

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Januar 2008 (10.01.2008)

PCT

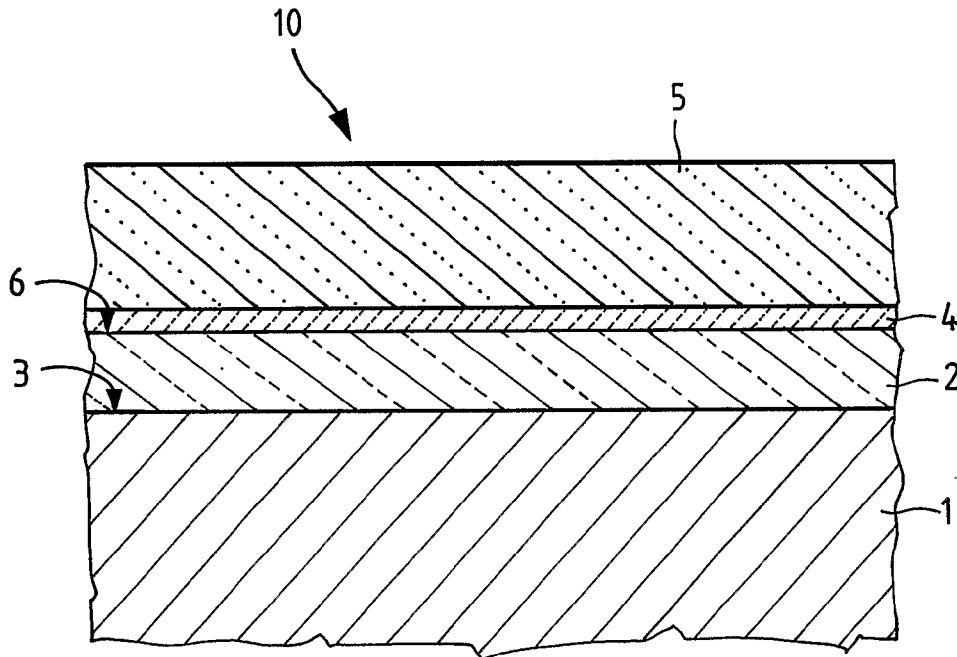
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/003273 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: **Nicht klassifiziert**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2007/000913
- (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Mai 2007 (21.05.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2006 031 492.1 6. Juli 2006 (06.07.2006) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **GERHARD HEICHE GMBH** [DE/DE]; Dieselstr. 10, 74193 Schwaigern (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HEICHE, Gunter** [DE/DE]; Dieselstr. 10, 74193 Schwaigern (DE). **KÖNIG, Peter** [DE/DE]; Kegelbahnweg 9, 69168 Wiesloch (DE).
- (74) Anwalt: **SCHÄFER, Horst**; c/o Kanzlei Schweiger & Partner, Karlstr. 35, 80333 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CORROSION-RESISTANT SUBSTRATE, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: KORROSIONSBESTÄNDIGES SUBSTRAT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG



(57) Abstract: Disclosed is a corrosion-resistant substrate (10) that is coated with a Cr(VI)-free corrosion-resistant triple-layer coating (2, 4, 5). Said substrate (10) is essentially composed of a steel or a Fe-based alloy that can be phosphated. A phosphating layer is placed directly on a bottom substrate (1) of the substrate (10), a silane layer is arranged directly on the phosphating layer (2), and an organically modified polysiloxane layer (5) is disposed directly on the silane layer (4).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/003273 A2



CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Ein korrosionsbeständiges Substrat (10) ist mit einer Cr(VI)-freien korrosionsbeständigen dreilagigen Beschichtung (2, 4, 5) beschichtet. Das Substrat (10) besteht im Wesentlichen aus einem phosphatierbaren Stahl oder aus einer phosphatierbaren Fe-basierten Legierung. Eine Phosphatierungsschicht (2) ist direkt auf einem Grundsubstrat (1) des Substrats (10) angeordnet, eine Silanschicht (4) ist direkt auf der Phosphatierungsschicht (2) angeordnet und eine organisch modifizierte Polysiloxanschicht (5) ist direkt auf der Silanschicht (4) angeordnet.

Beschreibung

Korrosionsbeständiges Substrat und Verfahren zu dessen Herstellung

5

Die Erfindung betrifft ein korrosionsbeständiges Substrat, insbesondere ein Substrat bzw. ein Teil mit einer Cr(VI)-freien korrosionsbeständigen Beschichtung und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

10

Metallbleche und Metallteile zum Beispiel aus Stahl und Aluminium sind häufig mit einer Beschichtung vorgesehen, die das Blech oder Teil gegen Angriffe von korrosiven Medien schützt. Durch diese Beschichtung kann ferner die Haftung von darauf aufgetragenen Lackierungen verbessert werden, was die Korrosionsbeständigkeit des Teils weiter verbessert. Der Korrosionsschutz, der die Beschichtung vorsieht, wird nach vorgegebenen Prüfungsbedingungen, beispielsweise über Salzsprühnebeltests, wie nach DIN 50 021 SS oder Freibewitterung, geprüft.

20

Manche Korrosionsschutzbeschichtungen weisen Cr(VI)-haltige Zusammensetzungen auf. Wegen der Giftigkeit von Cr(VI) sind jedoch Cr(VI)-haltige Beschichtungen nicht mehr gewünscht. Folglich werden Cr(VI)-freie Ersatzprodukte in den letzten Jahren entwickelt, wie dies zum Beispiel in der US 6,375,726 beschrieben ist.

25

Einige Cr(VI)-freie Ersatzbeschichtungen mit akzeptablen Korrosionsschutzwerten für diese normalen Korrosionsschutzbedingungen sind bereits vorhanden. Die Korrosionsbeständigkeit dieser Cr(VI)-freien Beschichtungen ist jedoch unzureichend

30

für manche Substratmaterialien und in hoch korrosiven Umgebungen.

Es wird bei weiterer Prüfung festgestellt, dass der Korrosionsschutz von den bisher erhältlichen Cr(VI)-freien Beschichtungen in hoch korrosiven säurehaltigen Atmosphären unzureichend ist. Eine säurehaltige Atmosphäre entsteht zum Beispiel in Abgasanlagen von Fahrzeugen und Rauchgasrohren. Bei diesen Anwendungen besteht die weitere Voraussetzung, dass die Beschichtung auch bei höheren Temperaturen beispielsweise bis zu 120°C oder bis zu 250°C korrosionsbeständig sein soll. Die bereits entwickelten Cr(VI)-freien Beschichtungen zeigen jedoch nach kurzer Zeit Korrosionserscheinungen unter diesen Bedingungen.

Dieses Problem ist noch kritischer für manche Metalle und Legierungen, wie zum Beispiel Stähle, die sich auf Grund der beigemengten Legierungsbestandteile nur schlecht beschichten lassen. Außerdem wird gewünscht, dass das beschichtete Blankmetall ohne eine zusätzliche Lackierung, Verklebung oder Gummierung auch ausreichend korrosionsbeständig ist. Dies ist bei Teilen, wie zum Beispiel Schrauben gewünscht, die in einer größeren Anlage eingebaut werden und an ein zweites Teil genau passen sollen.

Aufgabe der Erfindung ist daher ein Cr(VI)-freies korrosionsbeständiges Substrat anzugeben, das bessere Korrosionsbeständigkeit in hoch-korrosiven Atmosphären, insbesondere in säurehaltigen Atmosphären aufweist, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Gelöst ist dies durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche. Weitere vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

5 Erfindungsgemäß wird ein korrosionsbeständiges Substrat mit einer Cr(VI)-freien korrosionsbeständigen dreilagigen Beschichtung angegeben. Das Substrat besteht im Wesentlichen aus einem phosphatierbaren Stahl oder aus einer phosphatierbaren Fe-basierten Legierung. Eine erste Phosphatierungsschicht ist
10 direkt auf dem Grundmaterial des Substrats angeordnet. Die zweite Schicht der dreilagigen korrosionsbeständigen Beschichtung ist eine Silanschicht, die direkt auf der Phosphatierungsschicht angeordnet ist. Die oberste dritte Schicht ist eine organisch modifizierte Polysiloxanschicht, die direkt auf
15 der Silanschicht angeordnet ist.

