



(10) **DE 10 2017 103 602 A1** 2018.08.23

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2017 103 602.4**

(22) Anmeldetag: **22.02.2017**

(43) Offenlegungstag: **23.08.2018**

(51) Int Cl.: **C23C 22/53** (2006.01)

C25D 3/22 (2006.01)

C25D 5/48 (2006.01)

(71) Anmelder:

Schlütter Oberflächentechnik GmbH, 98544 Zella-Mehlis, DE

(74) Vertreter:

PATENTSCHUTZengel, 98527 Suhl, DE

(72) Erfinder:

Schlütter, Frank, 98544 Zella-Mehlis, DE; Strack, Uwe, 98716 Geraberg, DE; Halbedel, Bernd, Dr., 98693 Ilmenau, DE; Schmidt, Udo, Dr., 98693

Ilmenau, DE; Lerp, Marianne, 98693 Ilmenau, DE; Teichert, Gerd, Dr.rer.nat., 98704 Gräfinau-Angstedt, DE; Jehl, Pierre, Dr., 35274 Kirchhain, DE; Wilke, Markus, 98724 Lauscha, DE; Camargo Leon, Magali Karina, M. Sc., 96524 Neuhaus-Schierschnitz, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

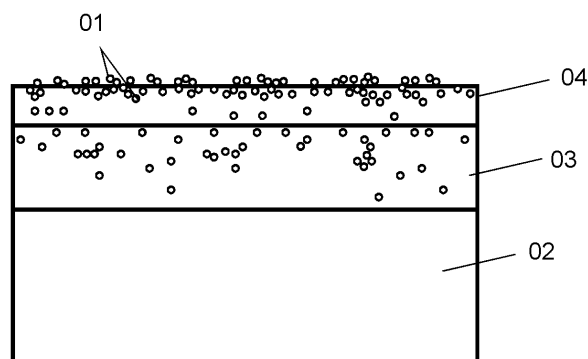
DE	10 2006 002 224	A1
WO	2004/ 005 585	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Beschichtung eines Werkstoffes und Verfahren zu deren Erzeugung sowie Werkstück**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Beschichtung eines bevorzugt eisenhaltigen Werkstoffes (02). Die Beschichtung umfasst eine zinkhaltige Schicht (03), welche auf dem Werkstoff (02) angeordnet ist, und eine bevorzugt Chrom(III)-verbindungshaltige Konversionsschicht (04), welche an einer Oberfläche der zinkhaltigen Schicht (03) ausgebildet ist. Innerhalb der Konversionsschicht (04) sind Partikel (01) aus einem Hartstoff angeordnet. Erfindungsgemäß ist eine Vielzahl der in der Konversionsschicht (04) angeordneten Partikel (01) von der Konversionsschicht (04) eingeschlossen. Im Weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Beschichtung. Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet ein Werkstück mit der erfindungsgemäßen Beschichtung.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Beschichtung eines bevorzugt eisenhaltigen Werkstoffes zum Schutz vor Korrosion. Die Beschichtung umfasst eine zinkhaltige Schicht, welche auf dem Werkstoff angeordnet ist, und eine bevorzugt Chrom(III)-verbindungshaltige Schicht, welche an einer Oberfläche der zinkhaltigen Schicht ausgebildet ist. Im Weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Beschichtung. Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet ein Werkstück mit der erfindungsgemäßen Beschichtung.

[0002] Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, Zink auf Stahl galvanisch abzuscheiden, um den Stahl vor Korrosion zu schützen. Dieser Vorgang wird als Verzinken bezeichnet und führt zu einer dünnen Schicht aus Zink auf dem Stahl. Es ist zudem bekannt, eine Oberfläche der Schicht aus Zink zu passivieren, um das Zink vor Korrosion zu schützen. Für die Passivierung eignen sich Verbindungen von hexavalentem Chrom, die jedoch wegen ihrer Giftigkeit insbesondere im Automobilbau verboten sind.

[0003] Die EP 0 907 762 B1 zeigt eine Chrom(VI)-freie, Chrom(III)-haltige Konversionsschicht auf Zink, die bevorzugt Silikat, Cer, Aluminium oder Borat umfasst.

[0004] Die JP H01-188697 A zeigt ein Verfahren zur Herstellung eines Metallmatrix-Verbundwerkstoffes. Feine Oxidpartikel werden auf eine metallische Oberfläche geblasen, sodass diese von der Oberfläche adsorbiert werden. Anschließend wird eine metallische Schicht galvanisch aufgebracht.

[0005] Die JP S57-54270 lehrt ein Verfahren zur Herstellung eines Metallmatrix-Verbundwerkstoffes basierend auf Stahl. Ein metallisches Pulver, wie beispielsweise ein Pulver aus Aluminium, wird auf die Oberfläche des Stahles aufgetragen. Anschließend wird eine metallische Schicht, wie beispielsweise eine Schicht aus Zink, galvanisch aufgebracht.

[0006] Bei dem Produkt „Perma Pass 3300“ des Unternehmens MacDermid Enthone handelt es sich um eine kobaltfreie Dickschichtpassivierung für Zink und Zinklegierungen. Die Dickschichtpassivierung enthält keine Chrom(III)-verbindung.

[0007] Die aus dem Stand der Technik bekannten Chrom(III)-haltigen Passivierungsschichten weisen im Gegensatz zu den Chrom(VI)-haltigen Passivierungsschichten keinen Selbstheilungseffekt auf. So führen Kratzer in der Chrom(III)-haltigen Passivierungsschicht, die Unterbrechungen in der Passivierungsschicht darstellen, zu einer ungehinderten Korrosion der freiliegenden Zinkschicht und damit zu vorzeitigen Korrosionserscheinungen. Besonders anfäl-

lig hierfür ist Trommelware, bei der es sich um Massenware und Kleinteile, wie beispielsweise Schrauben, Nieten, Muttern, aber auch komplexe kleine Bauteile handelt. Die Trommelware wird aufgrund ihrer Größe und dem damit verbundenen Aufwand nicht an Gestellen, sondern in großen Trommeln unter ständiger Bewegung verzinkt, passiviert, gespült und getrocknet. Bei dem Herstellungsprozess und einem nachgeschalteten Transport auf Fließbändern sind durch den direkten Kontakt der einzelnen Bauteile Beschädigungen der Passivierungsschicht unvermeidbar, wovon insbesondere scharfkantige Bauteile betroffen sind. Dadurch wird die Korrosionsbeständigkeit gemindert. Um diesen nachteiligen Effekt auszugleichen, ist es aus dem Stand der Technik bekannt, organische oder silikatische Versiegelungen auf die Passivierungsschicht aufzutragen. Hierdurch ergeben sich komplexe Schichtsysteme, die in ihrer Herstellung sehr aufwändig sind. Zudem können für Verbindungselemente auch Maßhaltigkeitsprobleme auftreten.

[0008] Aus dem technischen Datenblatt der Coventia S. r. l.: „Lanthane TR 175“ ist eine Chrom(III)-haltige Passivierung bekannt, welche Nanopartikel umfasst. Die Nanopartikel liegen auf der gebildeten Passivierungsschicht auf, sodass sie nur auf der Oberfläche angelagert sind.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht ausgehend vom Stand der Technik darin, eine Konversionsschicht für zinkhaltige Schichten bereitzustellen, die unempfindlicher gegen mechanische Verletzungen sind.

[0010] Die genannte Aufgabe wird gelöst durch eine Beschichtung gemäß dem beigefügten Anspruch 1 und durch ein Werkstück gemäß dem nebengeordneten Anspruch 8. Die genannte Aufgabe wird weiterhin durch Verfahren gemäß den beigefügten nebengeordneten Ansprüchen 10, 11 und 12 gelöst.

[0011] Die erfindungsgemäße Beschichtung ist für einen Werkstoff vorgesehen, um diesen zu schützen. Die erfindungsgemäße Beschichtung ist bevorzugt für einen eisenhaltigen Werkstoff vorgesehen, um diesen vor Korrosion zu schützen. Der Werkstoff ist also bevorzugt durch einen eisenhaltigen Werkstoff gebildet. Der eisenhaltige Werkstoff ist bevorzugt durch Stahl gebildet. Der Werkstoff kann aber durch ein anderes Metall, wie beispielsweise Kupfer, oder aber durch einen metallisierten Kunststoff gebildet sein. Die erfindungsgemäße Beschichtung bedeckt eine Oberfläche des Werkstoffes.

[0012] Die erfindungsgemäße Beschichtung umfasst eine zinkhaltige Schicht, welche auf dem Werkstoff angeordnet ist. Die zinkhaltige Schicht stellt eine Verzinkung des Werkstoffes dar und ist insbesondere durch ein galvanisches Abscheiden auf den Werk-

stoff aufgebracht. Die zinkhaltige Schicht besteht aus metallischem Zink und/oder einer oder mehreren Zinklegierungen.

[0013] Die erfindungsgemäße Beschichtung umfasst weiterhin eine Konversionsschicht, welche an einer Oberfläche der zinkhaltigen Schicht ausgebildet ist und die zinkhaltige Schicht vor Korrosion schützt. Somit ist die Konversionsschicht auf der zinkhaltigen Schicht angeordnet. Die Konversionsschicht ist bevorzugt durch eine Chrom(III)-verbindungshaltige Konversionsschicht gebildet. Die Chrom(III)-verbindungshaltige Konversionsschicht umfasst mindestens eine chemische Verbindung von dreiwertigem Chrom. Die Chrom(III)-verbindungshaltige Konversionsschicht und im Übrigen auch die gesamte erfindungsgemäße Beschichtung umfasst bevorzugt keine Chrom(VI)-Verbindung bzw. nur in einer unbedenklich kleinen Konzentration.

[0014] Erfindungsgemäß sind in der Konversionsschicht Partikel aus einem Hartstoff angeordnet, wobei eine Vielzahl der in der Konversionsschicht angeordneten Partikel von der Konversionsschicht eingeschlossen und umschlossen ist. Somit sind diese Partikel nicht lediglich auf einer Oberfläche der Konversionsschicht angeordnet, aus welcher sie herausragen. Stattdessen sind diese Partikel vollständig in der Konversionsschicht angeordnet, sodass sie nicht aus der Konversionsschicht herausragen. Bevorzugt ist mindestens die Hälfte der in der Konversionsschicht angeordneten Partikel von der Konversionsschicht eingeschlossen und umschlossen. Besonders bevorzugt sind mindestens 90% der in der Konversionsschicht angeordneten Partikel von der Konversionsschicht eingeschlossen und umschlossen.

[0015] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtung besteht darin, dass die in der Konversionsschicht eingeschlossenen Partikel aus dem Hartstoff zu einer hohen Abriebfestigkeit der Konversionsschicht führen und dadurch eine große Korrosionsbeständigkeit auch bei mechanischen Beanspruchungen gewährleistet ist.

