



(11) **EP 2 468 913 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.06.2012 Patentblatt 2012/26

(51) Int Cl.:
C23C 4/02 (2006.01) **C23C 4/12** (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01) **C23C 4/04** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11195371.7**

(22) Anmeldetag: **22.12.2011**

(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
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **27.12.2010 DE 102010064222**

(71) Anmelder: **Hundt, Stefan**
96190 Untermerzbach (DE)

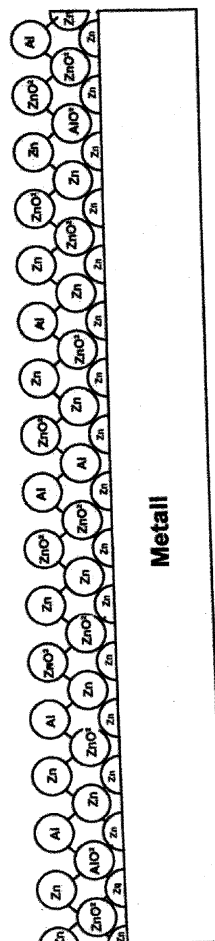
(72) Erfinder: **Hundt, Stefan**
96190 Untermerzbach (DE)

(74) Vertreter: **Isarpatent**
Patent- und Rechtsanwälte
Friedrichstrasse 31
80801 München (DE)

(54) **Beschichtetes Metallsubstrat**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Metallsubstrat mit einer Beschichtung auf Zinkbasis, das weiterhin Silizium enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen beschichteten Metallsubstrats.

Fig 2



EP 2 468 913 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Metallsubstrat mit einer Beschichtung auf Zinkbasis, das weiterhin Silizium enthält. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen beschichteten Metallsubstrats.

[0002] Zinkbeschichtungen auf Metallsubstraten sind bereits seit Langem bekannt und werden zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Bauteilen aus Eisen, insbesondere im Automobilbau, seit Langem erfolgreich verwendet. Hierbei werden die Legierungen in der Regel elektrolytisch auf den zu beschichtenden Substraten abgeschieden.

[0003] In der Praxis haben sich daneben Beschichtungsverfahren wie das Flammsspritzverfahren oder das Lichtbogenspritzverfahren bewährt.

[0004] Beim Lichtbogenspritzen werden zwei drahtförmige, elektrisch leitende Spritzwerkstoffe kontinuierlich unter einem bestimmten Winkel aufeinander zugeführt. Zwischen den Spritzdrähten (Elektroden) brennt nach dem Zünden ein Lichtbogen mit einer Temperatur von ca. 4.000°C und schmilzt den Spritzwerkstoff ab. Ein starker Druckluftstrom zerstäubt das Schmelzgut und beschleunigt die Spritzpartikel auf die Werkstückoberfläche. Verfahrensbedingt können nur metallisch leitende, drahtförmige Werkstoffe verarbeitet werden. Hierbei werden insbesondere Zinkschichten auf Metallsubstraten aufgebracht.

[0005] Das Flammsspritzen gehört zu den thermischen Beschichtungsverfahren. Mittels Flammsspritzen können Pulver-, Draht-, etc. Zusatzwerkstoffe verarbeitet und auf Bauteiloberflächen aufgespritzt werden. Die Prozessenergie resultiert aus der Verbrennung eines Brenngas-Sauerstoff-Gemisches. In Abhängigkeit vom verwendeten Brenngas können Flammentemperaturen bis ca. 3.160°C erreicht werden. Verarbeitbare Materialien umfassen Metalle, Keramiken und Kunststoffe. Die Verarbeitung von Zink wird oftmals auch als "Spritzverzinken" bezeichnet.

[0006] Gängige Beschichtungen zum Korrosionsschutz von Metallsubstraten umfassen in der Regel Zink oder ein Gemisch aus Zink und Aluminium, das beispielsweise durch eines der vorgenannten Verfahren auf das Metallsubstrat aufgebracht wird. Hierbei werden bereits gute Materialeigenschaften erzielt, d.h. insbesondere guter Korrosionsschutz im Vergleich zu den unbeschichteten Metallsubstraten. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass derartige Beschichtungen in Langzeitkorrosionstests keine ausreichende Korrosionsbeständigkeit mit sich bringen und auch andere Eigenschaften, z.B. das Haftvermögen der Beschichtung auf dem Substrat, verbesserungsfähig sind.

