

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2009 (19.02.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/021489 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 2/00 (2006.01) *C23C 26/00* (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2008/001298

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. August 2008 (12.08.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 038 215.6 13. August 2007 (13.08.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **NANO-X GMBH** [DE/DE]; Theodor-Heuss-Strasse 11a, 66130 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SEPEUR, Stefan** [DE/DE]; Zum Rittersbach 11, 66787 Wadgassen (DE). **GOEDICKE, Stefan** [DE/DE]; Karl-Marx-Strasse 12, 66540 Neunkirchen (DE). **BREYER, Christine** [DE/DE]; Eisenbahnstrasse 18, 66117 Saarbrücken (DE).

(74) Anwalt: **VIEL, Christof**; Viel & Wieske, Postfach 65 04 03, 66143 Saarbrücken (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AN ACTIVE CATHODIC ANTI-CORROSION COATING ON STEEL COMPONENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER AKTIVEN KATHODISCHEN KORROSIONSSCHUTZBESCHICHTUNG AUF BAUTEILEN AUS STAHL

(57) Abstract: The invention relates to a process for producing an active anti-corrosion coating on steel components. In order to develop an active anti-corrosion coating which can be applied on an industrial scale using conventional means (e.g. dipping, spraying, flooding) and is intended for hot-formed and in particular press-hardened steel parts provided with anti-scaling means, the invention proposes a process comprising the following process steps: a. using a steel element provided with an anti-scaling layer, b. annealing the steel element at a temperature above 600°C in an annealing furnace for the purpose of hardening, semi-hot or hot forming or press-hardening, in which case a reaction layer is produced, and c. applying an anti-corrosion coating to the annealed reaction layer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer aktiven Korrosionsschutzbeschichtung auf Bauteilen aus Stahl. Um eine mit herkömmlichen Mitteln (z.B. Tauchen, Spritzen, Fluten) im industriellen Maßstab auftragbaren aktiven Korrosionsschutzbeschichtung für mit Verzunderungsschutz versehene warm umgeformte und insbesondere formgehärtete Stahlteile zu entwickeln, wird im Rahmen der Erfindung Verfahren mit folgenden Verfahrensschritten vorgeschlagen: a. Verwendung eines mit einer Verzunderungsschutzschicht versehenen Stahlelementes, b. Glühen des Stahlelementes bei einer Temperatur über 600 °C in einem Glühofen zum Zweck der Härtung, der Halbwarm- oder Warmumformung oder des Formhärtens, wobei eine Reaktionsschicht erhalten wird, c. Aufbringen einer Korrosionsschutzbeschichtung auf die geglättete Reaktionsschicht.

WO 2009/021489 A2

Verfahren zur Herstellung einer aktiven kathodischen Korrosionsschutzbeschichtung auf Bauteilen aus Stahl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer aktiven Korrosionsschutzbeschichtung auf Bauteilen aus Stahl.

Bei der Herstellung hochfester Stahlbauteile, wie sie beispielsweise als tragende Karosserieteile im Fahrzeugbau eingesetzt werden, kommen zunehmend Warmumformverfahren zum Einsatz. Eine bestimmte Variante der Warmumformung ist das sogenannte Formhärten oder Preßhärten, bei dem Spezialstähle (meist Mangan-Bor-Stähle) auf Austenitisierungstemperatur erwärmt, umgeformt und im Umformwerkzeug abgeschreckt werden. Dabei entsteht eine mechanisch hochfeste martensitische Gefügestruktur, welche es ermöglicht, durch geringe Materialstärke leichte und dennoch hochfeste Bauteile herzustellen. Die Austenitisierung findet bei Temperaturen oberhalb 850°C statt. Bei dieser Temperatur findet eine starke Zunderbildung auf der Stahloberfläche statt. Diese Zunderbildung erfolgt so schnell, daß selbst Teile, die unter Schutzgasatmosphäre erwärmt werden, z.B. in einem Durchlaufofen, verzundern, sobald sie bei der Überführung vom Ofen in die Preßform mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen. Bei den Umformlinien, die für die Stückzahlen einer Fahrzeugproduktion ausgelegt sind, ist es mit vertretbarem wirtschaftlichen und konstruktiven Aufwand nicht möglich, den gesamten Bereich von Erwärmung bis Umformung unter Schutzgas zu betreiben.