[0016] Bei bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtung weist der Hartstoff eine Mohshärte von mindestens 6 auf. Entsprechend weisen die Partikel eine Mohshärte von mindestens 6 auf. Weiter bevorzugt weist der Hartstoff eine Mohshärte von mindestens 7 auf. Weiter bevorzugt weist der Hartstoff eine Mohshärte von mindestens 8 auf.

[0017] Bei bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtung weisen die Partikel eine obere Partikelgröße $d_{0,3}$ von höchstens 300 nm auf. Weiter bevorzugt weisen die Partikel eine mittlere Partikelgröße $d_{50,3}$ von weniger als 200 nm auf. Weiter bevorzugt weisen die Partikel eine Partikelgröße $d_{90,3}$ von weniger als 250 nm auf.

[0018] Bei bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtung sind bezogen auf die flächige Erstreckung der Konversionsschicht zwischen 10 mg und 3.000 mg der Partikel je m^2 der Konversionsschicht angeordnet. Besonders bevorzugt sind bezogen auf die flächige Erstreckung der Konversionsschicht zwischen 30 mg und 1.000 mg der Partikel je m^2 der Konversionsschicht angeordnet.

[0019] Ein Anteil der Partikel an der Konversionsschicht beträgt bevorzugt mindestens 1 Massenprozent, weiter bevorzugt mindestens 10 Massenprozent und weiter bevorzugt mindestens 20 Massenprozent, damit die Partikel die Eigenschaften der Konversionsschicht in einem wesentlichen Maße bestimmen.

[0020] Der Hartstoff ist bevorzugt durch ein Oxid, insbesondere durch SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 und/oder Al_2O_3 gebildet. Der Hartstoff ist alternativ bevorzugt durch ein Nichtoxid, insbesondere durch ein Carbid, Nitrid, Carbonitrid und/oder Borid insbesondere eines oder mehrerer der Elemente Si, Ti, Ta, W, Nb und Hf gebildet.

[0021] Die Chrom(III)-verbindungshaltige Konversionsschicht umfasst die mindestens eine Chrom(III)-Verbindung als einen die zinkhaltige Schicht bedeckenden Werkstoff; zumindest in einem unverbrauchten Zustand der Beschichtung. Bevorzugt ist die Chrom(III)-verbindungshaltige Konversionsschicht in einem unverbrauchten Zustand der Beschichtung überwiegend durch die eine Chrom(III)-Verbindung bzw. durch die mehreren Chrom(III)-Verbindungen gebildet.

[0022] Die Chrom(III)-Verbindung bzw. eine der mehreren Chrom(III)-Verbindungen ist bevorzugt durch Chrom(III)-oxid gebildet.

[0023] Die zinkhaltige Schicht ist bevorzugt galvanisch aufgebracht. Bei der zinkhaltigen Schicht handelt es sich bevorzugt um eine Trommelverzinkung. Die zinkhaltige Schicht umfasst metallisches Zink als einen den Werkstoff bedeckenden Werkstoff. Bevorzugt umfasst die zinkhaltige Schicht in einem unverbrauchten Zustand der Beschichtung überwiegend Zink. Das Zink kann in einer Zinklegierung gebunden sein, sodass die zinkhaltige Schicht die Zinklegierung als einen den eisenhaltigen Werkstoff bedeckenden Werkstoff umfasst. Die zinkhaltige Schicht umfasst neben Zink bevorzugt auch Eisen und/oder Nickel.

[0024] Die Dicke der zinkhaltigen Schicht beträgt bevorzugt zwischen 1 μm und 50 μm .

[0025] Bei bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtung sind auch in der zinkhaltigen Schicht einige der aus dem Hart-

stoff bestehenden Partikel angeordnet. Diese Partikel sind bevorzugt in einem an die Konversionsschicht angrenzenden Schichtabschnitt der zinkhaltigen Schicht angeordnet. Ein Anteil dieser Partikel an der zinkhaltigen Schicht beträgt bevorzugt zwischen 0,1 Massenprozent und 5 Massenprozent und weiter bevorzugt zwischen 0,4 Massenprozent und 2,2 Massenprozent.

[0026] Die Dicke der Konversionsschicht beträgt bevorzugt zwischen 100 nm und 1 µm. Die Dicke der Konversionsschicht beträgt besonders bevorzugt zwischen 200 nm und 400 nm.

[0027] Der eisenhaltige Werkstoff ist bevorzugt durch Stahl gebildet und bildet bevorzugt ein Werkstück aus, welches für eine Trommelverzinkung geeignet ist. Bei dem Werkstück handelt es sich bevorzugt um ein Kleinteil, welches insbesondere als Massenware herstellbar ist.

[0028] Das erfindungsgemäße Werkstück besteht aus einem bevorzugt eisenhaltigen Werkstoff. Der Werkstoff ist mit der erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet. Bevorzugt ist der Werkstoff mit einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet. Bevorzugt weist das Werkstück auch Merkmale auf, die im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Beschichtung angegeben sind.

[0029] Die erfindungsgemäßen Verfahren dienen zum Erzeugen der erfindungsgemäßen Beschichtung. Die erfindungsgemäßen Verfahren dienen bevorzugt zum Erzeugen einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtung. Bevorzugt weisen die Verfahren auch Merkmale auf, die im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Beschichtung angegeben sind.

[0030] Eine erstes der erfindungsgemäßen Verfahren umfasst einen Schritt, bei welchem Zink und Partikel aus einem Hartstoff auf einem bevorzugt eisenhaltigen Werkstoff galvanisch abgeschieden wird. Das galvanische Abscheiden erfolgt in einem Zinkelektrolyten, der eine Vielzahl der Partikel enthält. Folglich bildet das abgeschiedene Zink eine zinkhaltige Schicht auf dem Werkstoff, in welcher die Partikel angeordnet sind.

[0031] In einem weiteren Schritt wird eine bevorzugt Chrom(III)-verbindungs bildende Passivierungslösung auf die zinkhaltige Schicht angewendet, wodurch eine bevorzugt Chrom(III)-verbindungs haltige Konversionsschicht auf einer Oberfläche der zinkhaltigen Schicht entsteht, wobei in der Konversionsschicht eine Vielzahl der Partikel angeordnet ist. Somit wird die Oberfläche der die Partikel aufweisenden zinkhaltigen Schicht in die die Partikel aufweisende Konversionsschicht umgewandelt.

[0032] Vor dem galvanischen Abscheiden wird bevorzugt die Suspension hergestellt. Die Suspension ist bevorzugt wässrig. Eine Konzentration der Partikel in der Suspension beträgt bevorzugt mindestens 100 g/l und nicht mehr als 200 g/l. Der pH-Wert der Suspension ist bevorzugt über oder unter einem isoelektrischen Punkt. Bevorzugt werden Tenside in die Suspension gegeben, um eine Stabilität der Suspension und/oder um eine Benetzung und/oder Haftung auf dem Zink zu verbessern. Die Suspension wird bevorzugt dadurch hergestellt, dass die Partikel in eine fluidische Phase dispergiert werden.

[0033] Die Suspension wird bevorzugt in den Zinkelektrolyten eingemischt, wobei das Mischungsverhältnis bevorzugt 1:20 beträgt. Bevorzugt wird ein Stabilisator beigemischt.

[0034] Das galvanische Abscheiden aus dem partikelhaltigen Zinkelektrolyten erfolgt bevorzugt durch einen Gleichstrom oder durch einen Pulsstrom, welcher auch schnelle Polaritätswechsel aufweisen kann. Der Zinkelektrolyt ist bevorzugt alkalisch oder sauer. Der Zinkelektrolyt umfasst bevorzugt auch Eisen und/oder Nickel, insbesondere in Form von Eisen- und/oder Nickelsalzen.

[0035] Zum Anwenden der bevorzugt Chrom(III)-verbindungs bildenden Passivierungslösung auf die zinkhaltige Schicht wird die zinkhaltige Schicht bevorzugt in die flüssige Passivierungslösung getaucht. Da sich die zinkhaltige Schicht auf dem Werkstoff bzw. auf dem Werkstück aus dem Werkstoff befindet, kann insbesondere das Werkstück in die Passivierungslösung getaucht werden.

[0036] Eine zweites der erfindungsgemäßen Verfahren umfasst einen Schritt, bei welchem Zink auf einem bevorzugt eisenhaltigen Werkstoff abgeschieden wird, sodass das abgeschiedene Zink eine erste zinkhaltige Schicht auf dem Werkstoff bildet.

[0037] In einem bevorzugt durchzuführenden Schritt wird die erste zinkhaltige Schicht in einem kationischen Netzmittel angeordnet.

[0038] In einem weiteren Schritt wird die erste zinkhaltige Schicht in einer eine Vielzahl von Partikeln aus einem Hartstoff umfassenden Suspension angeordnet, wodurch eine Vielzahl der Partikel auf der ersten zinkhaltigen Schicht adsorbiert wird, die über die erste zinkhaltige Schicht gleichmäßig verteilt, aber nicht geschlossen ausgebildet ist, sodass die erste zinkhaltige Schicht partiell für das elektrische Feld einer folgenden zweiten galvanischen Abscheidung eine wirksame Potenzialfläche darstellt. Bevorzugte adsorbierte Partikelbelegungen betragen zwischen 30 mg/m² und 1.000 mg/m². Da sich die erste zinkhaltige Schicht auf dem Werkstoff bzw. auf dem Werkstück aus dem Werkstoff befindet, kann insbesondere

re das Werkstück in der Suspension angeordnet werden.

[0039] In einem bevorzugt durchzuführenden Schritt wird die erste zinkhaltige Schicht mit den adsorbierten Partikeln in einem Hydrophobierungsmittel angeordnet.

[0040] In einem weiteren bevorzugt durchzuführenden Schritt wird die erste zinkhaltige Schicht mit den adsorbierten Partikeln in einem nichtionischen Netzmittel angeordnet.

[0041] In einem weiteren bevorzugt durchzuführenden Schritt wird die erste zinkhaltige Schicht mit den adsorbierten Partikeln in einer wässrigen Polyvinylalkohol-Lösung angeordnet.

[0042] Anschließend erfolgt ein erneutes galvanisches Abscheiden von Zink, nämlich auf der ersten zinkhaltigen Schicht, sodass das abgeschiedene Zink eine zweite zinkhaltige Schicht auf der ersten zinkhaltigen Schicht bildet, wobei in der zweiten zinkhaltigen Schicht eine Vielzahl der Partikel angeordnet ist. Die erste zinkhaltige Schicht und die zweite zinkhaltige Schicht bilden gemeinsam die zinkhaltige Schicht der erfindungsgemäßen Beschichtung.