Die erfindungsgemäße korrosionsbeständige Beschichtung besteht somit aus drei Schichten, die jeweils frei von Cr(VI) sind. Das Grundmaterial des Substrats besteht im Wesentlichen aus
20 einem phosphatierbaren Stahl oder aus einer phosphatierbaren Fe-basierten Legierung. Dieses Teil dient somit als Grundsubstrat für die dreilagige Beschichtung. Das beschichtete Teil sieht somit das korrosionsbeständige Substrat vor.

25 Unter direkt wird hierin bezeichnet, dass die Grenze zwischen einer Schicht und seiner direkten Nachbarschicht bzw. zwischen dem Grundmaterial und der Phosphatierungsschicht scharf sein kann, oder dass ein Übergangsbereich zwischen den Schichten bzw. zwischen dem Grundmaterial und der Phosphatierungsschicht
30 angeordnet ist, der aus den Komponenten dieser zwei Schichten bzw. des Grundmaterials und der Phosphatierungsschicht be-

steht. Dieser Übergangsbereich wird durch das Herstellen der oberen Schicht erzeugt.

Die zweite Silanschicht ist direkt zwischen der ersten
5 Phosphatierungsschicht und der dritten Polysiloxanschicht angeordnet und dient als zusätzlicher Haftvermittler. Die Kombination der drei Schichten der erfindungsgemäßen Beschichtung auf dem phosphatierbaren Stahl oder Fe-basierten Fe-Legierungssubstrat sieht eine bessere Korrosionsbeständigkeit
10 vor.

Die dreilagige Beschichtung sieht die Möglichkeit vor, die Eigenschaften der drei Schichten getrennt zu optimieren, um eine bessere Korrosionsbeständigkeit zu realisieren. Zum Beispiel
15 kann die Haftung der Silanschicht auf der phosphatierten Oberfläche des Grundsubstrats optimiert werden, so dass sich die gesamte dreilagige Beschichtung nicht von dem Grundsubstrat löst und die Oberfläche des Substrats vollständig abgedeckt ist.

20 Die dritte organisch modifizierte Polysiloxanschicht kann optimiert werden, so dass sie auf der Silanschicht gut haftet und die Silanschicht gut abdeckt. Die dritte Schicht braucht im Prinzip keine gute Haftung mit dem Substratmaterial oder
25 mit der Phosphatierungsschicht zu haben. Ferner kann die Oberfläche der dritten organisch modifizierte Polysiloxanschicht optimiert werden, so dass sie Eigenschaften aufweist, die nicht von den unteren zwei Schichten gezeigt werden. Die dritte äußere Polysiloxanschicht kann zum Beispiel auf Grund einer
30 nanoskaligen Oberflächenmikrostruktur einen Selbstreinigungseffekt aufweisen, den sogenannten Lotuseffekt.

Die Phosphatierungsschicht kann eine nasschemisch aufgebraachte Schicht sein und kann eine Zinkphosphatierung, eine Zink-Calcium-Phosphatierung, eine Zink-Mangan-Phosphatierung eine Manganphosphatierung oder eine chloratbeschleunigte Zinkphosphatierung sein. Die Phosphatierungsschicht kann somit Zink oder Zink und Nickel oder ein Alkalimetall oder Zink und Calcium oder Mangan aufweisen. Die Phosphatierungsschicht kann eine bekannte Zusammensetzung aufweisen und mittels bekannter Verfahren direkt auf dem Stahl oder der Fe-Legierung aufgebracht werden.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Silanschicht aus einer Lösung abgeschieden, wobei die Lösung frei von Cr(VI) Salz ist. In einer weiteren Ausführungsform weist die Silanschicht eine Dicke d_2 auf, wobei $0,1\mu\text{m} \leq d_2 \leq 5\mu\text{m}$ ist.

Die zweite nasschemisch aufgebraachte Silanschicht kann Aminopropyltriethoxysilan aufweisen.

In einer Ausführungsform der Erfindung weist die organisch modifizierte Polysiloxanschicht eine Dicke d_1 auf, wobei $1\mu\text{m} \leq d_1 \leq 30\mu\text{m}$, vorzugsweise $2\mu\text{m} \leq d_1 \leq 25\mu\text{m}$, $5\mu\text{m} \leq d_1 \leq 25\mu\text{m}$ oder $5\mu\text{m} \leq d_1 \leq 15\mu\text{m}$ ist. Eine dünnere Schicht hat den Vorteil, dass die Schicht schneller aufbringbar ist, so dass die Herstellungskosten reduziert werden. Ferner sind die Materialkosten reduziert. Eine dickere Schicht kann vorteilhaft sein, um die Deckung der Schicht auf dem Substrat zu verbessern. Eine dickere Schicht kann eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit vorsehen und folglich die Lebensdauer des Substrats verlängern.

In einer Ausführungsform weist die organisch modifizierte Polysiloxanschicht ein ausgehärtetes vernetztes Polymernetzwerk auf. Die Polysiloxanschicht nach dieser Ausführungsform kann somit als Lack bezeichnet werden.

5

In einer Ausführungsform weist die organisch modifizierte Polysiloxanschicht epoxysubstituierte Polysiloxane auf, die über inhärent blockierte Isocyanate zu einem Polymernetzwerk vernetzt werden. Solche Mischungen und die daraus gebildete Schicht sind zum Beispiel in der DE 101 52 853 beschrieben. Die DE 101 52 853 wird explizit in vollem Umfang in Bezug genommen (incorporated by reference). Die organisch modifizierte Polysiloxanschicht weist in einer Ausführungsform Reaktionsprodukte aus Glycidylxypropyltrimethoxysilan und blockierten Isocyanaten auf.

10
15

Die dritte oberste Polysiloxanschicht wird so hergestellt, dass sie dicht und homogen ist und auf Grund geringer Oberflächenspannungen über einen Selbstreinigungseffekt verfügen kann. Der Kontaktwinkel kann zum Beispiel bei 110° liegen. Diese hohe Dichte und Homogenität wird durch ein Sol-Gel Bildungsmechanismus realisiert, bei dem die Schicht gebildet wird.

20

Die Abscheidungsbedingungen sowie die Aushärtebedingungen können so ausgewählt werden, dass die zweite obere Polysiloxanschicht über nanoskalige Bestandteile gebildet wird, um eine dichte homogene Schicht zu erzeugen. Abhängig von diesen Bedingungen kann die ausgehärtete vernetzte Polysiloxanschicht nanokristallin sein. Abhängig von der Zusammensetzung der Mischung sowie der Aushärtebedingungen wird die organisch modi-

25
30

fizierte Polysiloxanschicht aus nanoskaligen Partikeln aufgebaut.

In einer Ausführungsform der Erfindung besteht das Grundsubstrat aus einem Stahl, dessen Legierungszusätze Me maximal 5 Gewichtsprozent beitragen, wobei $0 < Me \leq 5$ Gew.%, Rest Fe, wobei Kohlenstoff nicht mitgerechnet wird. Bei Chrom als Legierungszusatz liegt die maximale Grenzkonzentration bei maximal 4 Gewichtsprozent, $0 < Cr \leq 4$ Gew.%, Rest Fe.

Das Grundsubstrat wird in einer Ausführungsform in einer säurehaltigen Atmosphäre unter Temperaturen von bis zu ungefähr 250°C verwendet. Diese Atmosphäre entsteht zum Beispiel bei Abgasen. Das Substrat kann ein Teil einer Abgasanlage eines Fahrzeugs oder ein Teil einer Heizungsanlage oder einer Wärmeanlage oder einer Rauchgasanlage sein.

Im Rahmen der EU-Altauto-Verordnung und der Elektroschrott-Verordnung werden jedoch Cr(VI)-haltige Beschichtungen verdrängt. Erfindungsgemäß sind die drei Schichten jeweils Cr(VI) frei, so dass die erfindungsgemäße Beschichtungskombination aktuelle und zukünftige Umweltverordnungen erfüllt. Das erfindungsgemäße korrosionsbeständige Substrat bzw. Teil kann somit vorteilhaft in Fahrzeuganwendungen verwendet werden.