Der sich bildende Zunder neigt zum Abplatzen und ist rauh und spröde. Er beschädigt daher Bauteile sowie Umformwerkzeuge und muß nach dem Formhärten beispielsweise durch Strahlen mit hohem Aufwand vom Bauteil entfernt werden. Durch regelmäßige notwendige Reinigung der Werkzeuge werden die Taktzeiten stark erhöht und der Materialabtrag beim Strahlen muß durch die Verwendung höherer Blechstärken kompensiert werden. In den meisten Fällen werden daher beim Formhärten Stahlbleche eingesetzt, die mit einer Schutzschicht gegen Zunderbildung versehen sind.

Aus der EP 1 013 785 A1 ist hierbei die Verwendung feueraluminierter Stahlsorten bekannt. Diese werden im Schmelztauchverfahren mit einer ca. 20-30 µm dicken Al-Si-Legierung überzogen. Dieser Al-Si-Überzug bietet zwar bei der Lagerung der feueraluminierten Stahlbleche einen gewissen Korrosionsschutz, so daß diese Bleche bzw. Coils bei Lagerung und Transport nicht beölt werden müssen; nach dem bei der Warmumformung verwendeten Glühprozeß ist die Korrosionsschutzwirkung des Überzugs allerdings sehr stark reduziert. Dies wird beispielsweise deutlich, wenn bei 950°C geglühte feueralumierte Stahlbleche im Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 untersucht werden. Hier ist bereits nach wenigen Tagen die Bildung von Rost auf der gesamten Fläche zu erkennen. Die entsprechenden Teile können nach Zusammenfügen und Phosphatieren der gesamten Karosserie auch kataphoretisch tauchlackiert (KTL-beschichtet) werden und verfügen dann über einen ausreichenden Korrosionsschutz für die Verwendung in bestimmten Bereichen. Wird die KTL-Beschichtung jedoch beschädigt, ist kein ausreichender aktiver Korrosionsschutz mehr gewährleistet. Der elektrische Widerstand feueraluminierter Bleche liegt nach dem Härtungsprozess unter üblichen Bedingungen beim direkten Presshärten im Bereich < 1 mOhm.

Ein weiterer Verzunderungsschutz, der in der WO 2006/040030 A1 beschrieben wird, basiert auf der naßchemischen Beschichtung eines Stahlblechs oder -coils mit einem Lack bestehend aus einem siliziumorganischen Bindemittel, Aluminiumpartikeln sowie Festschmierstoffen. Dieser kann kalt und warm umgeformt werden und schützt bei der Warmumformung vor Verzunderung. Die anorganische Reaktionsschicht wird nach der Warmumformung bzw. dem Formhärten durch Strahlen entfernt, wobei der hierfür notwendige Energie- und Zeitaufwand deutlich niedriger als beim Entfernen von Zunder ist. Das Abstrahlen geschieht deshalb, weil die Reaktionsschicht für das anschließende Widerstandspunktschweißen nicht die notwendige elektrische Leitfähigkeit aufweist. Nach dem Verschweißen der metallisch blanken Stahlbleche werden auch diese phosphatiert und KTL-beschichtet.

Eine Weiterentwicklung der beschriebenen naßchemischen Verzunderungsschutzschicht, die Gegenstand der WO 2007/076766 A2 ist, besitzt nach dem Formhärten die für das Widerstandspunktschweißen und die KTL-Beschichtung notwendige elektrische Leitfähigkeit und kann somit nach dem Formhärten auf dem Bauteil verbleiben. Der elektrische Widerstand dieser Bleche liegt nach dem Härtungsprozess unter üblichen Bedingungen beim Presshärten