[0043] In einem weiteren Schritt wird eine bevorzugt Chrom(III)-verbindungs bildende Passivierungslösung auf die zweite zinkhaltige Schicht angewendet, wodurch eine bevorzugt Chrom(III)-verbindungs haltige Konversionsschicht auf einer Oberfläche der zweiten zinkhaltigen Schicht entsteht, in welcher eine Vielzahl der Partikel angeordnet ist. Somit wird die Oberfläche der die Partikel aufweisenden zweiten zinkhaltigen Schicht in die die Partikel aufweisende Konversionsschicht umgewandelt.

[0044] Vor dem galvanischen Abscheiden wird bevorzugt die Suspension hergestellt. Die Suspension ist bevorzugt wässrig. Eine Konzentration der Partikel in der Suspension beträgt bevorzugt mindestens 100 g/l und nicht mehr als 200 g/l. Der pH-Wert der Suspension ist bevorzugt über oder unter einem isoelektrischen Punkt. Bevorzugt wird kein oder nur wenig Dispergiermittel von höchstens 5 g/l beigemischt. Bevorzugt wird ein Netzmittel von höchstens 5 g/l beigemischt. Die Suspension wird bevorzugt dadurch hergestellt, dass die Partikel in eine fluidische Phase dispergiert werden.

[0045] Das Anordnen der ersten zinkhaltigen Schicht in der die Partikel umfassenden Suspension erfolgt bevorzugt durch Eintauchen mit einer Dauer zwischen 1 min und 10 min. Bevorzugt erfolgt eine Hydrophobierung, um die Stabilität der Haftung der Partikel auf dem Zink bei einem nachfolgenden Spülprozess zu erhöhen. Zur Hydrophobierung wird be-

vorzugt eine silikatische, wässrige Lösung verwendet.

[0046] Das galvanische Abscheiden von Zink erfolgt bevorzugt in einem Zinkelektrolyten, der chloridhaltig und/oder sauer ist. Grundsätzlich ist der Zinkelektrolyt bevorzugt alkalisch oder sauer. Der Zinkelektrolyt umfasst bevorzugt auch Eisen und/oder Nickel. Dieses galvanische Abscheiden erfolgt bevorzugt durch Gleichstrom oder durch Pulsstrom, welcher schnelle Polaritätswechsel aufweisen kann.

[0047] Das Anwenden der bevorzugt Chrom(III)-verbindungs bildenden Passivierungslösung auf die zweite zinkhaltige Schicht erfolgt bevorzugt durch Eintauchen der zweiten zinkhaltigen Schicht in die flüssige Passivierungslösung für eine Zeitdauer von höchstens 2 min. Die Temperatur der flüssigen Passivierungslösung beträgt bevorzugt weniger als 35°C.

[0048] Ein drittes der erfindungsgemäßen Verfahren umfasst einen Schritt, bei welchem Zink auf einem bevorzugt eisenhaltigen Werkstoff galvanisch abgeschieden wird, sodass das abgeschiedene Zink eine erste zinkhaltige Schicht auf dem Werkstoff bildet.

[0049] In einem weiteren Schritt wird die erste zinkhaltige Schicht in einer zinkelektrolythaltigen Suspension angeordnet, die eine Vielzahl von Partikeln aus einem Hartstoff enthält. In einer ersten zeitlichen Phase, in welcher die erste zinkhaltige Schicht in der zinkelektrolythaltigen Suspension angeordnet ist, erfolgt bevorzugt eine Adsorption von einer Vielzahl der Partikel auf der ersten zinkhaltigen Schicht, wofür die zinkelektrolythaltige Suspension zumindest überwiegend stromlos belassen wird. In einer auf die erste Phase folgenden zweiten zeitlichen Phase werden die adsorbierten Partikel durch einen oder mehrere aufeinanderfolgende kathodische Strompulse und die daraus folgende galvanische Abscheidung von Zink aus der zinkelektrolythaltigen Suspension auf der ersten zinkhaltigen Schicht fixiert. Es erfolgt somit eine elektrolytisch unterstützte Partikeladsorption. In der Fortsetzung werden weitere der adsorbierten Partikel auf den bereits adsorbierten und galvanisch fixierten Partikeln fixiert. Diese galvanische Abscheidung von Zink auf der ersten zinkhaltigen Schicht bzw. auf den bereits adsorbierten und galvanisch fixierten Partikeln bildet somit eine Partikelfixierung aus.

[0050] Bevorzugt erfolgt anschließend in einer dritten zeitlichen Phase ein weiteres galvanisches Abscheiden von Zink, sodass das weitere abgeschiedene Zink eine zweite zinkhaltige Schicht auf den adsorbierten und galvanisch fixierten Partikeln und somit auf der ersten zinkhaltigen Schicht bildet. Die erste zeitliche Phase, die zweite zeitliche Phase und die dritte zeitliche Phase werden bevorzugt wiederholt, bis die Partikelbelegung bevorzugt zwischen 30 mg/

m² und 1.000 mg/m² beträgt. Hierdurch entsteht ein sandwichartiger Schichtaufbau, welcher wieder eine partiell bis auf die erste zinkhaltige Schicht durchgängige galvanisch injizierte, zinkhaltige Verbindung aufweist. Die erste zinkhaltige Schicht und ggf. die zweite zinkhaltige Schicht bilden gemeinsam die zinkhaltige Schicht der erfindungsgemäßen Beschichtung.

[0051] In einem weiteren Schritt wird eine bevorzugt Chrom(III)-verbindungs bildende Passivierungslösung auf das abgeschiedene Zink und auf die Partikelfixierung angewendet, wodurch eine bevorzugt Chrom(III)-verbindungs haltige Konversions schicht auf einer Oberfläche der ersten zinkhaltigen Schicht entsteht, in welcher eine Vielzahl der Partikel angeordnet ist. Somit werden die ggf. vorhandene zweite zinkhaltige Schicht und die in der mindestens einen zweiten zeitlichen Phase gebildete galvanische Partikelfixierung in die die Partikel enthaltende Konversionsschicht umgewandelt.

[0052] Vor dem galvanischen Abscheiden wird bevorzugt eine Suspension hergestellt. Die Suspension ist bevorzugt wässrig. Eine Konzentration der Partikel in der Suspension beträgt bevorzugt mindestens 100 g/l und nicht mehr als 200 g/l. In diese wässrige Suspension wird ein zinkhaltiger Elektrolyt eingemischt, wodurch die zinkelektrolythaltige Suspension gewonnen wird. Der Elektrolytanteil beträgt zwischen 5 und 25 Vol.-%. Bevorzugt wird weiterhin ein Stabilisator in einer Konzentration zwischen 0,1 und 5 g/l beigemischt. Die Partikel bestehen bevorzugt aus Al₂O₃ als Hartstoff. Die Suspension wird bevorzugt dadurch hergestellt, dass die Partikel in eine fluidische Phase dispergiert werden.

[0053] Das galvanische Abscheiden von Zink erfolgt in der zinkelektrolythaltigen Suspension, die bevorzugt chloridhaltig und/oder sauer ist. Grundsätzlich ist die zinkelektrolythaltige Suspension bevorzugt alkalisch oder sauer. Die zinkelektrolythaltige Suspension umfasst bevorzugt auch Eisen und/oder Nickel. Dieses galvanische Abscheiden erfolgt bevorzugt durch Gleichstrom oder durch Pulsstrom, welcher schnelle Polaritätswechsel aufweisen kann.

[0054] Das Anwenden der bevorzugt Chrom(III)-verbindungs bildenden Passivierungslösung auf das abgeschiedene Zink und auf die Partikelfixierung erfolgt bevorzugt durch Eintauchen des Werkstoffes mit dem abgeschiedenen Zink und der Partikelfixierung in die flüssige Passivierungslösung für eine Zeitdauer von höchstens 2 min. Die Temperatur der flüssigen Passivierungslösung beträgt bevorzugt weniger als 35°C.

[0055] Weitere Einzelheiten und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung, unter Bezugnahme auf die Zeichnung. Es zeigen:

Fig. 1: eine erfindungsgemäße Beschichtung im Ergebnis eines ersten erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2: ein Tiefenprofil der in **Fig. 1** gezeigten Beschichtung;

Fig. 3: ein weiteres Tiefenprofil der in **Fig. 1** gezeigten Beschichtung;

Fig. 4: Schritte bei einer Erzeugung der erfindungsgemäßen Beschichtung gemäß einem zweiten erfindungsgemäßen Verfahren;

Fig. 5: ein Tiefenprofil der in **Fig. 4** gezeigten Beschichtung;

Fig. 6: weitere Tiefenprofile der in **Fig. 4** gezeigten Beschichtung vor einer Passivierung;

Fig. 7: weitere Tiefenprofile der in **Fig. 4** gezeigten Beschichtung vor einer Passivierung;

Fig. 8: ein weiteres Tiefenprofil der in **Fig. 4** gezeigten Beschichtung;

Fig. 9: Schritte bei einer Erzeugung der erfindungsgemäßen Beschichtung gemäß einem dritten erfindungsgemäßen Verfahren; und

Fig. 10: ein Tiefenprofil der in **Fig. 9** gezeigten Beschichtung.

[0056] **Fig. 1** zeigt eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Beschichtung im Ergebnis eines ersten erfindungsgemäßen Verfahrens. Gemäß einem Ausführungsbeispiel des ersten erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einem ersten Schritt eine wässrige Suspension mit Al₂O₃-Partikeln 01 erzeugt, wofür nanoskaliges Al₂O₃-Pulver (Aeroxide AluC, Evonik Degussa GmbH) in mit HCl angesäuertem VE-Wasser mithilfe eines MicroPsi-Mischers (Fa. Netzsch) eingemischt wird, sodass die Partikelsuspension einen Feststoffgehalt von 200 g/l aufweist. Es erfolgt eine Zugabe von Dispergiermitteln in einer Menge von 15 wt% bezogen auf den Feststoffgehalt. In einem Teilschritt erfolgt eine Dispergierung der Suspension in der Rührwerkskugelmühle LMZ 2 mit den Mahlkörpern ZetaBeads (Y-ZrO₂)-MK, Ø(2,8-3,3) mm bei einer Drehzahl von 1.140 min⁻¹. In einem nächsten Teilschritt erfolgt eine Kontrolle des Dispergierfortschrittes mit Partikelmessungen, z. B. mit Horiba LA950, durch eine statische Lichtstreuung (Fa. Retsch). Eine ausreichende Dispergierung ist bei einer Agglomeratgröße von d_{90,3} < 250 nm nach einer Dauer von 180 min erreicht.

[0057] In einem weiteren Schritt erfolgt eine Herstellung eines Al₂O₃-haltigen Elektrolyten. Hierfür werden 200 g/l Al₂O₃-Suspension in den sauren Zinkelektrolyten Slotanit OT (Dr. Max Schlötter GmbH & Co. KG, Geislingen/Deutschland) im Verhältnis 1:10 eingemischt. Dabei erfolgt eine Zugabe des Netzmittels Ralufon DL.

