

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C25D	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/11244 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 2000 (02.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06035 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1999 (18.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 37 431.3 18. August 1998 (18.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DR. ING. MAX SCHLÖTTER GMBH & CO. KG [DE/DE]; Am Talgraben 30, D-73312 Geislingen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FETZER, Karl [DE/DE]; Witzlebenstrasse 23, D-73312 Geislingen (DE). PFIZ, Roland [DE/DE]; Venzenweg 7, D-89173 Lonsee (DE). STRUBE, Gernot [DE/DE]; Zeppelinstrasse 70, D-73312 Geislingen (DE). (74) Anwälte: FÜCHSLE, Klaus usw.; Hoffmann, Eitle, Arabellasstrasse 4, D-81925 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: COATING FOR COMPONENTS MADE OF HARDENED STEEL OR CAST IRON AND METHOD FOR APPLYING SAME		
(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNG VON BAUTEILEN AUS GEHÄRTETEM STAHL ODER EISENGUSS UND VERFAHREN ZUR AUFBRINGUNG DERSELBEN		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a coating for components made of hardened steel or cast iron, which comprises two layers. The inner layer consists of either a zinc-cobalt alloy preferably containing between 0.1 and 6 % by weight Co or a zinc-nickel alloy preferably containing between 0.5 and 15 % by weight Ni. The outer layer is a zinc-nickel alloy preferably containing between 6 and 18 % by weight Ni. The present invention further relates to a method for producing said coating, according to which the inner layer is electrodeposited from an acid bath and the outer layer is electrodeposited from an alkaline bath.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die vorliegende Erfindung beschreibt eine Beschichtung von Bauteilen aus gehärtetem Stahl oder Eisenguß, die zwei Schichten umfasst. Die innere Schicht besteht entweder aus einer Zink-Kobaltlegierung mit bevorzugt 0,1-6 Gew.-% Co oder aus einer Zink-Nickellegierung mit bevorzugt 0,5-15 Gew.-% Ni. Die äußere Schicht ist eine Zink-Nickellegierung mit bevorzugt 6-18 Gew.-% Ni. Die vorliegende Erfindung beschreibt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtung, wobei die innere Schicht elektrolytisch aus einem sauren Bad und die äußere Schicht elektrolytisch aus einem alkalischen Bad abgeschieden wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschichtung von Bauteilen aus gehärtetem Stahl oder Eisenguß und Verfahren zur Aufbringung derselben

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Beschichtung von Bauteilen aus gehärtetem Stahl oder Eisenguß mit zinkhaltigen Legierungen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtung.

Die hohen Ansprüche an die Korrosionsbeständigkeit von galvanisch beschichteten Bauteilen aus Eisen, insbesondere im Automobilbau, können heute nur durch die elektrolytische Beschichtung mit Zink-Nickel-Legierungsüberzügen erfüllt werden. Hierbei haben sich in den letzten Jahren insbesondere Zink-Nickel-Schichten mit einem Anteil von 6 - 18 Gew.-% Nickel bewährt. Um eine gleichmäßige Dicke der elektrolytisch abgeschiedenen Legierungsschichten auf den Bauteilen zu erreichen, bevorzugt man alkalische Elektrolyte. Bei alkalischen Elektrolyten findet parallel zur kathodischen Metallabscheidung eine Reduktion der Wasserstoffionen zu Wasserstoff statt, d.h. die Stromausbeute bezogen auf die Metallabscheidung beträgt weniger als 100 %. Die Stromausbeute nimmt mit zunehmender Stromdichte ab. Hierdurch wird zwangsläufig im hohen Stromdichtebereich weniger Metall im Verhältnis zum Stromdurchgang abgeschieden. Im niedrigen Stromdichtebereich ist die Stromausbeute jedoch deutlich höher, so daß dort im Verhältnis zum Stromdurchgang mehr Metall abgeschieden wird. Hierdurch erhält man einen Ausgleich der Überzugsdicke zwischen hohen und niedrigen Stromdichtebereichen. Dies wird von entscheidender Bedeutung, wenn stark profilierte Bauteile beschichtet werden müssen, die auf Grund ihrer geometrischen Form Bereiche von sehr hoher und Bereiche von sehr niedriger Stromdichte aufweisen. Leider besitzen alkalische Elektrolyte den Nachteil, daß verschiedene Basismaterialien nur unzureichend beschichtet werden können. Man spricht von einer mangelhaften Bedeckung, was soweit führen kann, daß das Bauteil kein Metall annimmt und auf der Oberfläche nur Wasserstoff entwickelt wird. Zu diesen

Basismaterialien zählen u.a. gehärtete Stahlsorten und Eisenguß.