[0007] Es liegt der vorliegenden Erfindung insofern die Aufgabe zu Grunde, eine neue Beschichtung für Metallsubstrate auf Zinkbasis bereitzustellen, die verbesserte Eigenschaften wie beispielsweise höhere Haftfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit bereitstellt.

[0008] Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0009] Erfindungsgemäß wird eine verbesserte Beschichtung von Metallsubstraten auf Zinkbasis dadurch bereitgestellt, dass die Beschichtung weiterhin Silizium enthält.

[0010] Die Beschichtung kann neben Zink und Silizium weitere Elemente enthalten, beispielsweise Aluminium, Titan und/oder Zirkon. Es ist jedoch essenziell, dass Silizium in ausreichender Menge mit aufgenommen wird.

[0011] Der Massenanteil des Siliziums in der Beschichtung beträgt ca. 0,5 - 6 Masse%. Falls weniger als 0,5 Masse% enthalten sind, können die vorteilhaften Wirkungen wie beispielsweise höhere Haftfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit möglicherweise nicht erreicht werden. Bei einem zu hohen Massenanteil kann die Schutzwirkung der Beschichtung nachlassen. Mit Schutzwirkung ist hier insbesondere die chemische Werkstoffeigenschaft der Beschichtung gemeint.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung von 4-6 Masse%, bevorzugt ungefähr 5 Masse%.

[0013] Ein Silizium-Mengenanteil von 5 Masse% hat sich als der vorteilhafteste Anteil in der Zinkbeschichtung erwiesen. Es konnten hier die geringste Weißrostbildung beobachtet werden. Weißrost ist die Bezeichnung für Korrosionsprodukte, die unter bestimmten Bedingungen auf Zinkoberflächen gebildet werden, beispielsweise bei eingeschränktem Zugang von CO₂ aus der Luft. Weißrost tritt oft nach der Verzinkung auf; dabei ist er unerwünscht, da er den Korrosionsschutz mindert, unansehnlich sowie teilweise gesundheitsschädlich ist.

[0014] Die typische Zusammensetzung des Weißrostes lautet: 2 ZnCO₃ • 3 Zn(OH)₂ 3 H₂O, Zinkhydroxid, wenig Zinkoxid und sehr wenig Zinkcarbonat.

[0015] Bei einem Siliziumanteil von 5 Masse% konnte eine nur leichte Weißrostbildung beobachtet werden. Bei Verwendung von nur 4 Masse% Silizium nahm die Weißrostbildung um 10% zu, lag aber nach wie vor auf akzeptablem Niveau. Die Weißrostbildung nahm dementsprechend bei sinkenden Siliziumanteilen zu, war aber selbst bei einem geringen Anteil von 0,5 Masse% Silizium noch bedeutend geringer, als bei einer "reinen" Zinkbeschichtung mit 99,95 Masse% Zink.

[0016] Als bevorzugteste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erwies sich die Zusammensetzung:

94,5% Zink
5,0 % Silizium
0,5% Aluminium, Zirkon, Titan

[0017] Diese wies die besten Ergebnisse hinsichtlich Korrosionsverhalten und Haftfestigkeit auf.

[0018] Die Korrosion bezeichnet gemeinhin den Vorgang der Oxidation von Metallen. Man unterscheidet unter anderem zwischen Säurekorrosion und Luftkorrosion. Bei der Säurekorrosion ist das Oxidationsmittel eine Säure.

re, wie etwa Kohlensäure oder schweflige Säure, die sich aus Abgasen und Regen bilden. Bei der Luftkorrosion ist der Sauerstoff der Luft Reaktionspartner. Produkt der Säurekorrosion sind die Salze der entsprechenden Säure. Produkt der Luftkorrosion ist ein entsprechendes Oxid. In einem ersten Schritt reagieren Sauerstoffatome in Anwesenheit von Wasser. Es bilden sich Metallionen und Hydroxide, die sich verbinden. Die Hydroxide werden weiter oxidiert, bis ein Gemisch verschiedener Oxide entsteht. Diese Oxide und Salze der Säuren sind meist spröde oder wasserlöslich und sorgen so für eine fortschreitende Korrosion.

