



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 21 920 T2 2004.12.16

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 968 066 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 21 920.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/IL98/00121

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 908 269.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/41346

(86) PCT-Anmeldetag: 15.03.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.09.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.01.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 25.02.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 16.12.2004

(51) Int Cl.⁷: B22F 1/00

C23C 10/36

(30) Unionspriorität:

41259 P 17.03.1997 US

(74) Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(73) Patentinhaber:

Levinski, Leonid, Brüssel/Bruxelles, BE;
Samoilov, Victor, Moskau/Moscow, RU; Shtikan,
Isaac, Petah-Tikwa, IL; Sheinkman, Avraham,
Efron-ariel, IL

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

SHTIKAN, Isaak, 49462 Petach Tikva, IL;
SHEINKMAN, Avraham, 11476 Ariel, IL

(54) Bezeichnung: PULVERMISCHUNG ZUM THERMISCHEN DIFFUSIONSBESCHICHTEN

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 eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Erfindungsgebiet**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Oberflächenbehandlungstechnologie von Metallgegenständen mit dem Zweck, auf ihrer Oberfläche Schutz- oder Dekorüberzüge zu erhalten.

[0002] Insbesondere betrifft die Erfindung die Technologie der thermischen Diffusionsbeschichtung zum Erhalten von Schutz- und Dekorüberzügen auf Metalloberfläche durch thermische Aktivierung von Atome, die diese Oberfläche umgeben, und ihre induzierte Diffusion dort hinein.

[0003] In der Industrie ist das Verfahren dieser Art bekannt für die Zinksättigung von metallischen Oberflächen, die aus Eisen oder Eisenlegierungen bestehen. Dieses Verfahren ist im Stand der Technik bekannt als „Sherardisierung“ (benannt nach ihrem englischen Erfinder Sherard O. Cowper-Coles).

[0004] Das Verfahren wird durchgeführt durch Erhitzen von aus Eisen hergestellten Gegenständen, die in zinkhaltiger Pulvermischung eingebettet sind, auf 380–450°C.

[0005] Die resultierende Diffusionsbeschichtung besteht aus intermetallischen Verbindungen und solche Überzüge sind definiert durch verbesserte Korrosionsstabilität, verglichen mit Überzügen, die durch alternative Technologien erhalten werden, z. B. galvanisches Beschichten oder Heißtauchen.

Hintergrund der Erfindung

[0006] Eine allgemeine Beschreibung des Sherardisierungsverfahrens ist zu finden in Monografien oder Handbüchern, z. B. „Corrosion and Protection of Metals“ von Bakhvalov und Turkovskaya, Pergamon Press. 1965, oder „Zincification“, Handbuch herausgegeben von Proskurkin, Moskau, Metallurgy, 1988.

[0007] Das typische Sherardisierungsverfahren ist in diesen oder anderen Handbüchern so beschrieben, daß es die folgenden allgemeinen Schritte einschließt:

- Vorbereitung der Oberfläche des Gegenstands durch chemische oder Sandstrahlbehandlung;
- Einbringen der gesäuberten Gegenstände in eine Trommel, die mit Zinkpulver und inertem Füllstoff (Zinkoxid, Sand, Aluminiumoxid und andere) gefüllt ist. Die Menge an inertem Füllstoff und Zinkpulver kann von 1 : 10 bis 1 : 1 variiert werden;
- Verschließen der Trommel und Aufheizen auf die Temperatur innerhalb des Bereiches von 380–450°C und isothermes Erhitzen für 1–4 Stunden.

[0008] Um das Verfahren zu beschleunigen, kann die Trommel mit einer geringen Geschwindigkeit gedreht werden.

[0009] Nach Abschluß der Erhitzungsschritte werden die beschichteten Gegenstände aus der Trommel entnommen und zum Finishingprozeß überführt, üblicherweise Passivierung.

