≤ 100 mbar. 50
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le composé d'organosilicium dans la seconde étape du traitement au plasma contient un siloxane, un

silazane ou un silathiane.

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce qu'** on utilise un siloxane, en particulier l'hexaméthyl di-siloxane ou l'hexaméthyl cyclotrisiloxane. 5
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le plasma contient un hydrocarbure, en particulier une oléfine. 10
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'hydrocarbure est l'éthylène, le propylène ou le cyclohexène. 15
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le dépôt dans la seconde étape de traitement au plasma s'effectue à une pression ≤ 10 mbar et dans des conditions tout d'abord réductrices. 20
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'** on introduit de l'oxygène, de l'azote et/ou un gaz rare dans le plasma. 25
14. Procédé selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'** on dépose la couche de polymère plasmatique en une épaisseur de 100 nm à 1 μ m. 30
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'** on introduit dans le polymère plasmatique un inhibiteur de corrosion. 35
16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce qu'** l'inhibiteur de corrosion est une polyaniline en une quantité de ,01 à 1 % en poids. 40
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'** on munit d'une couche supplémentaire le substrat métallique revêtu de plasma. 45
18. Application du procédé selon l'une des revendications précédentes à un échangeur d'ions en aluminium, en particulier sous forme de tubes à nervures. 50

19. Substrat métallique présentant un revêtement anti-corrosion,
caractérisé en ce qu'on l'obtient selon un procédé
d'une des revendications 1 à 17.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55