im Bereich < 5 mOhm. Soll das Bauteil nachfolgend einem Schweißvorgang, insbesondere einem Widerstandspunktschweißen, oder einer KTL-Beschichtung unterzogen werden, ist die Einhaltung von Prozeßparametern, die beim Glühen des mit Verzunderungsschutz beschichteten Stahlblechs zur Ausbildung von elektrisch leitfähigen Reaktionsschichten führen, von besonderer Bedeutung. Als vorteilhaft hat sich die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff, Argon) oder die Verwendung einer Ofenatmosphäre mit reduziertem Sauerstoffgehalt (0-10 %) erwiesen. Ebenfalls führen kurze Aufheizzeiten zu einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und damit geringem elektrischen Widerstand im Bereich < 3 mOhm und fördern somit die Schweißbarkeit. Die entsprechenden Teile besitzen nach Schweißen, Phosphatierung und KTL-Beschichtung einen ausreichenden Korrosionsschutz für die Verwendung in bestimmten Bereichen. Allerdings ist auch hier kein aktiver Korrosionsschutz gegeben, der den Stahl im Falle einer Beschädigung der KTL-Beschichtung schützt.

Ein genereller Vorteil der beschriebenen naßchemischen Verzunderungsschutzschichten gegenüber einer Schmelztauchaluminierung ist, dass bei der Erwärmung auf Austenitisierungstemperatur keine Diffusionsschicht gebildet werden muß und daher kürzere Taktzeiten gefahren werden können. Außerdem besteht hier nicht die Gefahr des Aufschmelzens bei der Erwärmung, so dass auch induktive oder konduktive Verfahren für die Erwärmung beim Formhärten eingesetzt werden können.

In den Anmeldungen WO 2005/021820 A1, WO 2005/021821 A1 und WO 2005/021822 A1 werden Verfahren zur Herstellung verschiedener gehärteter Stahlteile beschrieben. Dabei wird auf den Stahl jeweils eine Schutzschicht bestehend aus Zink in Verbindung mit einem weiteren sauerstoffaffinen Element (vor allem Aluminium) aufgebracht. Diese Schutzschicht wird in WO 2005/021821 A1 in einem Schmelztauchverfahren, in WO 2005/021820 A1 und WO 2005/021822 A1 in einem Schmelztauch- oder galvanischen Verfahren aufgebracht. Diese Schichten, die als Hauptelement Zink enthalten, sind jedoch bei den für den Formhärteprozeß benötigten Austenitisierungstemperaturen sehr empfindlich gegenüber Oxydation und Abdampfen. Bei den geringsten Verschmutzungen (z.B. Staub) entstehen an der Oberfläche Brandstellen, welche zu Bauteileausschuß führen. Die drei genannten Anmeldungen basieren auf der AT 412878 B („Korrosionsgeschütztes Stahlblechteil mit hoher Festigkeit“), in der explizit die kathodische Korrosionsschutzwirkung des Überzuges

beschrieben wird. In der Praxis verhält es sich allerdings so, dass selbst wenn es gelingt, in einem engen Prozessfenster geeignete Bauteile ohne Beschädigung der Oberfläche zu erhalten, die kathodische Korrosionsschutzwirkung des Zinks nach dem Glühen nicht mehr so wie im ursprünglichen Zustand gegeben ist und die Bauteile durch Eindiffundieren von Eisen aus dem Grundmaterial in die Schicht relativ leicht unter Bildung von Rotrost korrodieren. Das gleiche gilt auch für die in EP 1439240A1 beschriebene Zinkschicht, die durch eine zusätzliche Zinkoxidschicht vor dem Abdampfen unter den Bedingungen der Formhärtung geschützt ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine mit herkömmlichen Mitteln (z.B. Tauchen, Spritzen, Fluten, Walzen) im industriellen Maßstab auftragbare aktive Korrosionsschutzbeschichtung für mit Verzunderungsschutz versehene warm umgeformte und insbesondere formgehärtete Stahlteile zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff mit folgenden Verfahrensschritten gelöst:

- a. Verwendung eines mit einer Verzunderungsschutzschicht versehenen Stahlelementes,
- b. Glühen des Stahlelementes bei einer Temperatur über 600°C in einem Glühofen zum Zweck der Härtung, der Halbwarm- oder Warmumformung oder des Formhärtens, wobei eine Reaktionsschicht erhalten wird,
- c. Aufbringen einer Korrosionsschutzbeschichtung auf die geglühte Reaktionsschicht.