[0010] Der mit diesem Verfahren erhaltene Überzug besteht aus mehreren Phasen, definiert durch unterschiedliches Zink-Eisen-Verhältnis, abhängig von der Heiztemperatur und -zeit und der Zusammensetzung der zinkhaltigen Mischung. Der Überzug kann eine Dicke von 5 bis 200 Mikrons und mehr aufweisen. Der Überzug ist üblicherweise grau und wird nach Passivierung dunkelgrau.

[0011] Das Problem, mit dem die Sherardisierung üblicherweise verbunden ist, ist das Schmelzen und die Kaleszenz von Zinkpulverteilchen aufgrund der Tatsache, daß der Zn-Schmelzpunkt nahe an der Prozeßtemperatur liegt. Üblicherweise wird dieses Problem gelöst durch Einbringen eines inerten Zusatzstoffes in die Mischung, der eine physikalische Barriere zwischen den Zinkteilchen liefert oder diese Barriere künstlich auf der Oberfläche von Zinkteilchen schafft.

[0012] In SU 1534091 ist eine Dampfoxidationsbehandlung von Zn-Pulver offenbart, die zur Schaffung von Oxiden und Hydroxiden der Zn-Teilchen führt, was das Zusammenschmelzen benachbarter Teilchen verhindert. In SU 560001 ist ein Sherardisieren offenbart, das innerhalb der Pulvermischung durchgeführt wird, die aus (Massen-%): Cr 10–20, Zn 10–20, Siliciumdioxid 10–15, Chromoxid 10–20, NH₄Cl 1–3, Rest Al₂O₃, besteht.

[0013] In CN 1084582 ist eine Sherardisierungsmischung beschrieben, die aus Zink, Guarzit und kleinen Zu-

sätzen von Pb besteht.

[0014] Der obengenannte Ansatz, der auf dem Einbringen von inerten Zusatzstoffen in die Sherardisierungsmischung beruht, ermöglicht eine erfolgreiche Lösung des obengenannten Problems und wird in der Industrie in breitem Umfang genutzt.

[0015] Es sollte jedoch hervorgehoben werden, daß ein Sherardisieren innerhalb von Pulvermischungen mit inerten Zusatzstoffen die Korrosionsbeständigkeit im Vergleich mit Überzügen, die durch alternative Technologien abgeschieden werden, nicht verbessert und nicht ermöglicht, die Überzugsfarbe zu steuern. Die Korrosionsbeständigkeit von Überzügen, die durch Sherardisieren erhalten werden, sind zum Beispiel unter Bedingungen von Salzsprühnebel (der Standardumgebung für die Bestimmung der Korrosionsstabilität von Überzügen) schlechter als Zink-Überzüge, die elektrolytisch abgeschieden sind. Obgleich nach Passivierung eine gewisse Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erreicht werden kann, befriedigt sie nicht immer die Anforderungen des Kunden und überdies ist die Passivierung verbunden mit einer Verschlechterung des Aussehens des Überzuges, weil seine Farbe dunkelgrau wird.

[0016] In FR 2541405 ist beschrieben, daß, um einem Gegenstand nach einem Sherardisierungsverfahren Glanz zu verleihen, er durch Phosphatisieren behandelt und anschließend poliert wird. Es sollte jedoch realisiert werden, daß, um solch einen Überzug mit vernünftiger Korrosionsbeständigkeit bereitzustellen, er passiviert werden sollte. Wenn man sieht, daß die Passivierung zu einem farblosen Passivierungssfilm führt, kann man leicht verstehen, daß nach der Passivierung das glänzende Aussehen verlorengehen wird. Es sollte auch erwähnt werden, daß Phosphatisieren mit anschließendem Polieren keine Möglichkeit liefert, die Überzugsfarbe zu steuern.

[0017] CN 1051594 offenbart eine Pulvermischung zum Sherardisieren, die 3–8% Fe-Oxid umfasst.