[0058] In einem nächsten Schritt erfolgt eine Dispersionsabscheidung auf Stahl **02**. Es wird eine Zinkschicht **03** als Dispersionsschicht aus dem partikelhaltigen Elektrolyten mithilfe von Gleichstrom über eine Dauer von 30 min bei einer Stromdichte von 2 A/dm² abgeschieden. Alternativ bevorzugt wird eine Zinkschicht **03** als eine Dispersionsschicht aus dem partikelhaltigen Elektrolyten mithilfe von Pulsstrom über eine Dauer von 30 min bei einer Stromdichte von 20 A/dm² mit 100 ms Einschaltzeit und 900 ms Ausschaltzeit abgeschieden.

[0059] Im nächsten Schritt erfolgt eine Passivierung der Zinkschicht **03** durch Eintauchen der Zinkschicht **03** in die Dickschichtpassivierungslösung Hessopass HT (Dr. Hesse) für eine Dauer von 1 min bei Raumtemperatur, wodurch es zu einer Umwandlung einer Oberfläche der Zinkschicht **03** in eine Chrom(III)-verbindungshaltige Konversionsschicht **04** kommt, in welcher eine Vielzahl der Partikel **01** eingeschlossen ist.

[0060] Fig. 2 zeigt ein mithilfe der optischen Glimmentladungsspektrometrie aufgenommenes Tiefenprofil (GD-OES-Tiefenprofil) der in Fig. 1 gezeigten Beschichtung. Auf der x-Achse ist die Tiefe in µm aufgetragen. Auf der y-Achse ist die Konzentration in Massenprozent aufgetragen. Ein Graph **11** stellt den Anteil von Eisen dar. Ein Graph **12** stellt den Anteil von Kohlenstoff mit einem Faktor 10 dar. Ein Graph **13** stellt den Anteil von Sauerstoff mit einem Faktor 10 dar. Ein Graph **14** stellt den Anteil von Zink dar. Ein Graph **15** stellt den Anteil von Schwefel mit einem Faktor 100 dar. Ein Graph **16** stellt den Anteil von Al₂O₃ mit einem Faktor 10 dar. Ein Graph **17** stellt den Anteil von Chrom mit einem Faktor 10 dar. Ein Graph **18** stellt den Anteil von Kobalt mit einem Faktor 10 dar.

[0061] Ein inneres Diagramm **20** zeigt das GD-OES-Tiefenprofil insbesondere für die Konversionsschicht **04** (gezeigt in Fig. 1). Auf der x-Achse ist die Tiefe in nm aufgetragen. Der Graph **13** für den Anteil von Sauerstoff und der Graph **16** für den Anteil von Al₂O₃ sind abweichend ohne Faktor dargestellt. Der Graph **15** für den Anteil von Schwefel ist abweichend mit einem Faktor 10 dargestellt. Der Graph **17** für den Anteil von Chrom ist abweichend mit einem Faktor 5 dargestellt.

[0062] Der Anteil von Al₂O₃ beträgt in der Konversionsschicht **04** (gezeigt in Fig. 1) 2 Massenprozent. Die Konversionsschicht **04** (gezeigt in Fig. 1) weist eine Dicke von etwa 0,3 µm auf.

[0063] Fig. 3 zeigt ein weiteres GD-OES-Tiefenprofil der in Fig. 1 gezeigten Beschichtung bei Nutzung eines stabilisierten, partikelhaltigen Zinkelektrolyten. Das GD-OES-Tiefenprofil ist insbesondere für die Konversionsschicht **04** (gezeigt in Fig. 1) und für den

Übergang zur Zinkschicht **03** (gezeigt in Fig. 1) dargestellt, wobei zur besseren Übersicht neben dem Graphen für 16 für Al₂O₃ ausschließlich der Graphen **17**, **18** der die Konversionsschicht **04** (gezeigt in Fig. 1) bildenden Bestandteile dargestellt sind. Auf der x-Achse ist die Tiefe in µm aufgetragen. Auf der y-Achse ist die Konzentration in Massenprozent aufgetragen. Die Graphen der verschiedenen Bestandteile sind mit den gleichen Bezugszeichen wie in Fig. 2 gekennzeichnet, jedoch ohne Anwendung eines Faktors.

[0064] Die Konzentration von Al₂O₃ beträgt in der Konversionsschicht **04** (gezeigt in Fig. 1) zwischen 9 und 13 Massenprozent. Bei zunehmender Tiefe fällt diese Konzentration auf 2 Massenprozent ab.

[0065] Fig. 4 zeigt Schritte bei einer Erzeugung einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtung gemäß einem zweiten erfindungsgemäßen Verfahren. In einem ersten Schritt gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt eine Zinkabscheidung aus einem Zinkelektrolyten mittels Gleichstrom, wodurch eine erste Zinkschicht **21** auf dem Stahl **02** abgeschieden wird. Die erste Zinkschicht **21** ermöglicht eine starke Adsorption von Partikeln. Bei dem Zinkelektrolyten handelt es sich um einen sauren Glanzzinkelektrolyten mit Netzmitteln und Glanzbildner. Die Stromdichte beträgt zwischen 0,5 A/dm² und 5 A/dm². Die Temperatur des Zinkelektrolyten beträgt zwischen Raumtemperatur und 40°C. Die Beschichtungszeit beträgt zwischen 1 min und 10 min.

[0066] In einem weiteren Schritt wird eine wässrige Suspension mit Partikeln **01** aus SiC hergestellt. Zunächst erfolgt eine thermische Behandlung des SiC-Pulvers (Hersteller: US Research Nanomaterials Inc., Houston, USA, Produktnummer: US2028) für eine Dauer von 30 min bei einer Temperatur von 650°C in einem Kammerofen, sodass SiC650 erhalten wird. In einem Vorlagegefäß werden 10 g SiC650, 250 ml destilliertes Wasser, 0,25 g Melpers0045 (Hersteller: BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland) über einen Magnetrührer gemischt. Der pH-Wert wird auf pH = 10 mit verdünnter NaOH (IM)-Lösung (KMF Laborchemie Handels GmbH, Lohmar, Deutschland) angepasst. Es erfolgt eine Dispergierung der Suspension mit einem Dissolver Ultra Turrax T25 (IKA Labortechnik, Staufen, Deutschland) für eine Dauer von 5 Minuten bei einer Drehzahl von 8.000 1/min. Die vordispersierte Suspension wird in die Rührwerkskugelmühle MiniCer (Netzsch Feinmahltechnik GmbH, Selb, Deutschland) überführt, um in einem ersten Teilschritt eine Dispergierung für eine Dauer von einer Stunde mit ZrO₂-Mahlkörpern (Ø = 0,5 bis 0,7 mm (140 mL)) bei einer Drehzahl von 4.002 1/min und in einem zweiten Teilschritt eine Dispergierung für eine Dauer von einer Stunde mit ZrSiO₄-Mahlkörpern (Ø

= 0,3 bis 0,5 mm (140 mL)) bei einer Drehzahl von 4.002 1/min vorzunehmen.

[0067] In einem weiteren Schritt erfolgt ein mehrmaliges Eintauchen der ersten Zinkschicht **21** in verschiedene Substanzen mit einer Herausziehggeschwindigkeit zwischen den einzelnen Tauchschritten von 0,6 cm/s. In einem ersten Tauchschriff wird die noch nasse erste Zinkschicht **21** für eine Dauer von 30 s in das kationische Netzmittel Dodecyltrimethylammoniumchlorid (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deutschland) mit einer Konzentration von 1 g DTMAC je 1 l H₂O (DI) getaucht. In einem zweiten Tauchschriff wird die erste Zinkschicht **21** für eine Dauer von 2 min in die zuvor hergestellte Partikelsuspension (40 g/l SiC650, 1 g/l Melpers0045) getaucht, wodurch die Partikel **01** auf die erste Zinkschicht **21** gelangen. In einem dritten Tauchschriff wird die erste Zinkschicht **21** für eine Dauer von 30 s in das Hydrophobierungsmittel Acephob S (Chemetall GmbH, Mönchengladbach, Deutschland) getaucht. In einem vierten Tauchschriff wird die erste Zinkschicht **21** für eine Dauer von 30 s in das nichtionische Netzmittel Ralufon EN 16-80 (Raschig GmbH, Ludwigshafen, Deutschland) mit einer Konzentration von 1 g Ralufon EN 16-80 / 1 l deionisiertes Wasser getaucht. In einem fünften optionalen Tauchschriff wird die erste Zinkschicht **21** für eine Dauer von 30 s in eine wässrige Polyvinylalkohol-Lösung (Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz, Molekulargewicht = 15.000 g/mol) mit einer Konzentration von 10 g PVA / 1 l deionisiertes Wasser getaucht. In einem sechsten optionalen Tauchschriff wird die erste Zinkschicht **21** für eine Dauer von 30 s in deionisiertem Wasser gespült.

[0068] In einem weiteren Schritt wird eine zweite Zinkschicht **22** abgeschieden. Hierfür wird die noch nasse erste Zinkschicht **21** in den sauren, Zinkelektrolyten Slotanit OT (Schlütter Oberflächentechnik GmbH, Zella-Mehlis, Deutschland, pH = 5) für eine Dauer von 5 min unter Rühren mit Gleichstrom einer Stromdichte von 2 A/dm² verzinkt und anschließend in destilliertem Wasser gespült.

[0069] In einem weiteren Schritt wird die zweite Zinkschicht **22** durch eine 1-minütiges Eintauchen unter gleichmäßiger horizontaler Bewegung (**30** Umdrehungen je min) in die Passivierungslösung Hessopas HT (Dr. Hesse GmbH & Cie KG, Bielefeld, Deutschland, KN 924525) passiviert, sodass die Oberfläche der zweiten Zinkschicht **22** zu der Konversionsschicht **04** umgewandelt wird, in welcher eine Vielzahl der SiC650-Partikel **01** eingeschlossen ist. Die Konversionsschicht **04** wird anschließend in destilliertem Wasser gespült und an Luft getrocknet. Die erste Zinkschicht **21** und der nicht umgewandelte Teil der zweiten Zinkschicht **22** bilden gemeinsam die Zinkschicht **03** der erzeugten erfindungsgemäßen Beschichtung.

[0070] Fig. 5 zeigt ein GD-OES-Tiefenprofil der in Fig. 4 gezeigten Beschichtung, bei welcher 10 Massenprozent der SiC650-Partikel **01** (gezeigt in Fig. 4) eingebaut sind. Auf der x-Achse ist die Tiefe in µm aufgetragen. Auf der y-Achse ist die Konzentration in Massenprozent aufgetragen. Die Graphen der verschiedenen Bestandteile sind mit den gleichen Bezugszeichen wie in Fig. 2 gekennzeichnet. Ein Graph **24** stellt den Anteil von Silicium dar. Sämtliche Graphen **12, 13, 14, 17, 18, 24** sind ohne Faktor aufgetragen.