In einer alternativen Ausführungsform wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff mit folgenden Verfahrensschritten gelöst:

- a. Verwendung eines mit einer Verzunderungsschutzschicht versehenen Stahlelementes,
- b. Aufbringen einer Korrosionsschutzbeschichtung auf die Verzunderungsschutzschicht.

- c. Glühen des Stahlelementes bei einer Temperatur über 600°C in einem Glühofen, zum Zweck der Härtung, der Halbwarm- oder Warmumformung oder des Formhärtens, wobei eine Reaktionsschicht erhalten wird.

Der Erfindung liegt somit die Verwendung einer speziellen Verzunderungsschutzbeschichtung auf Stahl zur Vermeidung der Zunderbildung bei der Warmumformung und insbesondere beim Formhärten bei Temperaturen über 600°C zugrunde.

Überraschenderweise zeigte sich, daß spezielle Beschichtungszusammensetzungen bestehend aus einem Metalloxid und Metallpigment, insbesondere Zinkpigment oder Zinkpigment und Aluminiumpigment, bereits in Schichtdicken im unteren µm-Bereich Stahl nicht nur im direkten Kontakt mit der metallischen Stahloberfläche, sondern auch bei der Applikation auf die beim Glühen aus der Verzunderungsschutzbeschichtung entstehende Reaktionsschicht wirkungsvoll vor Korrosion schützen. Hierbei wird ein sehr widerstandsfähiger Kantenschutz des Bauteils erreicht und die Korrosionsschutzschicht kann zudem problemlos überlackiert, phosphatiert oder tauchlackiert werden, insbesondere im KTL-Verfahren.

Eine Ausbildung der Erfindung besteht darin, daß das Glühen bei einer Temperatur über 850°C erfolgt.

Das Glühen der härtbaren Stähle erfolgt erfindungsgemäß im gas- oder elektrisch betriebenen Glühofen, konduktiv oder induktiv.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre des Glühofens 0-10 % beträgt.

Im Rahmen der Erfindung liegt auch, daß die Verzunderungsschutzschicht aus einer Aluminiumlegierung, Aluminiumpigmenten, einer aluminiumpigmenthaltigen Beschichtung, einer Magnesiumlegierung, Magnesiumpigmenten, einer magnesiumpigmenthaltigen Beschichtung, einer Zinklegierung, Zinkpigmenten oder einer zinkpigmenthaltigen Beschichtung besteht.

Ebenfalls zur Erfindung gehörig ist, daß die Verzunderungsschutzschicht nach dem Umformungsprozeß einen elektrischen Widerstand von maximal 10 mOhm, vorzugsweise von maximal 5 mOhm, aufweist.

Ebenso ist es sinnvoll, daß das fertige Bauteil einen elektrischen Widerstand von maximal 10 mOhm, vorzugsweise von maximal 5 mOhm, aufweist.

Die beiden vorstehenden Maßnahmen stellen sicher, daß ein Widerstandspunktschweißen möglich ist.

Weiterhin ist es zweckmäßig, daß die Korrosionsschutzschicht naßchemisch aus der flüssigen Phase, insbesondere im Spritz-, Flut-, Walzen- oder Tauchverfahren, auf die geglättete Reaktionsschicht aufgebracht wird.

Hierbei ist erfundungsgemäß vorgesehen, daß die Schichtdicke der Korrosionsschutzschicht weniger als 50 µm, bevorzugt weniger als 20 µm und besonders bevorzugt weniger als 10 µm beträgt.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß die Korrosionsschutzschicht vor dem Auftragen mit Lösungsmitteln verdünnt wird.

Bei einer Ausbildung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Korrosionsschutzschicht nach dem Aufbringen bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 400°C, bevorzugt zwischen Raumtemperatur und 250°C, getrocknet wird.

Im Rahmen der Erfindung ist vorgesehen, daß die Korrosionsschutzschicht ein Bindemittel und metallisches Pigment enthält.

In diesem Zusammenhang hat es sich als vorteilhaft erwiesen, daß die Korrosionsschutzschicht zwischen 10 und 100 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50 und 100 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 70 und 95 Gew.-% metallisches Zinkpigment und/oder Magnesiumpigment enthält.