[0019] Die der Erfindung zugrunde liegenden Effekte werden wie folgt erklärt (ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen):

[0020] Man unterscheidet, wie oben angesprochen, unter anderem zwischen Säurekorrosion und Luftkorrosion. In beiden Fällen reagieren Metalle unter Elektronenabgabe, die frei werdenden Elektronen:

[0021] Durch die elektrochemische Reaktion zwischen Metall und Korrosionsmittel gibt das Metall seine Elektronen an das korrosive Mittel ab, das Metall wird abgetragen. Bei der vorliegenden Erfindung wird die elektrochemische Reaktion wesentlich verlangsamt ohne den aktiven Korrosionsschutz zu beeinträchtigen. Die freiwerdenden Elektronen werden durch das Silizium innerhalb der Grenzschicht verschoben und nur begrenzt an das korrosive Mittel abgegeben.

[0022] Wie aus den beigefügten Figuren 1 bis 6 erkennbar ist, ergibt sich durch die Hinzufügung von Silizium eine einzigartige Molekularstruktur der Beschichtung, die für deutlich bessere Eigenschaften der Beschichtung sorgt, insbesondere für eine Verbesserung der Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Metallsubstrat sowie eine deutlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit.

[0023] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen vorzugsweise eine Schichtdicke von 100-300 µm, beispielsweise ungefähr 190 µm auf. Es wird weiterhin bevorzugt, dass das Metallsubstrat aus Eisen oder einer Eisenlegierung besteht. Es ist jedoch auch denkbar, andere Metalle, wie beispielsweise Titan, Nickel, Kupfer etc. bzw. deren Legierungen mit der erfindungsgemäßen Beschichtung zu überziehen.

[0024] In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei dem Metallsubstrat um einen Stahlgegenstand, beispielsweise ein Stahlblech.

[0025] Durch die Einbringung von Silizium in die Beschichtung des Metallsubstrates kann, wie in den beigefügten Beispielen verdeutlicht wird, die Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Substrat etwa um das Vierfache, und gleichzeitig die Korrosionsbeständigkeit um ein Vielfaches erhöht werden. Die beschichteten Oberflächen weisen zudem geschlossene Poren auf und sind öl- und schmutzabweisend.

[0026] Die erfindungsgemäßen, beschichteten Metallsubstrate können durch gängige Verfahren hergestellt werden, indem ein Beschichtungsgemisch bereitgestellt

wird, das wenigstens Zink und Silizium umfasst, und dieses Gemisch auf ein Metallsubstrat aufgebracht wird. Beispielsweise kann ein derartiges Beschichtungsgemisch durch Lichtbogenspritzverfahren kurz vor dem Aufbringen der Beschichtung auf das Metallsubstrat gebildet werden. Eine weitere Möglichkeit der Herstellung besteht im Gasflammspritzverfahren, das oben ausgeführt wurde.

[0027] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, dass die Metallteile durch Sandstrahlen vorbehandelt werden, da hierdurch die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat verbessert wird.

[0028] Die vorliegende Erfindung wird weiterhin durch Figuren und ein Ausführungsbeispiel veranschaulicht.

[0029] In den Figuren zeigt:

Figur 1: ein mit Zink beschichtetes Metallsubstrat;

Figur 2: ein mit Zink und Aluminium beschichtetes Metallsubstrat;

Figur 3: ein erfindungsgemäßes, mit Zink und Silizium beschichtetes Metallsubstrat;

Figur 4: ein erfindungsgemäßes, mit Zink, Aluminium und Silizium beschichtetes Metallsubstrat;

Figur 5: Schichtdicken nach Korrosionstest bei 1.440 Std. im Salzsprühtest; und

Figur 6: Haftzugfestigkeit und Bruchkraft der beschichteten Substrate.