Schwach saure Elektrolyte weisen diesen Nachteil nicht auf, weswegen Bauteile aus gehärtetem Stahl oder Eisenguß überwiegend in diesen Elektrolyten beschichtet werden. Schwach saure Elektrolyte haben jedoch den Nachteil, daß die Stromausbeute im gesamten üblicherweise angewendeten Stromdichtebereich bei nahezu 100 % liegt, so daß die Dicke der Abscheidung von der lokalen Stromdichte abhängt. Bei profilierten Bauteilen oder enger Behängung werden daher stark unterschiedliche Schichtdicken bei der Abscheidung erhalten.

Um die Vorteile der alkalischen Elektrolyte zu nutzen, ist es bei der Beschichtung von gehärteten Stahl- oder Eisengußteilen daher erforderlich, zunächst in einem schwach sauren Elektrolyten eine erste Schicht abzuscheiden, um eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Metall zu erreichen und danach eine zweite Schicht in einem alkalischen Elektrolyten aufzubringen, mit der eine gleichmäßigere Dicke der Beschichtung erhalten wird.

Um die hohen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit zu erfüllen, ist es daher erforderlich, aus einem schwach sauren Zinkbad zunächst eine erste Schicht zu erzeugen, um anschließend die korrosionsbeständige Endbeschichtung mit einem alkalischen Zink-Nickel-Elektrolyten durchzuführen.

Nun hat sich jedoch gezeigt, daß die Schichtkombination Zink/Zink-Nickel keinen ausreichenden Korrosionsschutz bietet. Die Zink-Nickel-Schicht wird durch Korrosion unterwandert, was zur Ablösung des Zink-Nickel-Überzuges führt. Desweiteren hat sich gezeigt, daß bei Wärmeschockbehandlung, z.B. beim Erhitzen auf 300 °C und Abkühlen auf Raumtemperatur, sich die Zink-Nickelschicht von der Zinkschicht abtrennt, d.h. bei extremer Wärmebelastung wird dieser Verbund ebenfalls zerstört.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer Beschichtung von gehärtetem Stahl oder Eisenguß, die korrosionsbeständig und unempfindlich gegenüber extremen Wärmebelastungen ist, sowie die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer solchen Beschichtung.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgaben gelöst werden, wenn auf den Stahl oder den Eisenguß zunächst eine erste Schicht aus einer Zink-Kobaltlegierung oder Zink-Nickellegierung elektrolytisch aus einem sauren Elektrolyten und anschließend eine zweite Schicht aus einer Zink-Nickellegierung elektrolytisch aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschieden wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird als erste Schicht ein Überzug aus einer Zink-Kobaltlegierung mit 0,1 - 6 Gew.-% Kobalt, besonders bevorzugt mit 0,3 - 1,3 Gew.-% Kobalt, aus einem sauren Elektrolyten (pH = 2 bis 6,5, bevorzugt 4,8 bis 5,4) abgeschieden. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann als erste Schicht ein Überzug aus einer Zink-Nickellegierung mit 0,5 - 15 Gew.-% Nickel, besonders bevorzugt mit 1 - 6 Gew.-% Nickel aus einem sauren Bad (pH = 2 bis 6,5, bevorzugt 4,8 bis 5,4) abgeschieden werden. Die zweite Schicht besteht vorzugsweise aus einer Zink-Nickellegierung mit 6 - 18 Gew.-% Nickel und besonders bevorzugt 10 - 16 Gew.-% Nickel, die aus einem alkalischen Elektrolyten mit einem bevorzugten Hydroxidgehalt entsprechend 60 - 150 g/l Natriumhydroxid abgeschieden wird. Für die Abscheidungen können handelsübliche Elektrolyte zur Abscheidung von Zink-Kobaltlegierungen und Zink-Nickellegierungen verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden zwei Beispiele und durch das Vergleichsbeispiel näher erläutert.

Alle Angaben in % beziehen sich auf Gewichts-%.