Bei manchen Anwendungen ist auch nicht gewünscht, die Größe von Teilen, wie zum Beispiel Schrauben, durch eine zusätzliche Lackierung zu vergrößern, da der Zusammenbau der Anlage erschwert wird. Außerdem sind Lackierungen bei den erhöhten Temperaturen einer Fahrzeugabgasanlage oder eines Motors nicht stabil. Stahlsubstrate sowie Substrate aus einer Fe-basierten Legierung jeweils mit einer erfindungsgemäßen Cr(VI)-freien

dreilagigen Beschichtung weisen auch ohne eine zusätzliche Lackierung gute Korrosionsbeständigkeit auf und können somit für diese Anwendungen ebenfalls vorteilhaft verwendet werden.

5 Die Erfindung gibt auch die Verwendung von einer Cr(VI)-freien Silanschicht als Mittelschicht einer dreilagigen Cr(VI)-freien korrosionsbeständigen Beschichtung an, wobei diese Mittelschicht auf einem Cr(VI)-freien phosphatierten Stahlsubstrat oder auf einem Teil aus einer phosphatierten Fe-basierten Le-
10 gierung angeordnet ist.

Die Erfindung gibt auch die Verwendung von einer Cr(VI)-freien Nanopartikel aufweisenden organisch modifizierten Polysiloxanschicht als obersten Schicht einer Cr(VI)-freien korrosionsbe-
15 ständigen dreilagigen Beschichtung an, die auf einem phosphatierten Stahlsubstrat oder auf einem Fe-basierten Legierungs- substrat aufgebracht wird.

Erfindungsgemäß weist ein Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Substrats folgende Schritte auf. Ein Grund-
20 substrat, das im Wesentlichen aus einem phosphatierbaren Stahl oder aus einer phosphatierbaren Fe-basierten Legierung besteht, wird bereitgestellt. Eine Phosphatierungsschicht wird direkt auf der Oberfläche des Grundsubstrats aufgebracht. Eine
25 Silanschicht wird über ein nasschemisches Verfahren direkt auf der Phosphatierungsschicht aufgebracht und danach eine organisch modifizierte Polysiloxanschicht direkt auf der Passivierungsschicht aufgebracht.

30 Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Substrats wird ein Grundsubstrat bereitgestellt, das im Wesentlichen aus einem phosphatierten Stahl oder aus

einer phosphatierten Fe-basierten Legierung besteht. Das Grundsubstrat ist somit bereits mit einer Phosphatierungsschicht bereitgestellt und eine Cr(VI)-freie korrosionsbeständige zweilagige Beschichtung wird auf diesem bereits phosphatierten Substrat aufgebracht. Eine Silanschicht wird über ein nasschemisches Verfahren direkt auf der Phosphatierungsschicht aufgebracht und danach eine organisch modifizierte Polysiloxanschicht direkt auf der Passivierungsschicht aufgebracht.

Bei beiden dieser Verfahren werden die drei Schichten der korrosionsbeständigen dreilagigen Beschichtung in getrennten Verfahrensschritten auf das Grundsubstrat aufgebracht. Die drei Schichten können somit mittels unterschiedlicher Abscheidungsverfahren aufgebracht werden, die auf unterschiedliche Prinzipien basieren. Ferner können die drei Schichten unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen.

Die Phosphatierungsschicht kann mittels Sprühen oder Tauchen aufgebracht werden. Nach seiner Abscheidung kann die Phosphatierungsschicht getrocknet und gegebenenfalls gereinigt werden.

In einer Ausführungsform weist die organisch modifizierte Polysiloxanschicht epoxysubstituierte Polysiloxane und blockierte Isocyanate auf. Beim Aushärten werden die epoxysubstituierten Polysiloxane über die inhärent blockierten Isocyanate zu einem Polymernetzwerk vernetzt. Die oberste dritte Schicht wird dadurch geformt.

Bei einem Aushärteverfahren kann die organisch modifizierte Polysiloxanschicht über nanoskalige Partikel gebildet werden.

Bei einem Sol-Gel-Verfahren können Nanopartikel aus einer Lösung gebildet werden, um eine Verbindung zu formen, die Nanopartikel in einem Polymernetzwerk aufweist. Diese Sol-Gel-Verbindung kann auf der darunter liegenden Silanschicht aufgebracht werden, um die nanoskalige Polysiloxanschicht zu bilden.

Alternativ oder zusätzlich zu diesem Mechanismus können sich Nanopartikel zuerst beim Auftragen auf der Silanschicht bilden. Die aufzutragende Lösung kann somit frei von Nanopartikeln sein.

Als Substrat kann ein Teil einer Abgasanlage eines Fahrzeuges, ein Rauchgasrohr oder ein Teil, das in einer säurehaltigen Atmosphäre bei Temperaturen von bis zu 250°C eingesetzt wird, bereitgestellt werden. Das Substrat kann ein Teil einer Heizungsanlage oder einer Wärmeanlage sein.

Die Silanschicht kann mittels Tauchen oder Spritzen aufgebracht werden. Die Polysiloxanschicht kann mittels Tauchen, Spritzen oder Pulvern aufgebracht werden. Diese Abscheidungsverfahren haben den Vorteil, dass komplizierte Formen vollständig und zuverlässig in geringerer Zeit beschichtet werden können.

25

In einer Durchführungsform der Erfindung wird das Grundsubstrat vor dem Aufbringen der Phosphatierungsschicht gründlich gereinigt. Die Reinigungsmaßnahmen werden entsprechend der Zusammensetzung des Substrats sowie der aufzubringenden Schicht ausgewählt. Das Grundsubstrat kann durch wässrig alkalische Reiniger gereinigt werden. Dies kann die Haftung der ersten Passivierungsschicht auf dem Grundsubstrat sowie die Deckung

30

der ersten Passivierungsschicht verbessern. In weiteren Schritten kann das Grundsubstrat danach ferner durch eine saure Beize oder durch eine saure Aktivierung der Oberfläche gereinigt werden.

5

In einem weiteren Verfahrensschritt kann nach der Abscheidung der Silanschicht mindestens die Oberfläche der Silanschicht getrocknet werden. Dies verbessert die Haftung der oberen dritten Polysiloxanschicht auf der zweiten Silanschicht und sieht auch eine zuverlässigere Beschichtung vor, da Wasser und/oder organische Bestandteile der unteren Schicht nach dem Auftragen der Polysiloxanschicht nicht abgedampft werden. Die Bildung von Blasen und Löcher in der Beschichtung wird somit vermieden.

10

Nach der Abscheidung der Polysiloxanschicht kann in einem weiteren Verfahrensschritt die Polysiloxanschicht ausgehärtet werden.

15

Die Erfindung wird nun anhand der Zeichnungen sowie der folgenden weiteren Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Figur 1 zeigt eine schematische Ansicht eines korrosionsbeständigen Substrats mit einer dreilagigen Beschichtung,

20

Figur 2 zeigt Massenspektren eines ersten Vergleichssubstrats aus Stahl mit einer Polysiloxanschicht,

Figur 3 zeigt ein Massenspektrum des Grenzbereichs zwischen dem Stahl und der Polysiloxanschicht des ersten Vergleichssubstrats,

25

30

Figur 4 zeigt Massenspektren eines zweiten Vergleichssubstrats mit einer Phosphatierungsschicht und einer darauf aufgetragenen Polysiloxanschicht,

5

Figur 5 zeigt Massenspektren der Phosphatierungsschicht sowie die Polysiloxanschicht des zweiten Vergleichssubstrats,

10 Die Figuren 6 bis 8 zeigen Massenspektren eines erfindungsgemäßen Substrats mit einer dreilagigen Beschichtung.

Figur 6 zeigt Massenspektren des Grenzbereichs zwischen dem Stahlgrundmaterial und einer ersten darauf aufgetragenen Phosphatierungsschicht,

15

Figur 7 zeigt ein Massenspektrum der Übergangsphase zwischen der Phosphatierungsschicht und der darauf aufgetragenen Silanschicht,

20

Figur 8 zeigt Massenspektren der dritten obersten Polysiloxanschicht und der Grenzfläche zwischen dieser Polysiloxanschicht und der darunterliegenden Silanschicht.

25

Figur 1 zeigt eine schematische Ansicht eines Substrats 10 aus einem phosphatierbaren Stahlgrundsubstrat 1, das eine dreilagige Beschichtung 2, 4, 5 gemäß der Erfindung aufweist.