[0030] Das Element "X" in den Figuren 3 und 4 symbolisiert ein Verbundsystem mit anorganischen und organischen Werkstoffkomponente.

BEISPIELE

[0031] Das vorliegende Beispiel untersucht das Eigenschaftenprofil verschiedener zinkbeschichteter Stahlsubstrate. Die dem Stand der Technik entsprechenden Beschichtungen werden als "Zn99,9" bezeichnet, die erfindungsgemäße Beschichtung als "Zink Plus" (Zink + Silizium).

PRÜFGEGENSTAND

[0032]

- Proben: Substrat, spritzbeschichtet
- Substratwerkstoff: Stahlblech (42 CrMo4)
- Beschichtungswerkstoff: Zink 99,9 und Zink Plus
- Beschichtungsverfahren: Drahtflammspritzen

[0033] Der Beschichtungswerkstoff "Zink 99,9" enthält 99,95 Masse% Zink. Der Beschichtungswerkstoff "Zink Plus" weist folgende Zusammensetzung (in Masse%)

auf:

- 94,5% Zink
- 5,0 % Silizium
- 0,5% Aluminium, Zirkon, Titan

DURCHGEFÜHRTE UNTERSUCHUNGEN

[0034]

1. Korrosionstest nach DIN EN ISO 9227 NSS
2. Metallographische Untersuchung der Schichtdicken (soll 120-180 μm).
3. Haftzugversuche.

[0035] Stahlsubstrate wurden über Stabflammspritzen mit verschiedenen Zinkbeschichtungen ("Zn99,9" bzw. "Zink Plus") beschichtet. Die beiden Proben weisen optisch einen guten Beschichtungszustand auf. Die Probe "Zink Plus" wirkt etwas dunkler als die Probe "Zn 99,9".

- Korrosionsverhalten nach 1400 h Salzsprühtest

[0036] An den Proben wurde ein Korrosionstest nach DIN EN ISO 9227 NSS durchgeführt. Nach 1400 h im Salznebeltest erfolgte die optische Begutachtung der korrodierten Proben. Es wurde festgestellt, dass die Probe mit der "Zink Plus" Beschichtung eine deutliche Verringerung der Ausbildung der Weißrostschrift gegenüber der Probe mit der Beschichtung "Zn 99,9" aufweist.

- Metallographische Untersuchung der Schichtdicken

[0037] Im Anschluss an die oben aufgeführten Korrosionstests wurden die Schichtdicken anhand von Schliffbildern gemessen. Hierzu wurden Proben aus den korrodierten Proben entnommen, metallographisch aufbereitet und unter dem Lichtmikroskop vermessen. Die Zinkschicht nach dem 1400 h Korrosionstest fielen bei der Probe mit der Beschichtung "Zn 99,9" deutlich dünner aus als bei der Probe mit der Beschichtung "Zink Plus". Die Schicht an der Probe "Zink Plus" ist vorhanden und deutlich zu erkennen und die Konturen der Schicht sind scharf und eben. Die Schicht an der Probe "Zn 99,9" ist kaum erkennbar bzw. nicht zuordenbar. Sie zeigt keine deutlichen Konturen, ist wellig und an einigen Stellen nicht vorhanden.

[0038] Das Diagramm von Figur 5 zeigt die Schichtdicken der Substrate nach dem Korrosionstest, Referenzbeschichtung "Zn 99,9" (links) und Beschichtung "Zink Plus" (rechts).

- Haftzugversuche in Anlehnung an DIN EN 582

[0039] An den beschichteten Substraten wurden unmittelbar nach dem Beschichten Haftzugversuche in Anlehnung an DIN EN 582 durchgeführt. Es wurde festgestellt dass, die Beschichtung "Zink Plus" eine deutlich

bessere Haftung gegenüber der Referenzbeschichtung "Zn 99,9" aufweist.

[0040] Das Diagramm von Figur 6 zeigt die Ergebnisse der Haftzugversuche an der Referenzbeschichtung "Zn 99,9" (links) und Beschichtung "Zink Plus" (rechts).