Weiterhin ist in diesem Zusammenhang zweckmäßig, daß die Korrosionsschutzschicht bis zu 50 Gew.-% metallisches Aluminiumpigment enthält.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, daß das in der Korrosionsschutzschicht verwendete Bindemittel 5 bis 100 Gew.-% Metalloxide, insbesondere Titan-, Aluminium- oder Zirkonoxide, enthält.

Zur Erfindung gehörig ist auch, daß das in der Korrosionsschutzschicht verwendete Bindemittel bis zu 50 Gew.-% über den Sol-Gel-Prozeß hergestelltes Bindemittel, Silikone, Siloxane oder Wachse enthält.

Ebenfalls ist im Rahmen der Erfindung vorgesehen, daß die Korrosionsschutzschicht Festkörperschmierstoffe, insbesondere Graphit oder Bornitrid, enthält.

Die Erfindung besteht darin, das Stahlelement als Blech, Coil, Bauteil oder sonstiger Formkörper vorliegt.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass das beschichtete Substrat ein Stahlelement ist, das einem Härtungsvorgang unterzogen wurde.

Ebenso ist zur Erfindung gehörig, daß das Stahlelement in einem Hydroforming-Verfahren geformt wurde.

Weiterhin besteht eine besondere Ausführungsform darin, dass das beschichtete Substrat ein Stahlelement ist, welches mit einer für den Vorgang der Härtung üblichen Zunderschutzschicht versehen ist, die auf dem Bauteil verbleibt.

Im Rahmen der Erfindung liegt auch, daß das Stahlelement aus einem über übliche Fügeverfahren, wie Schweißen, Kleben, Schrauben, Nieten, zusammengefügten Verbund von Bauteilen aus verschiedenen Stahllegierungen ohne oder mit metallischen Überzügen, wie Aluminium, Zink, oder metallpigmenthaltigen Beschichtungen, besteht.

Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung besteht darin, daß das Stahlelement vor dem Glühen ganz oder teilweise mit einer Beschichtung, die das Aufwärmverhalten des Stahlteiles oder von Teilen desselben beeinflußt, versehen wird.

Hierbei ist es sowohl möglich, das Stahlelement mit einer homogenen wärmeabsorbierenden Beschichtung, z.B. einer Schwärzung, zu versehen, um die Aufheizzeit, die Ofenzeitz und/oder die Diffusionszeit zu reduzieren als auch eine inhomogene Beschichtung mit wärmeabsorbierenden und wärmereflektierenden Bereichen, die über die Oberfläche des Stahlelementes verteilt sind, vorzusehen, z.B. eine teilweise Schwärzung und eine teilweise Versilberung, so daß durch diese Veränderung der Absorption von Infrarotstrahlen an der Oberfläche der Energieeintrag bereichsweise gezielt gesteuert werden kann und beispielsweise unterschiedliche Härtungszonen ausgebildet werden können. Diese Maßnahme kann selbstverständlich auch mit der vorhergehend beschriebenen, bei der das Stahlelement aus unterschiedlichen Komponenten zusammengesetzt ist, kombiniert werden.

Eine Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass die mit der Korrosionsschutzschicht versehenen Bauteile oder Bauteilgruppen miteinander oder mit üblicherweise schweißbaren Stahllegierungen oder mit metallischen Überzügen versehenen Stahlsorten verschweißbar sind.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass der elektrische Widerstand des verwendeten Stahlelementes durch die Korrosionsschutzschicht nicht maßgeblich beeinflusst wird

Schließlich liegt im Rahmen der Erfindung auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen von korrosionsgeschützten Bauteilen oder Baugruppen für den Maschinenbau, insbesondere den Fahrzeugbau, für das Bauwesen, insbesondere den Stahlbau, für die Verfahrenstechnik, Luft- und Raumfahrt, Kraftwerk und Kraftwerkstechnik, die Elektrotechnik, die Medizintechnik, Sportgeräte, Garten- und Landschaftsbau, Werkzeugbau, Landmaschinen, Möbel, Küchen, Hausgeräte, Haushaltsgeräten, Spielzeug, Sportartikel, Campinggeräte, Wohnwagen, Fenster- und Türrahmen, Heizungsbau, Wärmeaustauscher, Klimageräte, Rolltreppen, Fördertechnik, Ölplattformen, Schmuck, Lokomotiven, Schienen, Transportsysteme, Krane, Öfen, Motor- und Motoranbauteile, Kolben, Dichtungsringe,

Abgasanlagen, ABS- und Bremssysteme, Bremsscheiben, Fahrwerksteile, Räder, Felgen, Sanitärartikel, Leuchten und Designartikel.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben.