30 Eine Phosphatierungsschicht 2 ist direkt auf der Oberfläche 3 des Stahlgrundsubstrats 1 angeordnet. Eine zweite Schicht 4, die Silan aufweist, ist direkt auf der Phosphatierungsschicht

2 angeordnet und eine dritte Schicht 5, die organisch modifiziertes Polysiloxan aufweist, und die direkt auf der zweiten Silanschicht 4 angeordnet ist. Die zweite Silanschicht wird mittels eines nasschemischen Verfahrens auf die Phosphatierungsschicht 2 aufgebracht. Ein Sol-Gel Verfahren wird verwendet, um die organisch modifizierte Polysiloxanschicht herzustellen.

Nach einem ersten Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst ein Teil 1 aus einem phosphatierbaren Stahl bereitgestellt, das als Grundsubstrat 1 für die Beschichtung dient, und durch handelsübliche wässrig alkalische Reiniger gereinigt.

Das Grundsubstrat 1 wird mit einer Zinkphosphatierungsschicht 2 beschichtet. Eine Zink-Calcium-Phosphatierung, eine Zink-Mangan-Phosphatierung, eine Manganphosphatierung oder eine chloratbeschleunigte Zinkphosphatierung kann ebenfalls verwendet werden. Dazu kann eine handelsübliche Phosphatierungslösung verwendet werden. Die Lösung wird mittels Tauchen auf dem Substrat aufgebracht und danach wird die erste Phosphatierungsschicht der dreilagigen Beschichtung getrocknet werden.

Die zweite Silanschicht 4 der korrosionsbeständigen dreilagigen Beschichtung weist Aminopropyltriethoxysilan auf und wurde mit einem handelsüblichen Produkt Gardolene 6890 der Firma Chemetall GmbH, Frankfurt, Deutschland mittels Tauchen auf die phosphatierte Oberfläche 6 des Grundsubstrats 1 aufgebracht. Danach wurde das beschichtete Teil 1 getrocknet.

Die dritte Polysiloxanschicht 5 wurde über ein Spritzverfahren auf der zweiten Silanschicht 4 aufgebracht. Zur Her-

stellung der Polysiloxanschicht 5 wurde eine dritte Lösung bereitgestellt. Diese dritte Lösung ist eine härtbare Mischung, die mindestens ein Hydrolyseprodukt eines Organosilans, der eine Epoxygruppe als funktionelle Gruppe aufweist, und mindestens ein blockiertes Polyisocyanat aufweist. Solche Lösungen sind in der DE 10 52 853 beschrieben.

Geeignete Lösungen auf dieser Basis sind von der Firma NTC Nano Tech Coatings GmbH, kommerziell erhältlich. Die Produkte Clearcoat U-Sil 120 BW sowie Clearcoat U-Sil 110 der Firma NTC Nano Tech Coatings GmbH, Tholey, Deutschland wurden dabei verwendet, um die dritte obere Polysiloxanschicht herzustellen.

Die dritte Polysiloxanschicht 5 wird durch Spritzen aufgebracht und anschließend ausgehärtet. Die vom Hersteller vorgegebenen Informationen wurden verwendet, um die dritte Polysiloxanschicht 5 abzuscheiden und die aufgebrauchte Schicht auszuhärten.

Beim Härten wird das epoxysubstituierte Polysiloxan über die inhärent blockierten Isocyanate vernetzt. Die dritte Schicht 5 bildet sich über Nanopartikel zu einem dichten Polymer Netzwerk.

Die Gesamtdicke d der dreilagigen Beschichtung 2, 4, 5 liegt im Bereich $1\mu\text{m} \leq d \leq 30\mu\text{m}$. Ein erhöhter Korrosionsschutz wird bereits bei Schichtdicken ab $1\mu\text{m}$ bis $2\mu\text{m}$ erreicht. Eine Gesamtdicke von $2\mu\text{m} \leq d \leq 25\mu\text{m}$ hat sich auch als geeignet erwiesen.

30

Teile 1 aus Stahl oder einer phosphatierbaren Legierung auf Eisen-Basis, die bereits mit einer Phosphatierungsschicht be-

schichtet sind, können als Substrat verwendet werden. In diesem Ausführungsbeispiel werden mittels eines erfindungsgemäßen Verfahrens nur die zweite Silanschicht und die dritte Polysiloxanschicht, wie oben beschrieben, auf das Substrat aufgebracht. Dieses Verfahren wird bei Substraten verwendet, die
5 bereits mit einer Phosphatierungsschicht kommerziell erhältlich sind. Die Korrosionsbeständigkeit von kommerziell erhältlichen Fertigteilen kann somit verbessert werden.

10 Die Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen beschichteten Substrate wird in hochkorrosiven Atmosphären untersucht.

Zinkphosphatierte Stahlsubstrate mit einer nasschemisch aufgetragenen Silanschicht und einer darauf aufgetragenen dritten
15 nanoskaligen Polysiloxanschicht wurden erfindungsgemäß bereitgestellt. Die Korrosionsbeständigkeit dieser Substrate in hochkorrosiven Atmosphären wurde durch Kondenswasser-Wechselklima-Tests (DIN ISO 3231) in einer Schwefeldioxid-Atmosphäre untersucht. 30 Zyklen wurden durchgeführt.

20 Die Ergebnisse dieser Tests zeigen, dass die Substrate mit einer erfindungsgemäßen dreilagigen Beschichtung unter den oben genannten Testbedingungen erheblich länger beständig sind als Substrate, die nur eine einzige Schicht der erfindungsgemäßen
25 Beschichtungskombination aufweisen. Stahlsubstrate, die eine erfindungsgemäße Cr(VI)-freie dreilagige Beschichtung aufweisen, sind gegen hochkorrosive Medien, wie Abgase und Rauchgase, auch bei erhöhter Temperatur langfristig korrosionsbeständig.

30 Diese Substrate weisen auch gute Korrosionsbeständigkeit in säurehaltigen Medien bei erhöhten Temperaturen auf. Dieses Er-

gebnis wurde auch durch Kondenswasser-Wechselklima-Tests (DIN ISO 3231) in Schwefeldioxid-Atmosphäre nachgewiesen.

Der Schichtaufbau einschließlich der Zusammensetzung sowie die
5 Schichtdicke der erfindungsgemäßen Substrate wurde mittels Laserdesorptionsmassenspektroskopie, LAMMA, und Sekundärneutralteilchenspektroskopie, SNMS, untersucht.

Erfindungsgemäße Substrate mit einer dreilagigen Beschichtung
10 aus einer ersten Phosphatierungsschicht, einer zweiten Silanschicht und einer dritten isocyanatvernetzten Polysiloxanschicht wurden untersucht. In den Figuren 2 bis 8 wird die dritte Schicht als Sol-Gel-Schicht bzw. SG bezeichnet, da die dritte isocyanatvernetzten Polysiloxanschicht mittels eines
15 Sol-Gel-Verfahrens aufgebracht wurde.

Zwei Arten von Vergleichssubstraten wurden auch mittels dieser Messtechnik untersucht. Ein erstes Vergleichssubstrat mit einer einzigen isocyanatvernetzten Polysiloxanschicht sowie ein
20 zweites Vergleichssubstrat mit einer Phosphatierungsschicht und einer darauf aufgetragenen Polysiloxanschicht wurden mittels der oben genannten Materialien und Verfahren hergestellt und untersucht.

25 Die zweite Silanschicht wird mit dem Produkt Gardoline 6890 und die dritte Polysiloxanschicht mit dem Produkt Clearcoat U-Sil 120 BW mittels eines Sol-Gel-Verfahrens hergestellt.

Die Oberfläche jeder Probe wurde an mehreren Stellen mit dem
30 Laser bestrahlt. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an verschiedenen Orten ausgehend von der Oberfläche bis in die Tiefe zum Stahlgrundmaterial. Die analysierte Probenfläche pro

Laserpuls betrug ca. 1 bis 20 μm^2 . Der Restgasdruck im Probenraum war 0,5 nbar. Die Analyse wurde so ausgeführt, dass an jeder Stelle ein Tiefenprofil erzeugt wurde. Die annähernd konstante Abtragrata pro Laserpuls betrug ca. 80 bis 120 Nanometer.

Der Beschichtungsaufbau wird an der Oberfläche mit einem Nd:YAG-Laser bestrahlt und die Beschichtung über ein Tiefenprofil schichtweise ausgehend von der oberen Sol-Gel-Schicht (organisch modifiziertes Polysiloxan) über die Silanschicht und Phosphatierungsschicht bis zum Stahlsubstrat massenspektroskopisch analysiert.