[0071] Das innere Diagramm **20** zeigt das GD-OES-Tiefenprofil insbesondere für die Konversionsschicht **04** (gezeigt in Fig. 4). Auf der x-Achse ist die Tiefe in µm aufgetragen. Auf der y-Achse ist die Konzentration in Massenprozent aufgetragen.

[0072] Fig. 6 und Fig. 7 zeigen GD-OES-Tiefenprofile der in Fig. 4 gezeigten Beschichtung, die gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugt wurde. Gemäß dem zweiten Ausführungsbeispiel des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen eine Adsorption der Partikel **01** (gezeigt in Fig. 4) aus Al₂O₃ und ein Einschluss in die zweite Zinkschicht **22**. Die zweite Zinkschicht **22** wird abschließend passiviert. In einem ersten Schritt wird die erste Zinkschicht **21** (gezeigt in Fig. 4) aus einem üblichen Elektrolyten mittels Gleichstrom abgeschieden. Die erste Zinkschicht **21** (gezeigt in Fig. 4) ermöglicht eine starke Adsorption der Partikel **01** (gezeigt in Fig. 4). Als Elektrolyt wird ein saurer Glanzzinkelektrolyt Slotanit OT (Schlütter) mit Netzmitteln und Glanzbildner verwendet. Es wird Gleichstrom mit einer Stromdichte zwischen 0,5 A/dm² und 5 A/dm² verwendet. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt zwischen Raumtemperatur und 40 °C.

[0073] Als Suspension wird eine wässrige Suspension Aerodisp W440 (Evonik Industries AG, Essen) genutzt. Zum Aufbringen der Partikel **01** (gezeigt in Fig. 4) auf die erste Zinkschicht **21** (gezeigt in Fig. 4) wird diese in die wässrige Partikelsuspension bei Raumtemperatur für eine Verweilzeit zwischen 1 min und 10 min getaucht.

[0074] In der Fig. 6 sind GD-OES-Tiefenprofile für die Anteile von Al₂O₃ und Zink für unterschiedliche Konzentrationen der Partikel **01** (gezeigt in Fig. 4) in der Suspension Aerodisp W440 (Evonik Industries AG, Essen) dargestellt, bevor eine Passivierung vorgenommen wurde. Die Graphen **14** stellen jeweils den Anteil von Zink dar. Die Graphen **16** stellen jeweils den Anteil von Al₂O₃ dar. Auf der x-Achse ist die Tiefe in µm aufgetragen. Auf der linken y-Achse ist die Konzentration von Al₂O₃ in Massenprozent aufgetragen. Auf der rechten y-Achse ist die Konzentration von Zink in Massenprozent aufgetragen. Ein erstes Paar von Graphen **26** repräsentiert die Anteile von

Zink und Al_2O_3 bei Verwendung einer Konzentration der Partikel **01** (gezeigt in **Fig. 4**) von 400 g/l in der Suspension Aerodisp W440. Ein zweites Paar von Graphen **27** repräsentiert die Anteile von Zink und Al_2O_3 bei Verwendung einer Konzentration der Partikel **01** (gezeigt in **Fig. 4**) von 200 g/l in der Suspension Aerodisp W440. Ein drittes Paar von Graphen **28** repräsentiert die Anteile von Zink und Al_2O_3 bei Verwendung einer Konzentration der Partikel **01** (gezeigt in **Fig. 4**) von 100 g/l in der Suspension Aerodisp W440. Die Graphen **26**, **27**, **28** zeigen, dass die adsorbierte Menge der Partikel **01** (gezeigt in **Fig. 4**) auf der ersten Zinkschicht **21** (gezeigt in **Fig. 4**) nicht oder nur sehr gering von der Konzentration der Partikelsuspension abhängt.

[0075] In der **Fig. 7** sind GD-OES-Tiefenprofile für die Anteile von Al_2O_3 und Zink für unterschiedliche Tauchzeiten in der Suspension Aerodisp W440 (Evonik Industries AG, Essen) dargestellt, bevor eine Passivierung vorgenommen wurde. Die Graphen **14** stellen jeweils den Anteil von Zink dar. Die Graphen **16** stellen jeweils den Anteil von Al_2O_3 dar. Auf der x-Achse ist die Tiefe in μm aufgetragen. Auf der linken y-Achse ist die Konzentration von Al_2O_3 in Massenprozent aufgetragen. Auf der rechten y-Achse ist die Konzentration von Zink in Massenprozent aufgetragen. Ein erstes Paar von Graphen **30** repräsentiert die Anteile von Zink und Al_2O_3 bei einer Tauchzeit von 1 min. Ein zweites Paar von Graphen **31** repräsentiert die Anteile von Zink und Al_2O_3 bei einer Tauchzeit von 3 min. Ein drittes Paar von Graphen **32** repräsentiert die Anteile von Zink und Al_2O_3 bei einer Tauchzeit von 5 min. Ein viertes Paar von Graphen **33** repräsentiert die Anteile von Zink und Al_2O_3 bei einer Tauchzeit von 10 min. Die Graphen **30**, **31**, **32**, **33** zeigen, dass längere Tauchzeiten eine größere Dicke der Schicht der adsorbierten Partikel **01** (gezeigt in **Fig. 4**) bewirkt.

[0076] Die nachfolgend beschriebenen Schritte des zweiten Ausführungsbeispiels des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens sind für den Fall beschrieben, dass die Konzentration der Partikel **01** (gezeigt in **Fig. 4**) von 100 g/l in der Suspension Aerodisp W440 gewählt wurde und dass die oben genannte Tauchzeit zwischen 3 min und 5 min gewählt wurde.

[0077] In einem nachfolgenden Schritt wird die zweite Zinkschicht **22** (gezeigt in **Fig. 4**) abgeschieden. Hierfür wird die oberflächlich mit dem Partikeln **01** belegte erste Zinkschicht **21** (gezeigt in **Fig. 4**) den chloridhaltigen, sauren Zinkelektrolyten Slotanit OT (Schlötter) in einer Gestellanlage angeordnet. Es erfolgt ein Abscheiden der zweiten Zinkschicht **22** (gezeigt in **Fig. 4**) mit einer geringen Dicke von höchstens 2 μm mithilfe von Pulsstrom mit einer Stromdichte von 10 A/dm^2 mit Ein-Phasen von 0,1 s und Aus-Phasen von 0,9 s für eine Dauer von 4 min.

[0078] In einem weiteren Schritt erfolgt eine Passivierung durch Eintauchen der zweiten Zinkschicht **22** (gezeigt in **Fig. 4**) in einer Dickschichtpassivierungslösung HT (Dr. Hesse) für eine Dauer von 1 min bei Raumtemperatur.

[0079] **Fig. 8** zeigt ein weiteres Tiefenprofil der in **Fig. 4** gezeigten Beschichtung, welches durch die beschriebenen Schritte des zweiten Ausführungsbeispiels des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugt wurde. Auf der x-Achse ist die Tiefe in μm aufgetragen. Auf der linken y-Achse ist die Konzentration von Chrom, Kobalt und Al_2O_3 in Massenprozent aufgetragen. Auf der rechten y-Achse ist die Konzentration von Zink in Massenprozent aufgetragen. Die Graphen der verschiedenen Bestandteile sind mit den gleichen Bezugszeichen wie in **Fig. 2** gekennzeichnet, wobei für die Graphen kein Faktor angewendet wurde. Es ist zu erkennen, dass der Anteil der Al_2O_3 -Partikel **01** (gezeigt in **Fig. 4**) in der Zinkschicht **03** (gezeigt in **Fig. 4**) zwischen 0,4 Massenprozent und 2,2 Massenprozent beträgt. Es ist weiterhin zu erkennen, dass der Anteil der Al_2O_3 -Partikel **01** (gezeigt in **Fig. 4**) in der Konversionsschicht **04** (gezeigt in **Fig. 4**) bis zu 30 Massenprozent beträgt.

[0080] **Fig. 9** zeigt Schritte bei einer Erzeugung bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beschichtung gemäß einem dritten erfindungsgemäßen Verfahren. In einem ersten Schritt gemäß einem Ausführungsbeispiel des dritten erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Bildung der ersten Zinkschicht **21** und die Herstellung der wässrigen Suspension mit den Partikeln **01** wie bei dem beschriebenen zweiten Ausführungsbeispiel des zweiten erfindungsgemäßen Verfahrens. Als Suspension wird wiederum die wässrige Suspension Aerodisp W440 (Evonik Industries AG, Essen) genutzt. In einem weiteren Schritt wird eine elektrolythaltige Partikelsuspension hergestellt, indem 10 Volumenprozent des sauren Zinkelektrolyten Slotanit OT (Schlötter) und 1 g/l Ralufon DL in die verdünnte wässrige Partikelsuspension eingemischt werden, wobei die Konzentration der Al_2O_3 -Partikel **01** von 100 g/l resultiert. Die elektrolythaltige Partikelsuspension wird etwa 1 Stunde gerührt.

[0081] Im nächsten Schritt erfolgt eine galvanisch unterstützte Partikeladsorption, wofür die erste Zinkschicht **21** in die beschriebene elektrolythaltige Partikelsuspension getaucht wird. Eine Partikelfixierung **36** der adsorbierten Partikel **01** wird in der Gestellanlage mit kurzen Strompulsen mit einer Stromdichte von 0,25 A/dm^2 mit Ein-Phasen von 0,1 s und Aus-Phasen von 9,9 s über eine Dauer von 10 min geschaffen. Die Partikelfixierung **36** besteht aus abgeschiedenem Zink.

[0082] Im nächsten Schritt wird die zweite Zinkschicht **22** abgeschieden, indem die mit den Partikeln

01 belegte erste Zinkschicht **21** in den chloridhaltigen, sauren Zinkelektrolyten Slotanit OT (Schlötter) in der Gestellanlage getaucht wird. Es erfolgt ein Abscheiden der zweiten Zinkschicht **22** mit einer geringen Dicke von höchstens 2 µm mithilfe von Pulsstrom mit einer Stromdichte von 10 A/dm² mit Ein-Phasen von 0,1 s und Aus-Phasen von 0,9 s über ein Dauer von 4 min.

[0083] In einem weiteren Schritt erfolgt eine Passivierung durch ein Eintauchen des Stahls **02** mit der ersten Zinkschicht **21** und der zweiten Zinkschicht **22** in die Dickschichtpassivierungslösung HT (Dr. Hesse) für eine Dauer von 1 min bei Raumtemperatur. Somit werden die zweite Zinkschicht **22** und die Partikelfixierung **36** in die Konversionsschicht **04** umgewandelt, sodass eine Vielzahl der Al₂O₃-Partikel **01** eingeschlossen ist.