[0041] Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Beschichtung "Zink Plus" gegenüber der Referenzbeschichtung "Zn 99,9" auf den Stahlsubstraten 42 CrMo4 bei den durchgeführten Untersuchungen wie Korrosionstest, Schichtdickenbestimmung sowie Haftzugfestigkeit ein besseres Eigenschaftsprofil zeigt. Weiterhin erfüllen auch die in dieser Zusammenfassung nicht explizit aufgeführten Eigenschaften wie ein verminderter Abrieb sowie ausreichende Öl- und Schmutzabweisung hohe Anforderungen.

Patentansprüche

1. Metallsubstrat mit einer Beschichtung auf Zinkbasis, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung weiterhin Silizium enthält.
2. Metallsubstrat nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung weiterhin Aluminium, Titan und/oder Zirkon enthält.
3. Metallsubstrat nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Beschichtung eine Schichtdicke von 100-300 μm aufweist.
4. Metallsubstrat nach Anspruch 3, wobei die Schichtdicke ungefähr 190 μm beträgt.
5. Metallsubstrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metallsubstrat aus Eisen oder einer Eisenlegierung besteht.
6. Metallsubstrat nach Anspruch 5, wobei das Metallsubstrat aus Stahl besteht.
7. Metallsubstrat nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung von 0,5-6 Masse% Silizium enthält.
8. Metallsubstrat nach Anspruch 7, wobei die Beschichtung von 4-6, bevorzugt ungefähr 5, Masse% Silizium enthält.
9. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Metallsubstrats nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte:
 - a) Bereitstellen eines Beschichtungsgemisches, umfassend wenigstens Zink und Silizium;
 - b) Aufbringen des Gemisches auf ein Metallsubstrat.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Gemisch durch Lichtbogen-Spritzverfahren oder Gasflammspritzen aufgebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei das Metallsubstrat vor Aufbringen des Gemisches durch Sandstrahlen vorbehandelt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig 1