Figur 2 zeigt LAMMA-Massenspektren des ersten Vergleichssubstrats. Das Spektrum des Stahlsubstrats (Stahl St 37/2) wird in der Figur 2a und das Spektrum der Polysiloxanschicht in der Figur 2b dargestellt. Aus den LAMMA-Untersuchungen wird unter Zugrundelegung einer Erosionsrate von 200 bis 250 Nanometer pro Laserpuls mit einer Schichtdicke in der Nähe von 5 μm gerechnet.

Die Grenze zwischen der Polysiloxanschicht und dem Grundmaterial des Substrats ist im Vergleich zu den nachfolgenden Substraten scharf. Ein Spektrum dieses Grenzbereichs ist in der Figur 3 zu sehen.

Das zweite Vergleichssubstrat weist eine zweilagige Beschichtung auf. Eine erste Zink-Calcium-Phosphatschicht wird auf dem Stahl aufgebracht und eine zweite Polysiloxanschicht, wie beim ersten Vergleichssubstrat, auf diese untere Phosphatierungsschicht. LAMMA-Untersuchungen dieses zweiten Vergleichssubstrats sind in den Figuren 4 und 5 dargestellt.

Die Figur 4 zeigt ein Massenspektrum des Grundmaterials in der Figur 4a und ein Massenspektrum des Übergangsbereichs zwischen dem Grundmaterial und der Phosphatierungsschicht in der Figur 5 4b des zweiten Vergleichssubstrats.

Im Vergleich zum Massenspektrum des Grundmaterials des ersten Vergleichssubstrats der Figur 2a ist eine leichte Veränderung, zum Beispiel der Peaks bei 43 und 103 erkennbar. Dies zeigt, 10 dass die Phosphatierungsschicht bis ins Grundmaterial reicht. Es sind Fragmente einer Eisenphosphatverbindung nachweisbar, was eine Konversion, d. h. eine Umsetzung des Grundmaterials mit der Phosphatierungsschicht bestätigt. Die Phosphatierungsschicht kann somit als Konversionsschicht bezeichnet werden. 15

In der Figur 4b ist das Spektrum des Übergangsbereichs zwischen dem Grundmaterial und der Phosphatierungs- bzw. Konversionsschicht abgebildet. Hier ist zu erkennen, dass die 20 Phosphatierungsschicht Zink-Calcium-Phosphatverbindungen aufweist.

Das Massenspektrum der Phosphatierungsschicht und die Polysiloxan Sol-Gel Schicht dieses zweiten Vergleichssubstrats sind 25 in der Figur 5a bzw. 5b gezeigt. Über das Tiefenprofil der LAMMA-Messungen der Figuren 4 und 5 ist ersichtlich, dass die Übergangsphase zwischen dem Stahlgrundmaterial und der Zink-Calcium-Phosphatschicht wesentlich breiter als die Übergangsphase zwischen der Phosphatschicht und der Sol-Gel-Schicht 30 ist.

In den Figuren 6 bis 9 sind die über LAMMA-Spektroskopie analysierten Massenfragmente eines erfindungsgemäßen Substrats mit einer dreilagigen Beschichtung gezeigt.

5 Ausgehend von einer Erosionsrate von 200 bis 250 nm/Laserpuls wurden die folgenden Schichtdicken gerechnet: Phosphatierungsschicht 2 μm bis 4 μm , Silanschicht 0,5 μm und Polysiloxanschicht 5 μm bis 10 μm .

10 Die Figur 6 zeigt das Konversionsverhalten der Zink-Calcium-Phosphatierung an der Grenzschicht zum Grundmaterial. Keine scharfe Schichtentrennung wird gezeigt, wie beim zweiten Vergleichssubstrat. In Figur 7 ist das LAMMA-Spektrum der Übergangsphase zwischen der ersten Phosphatierungsschicht und der
15 zweiten Silanschicht gezeigt. In diesem Bereich sind Massenfragmente der beiden Schichten zuzuordnen.

Während die Grenzfläche zwischen der Phosphatierungs- bzw. Konversionsschicht und der Silanschicht gut erkennbar ist, ist
20 der Übergang von der Silanschicht zur Polysiloxanschicht weniger detektierbar, da die Silane und Siloxane ähnliche Massenspektren erzeugen. In der Figur 8a ist ein Massenspektrum der Polysiloxandeckschicht dargestellt. Die Figur 8b zeigt ein Massenspektrum des Grenzbereichs zwischen der Silanschicht und
25 der Polysiloxanschicht.

Bezugszeichenliste

- 1 Stahlgrundsubstrat
 - 2 Phosphatierungsschicht
 - 5 3 Oberfläche des Grundsubstrats
 - 4 Silanschicht
 - 5 Polysiloxanschicht
 - 6 Oberfläche des phosphatierten Grundsubstrat
-
- 10 10 korrosionsbeständiges Substrat

Patentansprüche

1. Korrosionsbeständiges Substrat (10) mit einer Cr(VI)-freien korrosionsbeständigen dreilagigen Beschichtung (2, 4, 5), wobei das Substrat (10) im Wesentlichen aus einem phosphatierbaren Stahl oder einer phosphatierbaren Fe-basierten Legierung besteht, dadurch gekennzeichnet, dass eine Phosphatierungsschicht (2) direkt auf einem Grundsubstrat (1) des Substrats (10) angeordnet ist, eine nasschemisch aufgebraachte Silanschicht (4) direkt auf der Phosphatierungsschicht (2) angeordnet ist, und eine organisch modifizierte Polysiloxanschicht (5) direkt auf der Silanschicht (4) angeordnet ist.
2. Substrat (10) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierungsschicht (2) eine nasschemisch aufgebraachte Schicht ist.
3. Substrat (10) nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierungsschicht (2) Zink oder ein Alkalimetall oder Zink und Calcium oder Zink und Mangan oder Mangan aufweist.
4. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch modifizierte Polysiloxanschicht (5) eine Dicke d_1 aufweist, wobei $1\mu\text{m} \leq d_1 \leq 30\mu\text{m}$, vorzugsweise $2\mu\text{m} \leq d_1 \leq 25\mu\text{m}$, $5\mu\text{m} \leq d_1 \leq 25\mu\text{m}$.

5. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die organisch modifizierte Polysiloxanschicht (5) epoxy-
substituierte Polysiloxane und blockierte Isocyanate auf-
5 weist.
6. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die organisch modifizierte Polysiloxanschicht (5) Reakti-
10 onsprodukte aus Glycidylxypropyltrimethoxysilan und blo-
ckierten Isocyanaten aufweist.
7. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 die organisch modifizierte Polysiloxanschicht (5) ein aus-
gehärtetes vernetztes Polymernetzwerk aufweist.
8. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
20 die organisch modifizierte Polysiloxanschicht (5) na-
nokristallin ist.
9. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
25 die organisch modifizierte Polysiloxanschicht (5) aus na-
noskaligen Partikeln aufgebaut ist.
10. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
30 die Silanschicht (4) eine Dicke d_2 aufweist, wobei $0,1\mu\text{m} \leq$
 $d_2 \leq 5\mu\text{m}$.

11. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Silanschicht (4) Aminopropyltriethoxysilan aufweist.
- 5 12. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (10) in einer säurehaltigen Atmosphäre unter Temperaturen von bis zu ungefähr 250°C verwendet wird.
- 10 13. Substrat (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (10) ein Teil einer Abgasanlage, ein Teil einer Abgasanlage eines Fahrzeugs oder ein Teil einer Abgasanlage mit Abgasrückführung eines Fahrzeugs ist.
- 15 14. Substrat (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (10) ein Teil einer Heizungsanlage oder einer Wärmanlage oder eines Rauchgasrohrs ist.
- 20 15. Verwendung von einer Cr(VI)-freien anorganischen nasschemisch aufgetragenen Schicht (4) als Mittelschicht einer auf einem phosphatierten Stahlgrundsubstrat (1) oder auf einem phosphatierten Fe-basierten Legierungsgrundsubstrat
- 25 Cr(VI)-freien korrosionsbeständigen dreilagigen Beschichtung.
- 30 16. Verwendung von einer Cr(VI)-freien organisch modifizierten Polysiloxanschicht (5) als oberste Schicht einer auf einem phosphatierten Stahlgrundsubstrat oder auf einem phosphatierten Fe-basierten Legierungsgrundsubstrat (1) Cr(VI)-freien korrosionsbeständigen dreilagigen Beschichtung.

17. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Substrats (10), wobei das Substrat (10) mit einer Cr(VI)-freien korrosionsbeständigen dreilagigen Beschichtung beschichtet wird, das folgende Schritte aufweist:

5

- Bereitstellen eines Grundsubstrats (1), das im Wesentlichen aus einem phosphatierbaren Stahl oder aus einer phosphatierbaren Fe-basierten Legierung besteht, wobei eine Phosphatierungsschicht (2) direkt auf dem Grundsubstrat (1) angeordnet ist,

10

- Aufbringen einer Silanschicht (4) über ein nasschemisches Verfahren direkt auf der Phosphatierungsschicht (1),

15

- Aufbringen einer organisch modifizierten Polysiloxanschicht (5) direkt auf der Silanschicht (4).

18. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen Substrats (10), wobei das Substrat (10) mit einer Cr(VI)-freien korrosionsbeständigen dreilagigen Beschichtung beschichtet wird, das folgende Schritte aufweist:

20

- Bereitstellen eines Grundsubstrats (1), das im Wesentlichen aus einem phosphatierbaren Stahl oder aus einer phosphatierbaren Fe-basierten Legierung besteht,

25

- Aufbringen einer Phosphatierungsschicht (2) direkt auf dem Grundsubstrat (1),

- Aufbringen einer Silanschicht (4) über ein nasschemisches Verfahren direkt auf der Phosphatierungsschicht (2),

30

- Aufbringen einer organisch modifizierten Polysiloxanschicht (5) direkt auf der Silanschicht (4).

19. Verfahren nach Anspruch 18,

dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierungsschicht (2) mittels Sprühen oder Tauchen aufgebracht wird.

- 5 20.Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Substrat (10) ein Teil einer Abgasanlage eines Fahr-
zeugs, ein Teil einer Heizungsanlage, ein Teil einer Wär-
meanlage oder einer Rauchgasanlage ist.
- 10 21.Verfahren nach einem Ansprüche 17 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Silanschicht (4) mittels Tauchen oder Spritzen aufge-
bracht wird.
- 15 22.Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, dass
die organisch modifizierte Polysiloxanschicht (5) mittels
Tauchen, Spritzen oder Pulvern aufgebracht wird.
- 20 23.Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Grundsubstrat (1) zunächst durch wässrig alkalische
Reiniger gereinigt wird.
- 25 24.Verfahren nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Grundsubstrat (1) danach durch eine saure Beize oder
eine saure Aktivierung der Oberfläche gereinigt wird.
- 30 25.Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 24,

dadurch gekennzeichnet, dass nach der Abscheidung der Silanschicht (4) mindestens die Oberfläche der Silanschicht (4) getrocknet wird.

5 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Abscheidung der organisch modifizierten Polysiloxanschicht (5) die organisch modifizierte Polysiloxanschicht (4) ausgehärtet wird.

10

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass beim Aushärten epoxysubstituierte Polysiloxane über blockierte Isocyanate zu einem Polymer Netzwerk vernetzt werden.

15

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Aushärteverfahren die organisch modifizierte Polysiloxanschicht über nanoskaligen Partikeln gebildet wird.