[0084] **Fig. 10** zeigt ein GD-OES-Tiefenprofil der in **Fig. 9** gezeigten Beschichtung. Auf der y-Achse ist die Konzentration in Massenprozent aufgetragen. Auf der x-Achse ist die Tiefe in µm aufgetragen. Die Graphen der verschiedenen Bestandteile sind mit den gleichen Bezugszeichen wie in **Fig. 2** gekennzeichnet, wobei für die Graphen kein Faktor angewendet wurde. Es ist zu erkennen, dass die Konversionsschicht **04** (gezeigt in **Fig. 9**) etwa 0,2 µm dick ist und dass die Konzentration der Al₂O₃-Partikel **01** (gezeigt in **Fig. 9**) in der Konversionsschicht **04** (gezeigt in **Fig. 9**) etwa 6 bis 8 Massenprozent beträgt.

- 25** -
- 26** Graphen für Anteile bei Partikelkonzentration 400 g/l
- 27** Graphen für Anteile bei Partikelkonzentration 200 g/l
- 28** Graphen für Anteile bei Partikelkonzentration 100 g/l
- 29** -
- 30** Graphen für Anteile bei Tauchzeit 1 min
- 31** Graphen für Anteile bei Tauchzeit 3 min
- 32** Graphen für Anteile bei Tauchzeit 5 min
- 33** Graphen für Anteile bei Tauchzeit 10 min
- 34** -
- 35** -
- 36** Partikelfixierung

Bezugszeichenliste

- 01** Partikel
- 02** Stahl
- 03** Zinkschicht
- 04** Konversionsschicht
- 11** Graph des Anteiles von Eisen
- 12** Graph des Anteiles von Kohlenstoff
- 13** Graph des Anteiles von Sauerstoff
- 14** Graph des Anteiles von Zink
- 15** Graph des Anteiles von Schwefel
- 16** Graph des Anteiles von Al₂O₃
- 17** Graph des Anteiles von Chrom
- 18** Graph des Anteiles von Kobalt
- 19** -
- 20** inneres Diagramm
- 21** erste Zinkschicht
- 22** zweite Zinkschicht
- 23** -
- 24** Graph des Anteiles von Silicium

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0907762 B1 [0003]
- JP H01188697 A [0004]
- JP 57054270 [0005]

Patentansprüche

1. Beschichtung eines Werkstoffes (02); umfassend eine zinkhaltige Schicht (03), welche auf dem Werkstoff (02) angeordnet ist, und eine Konversionsschicht (04), welche an einer Oberfläche der zinkhaltigen Schicht (03) ausgebildet ist und innerhalb welcher Partikel (01) aus einem Hartstoff angeordnet sind, wobei eine Vielzahl der in der Konversionsschicht (04) angeordneten Partikel (01) von der Konversionsschicht (04) eingeschlossen ist.

2. Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Werkstoff durch einen eisenhaltigen Werkstoff (02) gebildet ist, wobei die Beschichtung zum Schutz des eisenhaltigen Werkstoffes (02) vor Korrosion ausgebildet ist, und wobei die Konversionsschicht durch eine Chrom(III)-verbindungshaltige Konversionsschicht (04) gebildet ist.

3. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel (01) eine Mohshärte von mindestens 6 besitzen.

4. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel (01) eine obere Partikelgröße von höchstens 300 nm aufweisen.

5. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass bezogen auf die flächige Erstreckung der Konversionsschicht (04) zwischen 10 mg und 3.000 mg der Partikel (01) je m² der Konversionsschicht (04) angeordnet sind.

6. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Hartstoff durch SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ und/oder durch ein Carbid, Nitrid, Carbonitrid und/oder Borid eines oder mehrerer der Elemente Si, Ti, Ta, W, Nb und Hf gebildet ist.

7. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zinkhaltige Schicht (03) galvanisch aufgebracht ist.

8. Werkstück, welches mit einer Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 beschichtet ist.

9. Werkstück nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass es aus einem eisenhaltigen Werkstoff (02) besteht.

10. Verfahren zum Erzeugen einer Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7; folgende Schritte umfassend:

- galvanisches Abscheiden von Zink und Partikeln (01) aus einem Hartstoff auf einem Werkstoff (02), wobei das galvanische Abscheiden in einem Zinkelektrolyten erfolgt, der eine Vielzahl der Partikel (01) enthält, sodass das abgeschiedene Zink eine zink-

haltige Schicht (03) auf dem Werkstoff (02) bildet, in welcher die Partikel (01) angeordnet sind; und

- Anwenden einer Passivierungslösung auf die zinkhaltige Schicht (03), wodurch eine Konversionsschicht (04) auf einer Oberfläche der zinkhaltigen Schicht (03) entsteht, wobei in der Konversionsschicht (04) eine Vielzahl der Partikel (01) angeordnet ist.

11. Verfahren zum Erzeugen einer Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7; folgende Schritte umfassend:

- galvanisches Abscheiden von Zink auf einem Werkstoff (02), sodass das abgeschiedene Zink eine erste zinkhaltige Schicht (21) auf dem Werkstoff (02) bildet;
- Anordnen der ersten zinkhaltigen Schicht in einer Vielzahl von Partikeln (01) aus einem Hartstoff umfassenden Suspension, wodurch eine Vielzahl der Partikel (01) auf der ersten zinkhaltigen Schicht (21) adsorbiert wird;

- galvanisches Abscheiden von Zink auf der ersten zinkhaltigen Schicht (21), sodass das abgeschiedene Zink eine zweite zinkhaltige Schicht (22) auf der ersten zinkhaltigen Schicht (21) bildet, wobei in der zweiten zinkhaltigen Schicht (22) eine Vielzahl der Partikel (01) angeordnet ist; und

- Anwenden einer Passivierungslösung auf die zweite zinkhaltige Schicht (22), wodurch eine Konversionsschicht (04) auf einer Oberfläche der zweiten zinkhaltigen Schicht (22) entsteht, in welcher eine Vielzahl der Partikel (01) angeordnet ist.

12. Verfahren zum Erzeugen einer Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7; folgende Schritte umfassend:

- galvanisches Abscheiden von Zink auf einem Werkstoff (02), sodass das abgeschiedene Zink eine erste zinkhaltige Schicht (21) auf dem Werkstoff (02) bildet;
- Anordnen der ersten zinkhaltigen Schicht (21) in einer zinkelektrolythaltigen Suspension, die eine Vielzahl von Partikeln (01) aus einem Hartstoff enthält, wodurch eine Vielzahl der Partikel (01) auf der ersten zinkhaltigen Schicht (21) adsorbiert wird;

- galvanisches Abscheiden von Zink aus der zinkelektrolythaltigen Suspension auf der ersten zinkhaltigen Schicht (21) durch einen oder mehrere Strompulse, wodurch das abgeschiedene Zink eine Partikelfixierung (36) für zumindest eine Vielzahl der auf der ersten zinkhaltigen Schicht (21) adsorbierten Partikel (01) bildet, sodass diese Partikel (01) auf der ersten zinkhaltigen Schicht (21) fixiert sind; und

- Anwenden einer Passivierungslösung auf das abgeschiedene Zink und auf die Partikelfixierung (36), wodurch eine Konversionsschicht (04) auf einer Oberfläche der ersten zinkhaltigen Schicht (22) entsteht, in welcher eine Vielzahl der Partikel (01) angeordnet ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Passivierungslösung durch eine Chrom(III)-verbindungs-

dende Passivierungslösung gebildet ist, sodass die entstehende Konversionsschicht durch eine Chrom (III)-verbindungshaltige Konversionsschicht (04) gebildet ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Werkstoff durch einen eisenhaltigen Werkstoff (02) gebildet ist.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