Beispiel 1

In einer Bandbeschichtungsanlage wird ein Beschichtungsmaterial gemäß der WO 2007/076766 A2 bei einer Bandgeschwindigkeit von 60 m/min auf ein entfettetes 22MnB5 Stahlband aufgewalzt und bei einer PMT (Peak Metal Temperature) von 200-250°C ausgehärtet. Das beschichtete Stahlband wird in Platinen geeigneter Größe geschnitten und im Kaltumformverfahren zu einem Vorformteil vorgezogen. Das Vorformteil wird in einem elektrisch betriebenen Durchlaufofen unter Stickstoffatmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von maximal 10 Vol.-% während einer Durchlaufzeit von 4 min auf eine Temperatur von 950°C erwärmt, ins Umformwerkzeug überführt und dort warm umgeformt und durch Abkühlen auf 200°C innerhalb 20s gehärtet.

Eine geeignete Korrosionsschutzbeschichtung für die beschriebenen formgehärteten Teile wird folgendermaßen hergestellt:

23,6 g einer Aluminiumpigmentpaste (z.B. Decomet Hochglanz, Al 1002/10, Fa Schlenk), 138,1 g einer Zinkpigmentpaste (Stapa TE Zinc AT, Fa Eckart) werden zu 74,4 g des Lösemittels 1-Butanol unter Rühren zugegeben und mit einem Dissolver 20 min mit 1000 U/min homogen eindispersiert. 163,3 g Tetrabutylorthotitanat (Fa. Fluka) werden zu dieser Lösung unter Rühren zugegeben. Vor der weiteren Verarbeitung werden dem Ansatz 5 g eines Netzmittels vom Typ Byk 348 (Fa. Byk Chemie) zugesetzt.

Die Beschichtungslösung wird mit einer Lackierpistole (z.B. SATA HVLP mit 1,2 mm Düse) allseitig deckend auf das formgehärtete Teil auflackiert, so dass nach der Trocknung und Aushärtung eine Schichtdicke von 3-10 µm erhalten wird. Die aufgebrachte Beschichtungslösung härtet bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde aus oder bei einer Temperatur von 180°C innerhalb von 20 min.

Beispiel 2:

Ein mit einem Aluminiumüberzug (z.B. Usibor) als Verzunderungsschutzschicht versehenes Bauteil wird wie in Beispiel 1 einem Formhärteprozess unterzogen.

Eine geeignete Korrosionsschutzbeschichtung für dieses Bauteil wird folgendermaßen hergestellt:

138,1 g einer Zinkpigmentpaste (Stapa TE Zinc AT, Fa Eckart) werden zu 400 g des Lösemittels 1-Butanol unter Rühren zugegeben und mit einem Dissolver 20 min mit 1000 U/min homogen eindispersiert. 163,3 g Tetrabutylorthotitanat (Fa. Fluka) werden zu dieser Dispersion unter Rühren zugegeben.

Eine Mischung aus 40 g Methyltriethoxysilan (Fluka) und 10 g Tetraethoxysilan (Fluka) wird durch Zugabe von 15 g 1%iger Orthophosphorsäure unter Rühren hydrolysiert. Nach 5 h Rühren ist das Reaktionsgemisch einphasig und wird unter Rühren zu der vorgenannten Dispersion gegeben und homogen eingerührt.

Die Beschichtungslösung wird in ausreichender Menge zur Füllung eines geeigneten gerührten Tauchbeckens hergestellt. Das Bauteil wird mit Hilfe eines Krans in das mit Beschichtungslösung gefüllte Tauchbecken eingetaucht und nach homogener Benetzung der gesamten Oberfläche aus dem Tauchbecken gehoben. Überschüssige Beschichtungslösung wird abtropfen gelassen und das bauteil anschließend in einen Ofen überführt, wo die Beschichtung während 20 min bei 180°C ausgehärtet wird.