20

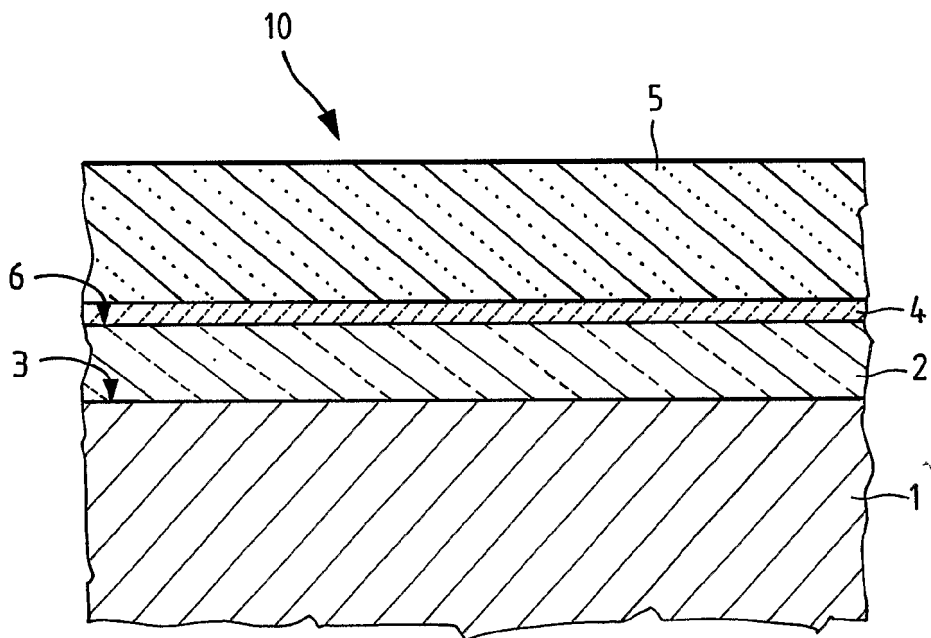


Fig.1

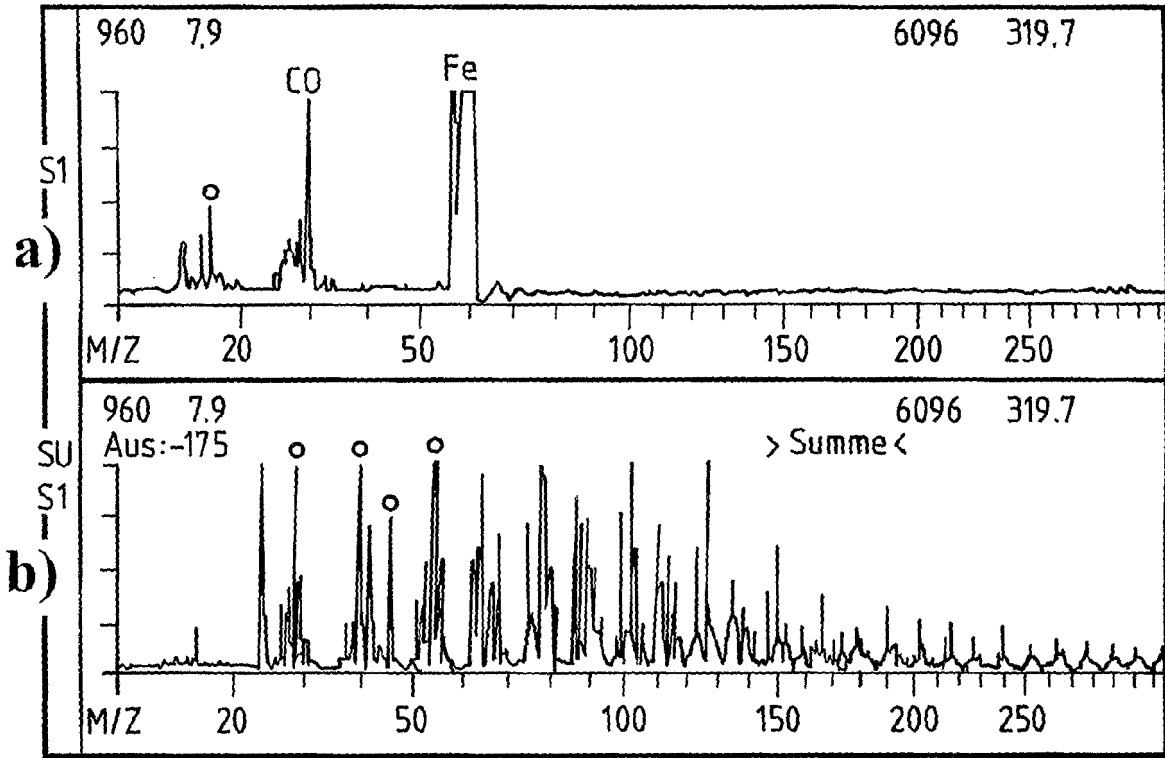


Fig.2 ○ = Sol-Gel Fragmente

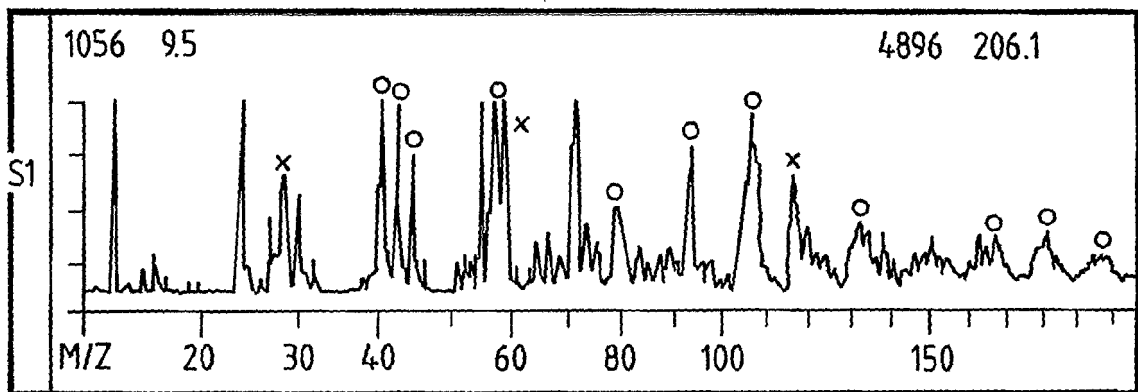


Fig.3 x = Fe und Fe - Verbindungen
 o = Sol-Gel Fragmente

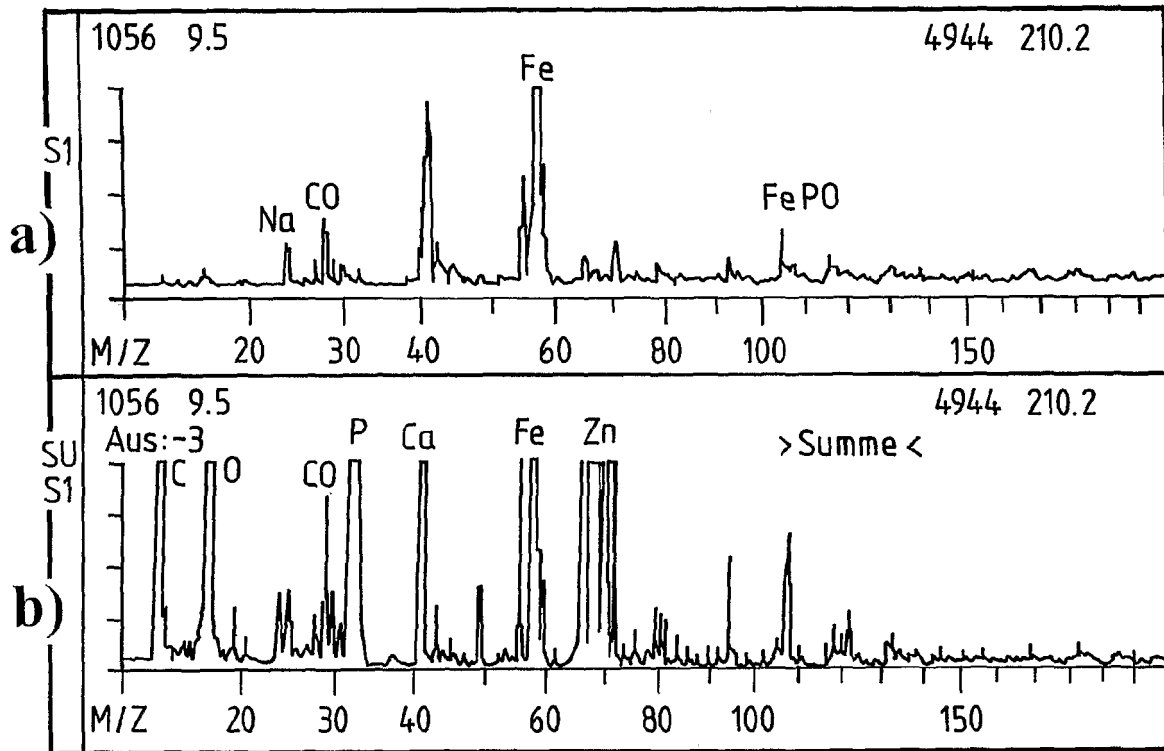