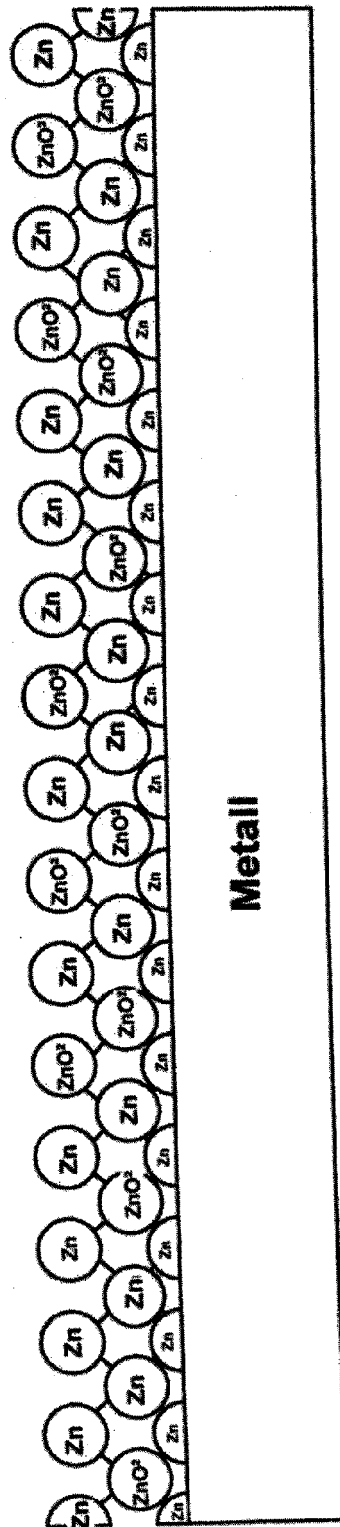


Fig 2

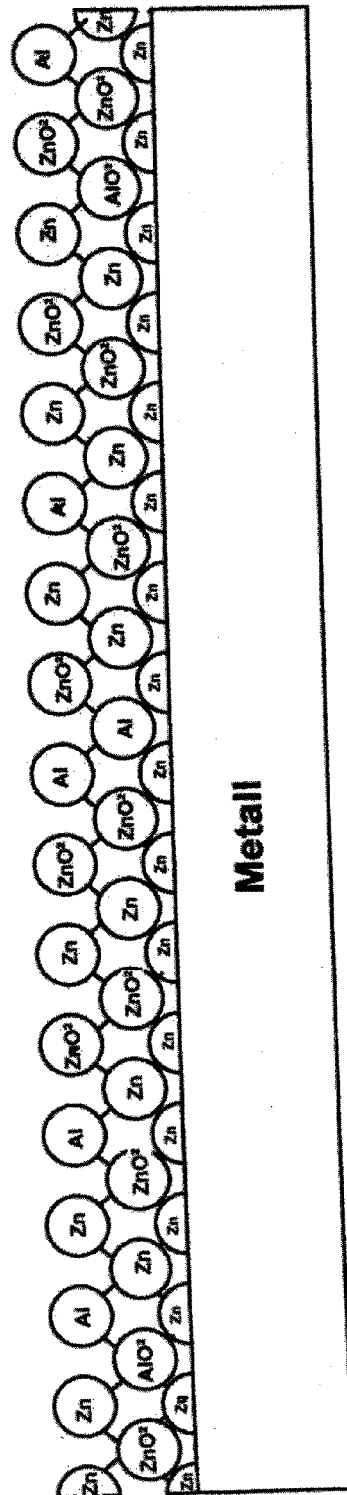


FIG 3

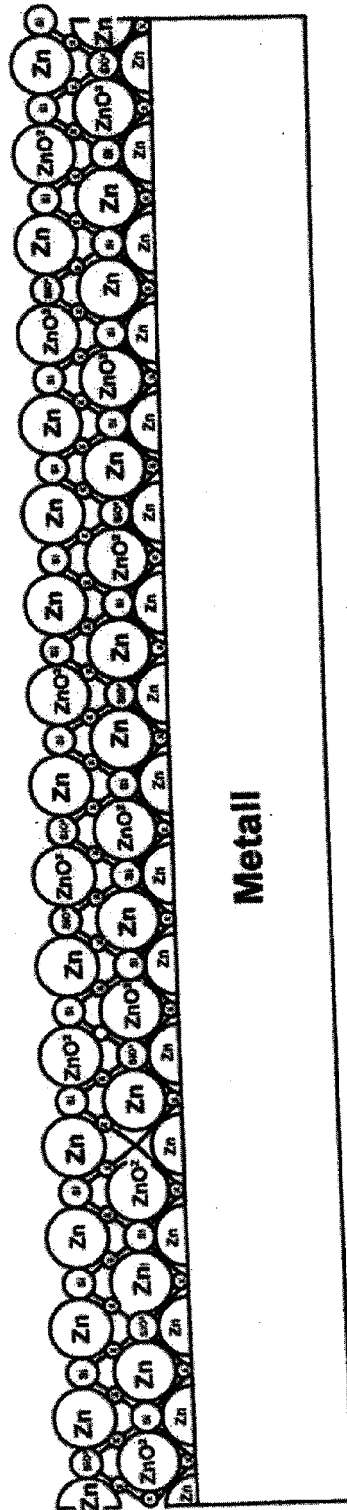
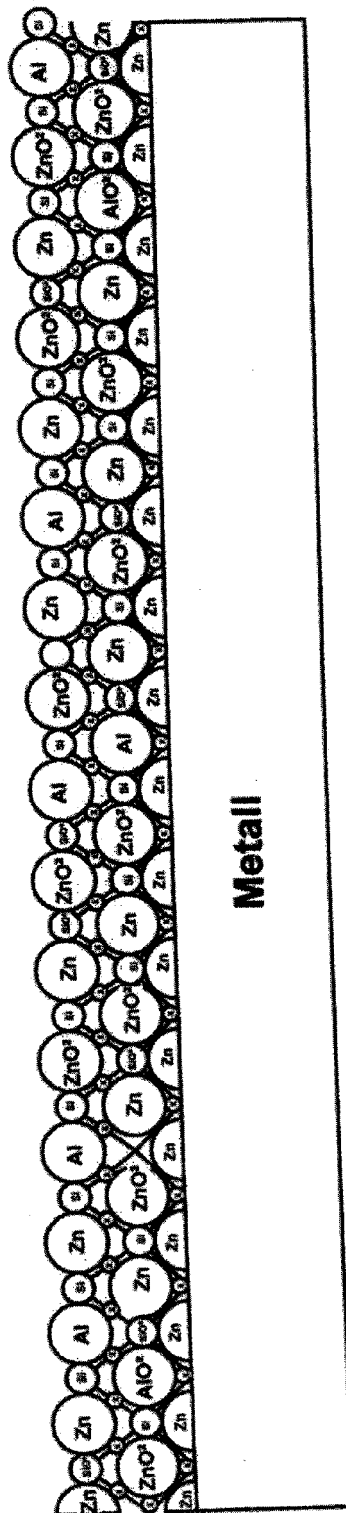
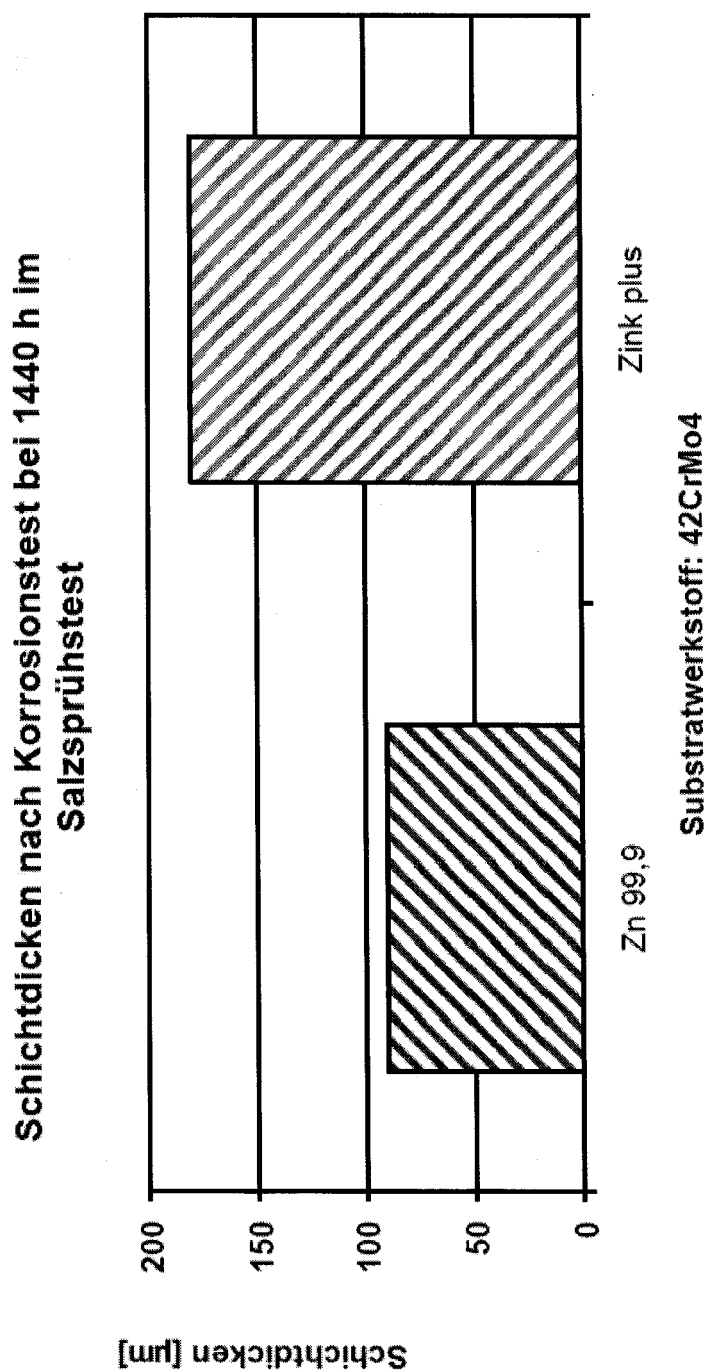
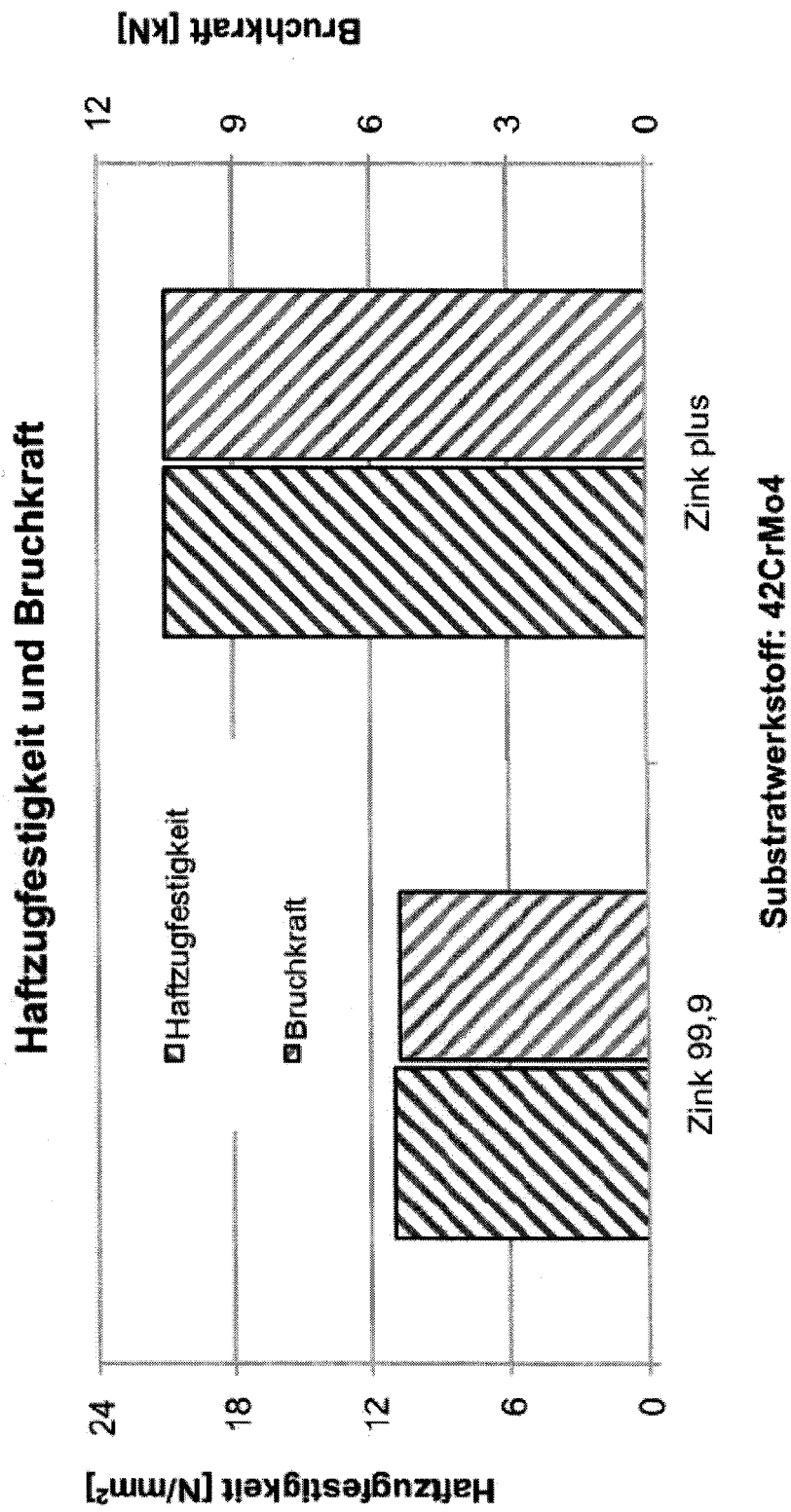


FIG 4



**FIGUR 5**

**FIGUR 6**