Der Gesamtverbund Stahl, Aluminium, Korrosionsschutzschicht hat nach der Behandlung einen Widerstand von < 10 mOhm und lässt sich problemlos über Widerstandspunktschweißen mit anderen Blechen zusammenfügen.

Beispiel 3:

Aus Stahlplatten mit Al-Si-Schmelztauchüberzug und Stahlplatten mit Beschichtung gemäß der WO 2007/076766 A2 werden durch Formhärten Karosserieteile hergestellt. Diese werden

mit Bauteilen aus blankem Stahl durch Widerstandspunktschweißen zu einem Verbund zusammengefügt.

Eine geeignete Korrosionsschutzbeschichtung für diesen Verbund wird folgendermaßen hergestellt:

Zu 250 g des Lösemittels 1-Butanol werden 33,0 g eines Aluminiumoxidpulvers (z.B. Aerioxide Alu C, Fa. Degussa), 41,3 g eines Zinkpulvers (z. B. Standart Zink Flake AT, Fa. Eckart) und 4,5 g Aerosil R 972 (Fa Degussa) gegeben und mit einem Dissolver 20 min mit 1000 U/min homogen eindispersiert. Vor der weiteren Verarbeitung werden zu dem Ansatz 20 g eines geeigneten Wachses in Pulverform (z.B. Licowax C, Fa. Clariant) zugegeben und ebenfalls mit einem Dissolver während mindestens 2 Stunden homogen eindispersiert.

Die Beschichtungslösung wird mit einer Lackiereinrichtung (z.B. HVLP-Druckluftdüsen mit 1,2 mm Durchmesser) allseitig deckend auf den Verbund auflackiert, so dass nach der Trocknung und Aushärtung eine Schichtdicke von 3-10 µm erhalten wird. Die Lösung wird insbesondere auch in Hohlräume, Spalten und Fugen eingespritzt. Die Aushärtung erfolgt während 20 min bei einer Temperatur von 180°C.