Aufgabe der Erfindung

[0018] Die Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine neue zinkhaltige Pulvermischung für ein Sherardisierungsverfahren bereitzustellen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem die oben genannten Nachteile in ausreichender Weise verringert oder überwunden werden.

[0019] Insbesondere ist die erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine neue und verbesserte zinkhaltige Pulvermischung zur Verwendung in einem Sherardisierungsverfahren bereitzustellen, die ermöglicht, daß man gefärbte Überzüge mit einem breiten Farbbereich und mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit erhält.

[0020] Die zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ein einfaches und preiswertes Verfahren zur Herstellung solch einer Mischung bereitzustellen.

[0021] Die obigen und anderen Aufgaben und Vorteile der Erfindung können gemäß der folgenden Kombination ihrer wesentlichen Merkmale, die sich auf verschiedene Ausführungsformen derselben beziehen, erreicht werden.

[0022] Eine Pulvermischung, die ein Basismetall-Pulver umfasst, die geeignet ist zur Verwendung in einem thermischen Diffusionsbeschichtungsverfahren, bei dem ein zu beschichtender Gegenstand in besagter Pulvermischung eingebettet wird und thermisch so darin behandelt wird, daß die Diffusion von Atomen von besagtem Basismetall in besagtem Gegenstand bewirkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß besagte Pulvermischung 0,1 bis 5 Massen-% eines Zusatzstoffs umfasst, der aus wenigstens einem Oxid eines Metalls besteht, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Eisen, Titan, Chrom, Cobalt, Nickel, Molybdän besteht, wobei besagter Zusatzstoff eine Teilchengröße von nicht mehr als 5 Mikron besitzt, vorzugsweise weniger als 1 Mikron.

[0023] Es ist festgestellt worden, daß es durch den obigen Zusatzstoff möglich ist, gefärbte Überzüge mit um 50 bis 100% erhöhter Korrosionsbeständigkeit unter den Bedingungen einer Salzsprühnebelkammer zu erhalten. Es sollte darauf hingewiesen werden, daß die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und der Färbeeffekt nicht auf Kosten der Beschichtungsdicke geht.

[0024] Die vorliegende Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen ist nur kurz zusammengefasst worden.

[0025] Für ein besseres Verständnis der vorliegenden Erfindung sowie ihrer Vorteile wird nunmehr Bezug ge-

nommen auf die folgende Beschreibung ihrer Ausführungsformen.

Detaillierte Beschreibung spezifischer Ausführungsformen

[0026] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Feinteilchen von Oxiden bestimmter Übergangsmetalle fest an die Oberfläche eines Zink-Eisen-Überzugs gebunden, wodurch er mit Farbe versehen und seine Korrosionsbeständigkeit verbessert wird.

[0027] Es ist empirisch festgestellt worden, daß für diesen Zweck Oxide von Metallen besonders geeignet sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Eisen, Titan, Chrom, Cobalt, Nickel, Molybdän besteht.

[0028] Die obigen Oxide sollten eine Teilchengröße von nicht mehr als 50 Mikrons, vorzugsweise weniger als 1 Mikron besitzen.

[0029] Teilchen von Übergangsmetalloxiden oder ihrer Kombinationen werden in zinkhaltige Mischung während der Herstellung derselben eingebracht, bevor das Sherardisierungsverfahren durchgeführt wird.

[0030] Es ist empirisch festgestellt worden, daß, um einen gefärbten Überzug mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit und guter Adhäsion zu erhalten, die Mengen an obigem feinen Zusatzstoff innerhalb der Mischung 0,1 bis 5 Massen-% betragen sollte.

[0031] Die Erfindung wird in den folgenden nicht-beschränkenden Beispielen beschrieben werden.