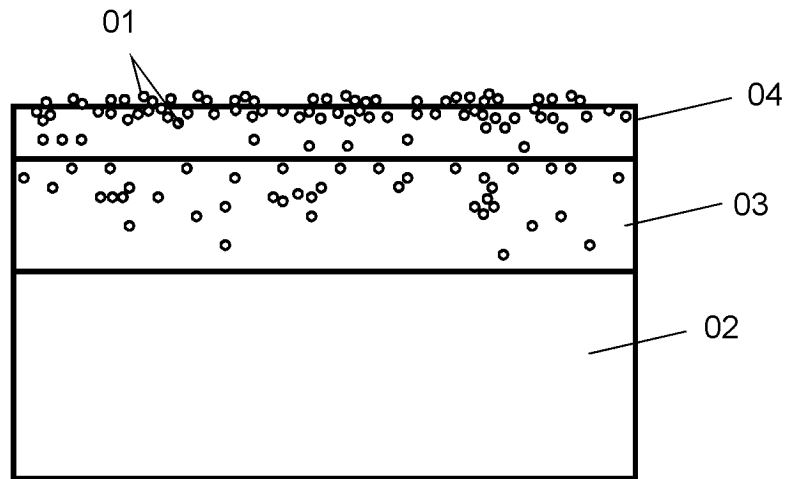


Fig. 1

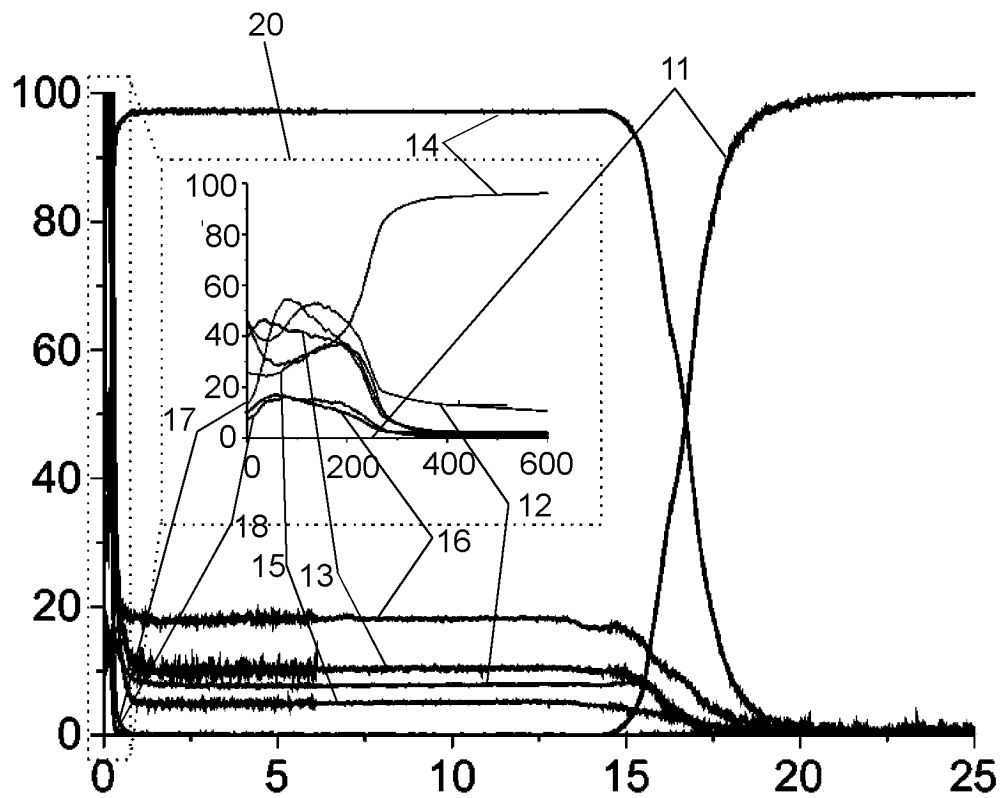


Fig. 2

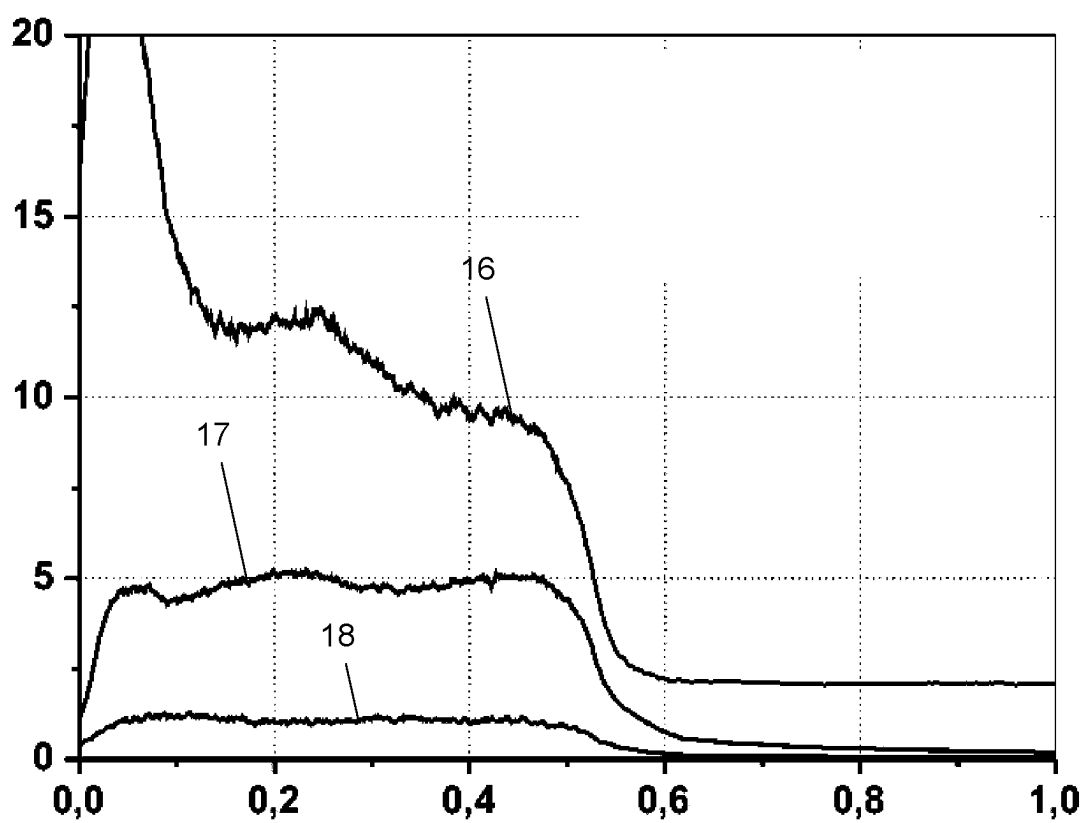


Fig. 3

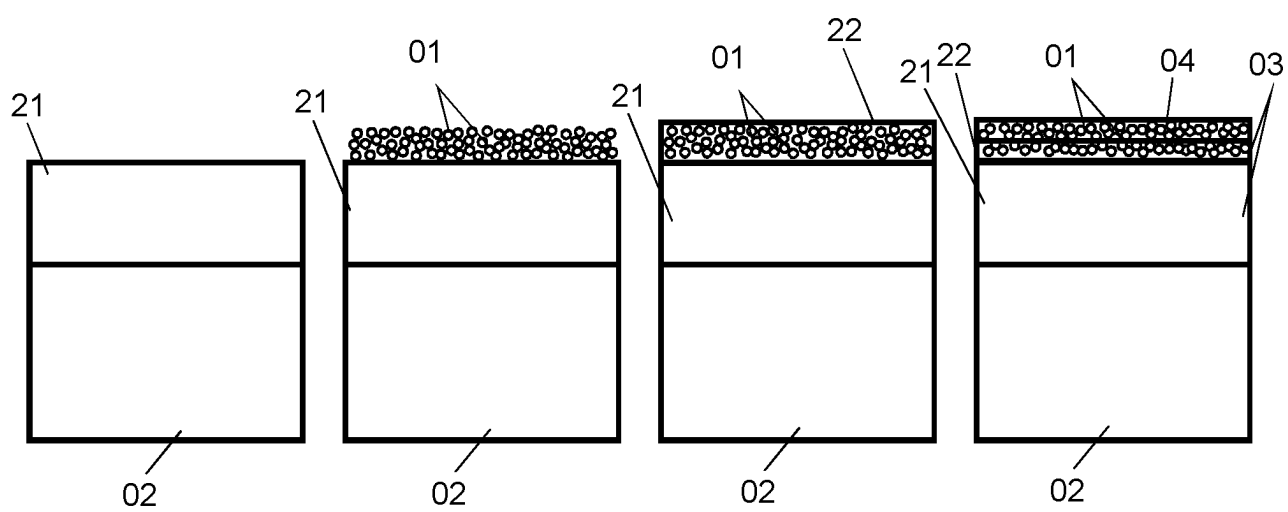


Fig. 4

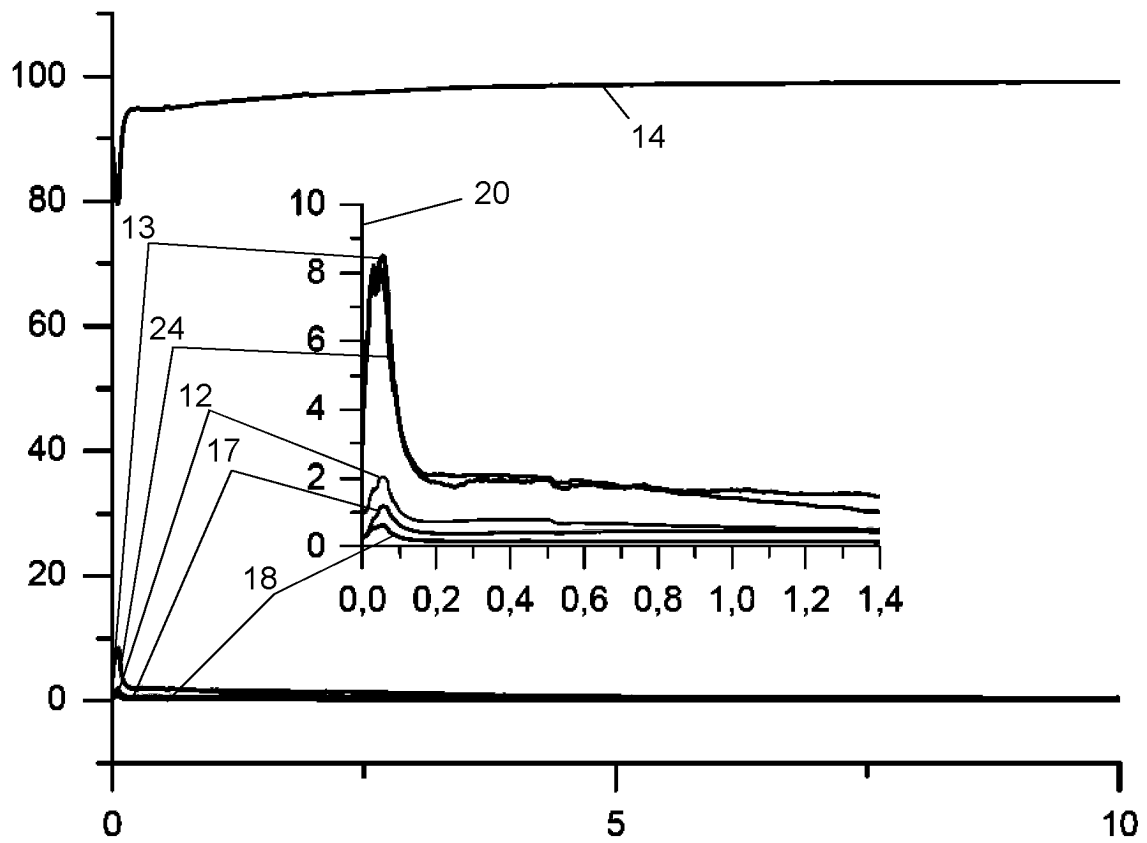


Fig. 5