Die allgemeinen Versuchsbedingungen bezüglich der Temperatur, der Stromdichte, der Zeitspanne und des pH-Werts für die Abscheidung der einzelnen Schichten betragen:

T (innere Schicht) = 25 °C
T (äußere Schicht) = 35 °C
I (innere Schicht) = 2,5 A/dm²
I (äußere Schicht) = 2,5 A/dm²
t (innere Schicht) = 15 Minuten
t (äußere Schicht) = 45 Minuten
pH (innere Schicht) = 5,2
pH (äußere Schicht) > 14

Zwischen jedem Prozeßschritt erfolgte ein dem Fachmann geläufiger Spülschritt.

Vergleichsbeispiel: Beschichtung mit Zink/Zink-Nickel

Ein Eisenguß-Bauteil wird nach üblicher Vorbehandlung (alkalischem Entfetten und Säureaktivierung) in einem schwach saurem Zinkbad (SLOTANIT® OT) zunächst mit Zink (mittlere Auflage ca. 5 µm) und anschließend in einem alkalischen Elektrolyten (SLOTOLLOY® ZN 50) mit Zink-Nickel (mittlere Auflage 6 - 8 µm, Nickelanteil im Überzug 15 % Nickel) beschichtet.

Beispiel 1: Beschichtung mit Zink-Kobalt/Zink-Nickel

Ein entsprechendes Eisenguß-Bauteil, wie im Vergleichsbeispiel, wird nach üblicher Vorbehandlung (alkalischem Entfetten und Säureaktivierung) zunächst in einem schwach sauren Elektrolyten (SLOTOLLOY® ZK 30) mit Zink-Kobalt (mittlere Auflage 5 µm, Anteil Kobalt im Überzug 1,0 % Kobalt) und anschließend in einem alkalischen Elektrolyten (SLOTOLLOY® ZN 50) mit Zink-Nickel (mittlere Auflage 6 - 8 µm, Nickelanteil im Überzug 15 % Nickel) beschichtet.

Beispiel 2: Beschichtung mit Zink-Nickel/Zink-Nickel

Ein entsprechendes Bauteil, wie im Vergleichsbeispiel, wird nach üblicher Vorbehandlung (alkalischem Entfetten und Säureaktivierung) zunächst in einem schwach sauren Elektrolyten (SLOTOLLOY® ZK 30 ohne Zusatz von Kobalt, mit Zusatz von 100 g/l Nickelchlorid) mit Zink-Nickel (mittlere Auflage 5 µm, Anteil Nickel im Überzug 1 % Ni) und anschließend in einem alkalischen Elektrolyten (SLOTOLLOY® ZN 50) mit Zink-Nickel (mittlere Auflage 6 - 8 µm, Nickelanteil im Überzug 15 % Ni) beschichtet.

Die Bauteile werden anschließend folgenden Tests unterworfen:

- a) Erhitzen auf 300 °C, anschließend Abschrecken auf Raumtemperatur durch Tauchen in Wasser
- b) Salzsprühtest nach DIN 50 021 - SS, 120 h Prüfdauer

Ergebnis:

Vergleichsbeispiel, Test a): flächenförmiges Abplatzen der Schicht

Vergleichsbeispiel, Test b): Rotrostkorrosion nach 120 h

Beispiel 1, Test a): keine Schichttrennung

Beispiel 1, Test b): keine Rotrostkorrosion

Beispiel 2, Test a): wie Beispiel 1, Test a)

Beispiel 2, Test b): wie Beispiel 1, Test b)

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Beschichtung von gehärtetem Stahl oder Eisenguß, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß auf den Stahl oder den Eisenguß zunächst eine erste Schicht aus einer Zink-Kobaltlegierung oder Zink-Nickellegierung elektrolytisch aus einem sauren Elektrolyten und anschließend eine zweite Schicht aus einer Zink-Nickellegierung elektrolytisch aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Legierung der ersten Schicht 0,1 - 6 Gew.-% Co bzw. 0,5 - 15 Gew.-% Ni beinhaltet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Legierung der ersten Schicht 0,3 - 1,3 Gew.-% Co bzw. 1 - 6 Gew.-% Ni beinhaltet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Legierung der zweiten Schicht 6 - 18 Gew.-% Ni beinhaltet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Legierung der zweiten Schicht 10 - 16 Gew.-% Ni beinhaltet.
6. Beschichtung von gehärtetem Stahl oder Eisenguß, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.