Fig.4 Fe = Grundmaterial
Zn, Ca, P = ZnCa-Phosphat

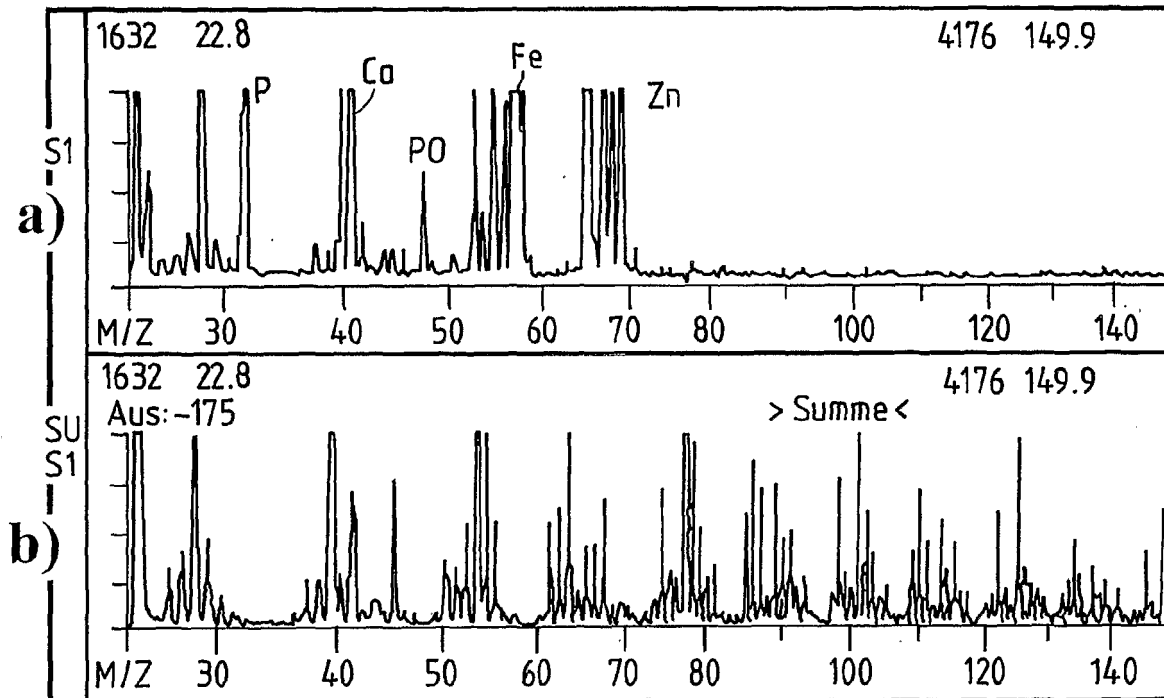


Fig.5

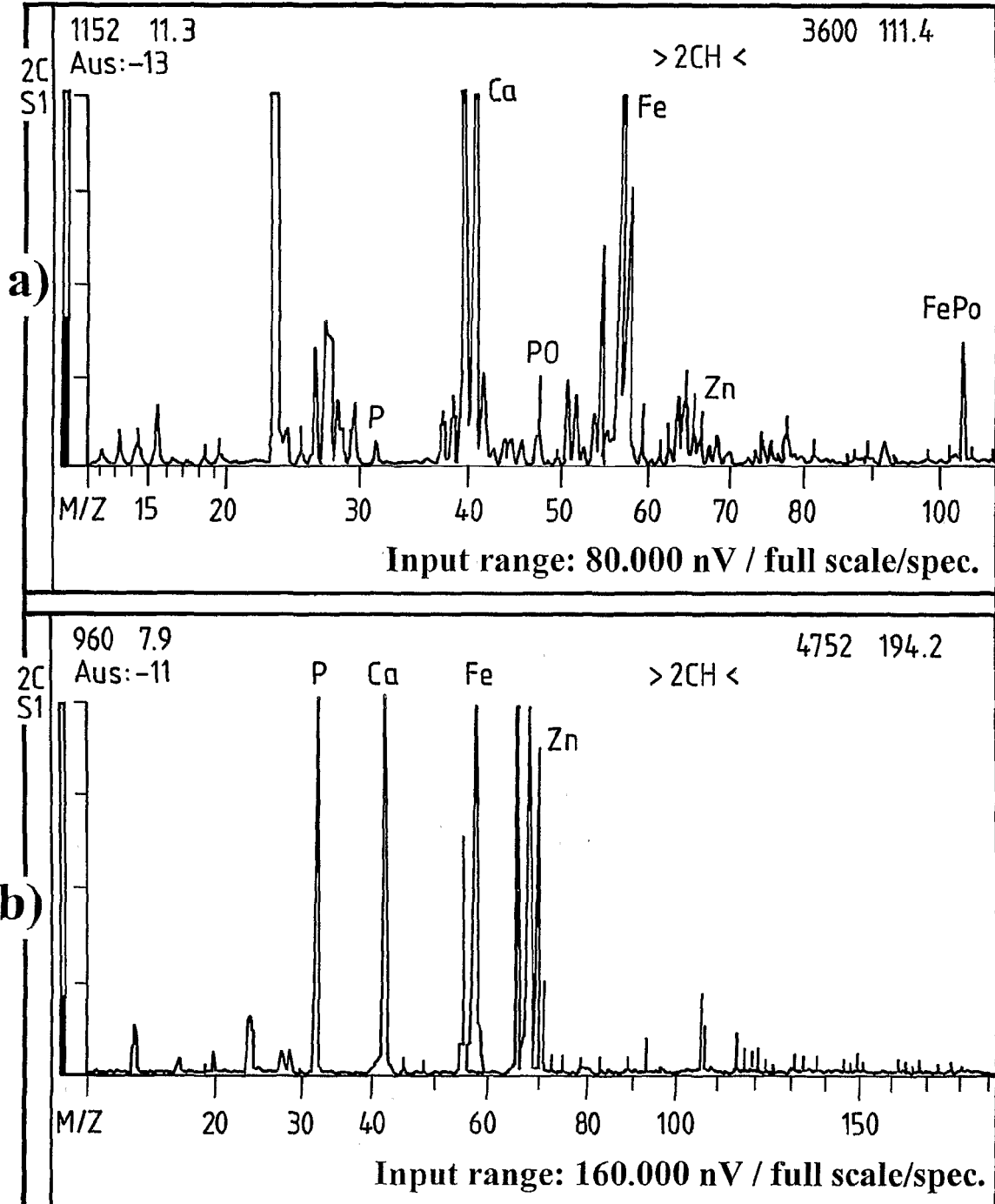


Fig.6

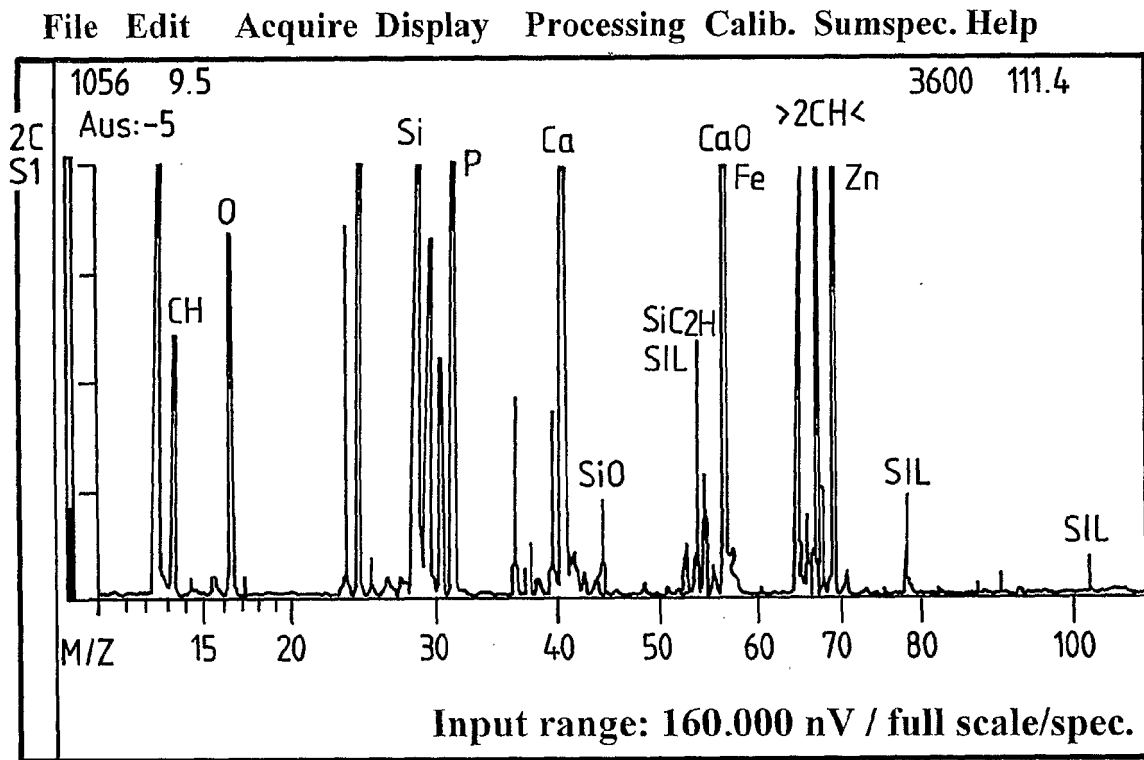


Fig.7

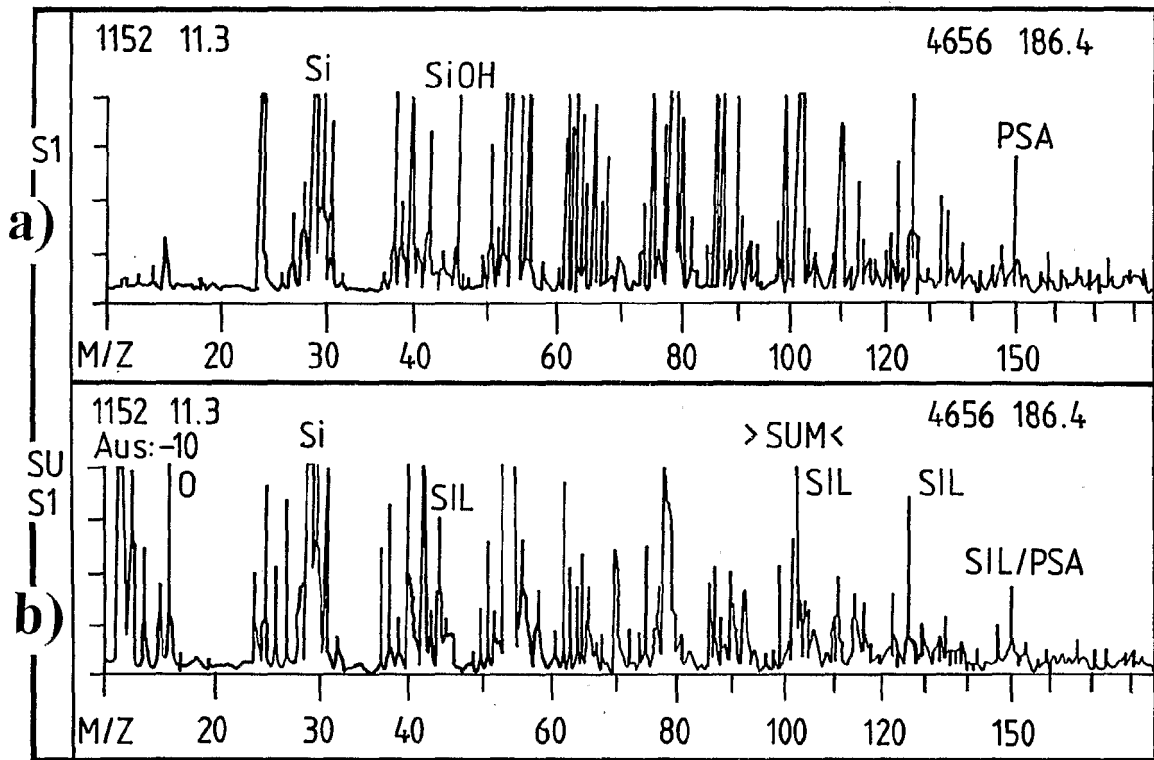


Fig.8

Sil = Silan