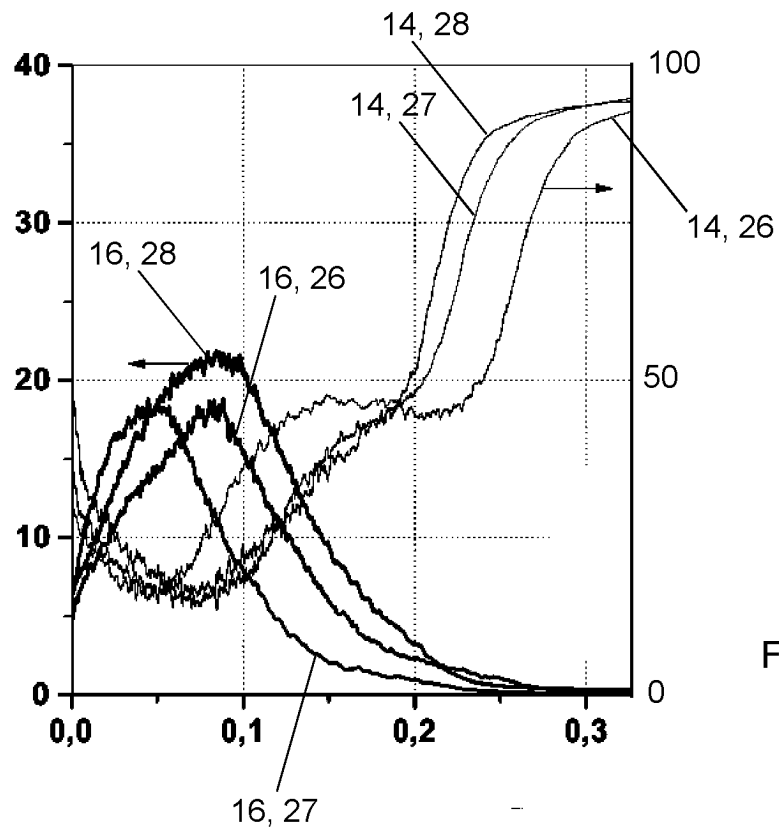


Fig. 6

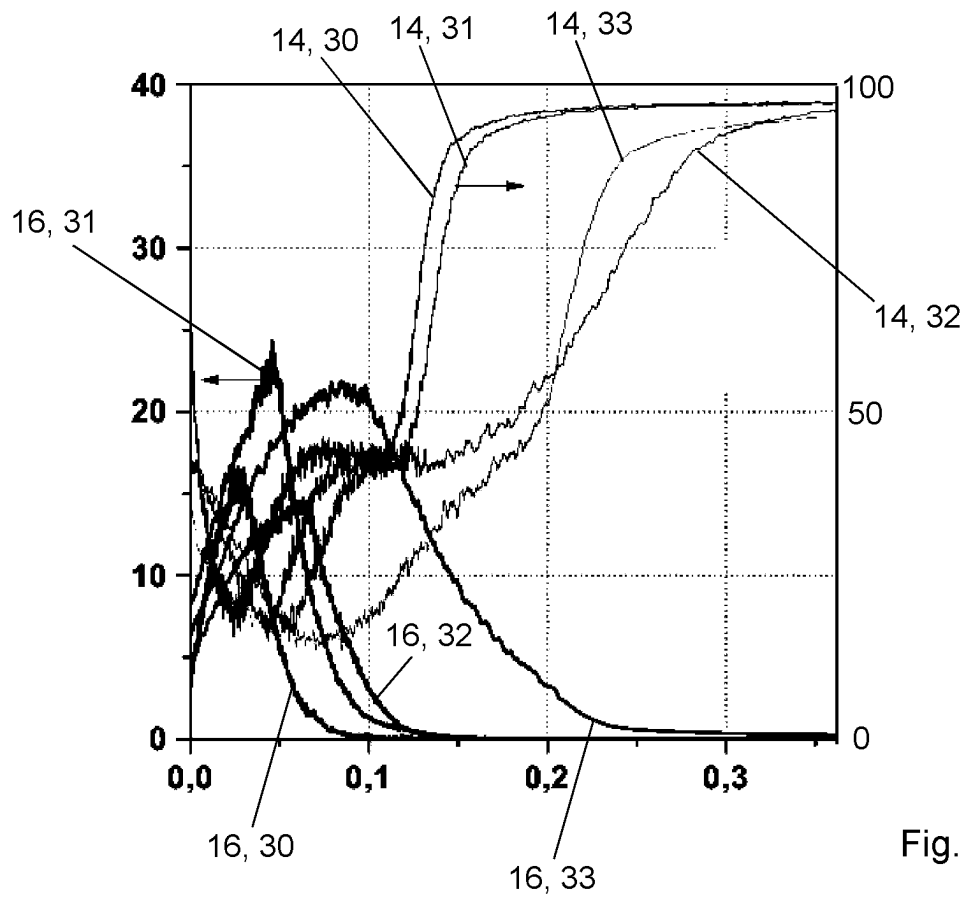


Fig. 7

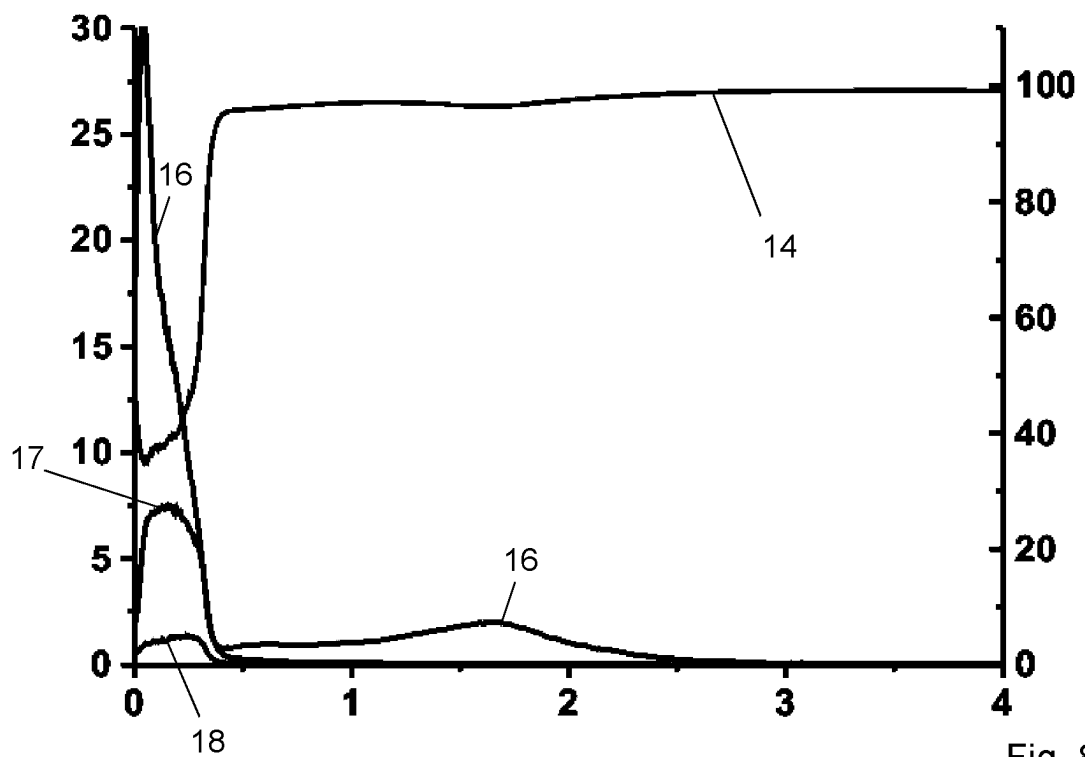


Fig. 8

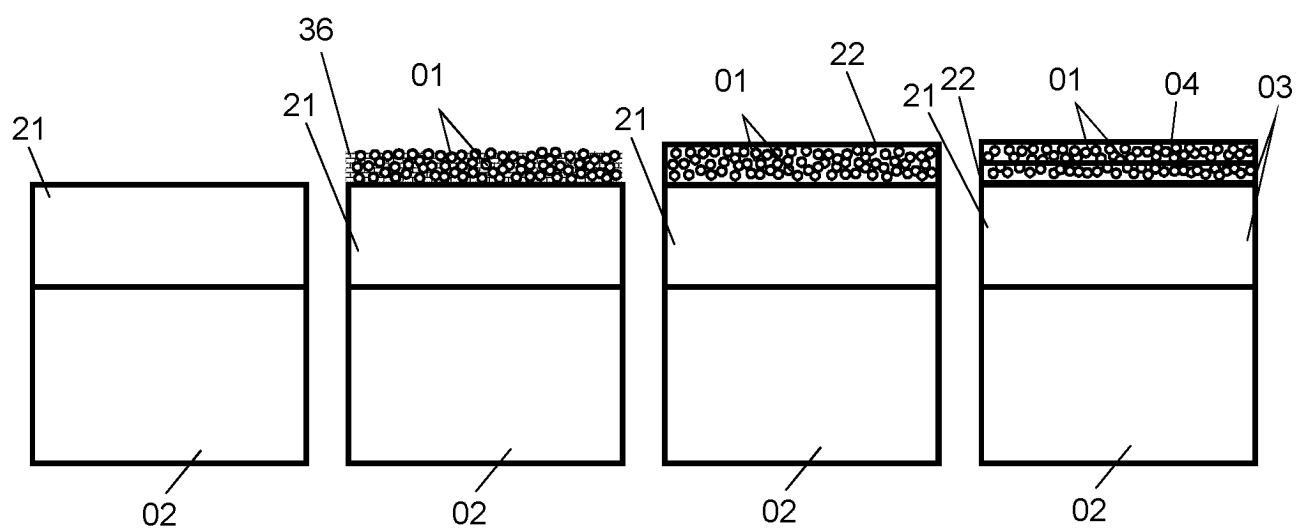


Fig. 9

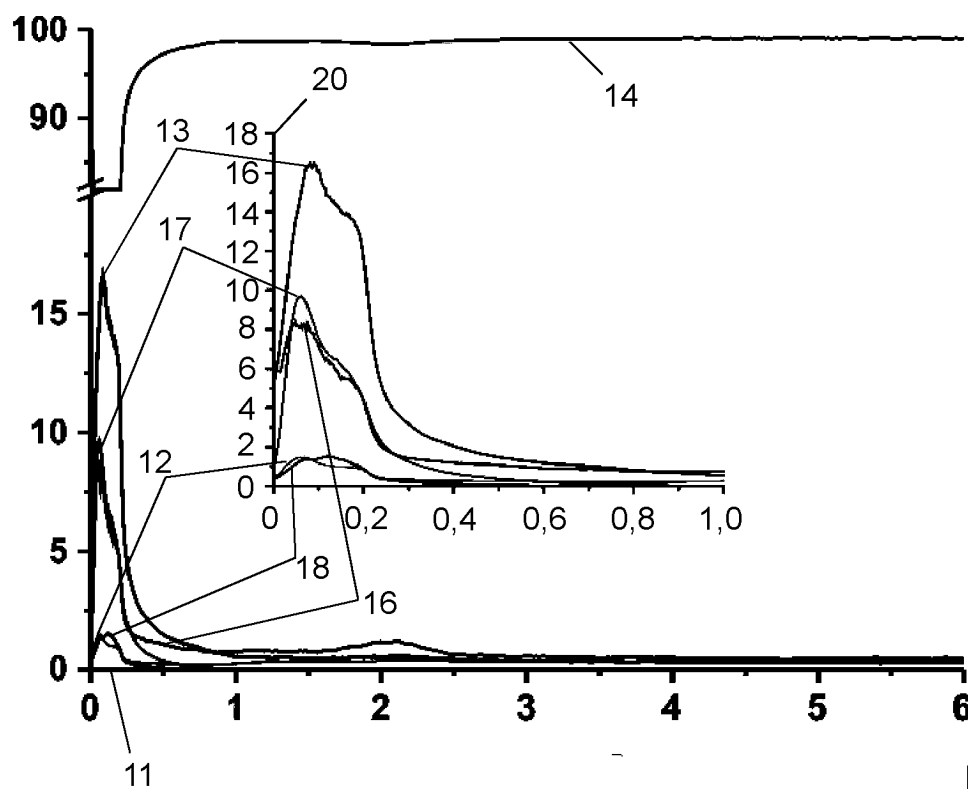


Fig. 10