[0032] In diesen Beispielen wurden die folgenden kommerziell erhältlichen Produkte verwendet:

- Zinkpulver, hergestellt von ZINCOLI, P. O. B. 2040, Cockerillstrasse 69, D-51990 Stolberg, Deutschland, enthält 99% metallisches Zink, die Pulverteilchengröße liegt zwischen 20 und 60 Mikrometern;
- Chromoxid Cr₂O₃, hergestellt von Harcros Chemical Group British Chrome & Chemical, Urlay Nook, Eaglesliffe, Stockton-on-Tees, Cleveland TS 16 OQG, UK. Die Fraktion mit einer Teilchengröße von mehr als 1 Mikron und nicht weniger als 99% Cr₂O₃ enthaltend wurde verwendet;
- Titandioxid, technische Qualität, wurde geliefert von Chemorad Chemicals Ltd., Tel-Aviv, Haracevet St., 22, 66183 Israel. Die mittlere Größe der Teilchen betrug 0,4 Mikron, der Gehalt an Titandioxid nicht weniger als 96%;
- Zusammensetzung (Ti, Cr, Sb)O₂ wurde geliefert von MYKO Eng. Ltd., P. O. B. 43, Kefar-Saba, 44100 Israel. Die mittlere Teilchengröße betrug 0,3 Mikron, der Gehalt an Hauptbestandteil mehr als 99%;
- CoO-Pulver mit einer Teilchengröße von weniger als 0,8 Mikron wurde geliefert von Harcros Chemical Group British Chrome & Chemical, Urlay Nook, Eaglesliffe, Stockton-on-Tees, Cleveland TS 16 OQG, UK.

Experimentelle Vorgehensweise

- Gehalt an metallischem Zink in der Sättigungsmischung wurde bestimmt durch das Volumen Wasserstoff, das während der Lösung des Pulvers in Salzsäure erzeugt wurde;
- Beschichtungsdicke wurde bestimmt mit einem MINITEST-500-Gerät;
- Adhäsion der gefärbten Schicht wurde bestimmt durch Abreißen eines Klebebandes gemäß dem Standard ASTM B571;
- Korrosionsbeständigkeit wurde bestimmt in Salzsprühnebelkammer gemäß ASTM B117-94 und wurde durch die Zeit bewertet, die erforderlich war für das Auftreten von gelben Flecken;
- Diffusionsbeschichtung wurde durchgeführt in der kommerziell erhältlichen Maschine MDS-90, hergestellt von Distek (1993) Ltd., P. O. B. 1829 Ariel, 44837 Israel. Bedingungen des Verfahrens waren: Sättigungs-temperatur 400°C, Sättigungszeit 1 Stunde. Die zinkhaltige Pulvermischung für die Diffusionsbeschichtung wurde hergestellt gemäß SU 1534091. Die Menge an Basis-Zn-Metall betrug 87% und die Menge an inertem Füllstoff betrug 13%.
- Beschichtete Gegenstände wurden bei Raumtemperatur über 10 Minuten in einer Lösung von ZnO, 15 g/l H₃PO₄, 2 g/l NaNO₃ passiviert.

[0033] Standardproben mit den Abmessungen 76 × 127 × 0,8 mm wurden für Tests verwendet.

Beispiel 1

[0034] Die Maschine MDS-90 wurde beschickt mit 1,5 kg Sättigungsmischung, 80 g Chromoxid, 26 kg Unterlegscheiben und 4 kg Standardproben. Das Diffusionsbeschichtungsverfahren wurde durchgeführt bei

350–450°C für 1–4 Stunden.

Beispiel 2

[0035] Ähnlich zu Beispiel 1, aber statt Chromoxid wurden 15 g Titandioxid zugegeben.

Beispiel 3

[0036] Ähnlich zu Beispiel 1, aber statt Chromoxid wurden 40 g Cobaltoxid CoO verwendet.

Beispiel 4

[0037] Ähnlich zu Beispiel 1, aber statt Chromoxid wurden 60 g (Ti, Cr, Sb)O₂ verwendet.

Beispiel 5

[0038] Ähnlich zu Beispiel 1, aber statt 80 g Chromoxid wurden 6 g Chromoxid verwendet.