Ergebnis

Die Bauteile und Verbunde aus den Beispielen 1-3 sind jeweils mit einer 3-10 µm dicken silbrig-grauen Korrosionsschutzschicht überzogen, die fest auf dem Substrat haftet. Die Beschichtungen zeigen bei Auslagerung in einem Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 nach 1000 h sowohl auf der Fläche als auch im Schadenskreuz keine Rotrostbildung. Die beschichteten Bauteile und Verbunde besitzen einen elektrischen Widerstand von <10 mOhm und können mit anderen Stahlteilen beispielsweise zum Aufbau einer Karosserie verschweißt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer aktiven kathodischen Korrosionsschutzbeschichtung auf Bauteilen aus Stahl, **gekennzeichnet durch** die folgenden Prozeßschritte:
 - a. Verwendung eines mit einer Verzunderungsschutzschicht versehenen Stahlelementes,
 - b. Glühen des Stahlelementes bei einer Temperatur über 600°C in einem Glühofen zum Zweck der Härtung, der Halbwarm- oder Warmumformung oder des Formhärtens, wobei eine Reaktionsschicht erhalten wird,
 - c. Aufbringen einer Korrosionsschutzbeschichtung auf die geglühte Reaktionsschicht.
2. Verfahren zur Herstellung einer aktiven kathodischen Korrosionsschutzbeschichtung auf Bauteilen aus Stahl, **gekennzeichnet durch** die folgenden Prozeßschritte:
 - a. Verwendung eines mit einer Verzunderungsschutzschicht versehenen Stahlelementes,
 - b. Aufbringen einer Korrosionsschutzbeschichtung auf die Verzunderungsschutzschicht,
 - c. Glühen des Stahlelementes bei einer Temperatur über 600°C in einem Glühofen zum Zweck der Härtung, der Halbwarm- oder Warmumformung oder des Formhärtens, wobei eine Reaktionsschicht erhalten wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glühen bei einer Temperatur über 850°C erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glühen in einem gas- oder elektrisch betriebenen Glühofen, konduktiv oder induktiv erfolgt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre des Glühofens 0-10 % beträgt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verzunderungsschutzschicht aus einer Aluminiumlegierung, einer aluminiumpigmenthaltigen Beschichtung, aus einer Magnesiumlegierung, einer magnesiumpigmenthaltigen Beschichtung, einer Zinklegierung oder zinkpigmenthaltigen Beschichtung besteht.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verzunderungsschutzschicht nach dem Umformungsprozeß einen elektrischen Widerstand von maximal 10 mOhm, vorzugsweise von maximal 5 mOhm, aufweist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das fertige Bauteil einen elektrischen Widerstand von maximal 10 mOhm, vorzugsweise von maximal 5 mOhm, aufweist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korrosionsschutzschicht naßchemisch aus der flüssigen Phase, insbesondere im Spritz-, Flut-, Walzen- oder Tauchverfahren, auf die geglättete Reaktionsschicht aufgebracht wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Schichtdicke der Korrosionsschutzschicht weniger als 50 µm, bevorzugt weniger als 20 µm und besonders bevorzugt weniger als 10 µm beträgt.
11. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korrosionsschutzschicht vor dem Auftragen mit Lösungsmitteln verdünnt wird.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korrosionsschutzschicht nach dem Aufbringen bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 400°C, bevorzugt zwischen Raumtemperatur und 250°C, getrocknet wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korrosionsschutzschicht ein Bindemittel und metallisches Pigment enthält.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korrosionsschutzschicht zwischen 10 und 100 Gew.-%, bevorzugt zwischen 50 und 100 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 70 und 95 Gew.-% metallisches Zinkpigment und/oder Magnesiumpigment enthält.
15. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korrosionsschutzschicht bis zu 50 Gew.-% metallisches Aluminiumpigment enthält.
16. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das in der Korrosionsschutzschicht verwendete Bindemittel 5 bis 100 Gew.-% Metalloxide, insbesondere Titan-, Aluminium- oder Zirkonoxide, enthält.
17. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das in der Korrosionsschutzschicht verwendete Bindemittel bis zu 50 Gew.-% über den Sol-Gel-Prozeß hergestelltes Bindemittel, Silikone, Siloxane oder Wachse enthält.
18. Verfahren gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Korrosionsschutzschicht Festkörperschmierstoffe, insbesondere Graphit oder Bornitrid, enthält.
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Stahlelement als Blech, Coil, Bauteil oder sonstiger Formkörper vorliegt.
20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Stahlelement aus einem über übliche Fügeverfahren, wie Schweißen, Kleben, Schrauben, Nieten, zusammengefügten Verbund von Bauteilen aus verschiedenen Stahlegierungen ohne oder mit metallischen Überzügen, wie Aluminium, Zink, oder metallpigmenthaltigen Beschichtungen, besteht.

21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Stahlelement vor dem Glühen ganz oder teilweise mit einer Beschichtung, die das Aufwärmverhalten des Stahlteiles oder von Teilen desselben beeinflußt, versehen wird.
22. Verwendung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 bis 19 zum Herstellen von korrosionsgeschützten Bauteilen oder Baugruppen für den Maschinenbau, insbesondere den Fahrzeugbau, für das Bauwesen, insbesondere den Stahlbau, für die Verfahrenstechnik, Luft- und Raumfahrt, Kraftwerk und Kraftwerkstechnik, die Elektrotechnik, die Medizintechnik, Sportgeräte, Garten- und Landschaftsbau, Werkzeugbau, Landmaschinen, Möbel, Küchen, Hausgeräte, Haushaltsgeräten, Spielzeug, Sportartikel, Campinggeräte, Wohnwagen, Fenster- und Türrahmen, Heizungsbau, Wärmeaustauscher, Klimageräte, Rolltreppen, Fördertechnik, Ölplattformen, Schmuck, Lokomotiven, Schienen, Transportsysteme, Krane, Öfen, Motor- und Motoranbauteile, Kolben, Dichtungsringe, Abgasanlagen, ABS- und Bremssysteme, Bremsscheiben, Fahrwerkteile, Räder, Felgen, Sanitärtikel, Leuchten und Designartikel.