Beispiel 6

[0039] Ähnlich zu Beispiel 1, aber statt 80 g Chromoxid wurden 90 g Chromoxid eingebracht.

Beispiel 7

[0040] Ähnlich zu Beispiel 1, aber das Chromoxid hatte eine Teilchengröße von 5–10 Mikrons.

[0041] Die Ergebnisse der Tests, die an den Überzügen durchgeführt wurden, die in den Beispielen 1 bis 7 erhalten wurden, sind in Tabelle 1 unten zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel Nummer	Beschichtungs- dicke, Mikron	Farbe	Stabilität in Salz- Sprühnebelkammer, Stunden	Adhäsion
Anfängliches Pulver ohne Zusätze	60	dunkelgrau	96	----
1	60	grün	192	Grüne Schicht konnte nicht durch Klebeband entfernt werden
2	60	hellgrau	146	Weisse Schicht ent- fernbar durch Klebeband
3	60	braun	168	Braune Schicht konnte nicht durch Klebeband Entfernt werden
4	60	gelb gleichförmig	192	Konnte nicht durch Klebeband entfernt Werden
5	60	grün, nicht gleichförmig	96	Konnte nicht durch Klebeband entfernt werden
6	60	grün, nicht gleichförmig	192	Ist teilweise entfernbare durch Klebeband
7	60	grün gleichförmig	144	Ist entfernbare durch Klebeband

[0042] Wie man aus den obigen Ergebnissen sehen kann, kann eine Färbung von thermischen Diffusionsbeschichtungen mit gleichzeitiger Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erreicht werden, wenn die Sättigungsmischung nicht weniger als 0,1–5 Massen-% des feinen Metalloxids in einer Teilchengröße von nicht mehr als 1 Mikron enthält. Wenn die Konzentration höher als 5 Massen-% ist oder die Pulvergröße des Oxids größer ist als 1 Mikron, haftet die Schicht nicht an.

[0043] Man wird verstehen, daß die vorliegende Erfindung nicht auf die oben beschriebenen Beispiele und Ausführungsformen beschränkt werden sollte. Veränderungen und Modifikationen können von einem Durchschnittsfachmann ohne Abweichen vom Schutzzumfang der Erfindung durchgeführt werden.

[0044] Zum Beispiel kann die Zugabe von feinen Oxiden nicht nur für thermische Diffusion von Eisen implementiert werden, sondern auch um Diffusionsbeschichtungen auf Aluminium, Kupfer und anderen Metallen zu erhalten.

[0045] Die Sättigungsmischung kann Atome anderer Basismetalle enthalten, wie etwa Aluminium, Chrom, etc.

[0046] Feine Zusatzstoffe aus Oxiden können zur Metallpulvermischung zugegeben werden, die zusätzlich zum Basismetall auch einen Zusatzstoff mit inerten Füllstoffen enthält.

[0047] Die Sättigungsmischung kann Mischungen von feinen Oxiden enthalten.

Patentansprüche

1. Pulvermischung, die ein Zn-Basismetall-Pulver umfaßt, wobei die Pulvermischung geeignet ist zur Ver-

wendung in einem thermischen Diffusionsbeschichtungsverfahren, bei dem ein zu beschichtender Gegenstand in besagter Pulvermischung eingebettet wird und thermisch darin so behandelt wird, daß die Diffusion von Atomen von besagtem Basismetall in besagtem Gegenstand bewirkt wird, wobei besagte Pulvermischung 0,1 bis 5 Massen-% eines Zusatzstoffs umfaßt, der aus wenigstens einem Oxid eines Metalls besteht, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Eisen, Titan, Chrom, Cobalt, Nickel, Molybdän besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß besagter Zusatzstoff eine Teilchengröße von nicht mehr als 5 Mikron besitzt.

2. Pulvermischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß besagter Zusatzstoff eine Teilchengröße von weniger als 1 Mikron besitzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen