

Prof. Dr.-Ing. H.G. Heinrich

## Teil-Vorlesung FEV

### Arbeitsblätter zum Teil 2: „Beschichten - Oberflächentechnik“

Die Arbeitsblätter sind bestimmt als vorlesungsbegleitende Unterlagen. Sie enthalten nur einen Teil (bzgl. Anzahl und Inhalt !) der in der Vorlesung besprochenen Folien und sind deshalb zum Eigenstudium des Faches nur bedingt geeignet.

Beachten Sie bitte auch die vorlesungsergänzenden Aufsätze auf meiner [homepage](#).



Der Ausdruck des Skriptes auf DIN-A4-Größe und in Farbe ist empfehlenswert !

SS 2014

## Gliederung Teil 2 „Beschichten - Oberflächentechnik“

- 1. Literaturangaben und Einführung**
  - 1.1 Bedeutung und Aufgaben der Oberflächentechnik
- 2. Verfahren und Ziele der Oberflächentechnik**
- 3. Aufbau von Oberflächen**
  - 3.1 Oberflächen als Grenzflächen der Substrate
  - 3.2 Grundbegriffe: Physisorption, Chemisorption etc
  - 3.3 Aufbau und Eigenschaften oberflächennaher Werkstoffbereiche
    - 3.3.1 Oberfläche von Metallen
    - 3.3.1 Oberfläche von Kunststoffen
    - 3.3.1 Oberfläche von keramischen Werkstoffen
- 4. Vorbehandlung der Oberfläche**
  - 4.1 Mechanische Verfahren Grundlagen
  - 4.2 Chemische Verfahren
  - 4.3 Beispiel-Verfahren
    - 4.3.1 Phosphatieren
    - 4.3.2 Chromieren
- 5. Beschichtungsverfahren (Auswahl)**
  - 5.1 Galvanik
    - 5.1.1 Abscheidung mit Außenstrom
    - 5.1.2 außenstromlose Abscheidung
  - 5.2 Verzinken
  - 5.3 Eloxieren
  - 5.4 Elektrochemisches Polieren
    - 5.4.1 Probenpräparation
    - 5.4.2 Theoretische Grundlagen
    - 5.4.3 Resultate, Werkstoffe und Einsatzgebiete
  - 5.5 ECM und verwandte Verfahren
  - 5.6 Thermisches Spritzen
  - 5.7 Abscheidungen aus der Dampfphase
    - 5.7.1 Allgemeines
    - 5.7.2 Die verschiedenen PVD-Verfahren
      - 5.7.2.1 Das Vakuumaufdampfen
      - 5.7.2.2 Das Sputtern
      - 5.7.2.3 Das Ionenplattieren
  - 5.8 Beschichten mit organischen Werkstoffen
    - 5.8.1 Allgemeines
    - 5.8.2 Beschichten mit härtbaren Werkstoffen
    - 5.8.3 Pulverbeschichtungen
    - 5.8.4 Harz-Beschichten
    - 5.8.5 Gummierungen
    - 5.8.6 Auskleidung mit Thermoplasten
    - 5.8.7 Korrosionsschutz-Anstriche
    - 5.8.8 Organisches „Edelmetall“

## **6      Ändern der Randschicht durch Wärmebehandlungsverfahren**

- 6.1      Randschicht-Härteverfahren
- 6.2      Thermochemische Härteverfahren
  - 6.2.1    Einsatzhärten
  - 6.2.2    Nitrieren
  - 6.2.3    Aluminieren
  - 6.2.4    Inchromieren
  - 6.2.5    Sheradisieren
  - 6.2.6    Borieren

## **7      Verfahren für Schichten und massive Bauteile**

- 7.1      Sprühkompaktieren
  - 7.2      Schweißplattieren
- 

## **8.     Prüfverfahren (wird bearbeitet)**

## **9.     Tribologie**

- 9.1      Reibung
- 9.2      Verschleiß
- 9.3      Plenarvortrag auf der Fachtagung Tribologie 2009 von Horst Czichos

## Auswahl an Fachbüchern:

1. Lehrbuch der Oberflächentechnik  
K.P. Müller Vieweg-Verlag
2. Verfahren der Oberflächentechnik  
Hofmann/Spindler, Fachbuchverlag Leipzig.
3. Galvanotechnik  
N. Kanani Hanser Verlag

### Weitere Werke:

- Simon, H. u.a.:* Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe.  
München, Wien: Hanser Verlag 1985
- Haefer, R.:* Oberflächen- und Dünnschichttechnologie. Berlin, Heidelberg:  
Springer-Verl. 1987
- Knauschner, A.:* Oberflächenveredeln und Plattieren von Metallen. Leipzig: Dt. Verl. für  
Grundstoffindustrie 1979
- Minkevitsch, A.N.:* Chemisch-thermische Oberflächenbehandlung von Stahl. Berlin:  
Verlag Technik 1953
- Kunst, H.:* Verschleiß metallischer Werkstoffe und seine Verminderung durch  
Oberflächenschichten. Sindelfingen: expert-Verl. 1982
- Pursche, G.:* Oberflächenschutz vor Verschleiß. Berlin: Verlag Technik 1990
- Pulker, H.K. u.a.:* Verschleißschutzschichten unter Anwendung der CVD/PVD-Verfahren.  
Sindelfingen: expert-Verl. 1985
- Habig, K.-H.:* Verschleiß und Härte von Werkstoffen. München. Wien: Hanser Verl.  
1980
- Czichos, H. u.a.:* Reibung und Verschleiß von Werkstoffen, Bauteilen und  
Konstruktionen. Grafenau/Württ.: expert-Verlag 1982

### Beiträge zur Oberflächentechnik erscheinen u.a. in folgenden Zeitschriften und Periodika:

VDI-Berichte: Nr. 333, 506, 624, 866

Metalloberfläche	Zeitschrift für Werkstofftechnik
Zeitschrift Metallkunde	Surface engineering
Jahrbuch Oberflächentechnik	Schmierungstechnik
Schmiertechnik und Tribologie	
Materialwissenschaft und Werkstofftechnik	Neue Hütte (bis ca. 1990)
Wear	Oberfläche surface
Galvanotechnik	

zum PVD-Verfahren, s. [hier](#)

## 1.1 Bedeutung und Aufgaben der Oberflächenbehandlung

Durch die Entwicklungen der Werkstoffwissenschaften ist eine Reihe von Werkstoffen, dazu zählen in erster Linie die Metalle, in ihren Eigenschaften weitgehend ausgereizt. Zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit sowie zur Erschließung neuer Anwendungsbereiche sind oft Verbesserungen erwünscht, die sich z.B. in einer Verlängerung der Standzeit, der Korrosionsbeständigkeit oder in einer Erhöhung der Einsatztemperatur zeigen.

Dabei sind es oft nur die Oberflächen, die den erhöhten Anforderungen ausgesetzt sind, d. h. die Oberflächeneigenschaften sind von entscheidender Bedeutung. Zu nennen sind die volkswirtschaftlich bedeutenden Bereiche Tribologie und Korrosion. In diesen Bereichen gehen jährlich Milliarden-Werte verloren. Hier kann die Oberflächentechnik, neben der Wahl des geeigneten Werkstoffes und der geeigneten Konstruktion, oft entscheidend zur Problemlösung beitragen.

Jedes Material, genauer das daraus gefertigte Werkstück, ob Metall, Kunststoff, Keramik oder Glas, also sowohl Werkstoffe organischer als auch anorganischer Natur, steht über seine Oberfläche in Wechselwirkung mit der Umgebung. Als Konsequenz daraus folgt:

Die Umgebung beeinflusst die Oberfläche des Werkstoffes ohne unser Zutun. Umgekehrt muss durch eine gezielte Oberflächenveränderung dem entgegengewirkt und gleichzeitig damit ein neues Oberflächenverhalten geschaffen werden.

**Oberflächentechnik** beinhaltet das **Oberflächenbehandeln** und das **Oberflächenbeschichten**. Durch sie wird die Werkstückoberfläche so modifiziert, dass sich insbesondere definierte mechanische, optische, elektrische und chemische Eigenschaften ergeben, die das Grundmaterial ohne diese Behandlung nicht aufweisen würde. Bei der Einteilung der Fertigungsverfahren nach DIN 8580, s.u., bilden Beschichten und Stoffeigenschaftsändern die fünfte und sechste Verfahrenshauptgruppe. Obwohl sich beide definitionsgemäß unterscheiden, haben beide oft die gleiche Zielstellung.

Bei der **Oberflächenbehandlung** wird die Oberfläche des Grundkörpers durch mechanische, thermische und (elektro-) chemische Einwirkung oder durch Materialaufnahme von außen (Diffusion) in Gestalt und Struktur verändert. Das beinhaltet z. B. das

- mechanische Bearbeitung, z. B. Schleifen, Feilen, Polieren, Strahlen, etc.
- chemische Behandlung, z. B. Säure- und Alkali-Ätzen, etc.
- und
- sowie
- Beschichten, z. B. Galvanisieren, etc.
- bis hin zu

Im Prozessablauf sind Oberflächenbehandlung und Oberflächenbeschichtung immer als Einheit zu sehen. Ausgangspunkt für die garantierbare Qualität einer durch ein Verfahren der Oberflächentechnik erreichten Erzeugnisoberfläche ist die Schaffung eines definierten Oberflächenzustandes. In einigen Fällen genügt bereits eine solche Oberflächenbehandlung, um bestimmte Forderungen für eine Anwendung zu erfüllen.

Bei der **Oberflächenbeschichtung** wird das Material, das die gewünschten Eigenschaften aufweist, zusätzlich als Schicht auf den Grundkörper aufgebracht. Es entstehen Verbunde, wobei das Volumen des Werkstückes den Festigkeits- und Zähigkeitsanforderungen (mechanisches Verhalten) genügt, während die aufgetragenen Schichten darüber hinausgehende spezifische Anforderungen erfüllen müssen, wie

- Korrosions- und Verschleißverhalten,
- elektrische Leitfähigkeit,

- Reflexionsvermögen
- und dekorative Wirkung.

Eine ausreichende Haftung der Schicht auf dem Grundkörper ist deshalb die Voraussetzung für die Funktion dieser Verbunde, auch beim Auftreten mechanischer Spannungen, z. B. hervorgerufen durch unterschiedliche thermische Ausdehnung.

Verfahren zur Veredelung von Oberflächen und ihre Untersuchungsmethoden sind Schlüsseltechnologien im modernen Maschinen- und Anlagenbau, im Fahrzeugbau, der Medizintechnik sowie in der Elektrotechnik/Elektronik geworden. Heute sind solche Gebiete, wie Luft- und Raumfahrt, Mikrosystemtechnik, Informationstechnik, Medizintechnik, Sensorik u. a. m. ohne Verfahren der Oberflächentechnik nicht mehr denkbar. Sie finden ihren Einsatz aber traditionell auch in der Schmuck- und Bekleidungsbranche sowie bei der Herstellung von Möbeln und Gebrauchsgegenständen. Durch Veredeln der Oberfläche werden viele Produkte erst einsetzbar oder konkurrenzfähig und damit überhaupt bezahlbar.

Als fachübergreifende Disziplin umfasst die Oberflächentechnik die

- ,
- und,
- 
- sowie
- und
- das Recycling.

## 2. Verfahren und Ziele der Oberflächentechnik

Übersicht über die Verfahren der Fertigungstechnik

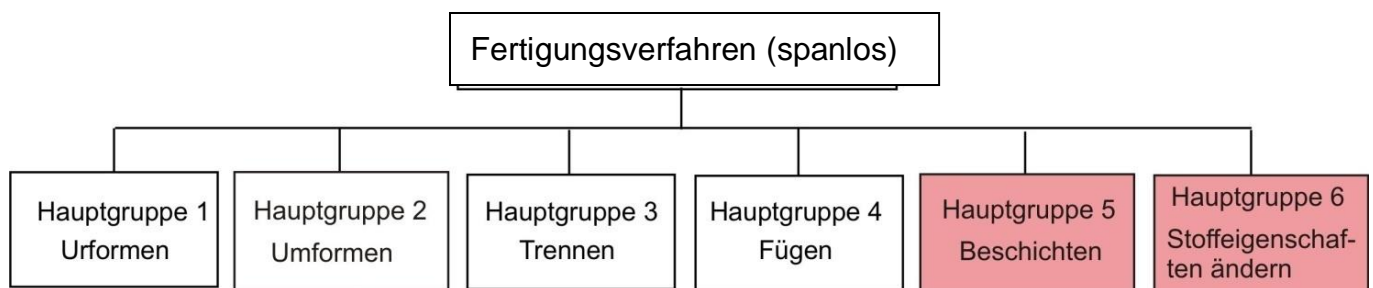


Abb. 1: Übersicht über die Verfahren der Spanlosen Fertigung nach DIN 8580

- ❑ **Beschichten:** Veränderung der Werkstoffoberfläche (Schutz, Optik)  
⇒ Galvanik, thermisches Spritzen, CVD, PVD, Plattieren, Lackieren, Feuerverzinken, ...
- ❑ **Stoffeigenschaftändern:** Wärmebehandlung  
⇒ Normalisieren, Härten, Vergüten, Oberflächenhärten, TM

Zunächst werden die Verfahren der Hauptgruppe 5, danach die der Hauptgruppe 6 behandelt.

Die Hauptgruppe 5 kann nach verschiedenen Kriterien weiter unterteilt werden wie die nächsten Abbildungen zeigen.

## Ziele der Oberflächentechnik:

Die Beschichtungstechnik hat in der modernen Technik enorm an Bedeutung gewonnen. So werden heute fast alle Gegenstände des täglichen Gebrauchs in irgendeiner Weise beschichtungstechnisch behandelt.

Dabei können durch die geeignete Beschichtung verschiedene Ziele erreicht werden wie:

- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 

Wesentliche Gründe für den Bedeutungszuwachs der Verfahren sind in Beispielen zu finden, wie:

- der Zwang zu rationellem Werkstoffeinsatz,
- wirtschaftlicher Fertigung und
- sparsamem Energieverbrauch

d. h.: durch eine Beschichtung kann die Lebensdauer eines Bauteils verlängert oder sein Einsatz überhaupt erst ermöglicht werden. Außerdem kann durch Kombination einer geeigneten Beschichtung, [die auch aus mehreren Teilschichten bestehen kann (z. B. Duplexschichten)] mit einem kostengünstigen Grundwerkstoff oft wirtschaftlicher gefertigt werden.

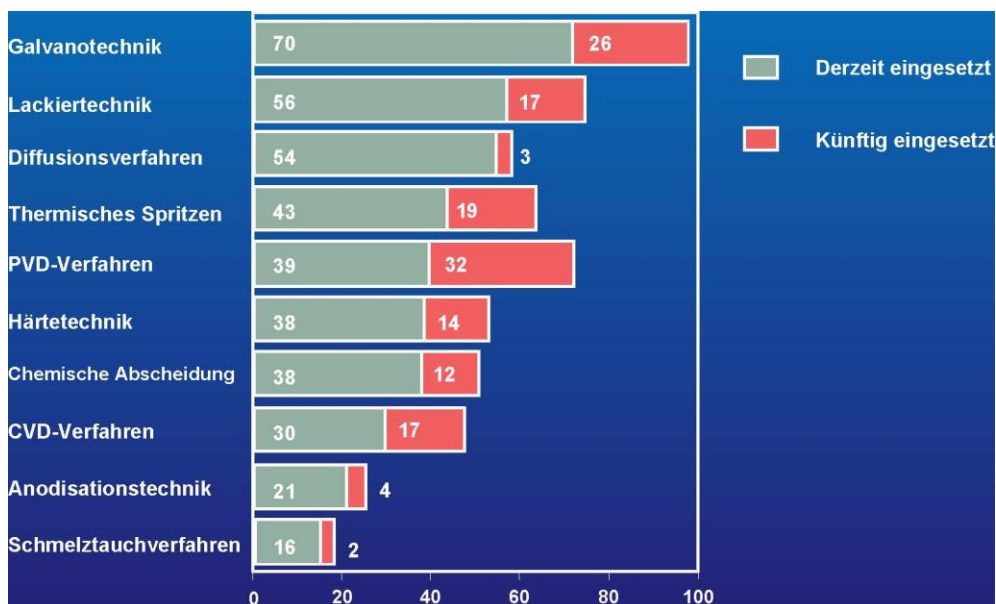


Abb. 2: Vergleich des Einsatzvolumens verschiedener Beschichtungsverfahren (2006)

In der Abb. 2 sind die wichtigsten Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen aufgezählt. Man erkennt, dass die Galvanotechnik das am häufigsten eingesetzte Verfahren ist.

Die folgenden Abbildungen zeigen einige Anwendungsbeispiele aus verschiedenen Einsatzgebieten der Oberflächentechnik.

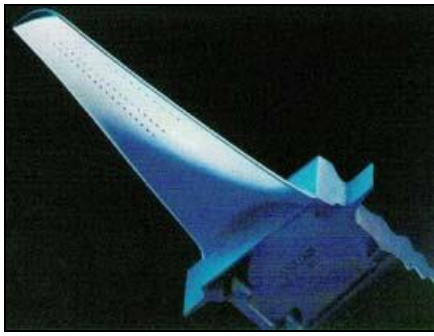


Abb. 3:  
hochtemperaturfeste, keramikbeschichtete  
Gasturbinenschaufel



Abb. 4:  
Verschleißschutzschichten  
Beispiel: DLC-beschichtete Bauteile und Umform-  
werkzeuge



Abb. 5:  
Dekorative Schichten  
Beispiel: DLC-beschichtete Türbeschläge  
(DLC = Diamant like Carbon)



Abb. 6:  
Beschichtungen eines  
Brillenglases

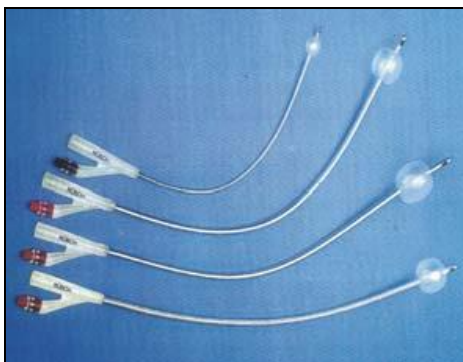


Abb. 7:  
Herzkatheter mit Silber-Beschichtung

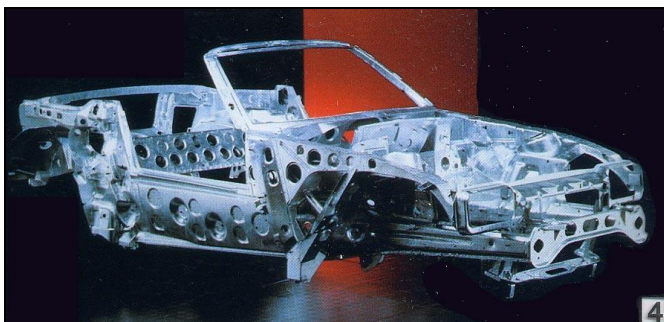


Abb. 8:  
Verzinkte Autokarosserie

Für die erfolgreiche praktische Anwendung der Verfahren ist das Verständnis des Aufbaus von Ober-



flächen und oberflächennaher Bereiche (s. nächstes Kapitel) essentiell. Dabei zeigen die Oberflächen der verschiedenen Werkstoffgruppen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Bindungsarten einen unterschiedlichen Aufbau und dementsprechend unterschiedliche Eigenschaften.

### 3. Aufbau von Oberflächen

#### 3.1 Oberflächen als Grenzflächen der Substrate

Oberfläche in Kontakt mit:		Oberflächenveränderung durch:
Luft		<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Adsorption</li> <li>▶ Verschmutzung</li> <li>▶ Verwitterung</li> </ul>
Wärme		<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Oxidation</li> <li>▶ Verzunderung</li> </ul>
Flüssigkeiten		<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Korrosion</li> </ul>
Strömenden Medien		<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Kavitation</li> <li>▶ Erosion</li> </ul>
Bewegten Körpern		<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Reibung</li> <li>▶ Verschleiß</li> </ul>
Mikroorganismen		<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Biologische Schädigung</li> </ul>

Abb. 9:  
Oberfläche:  
Wechselwirkung  
mit der Umgebung

Oberflächen liegen praktisch nie „sauber“ vor. Es kommt fast immer zu Wechselwirkungen mit der Umgebung. Aus der Abb. 11 gehen die verschiedenen Einflüsse, denen die Oberfläche ausgesetzt ist hervor. Je nach den Einsatzbedingungen eines Bauteils ist die Oberfläche entsprechend zu modifizieren.

Wenn man über Oberflächentechnik spricht, so ist es zunächst notwendig einen Einblick zu erhalten wie der zu behandelnde (zu beschichtende) Werkstoff (das Substrat) an der Oberfläche und in den oberflächennahen Bereichen aufgebaut ist und welche chemischen und physikalischen Eigenschaften daraus resultieren. Nur bei Kenntnis der Verhältnisse kann das Verhalten eines Werkstoffes bei Kontakt mit seiner Umgebung vorausgesagt werden. Es gilt, die Phasengrenze fest - flüssig bzw. fest - gasförmig zu betrachten. Erst danach stehen die Verfahren der Schichtbildung, die eine möglichst optimale Haftung der Schicht garantieren sowie die Methoden zur Bestimmung der Schichteigenschaften zur Debatte.

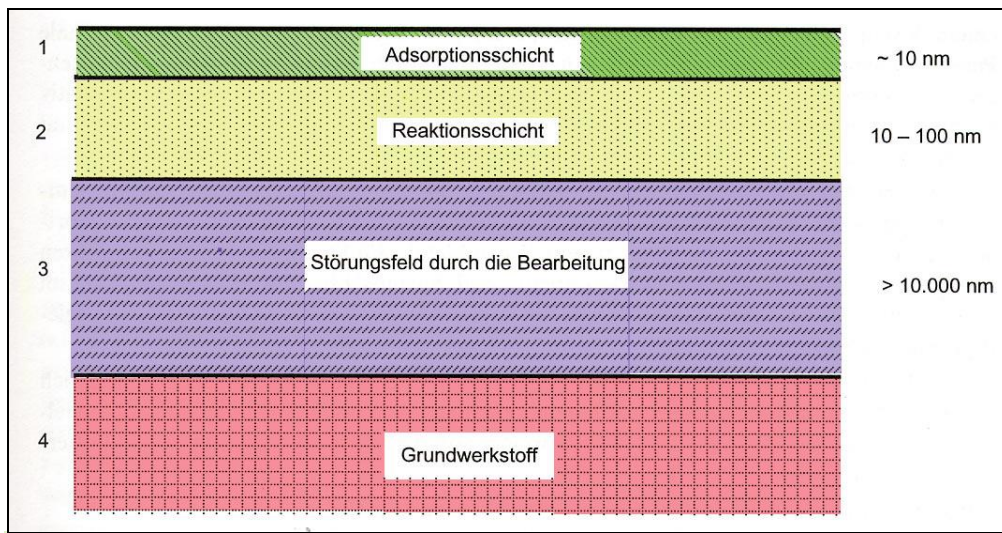


Abb. 10: Schematische Darstellung der oberflächennahen Bereiche eines Substrates

- 1: Wasser, Gase, organische Substanzen
- 2: Oxide, Sulfide, Carbonate etc.
- 3: mechanische und thermische Bearbeitung → z.B. Kaltverfestigung
- 4: Substrat

An der Oberfläche tritt der Werkstoff in Wechselwirkung mit seiner Umgebung und je nach deren Beschaffenheit können die unterschiedlichsten Reaktionen auftreten, s. Abb. 11.

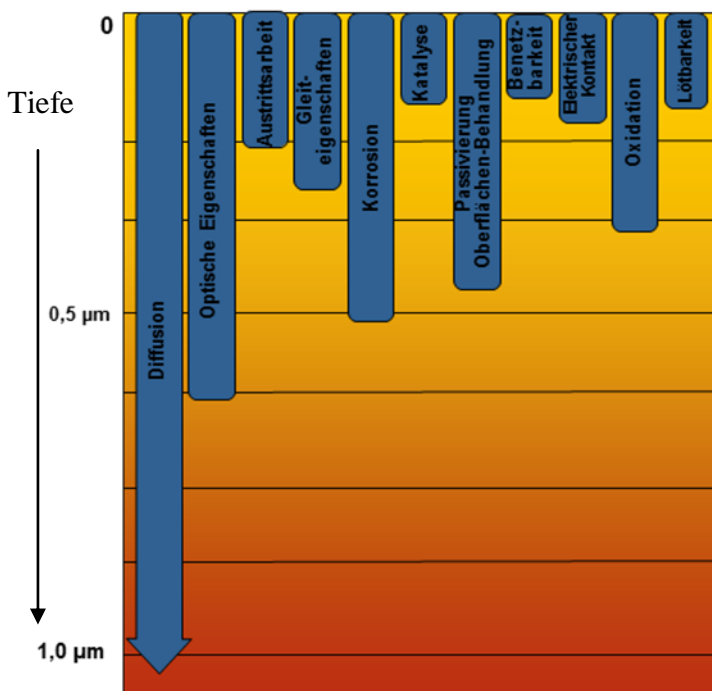


Abb. 11:

Die Oberfläche: Ausgangspunkt für unterschiedlichste Reaktionen

Als Substratwerkstoffe sollen die Metalle näher charakterisiert, (später auch ein Einblick in die Werkstoffgruppen Kunststoffe, Keramiken und Gläser gegeben) werden.

Ihre Eigenschaften resultieren immer aus dem Bindungszustand zwischen den elementaren Bausteinen (Atome, Ionen, Moleküle) sowie ihrer räumlichen Anordnung und Verteilung. Unbedingt zu beachten ist dabei, dass die unmittelbar die Oberfläche bildenden Bausteine nicht abgesättigte Bindungszustände besitzen, s. Abb. 12. Als Folge davon findet zur Absättigung dieser Bindung die Wechselwirkung mit der Umgebung statt. Für die oben genannten Werkstoffe erfolgt nach Klärung der Grundbegriffe im Weiteren eine modellhafte Darstellung der Bindungsarten und resultierenden Ordnungszustände im festen Zustand.

### 3.2 Aufbau von Oberflächen: Grundbegriffe:

#### Physisorption - Chemisorption, Adsorption – Desorption, Absorption

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht beschrieben. Diese ist von elementarer Bedeutung für die Haftfestigkeit von Schichten.

Bei der Betrachtung der Werkstoffoberfläche muss man unterscheiden, ob die Umgebung **gasförmig** oder flüssig ist. Der Kontakt einer Metalloberfläche mit einer Flüssigkeit ist im Rahmen der Korrosion (s. ersten Teil der Vorlesung) erläutert worden und wird hier zunächst nicht weiter betrachtet.

Die Atome an der Oberfläche einer Phase unterscheiden sich von denen in der Phase durch gestörte Symmetrie. Diese Atome stehen nur einseitig mit den Nachbaratomen in Wechselwirkung. Sie haben deshalb noch freie Restvalenzen, s. Abb. 14 (Pfeile). Diese ermöglichen die Bindung von Fremdatomen an die Oberfläche.

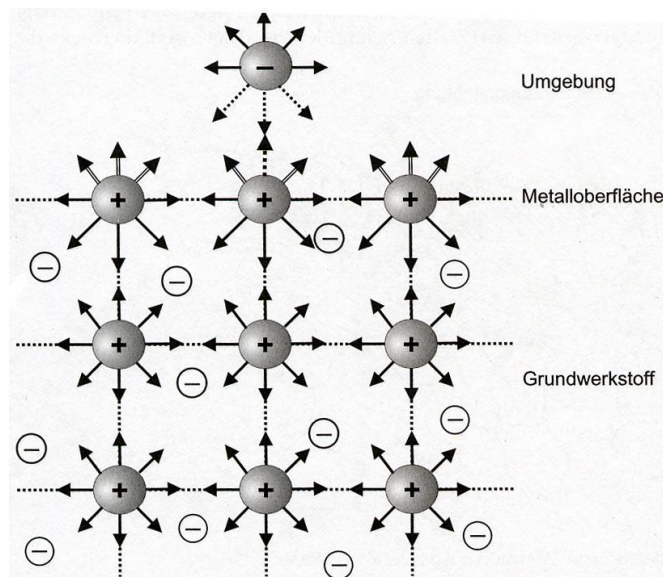


Abb. 12:

Freie Metalloberfläche und Wechselwirkung mit der Umgebung

#### Begriffe und Definitionen:

- 1) ist ein reiner Oberflächeneffekt
- 2) Tritt zur Adsorption z. B. Gasaufnahme auch im Innern des Adsorbens auf (Volumeneffekt), so spricht man von Okklusion; von \_\_\_\_\_, wenn die Gasaufnahme im Innern stärker ist als die Adsorption.
- 3) \_\_\_\_\_ ist ein Oberbegriff für Adsorption und Absorption, wenn man über das relative Ausmaß von Oberflächen- und Volumeneffekt nicht aussagen kann oder will.
- 4) Die Phase, an die das **Adatom** angelagert wird, heißt \_\_\_\_\_, das Adatom selbst heißt \_\_\_\_\_.
- 5) Man unterscheidet zwischen Physi- und Chemisorption. Die Beurteilung erfolgt durch die Art der Bindung. Eine Unterscheidung ist nicht immer eindeutig möglich.
- 6) Entfernt man das Adsorbat wieder vom Adsorbens, so spricht man von \_\_\_\_\_. Das kann durch Temperaturerhöhung erreicht werden (z.B. bei physisorbierten Substanzen), scheidet jedoch häufig bei chemisorbierten Stoffen.
- 7) Unter der "Adsorptionswärme" versteht man die Energie, die bei der Adsorption frei wird. Sie liegt zwischen der Kondensationswärme und der Bildungswärme der entsprechenden chemischen Verbindung.

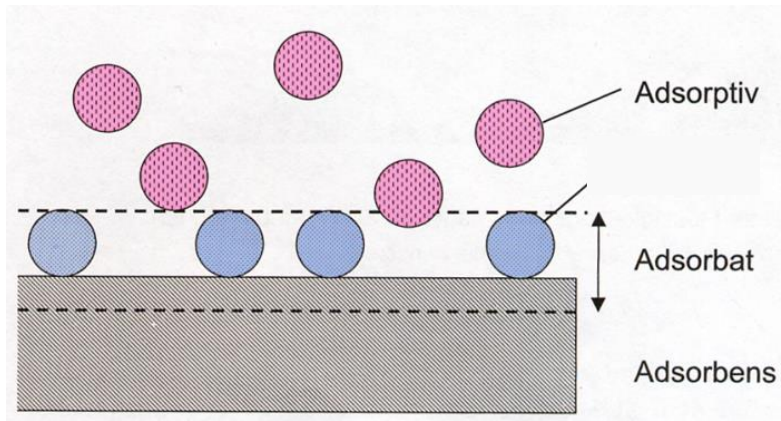


Abb. 13:  
Grundbegriffe zur Adsorption

Bei der Beschränkung der Sorptionserscheinungen auf die Phasengrenze fest/gasförmig versteht man unter Adsorption die Verdichtung bzw. Ansammlung von Gas an Festkörperoberflächen.

Nach der Natur der Bindung unterscheidet man zwischen

- 1) physikalischer Adsorption (**Physisorption**)
- 2) chemischer Adsorption (**Chemisorption**), auch aktivierte Sorption genannt.

Zur Unterscheidung dient folgendes Schema:

**Adsorption:**

<u>Physisorption</u>	<u>Chemisorption</u>
Van-der-Waalsche-Bindungen	homöopolare und heteropolare Bindungen
unspezifisch	spezifisch
Moleküladsorption	Dissoziation der Moleküle und Atomadsorption
geringe Adsorptionswärme	große Adsorptionswärme
mehrlagig	einlagig

Bei der **Physisorption** werden die Gasmolekel durch Van-der-Waalsche-Kräfte (unabgesättigte Restvalenzen der Oberflächenmoleküle) von der Oberfläche des Festkörpers angezogen. Diese Kräfte sind für verschiedene Systeme nur wenig spezifisch. Deshalb kommen physisorbierte Schichten bei niedrigen Temperaturen in allen Systemen vor, daher liegen auch die Adsorptionswärmen in fast allen Fällen bei den gleichen Werten von 1 bis 4 kcal pro mol.

Bei der **Chemisorption** werden chemische Kräfte, d. h. Nebervalenzen, betätigt, die für die beiden Reaktionspartner spezifisch sind. Infolgedessen tritt die Chemisorption nur bei chemisch affinen Partnern auf, also z. B. nicht in Systemen mit Edelgasen. Im Gegensatz zur Physisorption findet bei der Chemisorption eine Dissoziation der Gasmoleküle in Atome statt. Dies ist insofern bedeutungsvoll, als im Falle eines Metallgitters nur Atome bzw. Ionen, aber keine Moleküle gelöst werden können. So stellt also die Chemisorption für die meisten Gase eine unumgängliche Vorstufe für die Lösungsbildung dar (s. Beizen...). Wie bereits erwähnt, sind die wirksamen chemischen Kräfte für die beiden Reaktionspartner spezifisch. Deshalb hängt auch die Adsorptionswärme vom jeweiligen System ab. Sie liegt etwa um den Faktor 10 über den Werten bei der Physisorption.

## Kurzfassung der Grundbegriffe:

Je nach Wirkungsmechanismus unterteilt man die **Adsorption** in:

**Physisorption:** Dabei ist ein adsorbiertes Molekül durch *physikalische Kräfte* auf einem Substrat gebunden wird. Physikalische Kräfte sind Kräfte, die nicht durch chemische Bindungen hervorgerufen werden, daher relativ schwach sind. In der Regel sind die Bindungsenergien der Physisorption im Bereich von 4 bis 40 kJ/mol. Eine Form solcher Kräfte sind die Van-der-Waals-Kräfte, also die elektrostatische Wechselwirkung zwischen induzierten, fluktuierenden Dipolen. Das Adsorbat wird durch Physisorption nur sehr wenig verändert.

**Chemisorption:** im Unterschied zur Physisorption ist hier das Adsorbat durch stärkere chemische Bindungen an das Adsorbens (Substrat) gebunden wird. Durch die Chemisorption wird das Adsorbat und/oder das Adsorbens chemisch verändert. Die Bindungsenergie beträgt typischerweise um 800 kJ/mol (ca. 8 eV/Atom). Maximal kann eine monomolekulare Schicht chemisorbiert werden.

**Oxidation:** spezielle Form der Chemisorption → chemische Verbindung des Metalls mit dem Sauerstoff zu einem Oxid (→ s. auch „Verzunderung“).

**Desorption** bedeutet Entfernung der adsorbierten Teilchen.

**Absorption** Teilchen gelangen vorwiegend ins Innere des Substrats

## Oberfläche + Flüssigkeit

Bei einer Kombination fest-flüssig kann es zu einem unvollständigen Kontakt zwischen dem zu beschichtenden Substrat und dem Beschichtungsstoff kommen, wenn die Flüssigkeit die Oberfläche nicht benetzt.

Das Ausmaß der Benetzung wird durch den Benetzungswinkel  $\theta$ , den die Oberfläche des Flüssigkeitstropfens mit dem Substrats bildet, quantitativ beschrieben, s. Abb. 14,15.

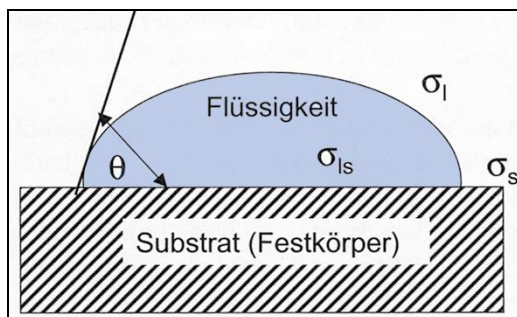


Abb. 14:

Charakterisierung der Benetzung:

- $\sigma_l$  Oberflächenenergie der Flüssigkeit
- $\sigma_s$  Oberflächenenergie des Substrats
- $\sigma_{ls}$  Oberflächenenergie der Grenzfläche

Drei allgemeine Fälle für den Randwinkel  $\theta$  zeigt die Abb. 18 a – c.

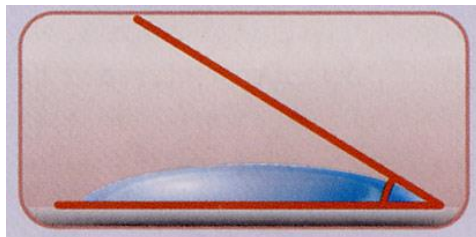
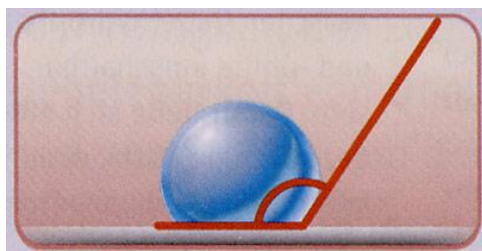
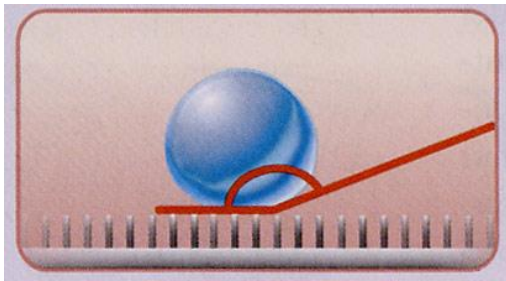


Abb. 15 a – c):

- a) Vollständige Benetzung  
Kontaktwinkel  $\Theta < 30^\circ$   
→ hydrophile Oberfläche



- b) partielle Benetzung  
 $\Theta \geq 90^\circ$   
→ hydrophobe Oberfläche



c) keine Benetzung (→ „Lotus-Effekt“)

$$\Theta > 150^\circ$$

→ superhydrophobe Oberfläche:

Ursache: Höcker, die Luft zwischen dem Wasser und der Oberfläche einschließen.

Welcher dieser drei Fälle für den Randwinkel  $\theta$  eintritt, ist davon abhängig, wie groß die Wechselwirkungskräfte  $\sigma_{1s}$  zwischen der Substratoberfläche und dem Flüssigkeitstropfen sind, im Vergleich zu den Wechselwirkungskräften in der Flüssigkeit  $\sigma_1$  und denen im Festkörper  $\sigma_s$ . Die spezifische Oberflächenenergie  $\sigma$  wird auch als Oberflächenspannung  $\gamma$  bezeichnet (s auch Keimbildung und Keimwachstum → WT-Vorlesung). Beide Ausdrücke sind bei Flüssigkeiten gleichberechtigt. Eine gute Benetzung entsteht also dann, wenn die nicht abgesättigten Bindungen an der Substratoberfläche in der Lage sind, den Flüssigkeitstropfen zu spreizen, entgegen den Anziehungskräften im Flüssigkeitsvolumen und umgekehrt.

Zum Thema Benetzung s. auch den Artikel: [Selbstreinigende Materialien](#) in der VL und auf meiner homepage.

Außer durch die betrachteten Kräfte an der Grenzfläche kann eine Haftung auch rein mechanisch durch Verankerung von rauen Oberflächen erreicht werden. Die folgende Abb. gibt eine Übersicht über die möglichen Haftmechanismen.

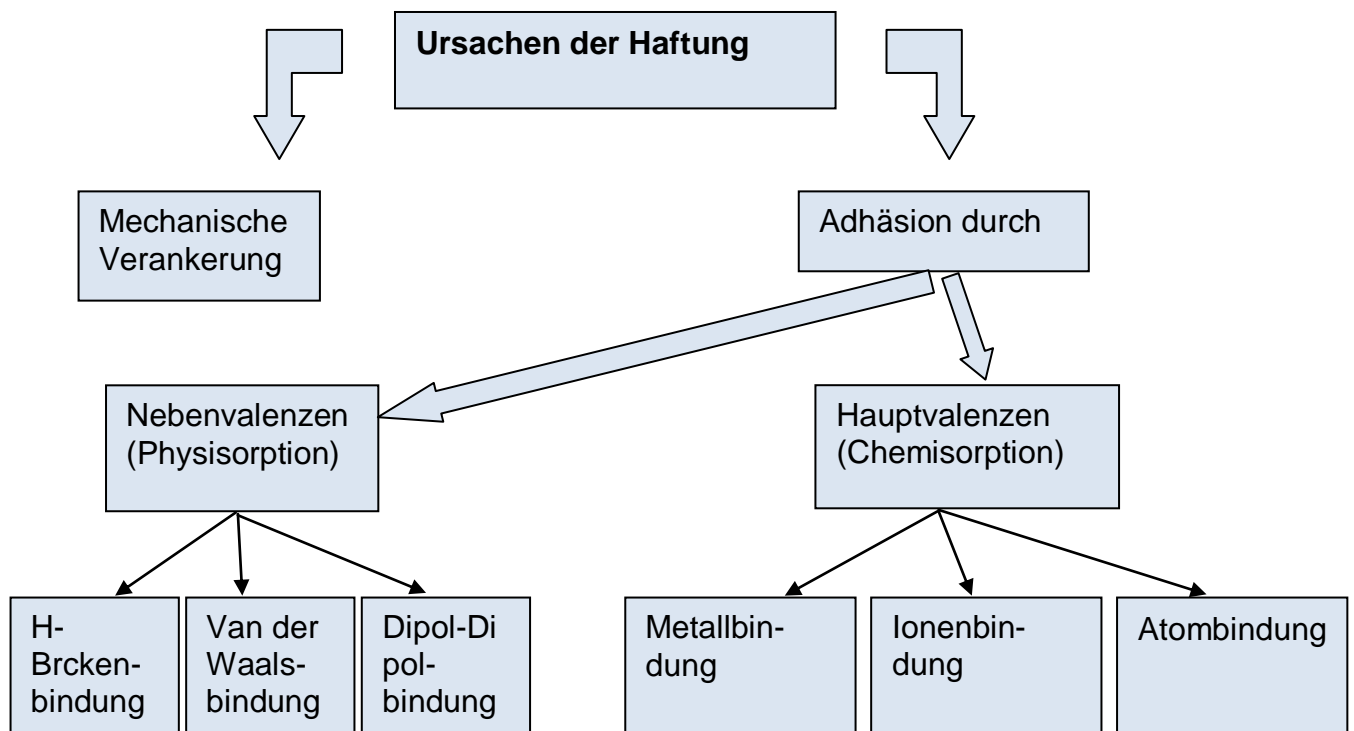


Abb. 16: Haftungsmechanismen (s. auch Kap. „PVD-Verfahren“)

### 3.3 Aufbau und Eigenschaften oberflächennaher Werkstoffbereiche

#### 3.3.1 Metallische Werkstoffe

Im Vergleich zu den Edelgasen und Nichtmetallen besitzen die Metalle eine geringere Ionisierungsenergie. Zur Ionisierung eines Metallatoms muss ein Elektron unter Energiezufuhr die Hülle verlassen. Diese Elektronen gehören keiner Elektronenhülle eines benachbarten Atoms mehr an und sind somit keinem speziellen Atom zuordenbar. Die Metallbindung beruht auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Metallkationen, oft auch in diesem Zusammenhang als positive Atomrümpfe bezeichnet, und im Festkörperverband beweglichen Elektronen (Leitungselektronen).

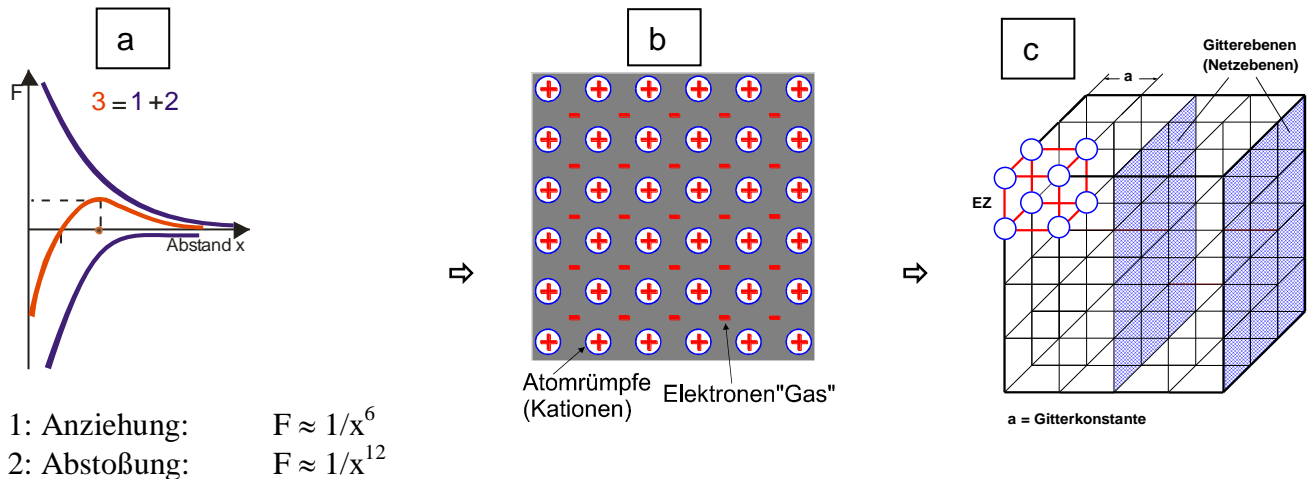


Abb. 17a, b, c: Gitteraufbau der Metalle (ideal)

**a** Kräfte zwischen den Atomrümpfen **b** Ladungen **c** resultierender Gitteraufbau

Mit einer Bindungsenergie von ca. 100 - 200 kJ pro mol zählt die Metallbindung zu den schwächeren Hauptvalenzen. In Analogie zur Gastheorie nennt man die so genannten "frei" beweglichen Elektronen auch Elektronengas. Die wellenmechanische Theorie der Metallbindung geht bei der Bildung des kristallinen Festkörpers von der Aufweitung diskreter Energieniveaus des Einzelatoms zu Energiebändern aus. Dabei bildet sich das sog. Leitungsband, in dem unter Aufnahme von Energie diese Leitungselektronen verschiebbar werden.

Bei der Metallbindung handelt es sich um eine ungerichtete Bindung. In einem Volumenelement des metallischen Festkörpers lässt sich deshalb eine maximale Packungsdichte erreichen. Es bilden sich die bekannten Gitterstrukturen, wie kubisch flächenzentriert, kubisch raumzentriert und hexagonal. Außerdem ergibt sich hieraus die relativ leichte Austauschbarkeit der Metallkationen gegen andere mit ähnlichem Atomvolumen und gleicher Valenzelektronenzahl.

Mit diesem Modell der Metallbindung lassen sich die für die Oberflächentechnik bedeutsamen Eigenschaften der Metalle ableiten. Das Elektronengas ist hauptsächlich verantwortlich für die hervorragende Leitfähigkeit der meisten Metalle für Strom und Wärme sowie ihren metallischen Glanz. Die hohe Packungsdichte und Austauschbarkeit der Atomrümpfe im Metallgitter wird zum strukturbestimmenden Faktor und erklärt die Möglichkeit der Legierungsbildung und die Duktilität. (s. auch VLK WTK)

Seitens der Struktur sind Metalle kristalline Werkstoffe, deren Bausteine dreidimensional, sich periodisch wiederholend, in Form einer Fernordnung vorliegen. Das entspricht der Vorstellung von einem Idealgitter. Das Realgitter weicht von diesem Modell ab und besitzt Gitterfehler (Defekte), ([Gitterfehler in Metallen](#)) wie:

- Punktdefekte (Leerstelle, Zwischengitteratom, Fremdatom),
- Liniendefekte (Versetzungen),
- Flächendefekte (Korngrenzen, Phasengrenze u. a.),
- Volumendefekte (Einschlüsse, Ausscheidungen u. a.), die in der nächsten Abbildung schematisch

dargestellt sind.

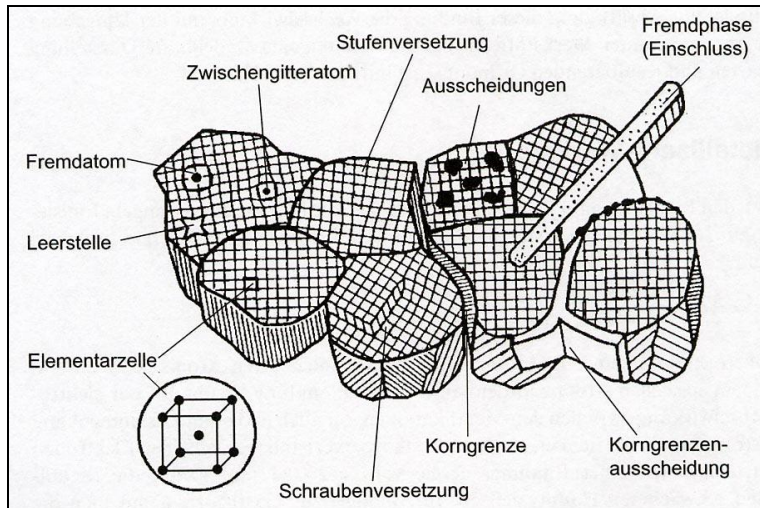


Abb. 18:  
Gitterfehler in Metallen

Jede Abweichung vom idealen Metallgitter verursacht eine Abweichung vom Gleichgewichtsabstand und führt damit zur Ausbildung eines Spannungszustandes im atomaren Bereich. Das wirkt sich insbesondere auf das mechanische Verhalten der Metalle und in bedeutendem Maße auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Gitterfehler beeinflussen auch das Korrosionsverhalten. Die in der Praxis eingesetzten Metalle sind in den allermeisten Fällen polykristallin. Sie bilden einen Verband vieler kleiner Kristalle, die man als Kristallit oder Korn bezeichnet. Die Bildung der Kristallite beginnt an einem Keim, so dass z. B. in einer Schmelze gleichzeitig viele Kristallite wachsen. Mit Abschluss der Kristallisation stoßen also einzelne zufällig orientierte Kristallbereiche gegeneinander. Es entstehen Grenzbereiche (Korngrenze) mit vom Korninneren abweichender Anordnung. Jeder Kristallit ist in sich anisotrop, d. h. die Eigenschaften sind richtungsabhängig. Ein polykristallines Material mit einer Vielzahl unterschiedlich orientierter Kristallite verhält sich quasiisotrop. In den Korngrenzen finden wir eine Anhäufung von Gitterfehlern, wie Punkt- und Liniendefekten. Die Korngrenze, ein Gebiet mit gestörter interatomarer Ordnung, stellt einen Bereich mit erhöhtem Energieinhalt dar. Sie unterscheidet sich deshalb in den chemischen und physikalischen Eigenschaften vom Korninneren. Korngrenzen führen zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes, zur Behinderung von Verformungsvorgängen, zu erhöhter chemischer Reaktionsfähigkeit und zur Ausbildung von Diffusionswegen.

(Näheres zu obigem Absatz s. auch mein Skript zur VL WTK.)

**Während die Bindungen zwischen den Atomrümpfen im Inneren des Metallgitters abgesättigt sind, trifft das für die Oberfläche und auch den oberflächennahen Bereich nicht zu. Eine saubere Oberfläche verfügt nach außen hin über noch bindungsfähige Elektronenzustände (freie Oberflächenenergie)** und bewirkt die Ausbildung von Bindungen mit zur Verfügung stehenden Atomen, Ionen oder Molekülen an der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und Umgebung, s dazu Abb. 12. So wird z.B. Wasser als Dipolmolekül an der Metalloberfläche elektrostatisch gebunden.

Da das Wassermolekül kein Ion ist, also keine volle Elementarladung trägt, kommt es nicht zur Ausbildung einer Hauptvalenz im Sinne einer Ionenbindung, sondern zu einer nebervalenten Bindung. Die Bindungsenergie einer Ionenbindung liegt bei ca. 300 - 500 kJ pro mol, die dieser Nebervalenz bei ca. 30 kJ pro mol.

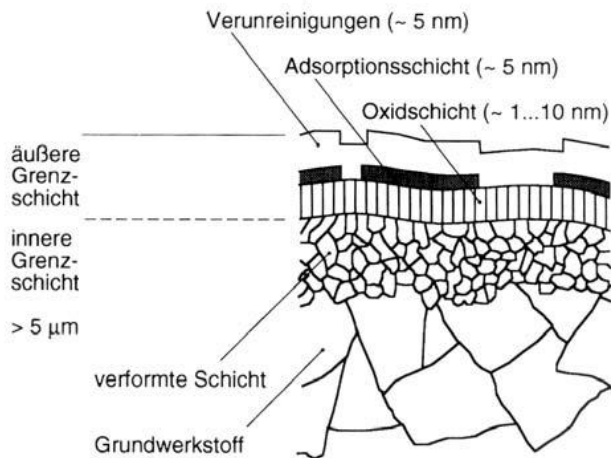
Für die Beurteilung von Bindungszuständen ergibt sich die Notwendigkeit, in Haupt- und Nebervalenz zu differenzieren. Hauptvalenzen sind die Ionen-, Atom- und Metallbindung. Zu den Nebervalenzen zählen schwache elektrostatische Wechselwirkungen, z. B. zwischen Dipolen. Nebervalente Bindungskräfte werden auch zwischenmolekulare Bindungen genannt.

Ein besonderes Merkmal der Metalloberfläche besteht in der Anwesenheit frei verschiebbarer Elektronen im Leitungsband. Nähert sich eine elektrische Ladung der Metalloberfläche auf den Abstand  $a$ , so verteilen sich die Elektronen innerhalb eines oberflächennahen Bereiches neu. Ihre ursprünglich homogene Verteilung wird gestört und es kommt zur Ausbildung eines COULOMB-Feldes. Das Me-



tall wirkt wie eine entgegengesetzte Ladung im Abstand  $a$  von der Oberfläche. Diese Vorstellung von jener Spiegel- oder Bildladung führt für den Fall der Annäherung einer negativen Ladung zur Anziehung durch die sog. Bildkraft. Diesen Vorgang nennt man physikalische Adsorption

Insgesamt kommt es also an Metalloberflächen durch COULOMB-Kräfte der Atomrümpfe und der Bildladung zur elektrostatischen Wechselwirkung mit geladenen Teilchen, die sich der Oberfläche annähern.



Die unbehandelte (aber bearbeitete) Werkstoffoberfläche besteht aus mehreren Schichten:

- Verunreinigungen org. (Fett, Öl, Wachs, Ruß)
- Adsorptionsschicht (Gase)
- Oxidschicht
- kaltverformte Schicht
- Grundwerkstoff (unverformt)

Abb. 19: Aufbau einer Oberfläche

Das Gesagte gilt für eine unbehandelte Metalloberfläche. **Jede Bearbeitung des Metalls führt zu nachhaltigen Änderungen von Struktur und Gefüge.**

Nur nach dem Elektrochemischen Polieren, s.u., bildet das ungestörte Metallgefüge die Metalloberfläche. Bei einigen Fertigungsverfahren (Walzen, Schmieden) werden Kristallite erzeugt, die bevorzugt in Bearbeitungsrichtung orientiert sind, es entsteht eine Textur. Orientierte Strukturen entstehen ebenfalls z. B. beim Gießen → Erstarrung in Richtung des Temperaturgradienten etc.

Als Folgen einer Bearbeitung sind neben der Formgebung weiterhin zu berücksichtigen:

- Änderung des elektrochemischen Potentials (→ Korrosion),
- Verfestigung,
- anisotropes Verhalten der Metalle mit Textur,
- Änderung des Oberflächenprofils.

Das elektrochemische Potenzial verändert sich zu negativeren Werten und damit wird die Oberfläche korrosionsanfälliger (Ausnahme: Elektrochemischen Polieren). So muss man von einem hochlegierten Chromnickelstahl mit hoher Korrosionsbeständigkeit die Verformungsrandzone entfernen, um die ursprüngliche Korrosionsfestigkeit wiederherzustellen, z. B. durch elektrochemisches Polieren.

In der Folge der Verfestigung bilden sich in der Oberflächenzone mechanische Spannungen aus, die bei einer Beschichtung zu ungenügenden Haftfestigkeiten zwischen Oberfläche und Schicht führen können. Um dem vorzubeugen, baut man durch geeignete Wärmebehandlungsverfahren, wie Spannungsarmglühen und Rekristallisieren, derartige Spannungen weitgehend ab.

Anisotropie in der Oberflächenschicht bewirkt bei Ätzprozessen eine unterschiedliche Angriffsgeschwindigkeit und damit eine unterschiedlich große Ätzrate (→ Metallographie).

Ähnliche Betrachtungen wie oben für die Metalle sind für die anderen Werkstoffgruppen wie Kunststoffe, Keramiken, Gläser etc. zum Entwickeln von geeigneten Beschichtungsverfahren nötig (in Bearbeitung).

Eine primäre Voraussetzung für alle Beschichtungsverfahren ist, dass die aufgetragene Schicht eine möglichst gute Haftung besitzt. Eine wesentliche Voraussetzung dafür ist die Kenntnis des Inhalts

des letzten Kapitels sowie eine entsprechende Oberflächenvorbereitung, s.u. Abb. 16 zeigt die möglichen Haftungsmechanismen.

Für viele Verfahren zur Oberflächebeschichtung, z.B. PVD- und CVD-Verfahren (s.u.), hat der Vorgang der Adsorption entscheidenden Einfluss. Adsorption bedeutet in diesem Falle den einseitigen Stoffübergang aus der Gasphase auf die Festkörperoberfläche. Bei Adsorptionsvorgängen heißt die stoffaufnehmende Phase Adsorbens, im technischen Bereich Adsorptionsmittel, die stoffabgebende Phase Adsorptiv. Der Anteil der stoffabgebenden Phase, welcher vom Adsorbens aufgenommen wird, ist das Adsorpt. Adsorpt und Adsorbens bilden das Adsorbat.

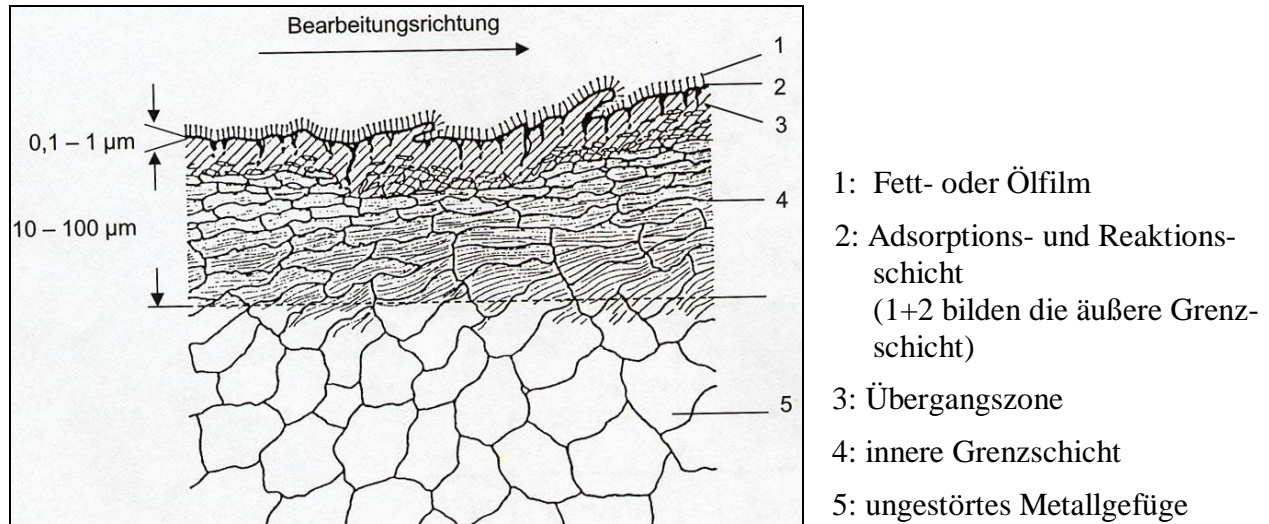


Abb. 20: Beispiel der bearbeiteten Werkstückoberfläche eines Metalls mit Bearbeitungsrichtung

## 4. Vorbehandlung der Oberfläche

Die Vorbehandlung der Oberfläche ist der erste - und meist auch der kostenintensivste - Schritt bei einer Beschichtung. **Sie muß (!) bei praktisch allen Verfahren der Oberflächentechnik durchgeführt werden und bildet die Grundlage für eine gute Haftfestigkeit der Schicht !**

Um eine reine Metalloberfläche zu erhalten, müssen möglichst alle Fremdstoffe von der Oberfläche entfernt, d.h. desorbiert werden. Dieses Ziel aller Verfahren zur Vorbehandlung der Oberfläche muß soweit erreicht werden, daß der nachfolgende Behandlungsschritt, z.B. Galvanisieren oder Phosphatieren, problemlos durchführbar ist.

Die Vorbereitung der Oberfläche erfolgen

thermisch,

mechanisch,

chemisch oder

physikalisch, z.B. Plasma oder durch Unterdruck (Vakuum) oder beides.

Dadurch werden die vom Adsorbat gebundenen Valenzen frei und stehen zur Abbindung des aufzutragenden Schichtmaterials zur Verfügung. Nur in diesem Fall kann eine gut haftende Schicht erzeugt werden. Man muß allerdings noch berücksichtigen, daß

- die freien Valenzen einer reinen Metalloberfläche in einer gasförmigen Umgebung dazu führen, daß sofort wieder Gasmoleküle adsorbiert werden und daß
- bei genauerer Betrachtung (s.o.) selbst reine Metalloberflächen keine idealen Oberflächen darstellen, da die im Realkristall vorhandenen Gitterfehler wie Durchstoßpunkte von Versetzungen, Korngrenzen oder Leerstellen zu Heterogenitäten führen. Dies hat wiederum zur Folge, dass die Kräfte zwischen den adsorbierten Teilchen und dem Adsorbat vom Ort auf der Oberfläche abhängen...

Es gibt eine große Anzahl von Verfahren zur Vorbehandlung der Oberfläche. Ihr Einsatz richtet sich nach dem Substratwerkstoff, den vorhandenen Verunreinigungen und dem für das jeweilige Beschichtungsverfahren und den Anforderungen an die Eigenschaften des Überzugs bzw. Verbundsystems geforderten Reinheitsgrad.

Die Verfahren können nach unterschiedlichen Gesichtspunkten systematisiert werden:

### 4.1 Mechanische Verfahren zur Vorbehandlung der Oberfläche:

Durch Abschmirgeln, Schleifen oder Behandlung mit Metallbürsten lassen sich feste Verunreinigungen wie z.B. Rost- oder Zunderschichten entfernen. Gründlicher und gleichmäßiger gelingt dies mittels Strahlverfahren. Dabei werden kleine Teilchen (Strahlmittel, z.B. Korund) durch Druckluft oder Zentrifugalkraft auf die zu bearbeitende Oberfläche geschleudert, was einen Abtrag der Verunreinigungen bewirkt. Darüber hinaus werden Oberflächen häufig durch Dampfstrahlen gereinigt.

Zu den wichtigsten mechanischen Verfahren zählt auch die Reinigung durch Ultraschall. Die Auswahl erfolgt je nach vorgesehenem Endzustand (Restbelegung mit Verunreinigungen) der zu reinigenden Oberfläche. Durch Einsatz mechanischer Verfahren wird in der Regel die Oberflächeneigenschaft (Rauigkeit, Verfestigung) verändert. Die Anwendung erfolgt üblicherweise zwischen zwei chemischen Reinigungsschritten.

### 4.2 Chemische Verfahren zur Reinigung und Entfettung der Oberfläche:

Hierzu zählt man den Einsatz von organischen Lösungsmitteln (z.B. Halogenkohlenwasserstoffe) beziehungsweise von wäßrigen Systemen, wobei die Verwendung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen aus Umweltaspekten (trotz zum Teil geschlossener Anlagen) besonders problematisch ist. Deshalb strebt man einen Ersatz dieser Stoffe auch in ihrem speziellen Einsatzgebiet (Reinigung von Werkstücken mit feinen Bohrungen beziehungsweise Sacklöchern, Reinigung von besonders korro-

sionsanfälligen Teilen) durch wässrige Reinigerlösungen an.

Man unterscheidet je nach Aufgabe alkalische, neutrale und saure Reiniger. Zum Teil enthalten diese Systeme sogenannte *Builder* Dabei handelt es sich um anorganische Gerüststoffe wie zum Beispiel Phosphate, Silikate oder Borate. Alle Reinigungslösungen enthalten oberflächenaktive, organische Verbindungen (*Tenside*). Die beiden Gruppen von Inhaltsstoffen unterscheiden sich in ihrem Wirkungsmechanismus: Die anorganischen Gerüststoffe tragen in erster Linie zur Entfernung von sogenanntem Pigmentschmutz und von verharzten Rückständen bei. Zusätzlich haben sie eine wasserenthärtende Wirkung. Die Haftung von (anorganischen) festen Verunreinigungen wird durch van-der-Waals- beziehungsweise Londonkräfte bewirkt. Die Adsorption von zum Beispiel Phosphatanionen führt zu gleichsinniger (negativer) Aufladung von Metalloberfläche und Schmutzpartikeln und damit zur Ablösung. Darüber hinaus wird als Folge des sich einstellenden pH-Wertes eine Hydrolyse und damit Löslichkeitserhöhung von verseifbaren Anteilen (Fetten) bewirkt.

Tenside erniedrigen die Grenzflächenspannung von organischen Verschmutzungen wie Ölen gegenüber einer wässrigen Reinigerlösung. Dies führt zu einer guten Benetzbarkeit und damit zu gutem Kontakt von Metalloberfläche und Reinigerlösung.

Der Wirkmechanismus besteht aus zwei Teilschritten: Zunächst wird die Hauptmenge des Ölfilms mechanisch von der Oberfläche verdrängt, da die wässrige Lösung besser benetzt und den Ölfilm »zusammenschiebt« (Umnetzung, Roll-up-Mechanismus). Der zweite Schritt besteht in der Entfernung des auf der Oberfläche verbliebenen dünnen, hydrophoben (wasserabweisenden) Ölfilms durch Tensidadsorption.

Tenside und Builder verstärken sich gegenseitig in ihrer Wirkung, was sich zum Beispiel in kürzeren Behandlungszeiten auswirkt. Die einzelnen Behandlungsschritte werden durch Spülstufen voneinander getrennt, s. Abb 21.

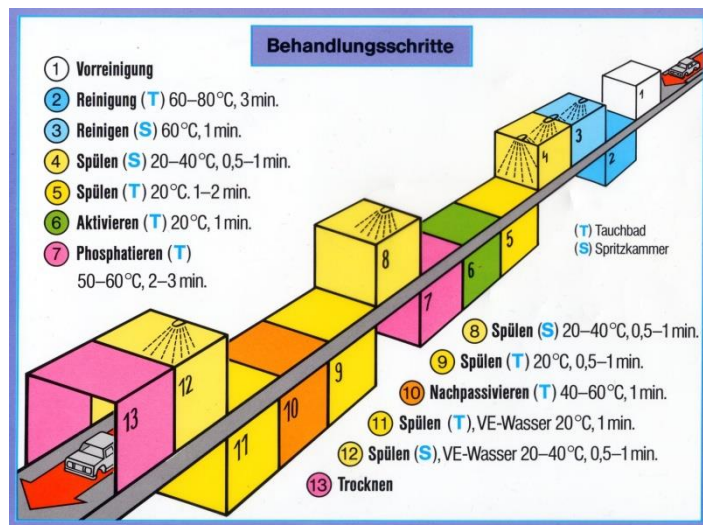


Abb. 21:

Behandlungsschritte beim Phosphatieren von Karosserien

So wird ein Eintrocknen von Lösungsbestandteilen vermieden. Angewendet werden die Reiniger in Spritzkammern (S) oder Tauchbädern M.

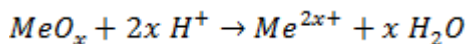
In den Reinigerlösungen sind außer den genannten Stoffen zum Teil Korrosionsinhibitoren enthalten, um während der Trocknungsschritte eine Rostbildung zu vermeiden beziehungsweise einen temporären Korrosionsschutz für eine Zwischenlagerung vor dem nächsten Bearbeitungsschritt zu erzielen.

Grundsätzlich erhält man durch die technischen Reinigungsverfahren **nie völlig belagfreie Oberflächen**. Die Restbelegung richtet sich dabei nach den unterschiedlichen Reinheitsanforderungen für den nächsten Behandlungsschritt (zum Beispiel Galvanisieren oder Phosphatieren). Außer durch den erzielten Reinheitsgrad kann die Reinigung nachfolgende Behandlungsschritte (vergleiche Kapitel 3.2 bis 3.4) durch eine Aufrauhung der Oberfläche beeinflussen. Da es sich bei technischen Werkstoffen in der Regel um Legierungen handelt, kann unter Umständen auch das Herauslösen von Bestandteilen aus oberflächennahen Bereichen erwünscht sein, die die weitere Behandlung behindern.

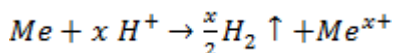
#### 4.2.1 Beizen:

Neben thermischen oder mechanischen Verfahren zur Entfernung von Walzzunder und Rost wird das Beizen als chemisches Verfahren eingesetzt. Dieser Bearbeitungsschritt ist im Rahmen der Vorbehandlung nicht immer erforderlich.

Als Beizlösungen verwendet man Mineralsäuren für Eisenlegierungen und Laugen für amphotere Metalle (zum Beispiel Al). Die oxidischen Belegungen werden durch eine chemische Reaktion aufgelöst, so zum Beispiel:



Daneben finden in der Regel eine anodische Metallauflösung und eine Wasserstoffentwicklung statt:



und gehört somit praktisch zur Säurekorrosion.

Die Gasblasenbildung trägt zum Beizvorgang durch Lockerung beziehungsweise durch Absprengen der Oxide bei. Eine mögliche, unerwünschte Nebenreaktion ist die Wasserstoffversprödung, s. auch [Beizen schwächte Schweißnähte im Kraftwerk](#).

Um die Wasserstoffentwicklung und den Metallabtrag zu verringern, werden sogenannte Beizinhibitoren zugesetzt.

Entsprechend der elektrochemischen Metallkorrosion kann der Teilschritt der Metallauflösung durch Anlegen einer äußeren Spannung beschleunigt werden. Unter diesen Bedingungen spricht man von Elektropolieren, da unter geeigneten Bedingungen eine raue Oberfläche durch lokal unterschiedliche Auflösungsgeschwindigkeiten (Stromlinienverteilung) eingeebnet werden kann.

### 4.3 Beispielverfahren zur Oberflächenvorbereitung:

#### 4.3.1 Phosphatieren (aus Folienserie der chem. Ind.)

Begründet wurde die Phosphatieretechnik in einfacher Form (Behandeln von Stahl mit verdünnter Phosphorsäure → Cola) zu Beginn des 20. Jahrhunderts (Coslett in Birmingham, 1906). Durch die unter diesen Bedingungen gebildeten dünnen ( $\mu\text{m}$ -Bereich) Schichten ergaben sich eine Reihe von Vorteilen: Zum einen bewirkte das Vorhandensein der Phosphatschichten einen gewissen Korrosionsschutz, zum anderen konnte aufgrund der Porosität der Schichten das Haftungsvermögen für Korrosionsschutzöle beziehungsweise Lacküberzüge deutlich verbessert werden. Darüber hinaus wirkten sie bei Verformungen (Kalt-, Gleitumformung) als eine Art Schmiermittel.

Zu den phosphatierbaren Werkstoffen gehören Stähle, Zn, Cd, Mg und Al. Die einzelnen Verfahrensschritte (zur Abfolge vergleiche Abb. 22) wie Aktivieren, Phosphatieren und Nachpassivieren können zum Teil gemeinsam während eines Tauch- beziehungsweise Spritzvorganges erfolgen oder sind durch Spülstufen voneinander getrennt.

Durch das sogenannte *Aktivieren* kann man Schichtdicke und Kristallgröße einer Phosphatschicht beeinflussen.

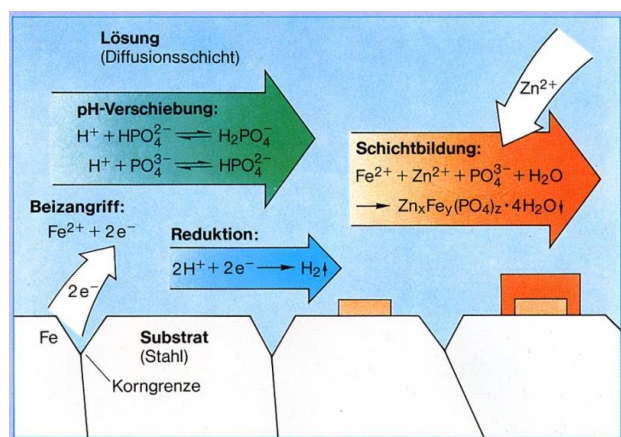


Abb. 22:

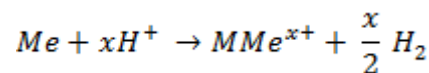
Prozessablauf während des Phosphatierens

Während der Vorspülung mit Titanphosphaten bilden sich Kristallisationskeime, die bei der anschließenden Phosphatierung das Aufwachsen einer dichtgepackten, dünnen und feinkristallinen Phosphatschicht bewirken.

Das eigentliche *Phosphatieren geschieht* durch Tauchen, Spritzen oder Fluten mit einer Lösung aus primären Phosphaten und anderen Zusätzen in verdünnter Phosphorsäure. Dabei bildet sich eine in Wasser schwerlösliche Metallphosphatschicht. Eine erste Unterteilung kann durch Unterscheidung zwischen nichtschichtbildender und schichtbildender Phosphatierung vorgenommen werden. Bei der nichtschichtbildenden Phosphatierung enthält die Phosphatierlösung nur (lösliche) Alkaliphosphate. Die zum Schichtaufbau benötigten Kationen werden aus dem zu phosphatierenden Metall herausgelöst.

Die schichtbildende Phosphatierung ist die gebräuchlichste Methode mit hoher technischer Bedeutung (zum Beispiel Kühlschränke, Autokarosserien). Nahezu alle Bestandteile, die zum Schichtaufbau benötigt werden, sind in der Lösung enthalten. Dabei handelt es sich in erster Linie um Phosphat-, Zn-, Fe-, Mn- und Ca-Ionen. Das Prinzip ist schematisch in Abb. 22 dargestellt.

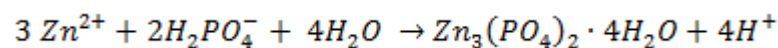
Die Konzentrationen für die schichtbildenden Ionen befinden sich in der Nähe des Lösungsgleichgewichtes (Löslichkeitsprodukt). Während der Phosphatierung findet in der Nähe der Metalloberfläche durch die Beizreaktion



lokal eine pH-Verschiebung und damit eine Veränderung der Konzentrationen an  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  und  $PO_4^{3-}$  statt. Bereits nach einer Phosphatierzeit von 1 s sind annähernd punktförmige Anbeizungen festzustellen, s. Abb. 28.

Die Beizreaktion findet bevorzugt an den Korngrenzen des Grundmetalls statt. Durch die Änderung der

Konzentration der verschiedenen Phosphatanionen wird in oberflächennahen Bereichen das Löslichkeitsprodukt überschritten und die Phosphatierschicht gebildet. Bei Bildung des Zinkphosphates Hopeit findet beispielsweise folgende Reaktion statt:



Mit steigender Temperatur nimmt die  $PO_4^{3-}$ -Konzentration ebenfalls zu. Enthält eine Lösung mehrere schichtbildende Kationen, so fällt aufgrund der abnehmenden Löslichkeit in den Reihen



das Phosphat des in der Reihe weiter rechts stehenden Kations eher aus beziehungsweise bildet eine erste Schicht. Die extrem geringe Löslichkeit von  $FePO_4$  wird auch dazu benutzt, überschüssiges  $Fe^{2+}$  nach Aufoxidation auszufällen. Durch Zusatz von Ionen wie  $Ni^{2+}$  beziehungsweise  $Mn^{2+}$  bei der Zinkphosphatierung, die zum Teil in die Phosphatschicht eingebaut werden, können für die Lackhaftung wichtige Eigenschaften wie Alkalistabilität und Dehydratisierungstemperatur (Lackeinbrennung) positiv beeinflusst werden.

Der während des Beizvorganges entstehende Wasserstoff bleibt zum Teil in Blasenform auf dem Metall haften. Dadurch kann der Kontakt von Phosphatierlösung und Metalloberfläche behindert werden. Durch Zusatz von Oxidationsmitteln (sogenannten Beschleunigern) wird die Wasserstoffentwicklung durch die parallel ablaufende Reduktion der Beschleuniger unterdrückt, so daß sich die Reaktionszeit wesentlich verkürzen läßt. Die rasterelektromikroskopischen Aufnahmen in Abb. 26 sollen eine Vorstellung vom zeitlichen Ablauf einer Phosphatierung geben.

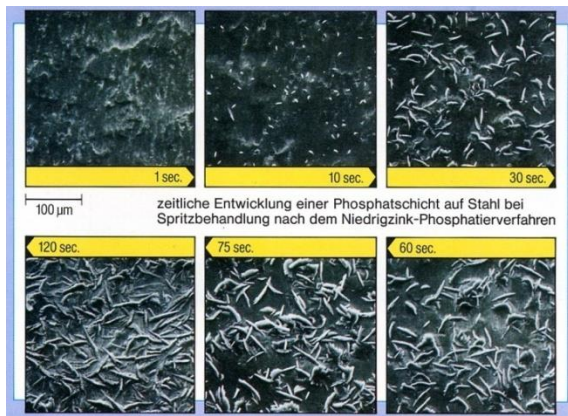


Abb. 23:  
Phosphatierung von Stahl als  $f(t)$ , REM-Aufnahmen

Durch Variation der Verfahrensparameter wie Spritz- oder Tauchphosphatierung, Arbeitstemperatur (zwischen Raumtemperatur und 98 °C) und Lösungszusammensetzung lassen sich je nach gewünschtem Anwendungsbereich - zum Beispiel Haftgrund für Öle oder Lacke, Schmiermittel - Schichtdicken zwischen 0,1 und 30 µm sowie verschiedene Kristallformen erzielen.

Nach der Phosphatierung muß beispielsweise vor einer nachfolgenden kathodischen Elektrotauchlackierung eine Nachspülung mit Wasser erfolgen, um Elektrolytreste zu entfernen. Häufig werden auch chromhaltige Lösungen eingesetzt. Dadurch wird neben einer Verbesserung der Verbindung zwischen Phosphat- und Lackschicht eine Passivierung der Metalloberfläche in den Poren der Phosphatschicht und damit eine Erhöhung des Korrosionsschutzes erzielt. Dies ist besonders wichtig bei Lackunterrostungen nach mechanischer Beschädigung des Lackes.

#### 4.3.2 Chromatieren:

Unter Chromatieren versteht man die Oxidationsbehandlung einer Metalloberfläche durch ein Bad, das Chromsäure oder Chromate enthält. Das Prinzip ähnelt dem der Phosphatierung. Angewendet wird die Chromatierung vor allem für den Korrosionsschutz von Aluminium, darüber hinaus bei Zn, Cd und Stahl. Gebildet werden dünne (0,5 µm), amorphe flächendeckende Schichten, die im Wesentlichen aus Chromaten, Cr(III)-Oxid und dem entsprechenden Metalloxid bestehen. Aufgrund der guten Haftung auf metallischen Oberflächen werden diese Überzüge als Anstrichgrundlage verwendet. Bei Beschädigungen tritt eine gewisse »Selbstheilung« durch Repassivierung der freigelegten Oberfläche ein.

Bei der *Gelbchromatierung* in salpetersaurer Lösung erfolgt in der Nähe der Metalloberfläche sowohl die Bildung von Cr(III) als auch eine pH-Verschiebung zu höheren Werten. Dies führt zur Bildung von schwerlöslichen Oxidhydraten des Aluminiums beziehungsweise Chroms auf der Metalloberfläche. Der Hauptanteil des Chroms liegt dreiwertig vor. Die Schichtbildung kann durch Beschleuniger wie zum Beispiel  $K_3[Fe(CN)_6]$  forciert werden. Diese Substanzen werden mit in die Chromatierschicht eingebaut. Chromatierlösungen enthalten üblicherweise noch Fluoridionen, um die beim Beizen entstandenen Aluminiumionen zum Teil zu komplexieren.

Zur *Grünchromatierung* verwendete Lösungen enthalten statt Salpetersäure - wie bei der Gelbchromatierung - Phosphorsäure. Die pH-Verschiebung (Beizreaktion) in Oberflächennähe führt zur Ausfällung von grünem Chrom(III)-phosphat als Hauptbestandteil der Schicht. Abb. 24 zeigt Beispiele von chromatierten Bauteilen und Gebrauchsgegenständen.

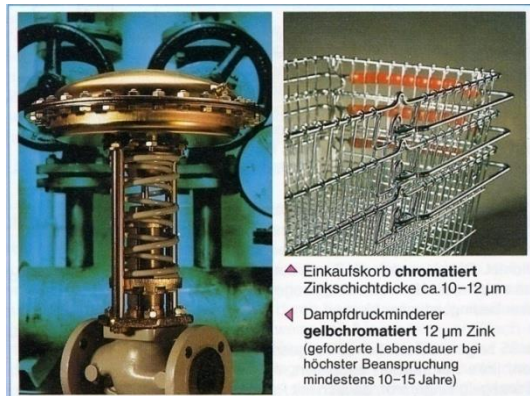


Abb. 24: Chromatieren - Anwendungen

Zum Ersatz der chromhaltigen Behandlungslösungen sind zum Beispiel im Falle von Aluminium Zirkoniumfluoride geeignet. Der Einsatz dieser Verbindungen führt zur Bildung von Aluminium/Zirkonium-Oxidhydraten.

Weitere Verfahren s. Kap. 5 (Galvanisieren von Kunststoffen sowie Kap. 6 (chem.-therm. Verfahren)

## 5. Ausgewählte Beschichtungsverfahren

Eine zuverlässige Hilfe bei der Planung, der Auswahl, der Ausführung der Arbeiten und der Qualitätskontrolle des Korrosionsschutzes von Stahlbauten durch Beschichtungen ist die Normen-Reihe DIN EN ISO 12944.

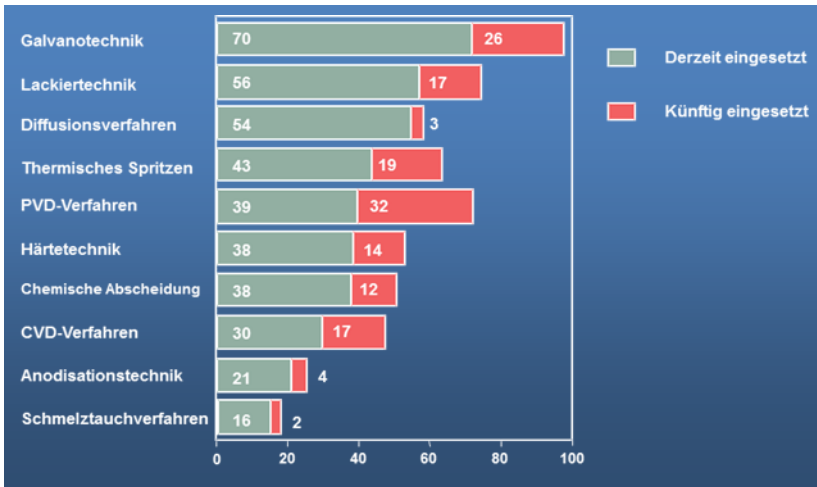


Abb. 25: Beschichtungsverfahren – ein Vergleich

### 5.1 Galvanik

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII					Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O
1 H																			2 He
3 Li	4 Be													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg													13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku																

Abb. 26: Galvanische Abscheidung – mögliche reine Metalle

→ die kathodische Metallabscheidung ermöglicht in erster Linie Nickel, Chrom, Kupfer, Zinn und Zink aber auch Blei, Silber, Platin und Legierungen sowie Dispersionsschichten abzuscheiden.

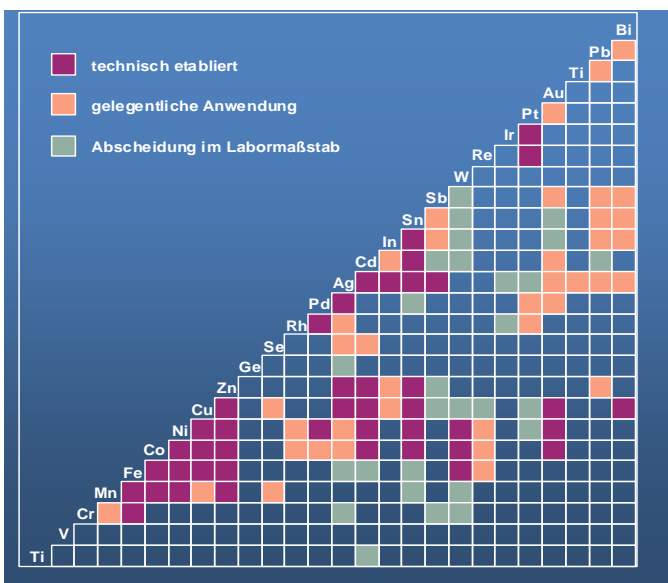


Abb. 27:

Galvanische Abscheidung  
– Binäre Legierungen



### 5.1.1 Abscheidung mit Außenstrom

Gegenüber (Sauerstoff-)Korrosion anfällige Metalle werden vielfach durch galvanisch erzeugte dünne Überzüge aus korrosionsbeständigen Metallen geschützt.

Unter Galvanisieren versteht man die elektrochemische Abscheidung von metallischen Niederschlägen (Schichten, Überzügen) auf Gegenständen aus Metallen und auch Nichtmetallen. Die Grundlagen sind die gleichen wie bei der Korrosion, s.o. Während sich bei der Korrosion das Metall an der Anode auflöst, scheidet es sich beim Galvanisieren an der Kathode ab. Dementsprechend arbeitet man jetzt im kathodischen Bereich der i-U-Kurve. Da der Vorgang nicht von selbst abläuft (wie die Korrosion) muß hier Energie aufgebracht werden. Dies geschieht durch einen „Außenstrom“.

Abb. 28 zeigt eine Prinzipskizze:

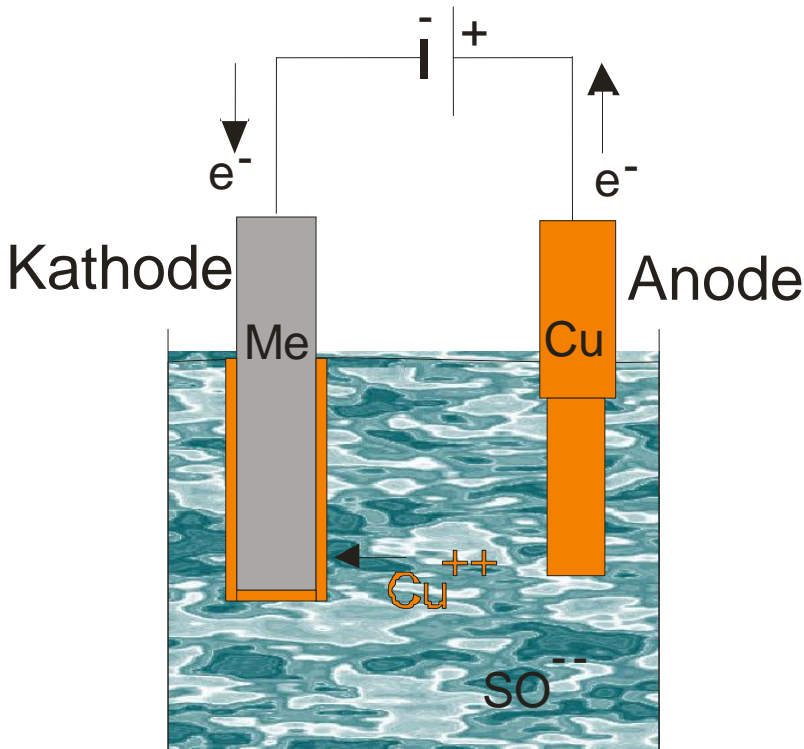
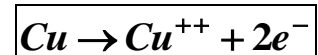


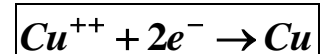
Abb. 28:

Galvanische Verkupferung eines Metalls (Me) im Kupfersulfatbad (Prinzipdarstellung)

Anode (Oxidation):

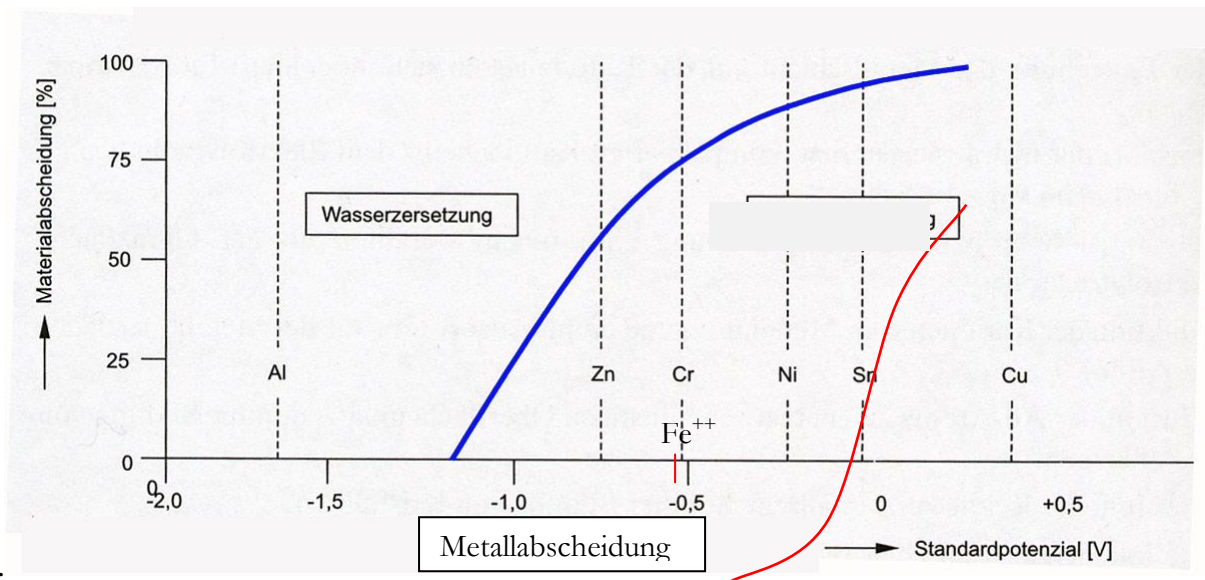


Kathode (Reduktion):



Die positiven Metallionen wandern von der Anode [Migration (+ Konvektion)] zur negativen Kathode, dem Werkstück, wo sie reduziert werden und eine Schicht bilden. Während an der Kathode Elektronen aufgenommen werden, findet an der Anode ein Oxidationsvorgang statt, bei dem Elektronen abgegeben werden. Hierbei geht die Anode selbst in Lösung oder an ihr werden Bestandteile des Elektrolyten oxidiert. Als Anodenmaterial wird oftmals das abzuscheidende Metall verwendet. Bei bestimmten Verfahren, wie z. B. der Verchromung, kommen jedoch auch unlösliche Anoden zum Einsatz.

Die meisten dieser Metalle sind unedel und werden aus sauren wässrigen Lösungen abgeschieden. Was bedeutet das ? → i-U-Kurve, s. Abb.



32.

Abb. 29: i-U-Kurven → Grenze der Metallabscheidung in wässrigen Elektrolyten

H<sub>2</sub>-Entwicklung:  $2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  → η, Versprödung

H<sub>2</sub>O-Zersetzung:  $2 H_2O \rightarrow O_2 + 2H^+ + 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2 =$  Summenreaktion (O<sub>2</sub>-Entwicklung an Anode → s. Korrosion) H<sub>2</sub>-Entwicklung an Kathode → pH-Wert-Änderung (Ausfällung von Hydroxiden)

→ also: galvanische Abscheidung aus wässrigen Lösungen nicht möglich ?

→ doch möglich :

**Durchtrittspolarisation** entsteht wenn der Durchtritt der Kationen an der Grenze HELMHOLTZ-Schicht/Kathode gehemmt wird → **Durchtrittshemmung**

**Diffusionspolarisation** tritt die auf durch die sich bei der Entladung an den Elektroden ausbildenden Konzentrationsunterschiede gegenüber der mittleren Zusammensetzung im Elektrolytvolumen. Sie beruht hauptsächlich darauf, dass die Ionen nicht so schnell zu den Elektroden wandern, wie sie abgeschieden werden. Diesen Sachverhalt charakterisieren die Überführungszahlen. Im Kathodenraum ergibt sich aus der Verarmung an Kationen ein edleres Kathodenpotenzial, was seinerseits zur Überspannung führt. Real bedeutet das die Erhöhung des Abscheidungspotenzials → **Diffusionshemmung** (erzwungene Konvektion).

**Reaktionspolarisation** tritt auf wenn vor der eigentlichen Elektrodenreaktion vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen ablaufen. Sie entsteht durch Hydratisierung und Komplexbildung der Kationen bzw. dem Zerfall. Eine wichtige nachgelagerte Reaktion ist die Bildung von H<sub>2</sub>-Molekülen aus atomarem Wasserstoff → **Reaktionshemmung (Teilschritte...)**

**Widerstandspolarisation** infolge eines rein ohmschen Spannungsabfalls durch eine schlechtleitende, an der Katode unmittelbar anliegende Schicht, z. B. Oxidschicht oder Flüssigkeitsschicht → **Widerstandshemmung**.

**Kristallisationspolarisation** entsteht weil eine Kristallisationsüberspannung für die Entstehung stabiler Kristallkeime und das Wachstum zu Kristalliten erforderlich ist.

→ **Kristallisationshemmung**

Den maßgebliche Anteil tragen die Durchtritts- und die Diffusionspolarisation.

Infolge der Polarisationsvorgänge verschiebt sich das Abscheidungspotenzial von z. B. Wasserstoff in Richtung negativerer Werten gegenüber dem Standardpotenzial → **Wasserstoffüberspannung**. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, aus wässrigen Elektrolyten die in der Spannungsreihe unedleren Metalle, wie Cr, Zn, Ni und Sn aus wässrigen Elektrolyten abzuscheiden. Die Abb. 29 verdeutlicht diese Tatsache, zeigt aber auch die Unmöglichkeit (!), z. B. Aluminium oder Natrium aus wässrigen Elektrolyten abzuscheiden. Diese Zusammenhänge stellen sich ebenfalls in den Stromdichte-

Potenzial-Kurven dar, mit denen man in der praktischen Galvanotechnik die Arbeitsweise eines Elektrolyten beurteilen kann.

**Grundlagen:**

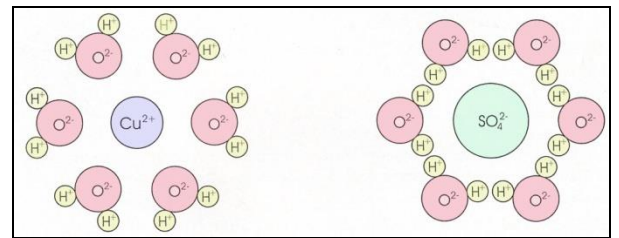
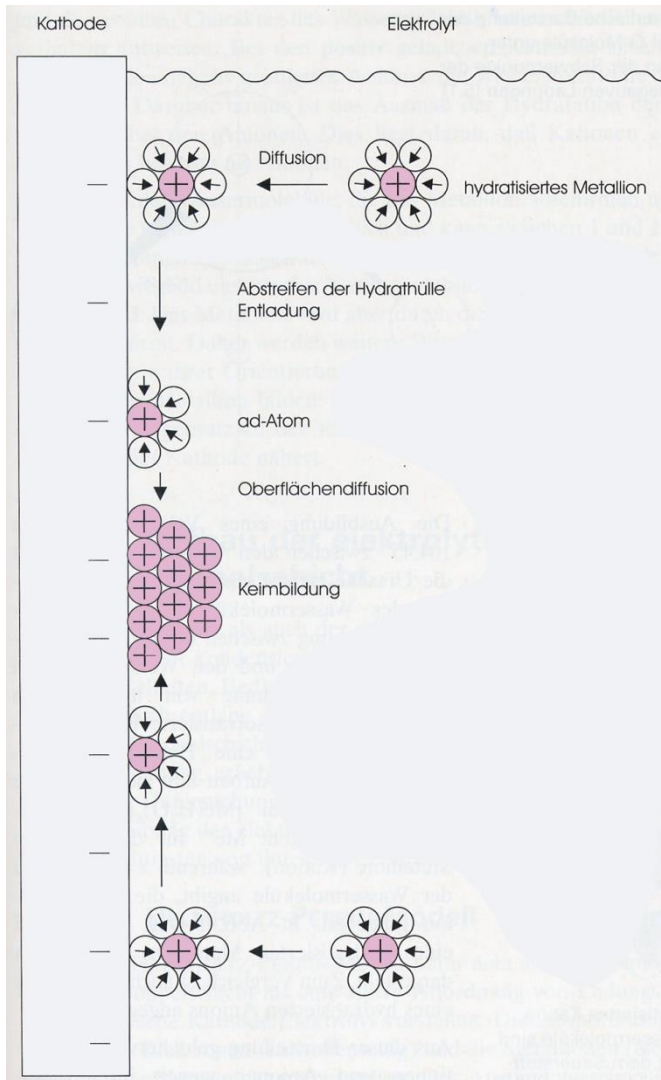


Abb. 30:

Hydratation  $\rightarrow$  Bildung von Hydrathüllen (Solvatisierung) von Kationen (und Anionen)

Abb. 31:

Teilschritte bei der Bildung von Kristallkeimen auf der Kathodenoberfläche

Die Schichten entstehen und wachsen analog zur Kristallisation aus der Schmelze.

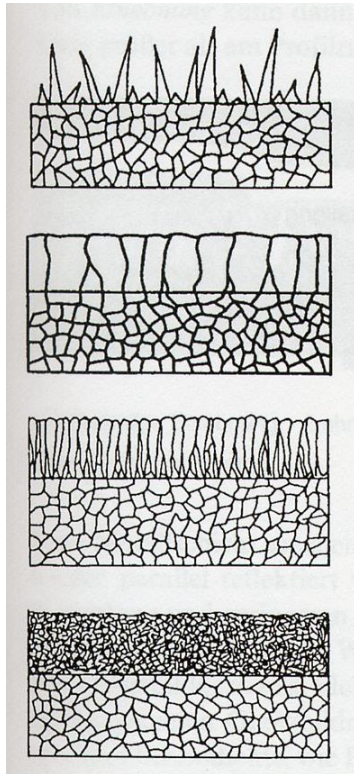
Dabei beginnt die Keimbildung an energetisch günstigen Stellen der Oberfläche.

## Spannungsreihe der Elemente

Name des Metalls	Halbreaktion Reduktion	Halbreaktion Oxidation	Normalpotenzial *) (E <sup>0</sup> /Volt bei 25°C)
<a href="#">Lithium</a>	Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3,04
<a href="#">Caesium</a>	Cs	Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3,03
<a href="#">Rubidium</a>	Rb	Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,98
<a href="#">Francium</a>	Fr	Fr <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,90
<a href="#">Kalium</a>	K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,93
<a href="#">Barium</a>	Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,91
<a href="#">Strontium</a>	Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,90
<a href="#">Calcium</a>	Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,87
<a href="#">Radium</a>	Ra	Ra <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,80
<a href="#">Natrium</a>	Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,71
<a href="#">Lanthan</a>	La	La <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-2,38
<a href="#">Magnesium</a>	Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,37
<a href="#">Cer</a>	Ce	Ce <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-2,34
<a href="#">Uran</a>	U	U <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,80
<a href="#">Aluminium</a>	Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,66
<a href="#">Titan</a>	Ti	Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1,63
<a href="#">Mangan</a>	Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1,19
<a href="#">Vanadium</a>	V	V <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1,18
<a href="#">Niob</a>	Nb	Nb <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,10
<a href="#">Chrom</a>	Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,91
<a href="#">Zink</a>	Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,76
<a href="#">Chrom</a>	Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,74
<a href="#">Gallium</a>	Ga	Ga <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,55
<a href="#">Eisen</a>	Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,45
<a href="#">Cadmium</a>	Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,40
<a href="#">Indium</a>	In	In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,34
<a href="#">Cobalt</a>	Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,28
<a href="#">Nickel</a>	Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,26
<a href="#">Molybdän</a>	Mo	Mo <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,20
<a href="#">Zinn</a>	Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,14

<a href="#">Blei</a>	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,13
<a href="#">Wolfram</a>	W	$\text{W}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,10
<a href="#">Eisen</a>	Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,04
<a href="#">Wasserstoff</a>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b><math>2\text{H}^+ + 2\text{e}^-</math></b>	<b>0,00</b>
<a href="#">Rhenium</a>	Re	$\text{Re}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,30
<a href="#">Kupfer</a>	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,34
<a href="#">Ruthenium</a>	Ru	$\text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,46
<a href="#">Kupfer</a>	Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}^-$	+0,52
<a href="#">Thallium</a>	Tl	$\text{Tl}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,74
<a href="#">Rhodium</a>	Rh	$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,76
<a href="#">Silber</a>	Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0,80
<a href="#">Quecksilber</a>	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,80
<a href="#">Palladium</a>	Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,96
<a href="#">Iridium</a>	Ir	$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,16
<a href="#">Platin</a>	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1,18
<a href="#">Gold</a>	Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,50
<a href="#">Gold</a>	Au	$\text{Au}^+ + \text{e}^-$	+1,69
			*) gerundet auf 2 Stellen nach dem Komma

→ Bei Klick auf die blauen Links: Weitere Infos zu den Metallen...



Es bilden sich verschiedene Kristallisationstypen:

FI-Typ: Feldorientierter Isolationstyp

→ i.A. unerwünscht ( $\eta$  ca. 0 – 10 mV)

BR-Typ: Basisorientierter Reproduktionstyp

→ wie Epitaxie, grobkörnig ( $\eta$  ca. 10 – 100 mV)

FT-Typ: Feldorientierter Texturtyp

→ starke Anisotropie, i.A. nicht gewünscht  
( $\eta$  ca. 100 – 150 mV)

UD-Typ: Unorientierter Dispersionstyp

→ gut für technische Zwecke ( $\eta > 200$  mV)

Abb. 32: Wachstumstypen galvanischer Schichten

(Originalaufnahmen der 4 Typen s. VL)

Auch die Abscheidung von Legierungs- und Dispersionsschichten ist möglich!

Die abgeschiedenen Schichten weisen in der Regel keine gleichmäßige Schichtdicke auf. Vorspringende Ecken und Kanten des als Kathode gepolten Werkstücks werden infolge der hier höheren Stromdichte stärker belegt. Bauteile die mittels kathodischer Abscheidung zu beschichten sind, sollten daher keine scharfen Kanten, Hinterschneidungen und Abschattungen aufweisen. Für möglichst glatte Oberflächen und Entlüftungen bei gleichzeitiger Gasentwicklung an der Kathode ist zu sorgen. Gleichmäßige Schichtdicken sind mittels Hilfsanoden oder zusätzlichen Blechen realisierbar, s. Abb. 33 – 35.

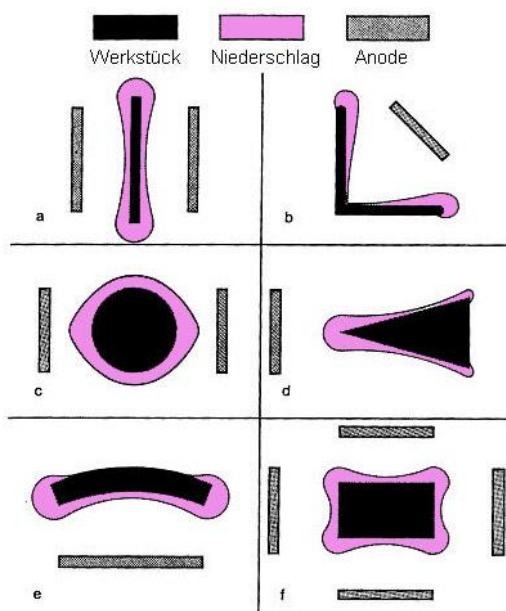


Abb. 33:

Typische Niederschlagsverteilung auf verschieden geformten Oberflächen. „Hundeknochen-Effekt“ stärker bei größeren Schichtdicken

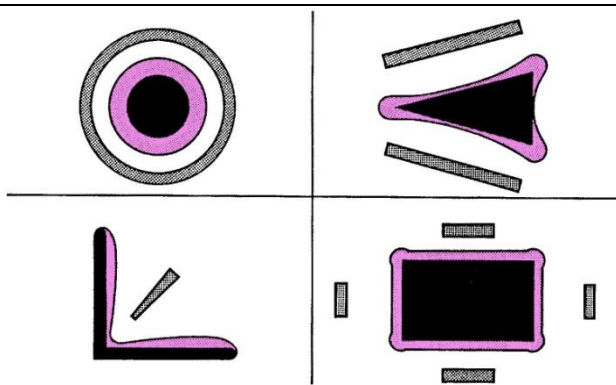


Abb. 34:

Bessere Niederschlagsverteilung durch galvanisiergerechte Form und bessere Anordnung der Anoden

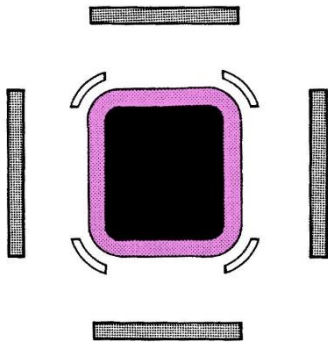


Abb. 35:

Beeinflussung der Stromlinienverteilung durch Abschirmungen aus Kunststoff

Die Schichtdicken liegen im Bereich weniger  $\mu\text{m}$  bis hin zu  $100 \mu\text{m}$ , in Sonderfällen auch darüber  $\rightarrow$  Galvanoformung.

Bei nicht leitenden Grundwerkstoffen muss die Oberfläche durch ein geeignetes Vorbehandeln, z. B. Elektrolacke oder Bekeimung, elektrisch leitend gemacht werden.

Durch Badzusätze kann verändert werden:

- der Glanz der Schicht
- der Spannungszustand der Schicht

#### Einsatzbereiche der Schichten

- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 

Voraussetzungen für eine gut haftende Schicht sind u.a.:

- eine geeignete Vorbereitung der Oberfläche (Reinigung, Aktivierung  $\rightarrow$  Leitfähigkeit, Haftfestigkeit,)
- ein geeigneter Elektrolyt (leitfähige Flüssigkeit, die das abzuscheidende Metall in Ionenform enthält)
- ein elektrischer Strom (i.A. DC), der entweder mithilfe einer Außenschaltung, z. B. ein Potentiostat, s.o., oder durch einen Redoxvorgang im Elektrolyten erzeugt wird (außenstromlose Abscheidung).
- eine geeignete elektrische Spannung
- eine geeignete Temperatur
- weitere Einflussgrößen: pH-Wert, Konvektion, Geometrie Anode-Kathode

## Technische Anlagen:

Abb. 39 zeigt Darstellungen von möglichen Anlagen zur Galvanisierung.

Beckengalvanisierung für große Teile

Trommel- und Glockengalvanisieren für schüttfähige Massengüter (z.B. Schrauben)

Das Verfahren zeichnet sich durch das Wegfallen zeitaufwendiger Gestellbeschickungen aus.

In der Praxis wird bei großen Stückmengen die Ware (die zu beschichtende Werkstücke) mithilfe von Warenträgern in den Elektrolyten eingetaucht und wieder herausgehoben, s. Abb. 40. Weitere Beispiele in VL.

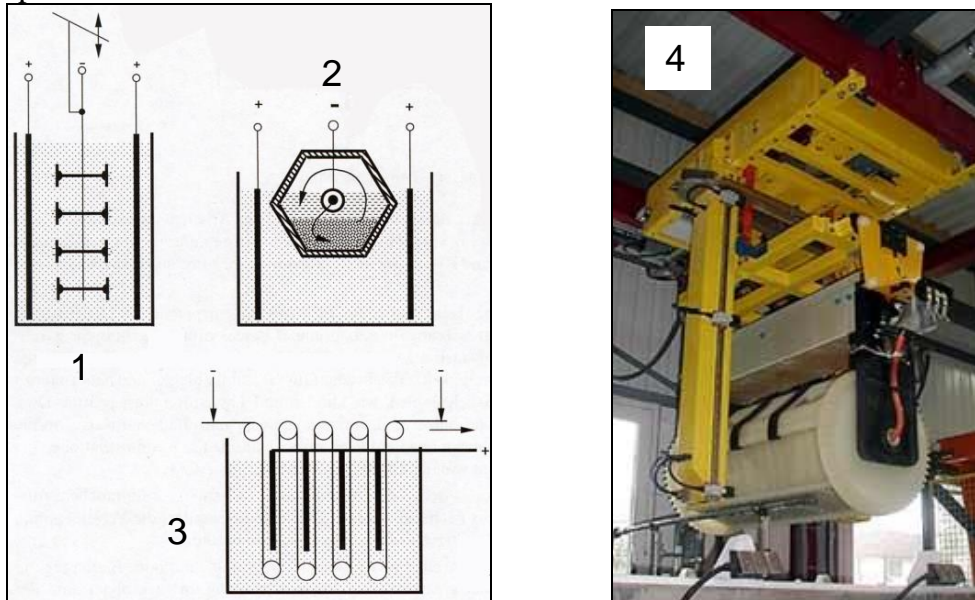


Abb. 36: Ausführungsformen von Warenträgern:

- 1: Gestelltechnik,
- 2: Trommelverfahren
- 3: Umlenk-Durchlaufverfahren für Drähte und Bänder
- 4: Warentrommel im Betrieb

Die mittlere Schichtdicke lässt sich mit dem 1. Faradayschen Gesetz berechnen

**Aufgabe:** Berechne den Masse- und den elektrischen Wirkungsgrad bei der Abscheidung von Ni unter Berücksichtigung der  $H_2$ -Entwicklung  $\rightarrow$  pH-Wert. Eventuelle weitere Nebenreaktionen werden vernachlässigt.

geg.: Ni,  $M = 58,69 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{mess.}} = 20,9871 \text{ g}$ ,  $I = 2 \text{ A}$ ,  $t = 10 \text{ h}$ ,  $V = 2 \text{ lit.}$ ,  $\text{pH}_1 = 2$ ,  $\text{pH}_2 = 5$ ,  $z = 2$



## 5.1.2 außenstromlose Abscheidung

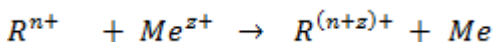
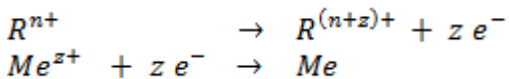
Eine Reihe von Metallen lassen sich ohne Spannungsquelle, d. h. (außen-) stromlos abscheiden, primär Ni, Cu, Au und Ag, s. Abb. 40.

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII			IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O	
1 H																2 He	
3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku														

Abb. 37: Für die aussenstromlose Abscheidung geeignete Metalle.

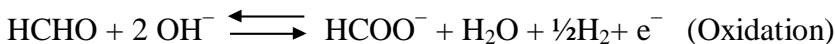
### Grundlagen:

Für die Metallabscheidung, d.h. die Reduktion der Metallionen an der Werkstückoberfläche, sind Elektronen nötig. Stammen diese bei den galvanischen Verfahren aus einer Stromquelle, so kommen sie bei der außenstromlosen Metallschichtbildung immer aus einem dem Elektrolyten zugesetzten Reduktionsmittel. Die Reduktion der Metallionen (und die gleichzeitige Oxidation des Reduktionsmittels) finden nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung statt:



Beisp.: aussenstromlose Cu-Abscheidung, Reduktionsmittel: Formaldehyd (HCHO), s. auch Tab. 3.8.

1. Anodische Oxidation des Formaldehyds

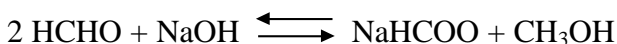


2. Katodische Reduktion der Kupferionen nach Abspaltung der Komplexbildner



Da die Abscheidung nur im Basischen funktioniert, wird NaOH zugesetzt, so daß folgende Nebenreaktion entsteht:

Disproportionierung von Formaldehyd zu Natriumformiat und Methylalkohol (Cannizzaro-Reaktion)



Ein spezifisches Merkmal der außenstromlosen Metallisierung besteht darin, diesen Vorgang nur an der zu metallisierenden Oberfläche ablaufen zu lassen, anderenfalls würde im gesamten Lösungsvolumen das Metall ausfallen. Das wird möglich durch Stabilisierung der Elektrolyte. Eine Verminderung der freien Kationenkonzentration im Ergebnis des Zusatzes von Komplexbildnern führt zu einer Hemmung der Reduktion in der Lösung. Um mit solchen Lösungen die Metallisierung zu erreichen, muss durch die Substratoberfläche diese Stabilisierungswirkung herabgesetzt werden. Die Oberfläche muss daher die Reduktion katalysieren. An der Substratoberfläche erfolgt der Elektronenaustausch zwischen dem Reduktionsmittel und den Kationen des abzuscheidenden Metalls. Das Reduktionsmittel gibt Elektronen an die Substratoberfläche ab, die dann hier von den ankommenden Metallionen aufgenommen werden. Als elektronenübertragendes Medium wirkt also die Substratoberfläche.

Einige Metalle, z. B. Cu, Ni, Ag, Au und Pd sind für die Reduktion ihrer Metallionen katalytisch

wirksam, d. h. auf Kupfer lässt sich aus einer außenstromlos arbeitenden Verkupferungslösung Kupfer abscheiden, analog die anderen genannten Metalle. Diese Art Abscheidung verläuft also autokatalytisch, wäre dem nicht so, könnte es nicht zur Abscheidung kommen. Beispiel s. Abb. 41 + in VL)

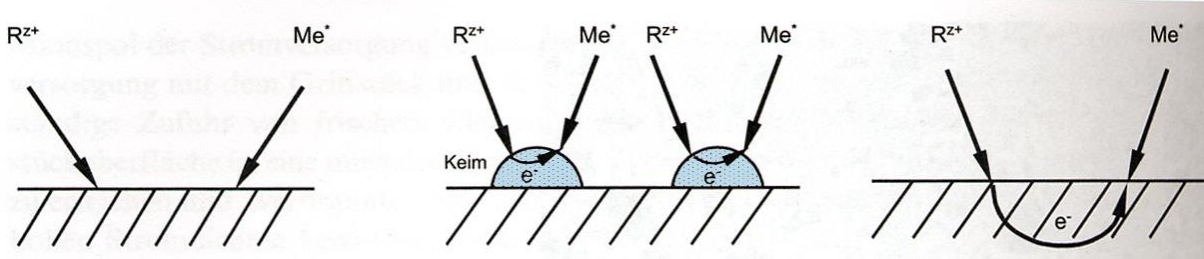


Abb. 38: Varianten der  $e^-$ -Übertragung an der Substratoberfläche  
 $Me^+$  = komplexiertes Metallion

Andere Oberflächen, insbesondere nichtmetallische, wie Isolierstoffe, können durch den Vorgang der Bekeimung mit katalytisch wirksamen Metallen aktiviert werden. An diesen Keimen erfolgt dann der Start der Metallabscheidung und in der Folge entsteht eine geschlossene Schicht, s. Abb. 43.

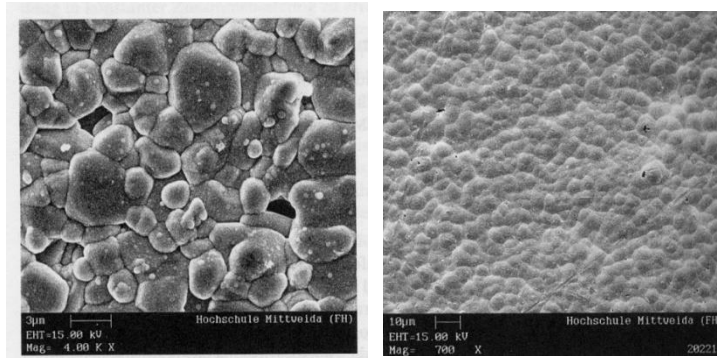
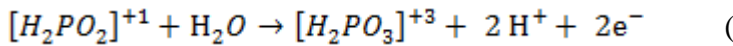


Abb. 39:  
 NiP-Schicht auf  $Al_2O_3$ -Substrat, Pd-aktiviert, saure  $PdCl_2$ -Lösung, z.B. 1g/l)  
 a) beginnende Abscheidung  
 b) geschlossenen Schicht

Zur Keimbildung muss das Pd-Ion reduziert werden.

Die Haftung der Keime auf dem Substrat bestimmt entscheidend die Haftung des darüber befindlichen Schichtsystems.

Außenstromlos abgeschiedene Schichten enthalten nicht nur das Metall, sondern auch Badbestandteile und Reaktionsprodukte!



Nebenreaktionen:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  ;  $[H_2PO_2]^+ + e^- \rightarrow P^0 + 2OH^- \rightarrow$  Einbau von P (ca. 10 %)

Außenstromlos abgeschiedenes Nickel scheidet man mit Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel ab; dabei erfolgt ein Einbau der als Nebenprodukt entstehenden Phosphoratom. Exakt muss man in diesem Falle also von NiP-Schichten sprechen.

Typische Elektrolyte für die außenstromlose Abscheidung enthalten:

- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 

( $\rightarrow$  pH = const.)

Beispiele s. VL und Kanani, Galvanotechnik“, S. 96 ff.

Vorteile der stromlos abgeschiedenen Metallschichten:

- Gleichmäßige Schichtdicke, s. Abb. 43

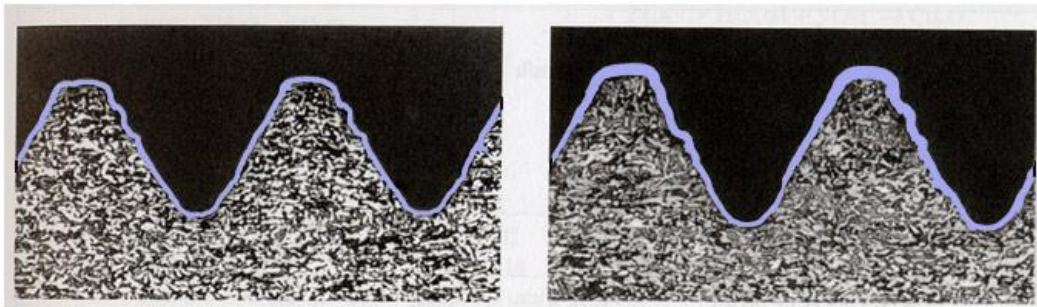


Abb. 40: Schichtdickenverteilung:

außenstromlos abgeschieden

galvanisch abgeschieden

- Innenmetallisierung möglich
- Selektive Metallisierung
- Abscheidung auf nichtleitenden, aktivierten Substraten

Nachteile: Badführung erschwert, da:

- Nebenprodukte sind Bestandteile der Schicht
- Anreicherung des oxidierten Reduktionsmittels und/oder der Nebenprodukte
- nicht so stabil wie galvanische Elektrolyte, empfindlicher gegenüber T, Fremdpartikel..
- Schichtdicke begrenzt

Weitere wichtige Eigenschaften des Elektrolyten sind:

Einebnung von Rauigkeiten → möglich durch geeignete Badzusätze deren Wirkungsweise aus der nächsten Abb. hervorgeht:

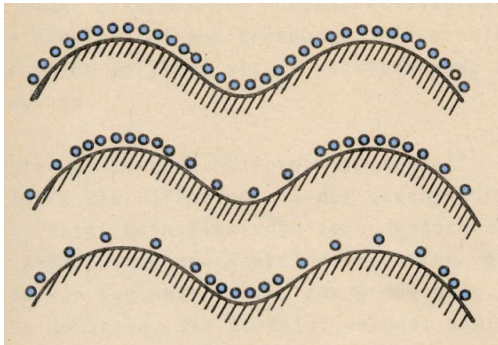


Abb. 41:

Einebnung durch unterschiedliche Belegung der Oberfläche mit Adsorbat (Inhibitor, Katalysator) ?

Streufähigkeit:

Bei der galvanischen Metallabscheidung wächst die sich bildende Metallschicht nicht überall gleichmäßig auf, da der Prozeß des Kristallwachstums durch verschiedene Faktoren beeinflusst wird.

Als Makro-Streufähigkeit, auch Streufähigkeit, Streukraft oder Streuvermögen genannt, bezeichnet man die Fähigkeit eines Elektrolyten, auf dem zu beschichtenden Substrat eine möglichst gleichmäßige Schicht abzuscheiden. Je gleichmäßiger die Dickenverteilung der Schicht, um so besser die Makro-Streufähigkeit.

Deckfähigkeit:

Als Deckfähigkeit, mitunter auch Deckkraft, Deckvermögen, Tiefenstreuung oder Tiefenwirkung genannt, bezeichnet man die Fähigkeit eines Elektrolyten, die zu beschichtende Substratoberfläche mit einer metallischen Schicht vollständig zu bedecken und auch in den Vertiefungen und Hohlräumen, als Bereichen niedriger Stromdichte, wenigstens ein Minimum an Schichtdicke abzuscheiden.

Typische Elektrolyte und Zusatzstoffe für die außenstromlose Metallabscheidung s. nächste Seite.

**Tabelle 3.7:** Zusammensetzung und Abscheidungsparameter drei handelsüblicher Ver-nickelungsbäder

Badbestandteile/Badparameter	Badtyp I	Badtyp II	Badtyp III
Nickelgehalt [g/l]	7,3	7,3	6,3
Natriumhypophosphit [g/l]	40	40	30
pH-Wert	4,6–5,2	4,6–5,2	4,8–5,6
Abscheidungstemperatur [°C]	86–92	86–92	88–95
Abscheidungsgeschwindigkeit [ $\mu\text{m/h}$ ]	12–14	13–15	18–25
Standzeit [mto] (metal turn over)*)	5–6	5–7	9–12
Standzeit [g/l Ni]	37–44	37–50	57–63
Literbelastung [ $\text{dm}^2/\text{l}$ ]	bis 2	bis 2	bis 3
Badbewegung/Lufteinblasung	erforderlich	erforderlich	erforderlich
Filtration	kontinuierlich	kontinuierlich	kontinuierlich
Badstabilität	hoch	hoch	sehr hoch
P-Gehalt der abgesch. Schicht [%]	10–11	11–12	8–9

\*) 1 mto bedeutet, daß die gesamte Anfangsmenge an Nickelionen ausgearbeitet und kontinuierlich ergänzt worden ist.

**Tabelle 3.8:** Häufig verwendete Reduktionsmittel bei der außenstromlosen Abscheid-ung metallischer Schichten [3.24]

Reduktions-mittel	Chemische Formel	Molmasse [g/mol]	verfügbare Elektronen	Redox-Potential [V]	zur Abscheid-ung von
Natriumpho-sphit	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	106,90	2	-1,57 alkalisch -1,38 sauer	Nickel, Kobalt
Natriumbor-hydrid	$\text{NaBH}_4$	37,80	8	-1,24 alkalisch	Nickel, Kobalt
Formaldehyd	$\text{HCHO}$	30,03	2	-1,11 alkalisch	Kupfer, Silber
Dimethyl-aminoboran	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	58,90	6	-1,18 alkalisch	Nickel, Kupfer, Silber
Hydrazin	$\text{N}_2\text{H}_4$	32,00	4	-1,16 alkalisch	Nickel

**Tabelle 3.9:** Häufig verwendete Komplexbildner für außenstromlose Schichtabscheidung

Bezeichnung	Chemische Formel
EDTA	$(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$
NTA	$\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_3$
EDTP	$((\text{HO})_2\text{PO}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2)_2$
Quadrol	$(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$
Äpfelsäure	$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Citronensäure	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Milchsäure	$\text{HOOC}-\text{CHCOH}-\text{CH}_3$

Eine Auswahl von Anwendungen aus der Galvanik zeigen die folgenden Abbildungen.

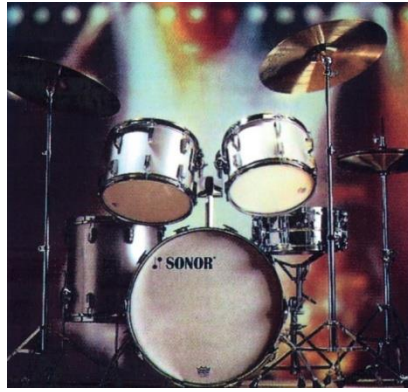
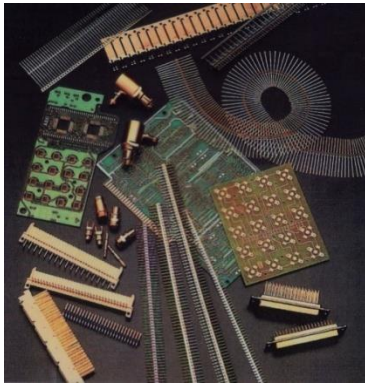


Abb. 42: Verschiedene Anwendungen galvanischer Schichten  
Weitere Beispiele in VL

Ergänzende Bemerkungen zur Galvanik:

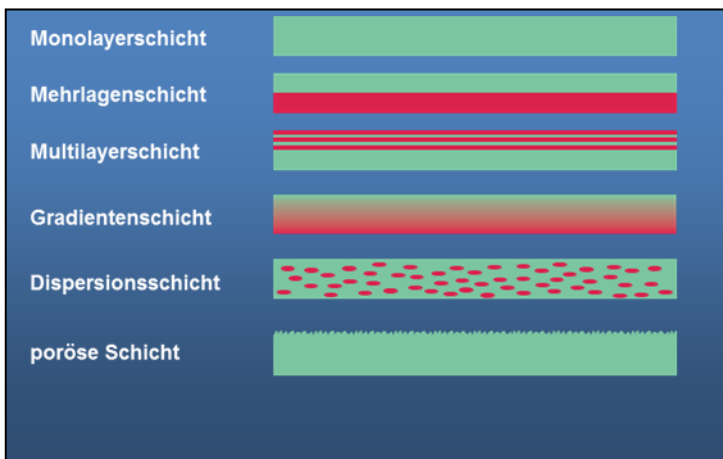
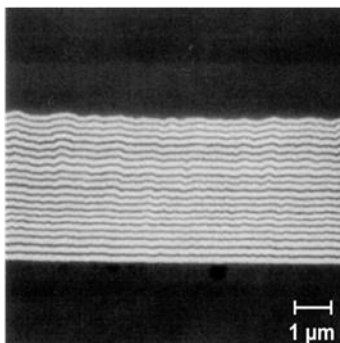


Abb. 43:  
Möglicher Aufbau galvanischer Schichten

Au-Co-Multilayer



Pt-Co-Multilayer

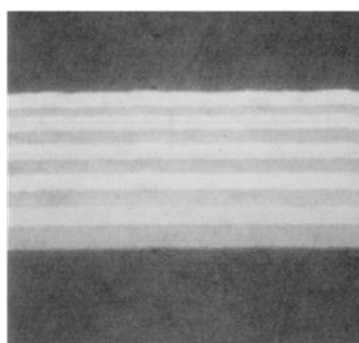


Abb. 44: REM-Aufnahmen galvanisch abgeschiedener Multilayer-Schichten

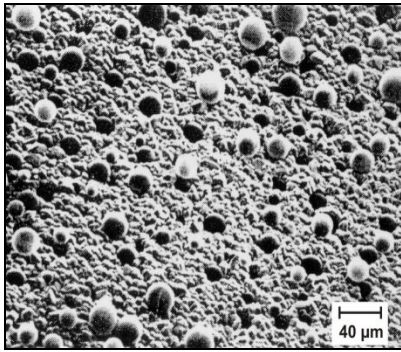


Abb. 45:

Dispersionsschichten: Mikrokapeln in einer Cu-Schicht  
(REM-Aufnahme)

**Einige Anforderungen an die Reinheit von Abwasser aus Galvanotechnik-Betrieben\*)**

Abwasser- inhaltsstoff	Maximal zulässige Konzentration in Milligramm / Liter	Grenz- bzw. Richtwerte lt. Trinkwasser-Verordnung
Aluminium	3,0	0,2
Eisen	3,0	0,2
Chrom	0,5	0,05
Kupfer	0,5	3,0
Nickel	0,5	0,05
Silber	0,1	0,01
Zink	2,0	5,0
Cyanid	0,2	0,05

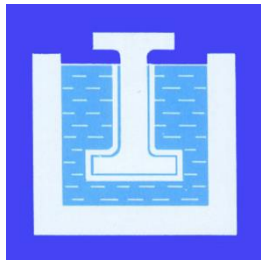
Abb. 46:

Anforderungen an die Abwässer von Galvano-Prozessen

## 5.2 Verzinken

**Hauptanwendung:** Beschichtung un- und niedriglegierter Stähle,

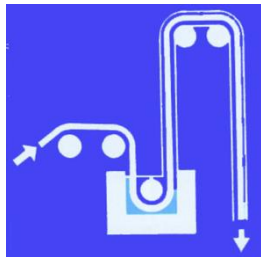
**Wirkung:** Schutz vor atmosphärischer Korrosion, höhere Verschleiß- und Abriebbeständigkeit bei Transport und Montage.



**Feuerverzinken:**

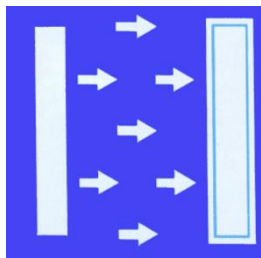
**Stückverzinken:**

Diskontinuierliches Verfahren, bei dem die Teile einzeln in schmelzflüssiges Zn getaucht werden (DIN 50976)



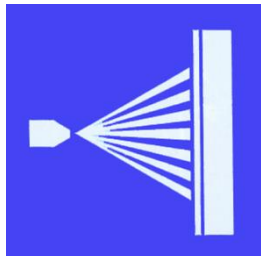
**Bandverzinken:**

Kontinuierliches Schutzverfahren (Durchlaufverfahren) für Stahlband (DIN 17162), Draht



**Galvanisches Verzinken:**

Elektrolytische Zn-Abscheidung aus i.a. sauren, wässrigen Bädern mit Gleichstrom  $\Rightarrow$  galvanische Schichten, s.u.



**Thermisches Spritzen mit Zink:**

Schmelzflüssiges Zn wird mittels Druckluftspritzpistole auf die Werkstückoberfläche gespritzt



**Zinkstaubbeschichtungen:**

Zinkstaubpigmentierte Beschichtungsmittel werden als Schutzschichten auf Stahlteile appliziert

Abb. 47: Verschiedene Verfahren des Verzinkens und deren offizielle Symbole (Details ab nächster Seite)

## Verzinken: Übersicht über die verschiedenen Verfahren

VERFAHREN	Übliche Dicke des Überzuges bzw. der Beschichtung [ $\mu\text{m}$ ]	Legierung mit dem Untergrund	Aufbau und Zusammensetzung des Überzuges bzw. der Beschichtung	Verfahrenstechnik	Nachbehandlung	
					üblich	möglich
<b>A ÜBERZÜGE</b> <b>Feuerverzinken</b> a) Diskontinuierlich: – Stückverzinken DIN 50976 – Rohrverzinken DIN 2444 b) Kontinuierlich: – Bandverzinken DIN 17162 – Kontinuierliches Feuerverzinken von Bandstahl – Drahtverzinken DIN 1548	50–150  50–100  15– 25 20– 40 5– 30	ja ja ja ja ja	Eisen-Zink-Legierungsschichten am Stahluntergrund, in der Regel mit einer darüberliegenden Zinkschicht	Eintauchen in flüssiges Zink  Durchlaufen durch flüssiges Zink	— — Chromatieren — —	Beschichten – sowie in geringem Umfang auch Galvannealen*
<b>Thermisches Spritzen</b> – Spritzverzinken DIN 8565	80–150	nein		Überzug aus Zinktropfen mit Oxidhaut	Aufspritzen von geschmolzenem Zink	
<b>Galvanisches bzw. elektrolytisches Verzinken</b> – Einzelbäder DIN 50961 – Durchlaufverfahren	5– 25 2,5– 5	nein nein	lamellarer Zinküberzug	Zinkabscheidung durch elektrischen Strom in wässrigen Elektrolyten	Chromatieren	Beschichten
<b>Metallische Überzüge mit Zinkstaub</b> a) Sherardisieren b) Mechanisches Plattieren	15– 25 10– 20	ja nein		Eisen-Zink-Legierungsschichten homogener Zinküberzug, gegebenenfalls auf Kupfer-Zwischenschichten		
<b>B BESCHICHTUNG</b> <b>Zinkstaubbeschichtung</b>	dünn-sch. 10– 20 normal-sch. 40– 80 dick-sch. 60–120	nein	Zinkstaubpigment in Bindemittel	Auftragen durch Streichen, Rollen, Spritzen, Tauchen	Deckbeschichtung auf Grundbeschichtung abgestimmt	—
<b>C Kathodischer Korrosionsschutz</b>	Zink-Anoden hoher Reinheit (99,995%) zur Verhinderung der Eigenpolarisierung sind selbstregulierend und optimal in wässrigen Elektrolyten mittlerer und hoher Leitfähigkeit. Fremdstromanlagen erfordern begrenztes Schutzpotential und Sicherung gegen Übersteuerung. Die Stromkapazität je $\text{dm}^2$ Zinkanode von etwa $5300 \text{ A}\cdot\text{h}$ ermöglicht kleine Anoden mit geringem Strömungswiderstand. Die erforderliche Schutzstromdichte ist vom Zustand und den äußeren (Bewegungs-)Bedingungen abhängig. Optimal ist der aktiv in den Korrosionsprozeß eingreifende kathodische Schutz in Verbindung mit einer Beschichtung.					

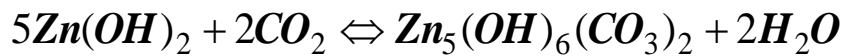
\* Umwandeln eines Zinküberzuges durch gezielte Wärmebehandlung, besonders beim Bandverzinken.



## Feuerverzinken

Grundlagen:

Zn ist ein sehr unedles Metall → Spannungsreihe der Elemente. Dies gilt nur für den metallischen Zustand. Für das Korrosionsverhalten entscheidend ist die Oberfläche. Dort reagiert das Zn an Luft mit Bestandteilen der Atmosphäre. Hauptreaktion ist die Bildung von basischem Zinkkarbonat:



Diese Schicht ist für das gute Korrosionsverhalten in atmosphärischer Umgebung verantwortlich. Damit sie sich gut ausbildet, sollte das verzinkte Werkstück für mindestens einige Tage gut belüftet werden.

Ist dies nicht der Fall, kommt es zur Weißrostbildung, d.h. es bildet sich Zinkhydroxid, das keine besondere Schutzwirkung zeigt.

Bestimmte Bestandteile der Atmosphäre führen zum Abbau der Schutzschicht und dann zum Abbau der gesamten Zn-Schicht. Deshalb ist die Lebensdauer der Schicht abhängig von der Zusammensetzung der Atmosphäre, s. Abb. 48.

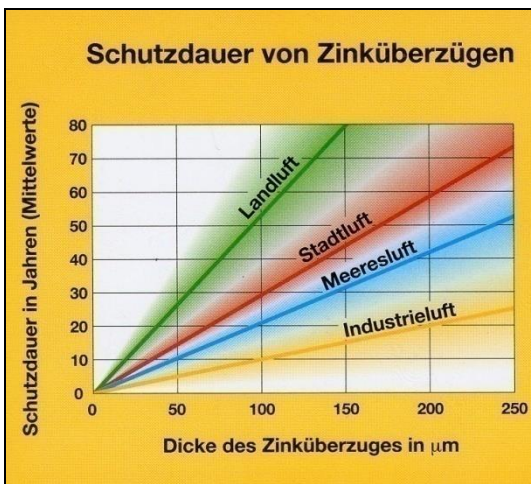


Abb. 48:

Die Schutzdauer von Zn-Überzügen hängt von der vorliegenden Atmosphäre ab. Je höher der Anteil an  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$  etc. ist, desto geringer ist die Schutzdauer.

Den Aufbau der Schicht unterhalb der Deckschicht zeigen die Abb. 52 + 53.



Abb. 49:

Schichtaufbau eines feuerverzinkten Stahls. Es bilden sich verschiedene intermetallische Phasen, s. ZTU-Schaubild (Hofmann, S 112).

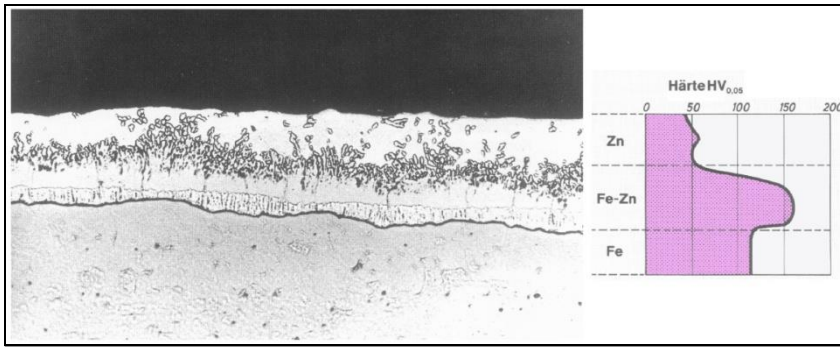


Abb. 50:

Schichtaufbau eines feuerverzinkten Stahls und Härteverlauf in der Zinkschicht.

Fe-Zn = Hartzinkschicht

HV S 275 JR = ?

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung dieser intermetallischer Phasen wird durch den Si + P-Gehalt (0,03 – 0,3 %) beeinflusst, was sich in Schichtdicke und Aussehen widerspiegelt

Die Schichtdicke hängt ebenfalls ab von der Tauchdauer und von der chemischen Zusammensetzung der Stahles.

Die nächste Abb. zeigt eine großtechnische Anlage zum Feuerverzinken von (gewalzten)Stahlblechen, z.B. für die Automobilindustrie.

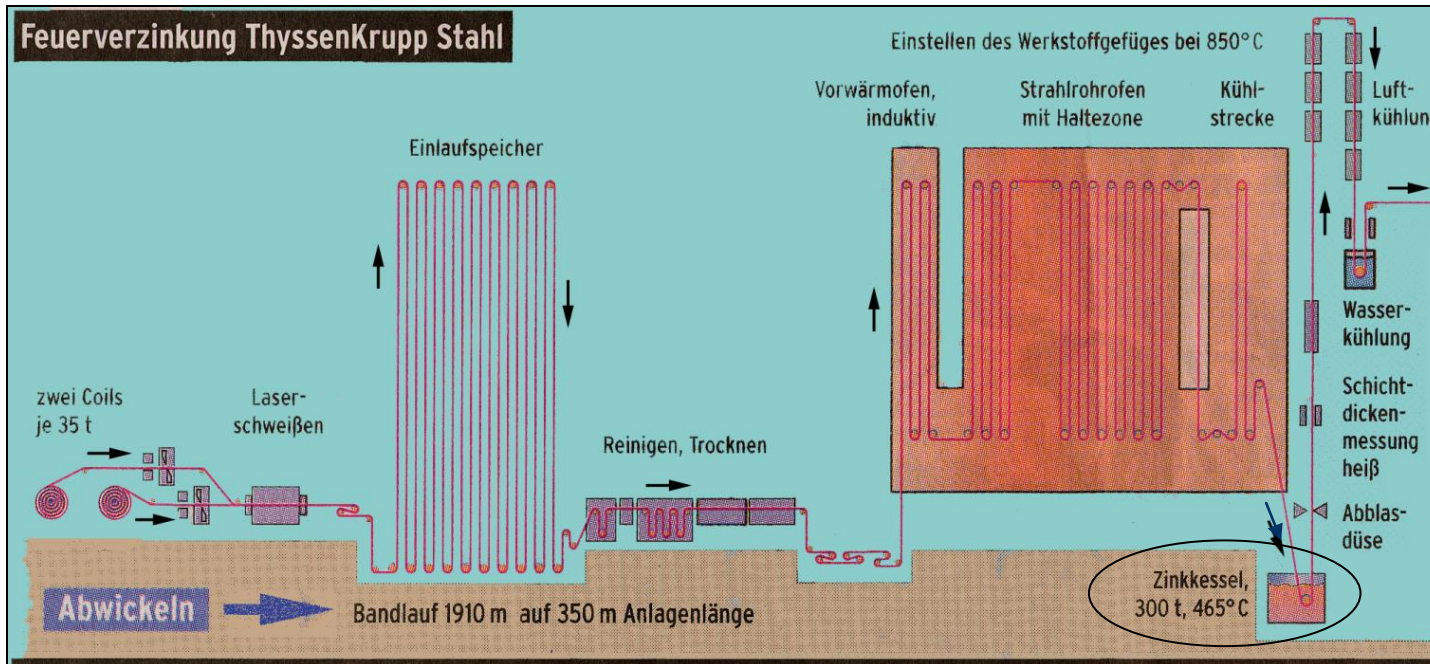
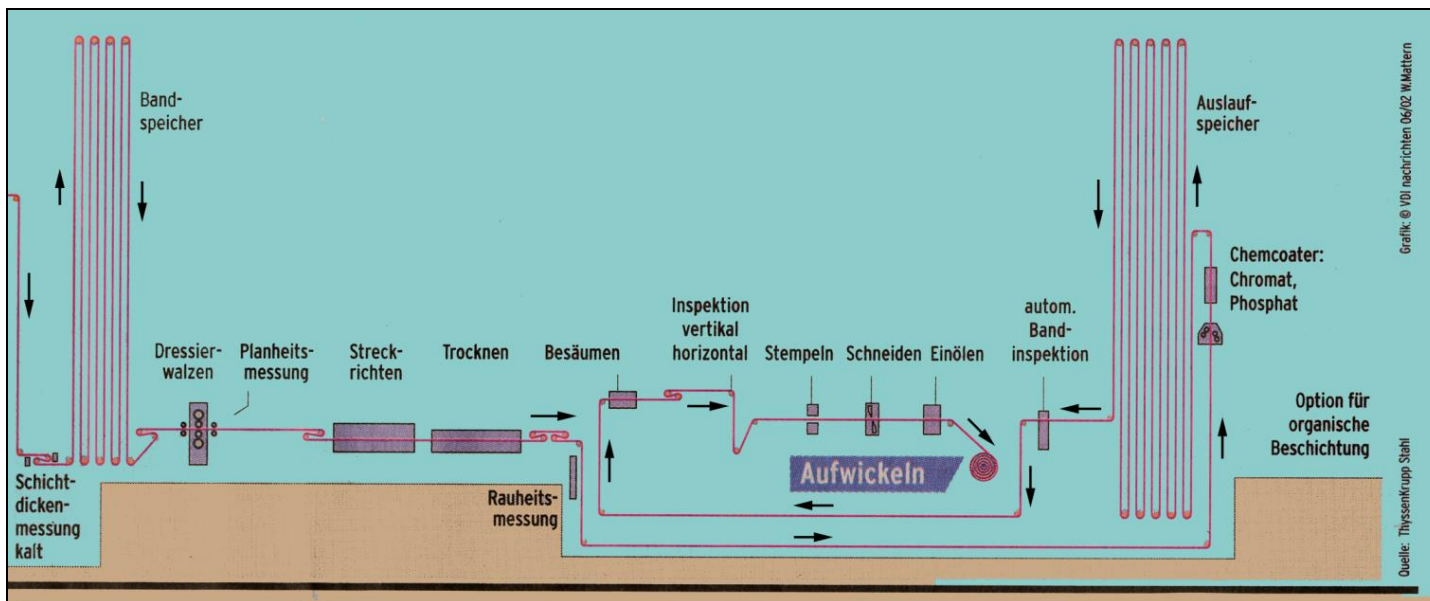


Abb. 51:

Anlage zum Feuerverzinken (Bandverzinken)



Beim Feuerverzinken wird das Werkstück nach geeigneter Vorbehandlung der Oberfläche in flüssiges Zinkbad getaucht. Das Zink wird bei 465 °C im Zinkkessel flüssig gehalten.

Anlage von ThyssenKrupp:  
 Jahreskapazität 450000 t. Schlingenspeicher überbrücken punktuell auftretende Stillstandzeiten in der Linie, z.B. beim Zusammenschweißen der bis zu 1,65 m breiten Bänder, das 2 min dauert. Am Ein- und Auslauf kann die Geschwindigkeit bis 260 m/min betragen; in der Behandlungszone bis 180 m/min.

Näheres s. nächste Seite

Artikel aus vdi-n, 2002:

Nur 13 Mitarbeiter pro Schicht fahren die 128 Mio. € teure Anlage in der alten Westfalenhütte in Dortmund. 2001 waren hier die Metallurgie und die Warmbreitbandstraße stillgelegt worden.

Immer leichter sollen die Autos von ThyssenKrupp werden. "Dazu benötigt man immer höherwertiges Blechmaterial", sagt Karl-Ulrich Köhler, Vorstandsvorsitzender von ThyssenKruppStahl (TKS). Beispiel Blechdicke: Um Gewicht zu sparen, verwenden die Autohersteller für die Außenhaut ihrer Fahrzeuge immer feineres Material. Aktuell sind dies Dicken bis hin zu **0,65 mm** - und bei der Konzeption neuer Modelle arbeiten die Planer bereits mit Blechdicken von nur noch 0,5 mm.

Um diesem Trend Rechnung zu tragen, wurde die neue Verzinkungslinie auf die Verarbeitung von Blechen bis hinab zu 0,3 mm ausgelegt. Erste Erprobungen gab es im Juni 2001, und am 29. Oktober wurde das erste Band verzinkt.

Die Hochlaufphase wird bis zum Oktober 2002 dauern. Dann hat ThyssenKrupp mit der neuen, achten Feuerverzinkung eine Jahresgesamtkapazität von **3,8 Mio. t**. Insgesamt betreibt TKS 20 Oberflächen-Veredelungsanlagen, denn, so Karl-Ulrich Köhler: "Die Programmstruktur verschiebt sich mehr und mehr zu Erzeugnissen größerer Verarbeitungstiefe und entsprechend höherer Wertschöpfung." Je dünner das Stahlblech, desto höher werden die Anforderungen an die Qualität der **Zink-Auflage, die je nach Wunsch zwischen 3,5 µm und 20 µm dick** sein kann. Bei so wenig "Fleisch" darf der Rost erst gar keine Chance zum Angriff erhalten. "Jede noch so kleine Verunreinigung gefährdet die Qualität der Beschichtung." Um das Eintragen bzw. Aufwirbeln von Schmutz zu vermeiden, gibt es in der eigentlichen Verzinkungslinie keinerlei Fahrzeugverkehr", erläutert Köhler. Erste Überraschung für den Besucher, der mit der landläufigen Vorstellung vom Stahlwerk als schwarzer Hütte durch die Tür kommt, ist eine lichtdurchflutete, farbenfrohe und auf geräumte Halle mit spiegelblankem Fußboden, auf den jede Hausfrau stolz wäre.

Um einen stabilen Prozess zu gewährleisten, muss die Anlage kontinuierlich durcharbeiten. Deshalb verfügt sie über zwei Einlaufhaspel und eine automatische Schweißstation, um das Bandende jeweils **mit dem Anfang des nächsten zu verschweißen**. Bislang wurde in solchen Fällen überlappend geschweißt, wodurch eine Fehlstelle im Band entstand. Beim Aufhaspeln am Ende der Beschichtungslinie musste genau diese Stelle wieder herausgeschnitten werden. Um dies zu umgehen, haben wir gewagt, die **Bleche mit Hilfe eines Lasersystems direkt auf Stoß zu schweißen** berichtet Rudolf Schönenberg, der als Hauptbereichsleiter Feinblech/Oberflächenveredelte Produkte der TKS das Dortmunder Projekt antwortete. Die **Naht könne im Karosseriewerk problemlos durch sämtliche Folgeprozesse gefahren werden**. Um den Verfahrensschritt in den Griff zu bekommen, mussten beim Anlagenhersteller **rund 800 Probenschweißungen** durchgeführt werden. Doch die Mühe habe sich gelohnt: "Bereits beim jetzigen Stand der Hochlaufphase kann festgestellt werden, dass die Laserschweißmaschine mit 2,5 kW starkem CO<sub>2</sub>-Laser alle Erwartungen übertrifft", zeigt sich Schönenberg zufrieden.

Ein wichtiges Herzstück der Anlage ist ein mehrstufiger Glühofen, in dem **das Band vor dem Verzinken auf 850°C erhitzt wird** (T des Zinkbades ca. 450 °C). Da diese Aufheizung den zweiten Schritt einer **thermomechanischen Behandlung** darstellt, deren Grundlage die vorangegangene **Kaltverformung** im Walzwerk legte, hat sie entscheidenden Einfluss auf die Materialeigenschaften. Eine weitere Besonderheit der neuen Linie sind die ausgeklügelten Maßnahmen zur Sicherung der Oberflächenqualität. Die Zinkschicht erhält nach dem Erkalten mit Hilfe von zwei **Dressierwalzen** eine genau definierte Oberflächenstruktur. Diese ist **entscheidend für den Glanzgrad und damit die optische Qualität der späteren Lackierung**. Einerseits werden die Dressierwalzen mit Hilfe einer Reinigungsanlage ständig von Anhaftungen und Schmutz befreit, um ihr Profil so lange wie möglich einsatzfähig zu halten. Gleichzeitig wird die Bandrauheit ständig vollflächig online überwacht. Bei Erreichen eines kritischen Abnutzungsstands wird der Arbeitswalzensatz gegen ein neues Paar ausgetauscht.

**Stückverzinken:**

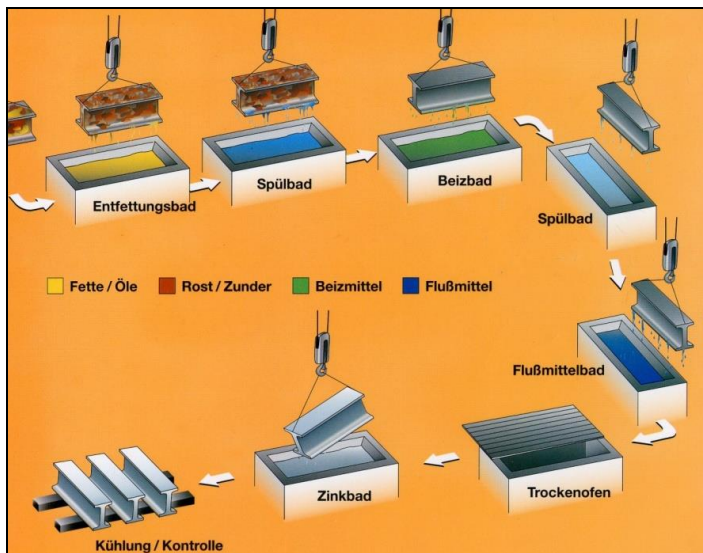


Abb. 52:  
Vorgehensweise beim Stückverzinken



Abb. 53:  
Arbeit beim Stückverzinken

Stückverzinken von Eisen – was ist zu beachten ? → s. nächste Abb.



Abb. 54:  
Feuerverzinkungsgerechtes Konstruieren

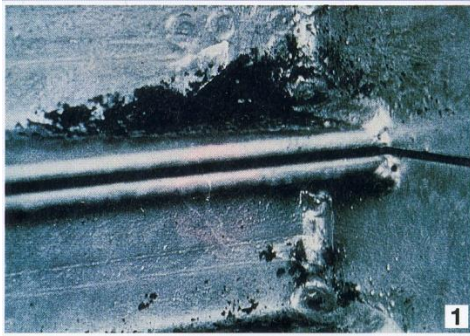


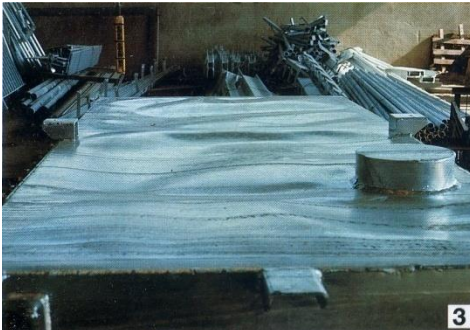
Abb. 55 (1 – 4):

Fehlerhafte Feuerverzinkung durch Konstruktionsmängel:

1: durch unvollständige Entlüftung kam es zur unvollständigen Bedeckung der Innenflächen



2: Befestigungslaschen wurden an die Winkelstähle angeschweißt ohne die Schweißschlacke gründlich zu entfernen...



3: Verwerfungen an einem Bauteil durch Eigenspannungen (thermische Spannungen)



4: Rostbildung durch Kontaktkorrosion (Zur Befestigung feuerverzinkter Bauteile gehören auch feuerverzinkte Verbindungselemente)

### Verzinken: Anwendungsbeispiele

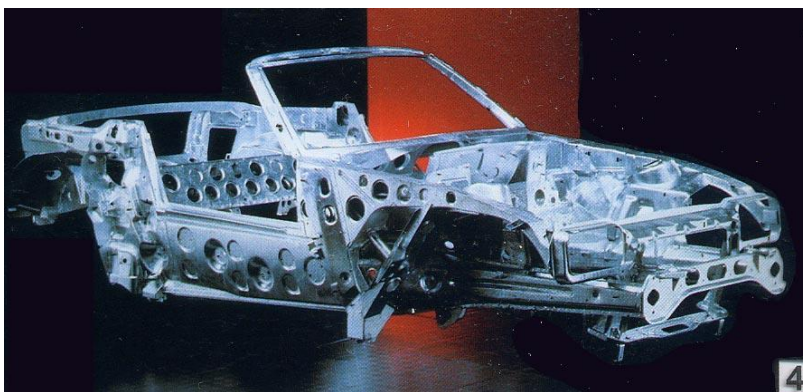


Abb. 56:  
Autokarosserie

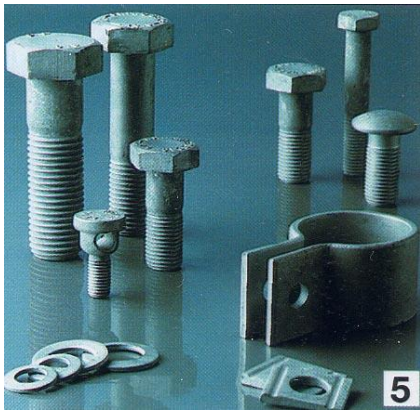


Abb. 57:  
Kleinteile in der Montagetechnik



Abb. 58:  
Müllcontainer



Abb. 59:  
Schutzgeländer einer Schleusenanlage (Spundwand)

### Duplex-Systeme:

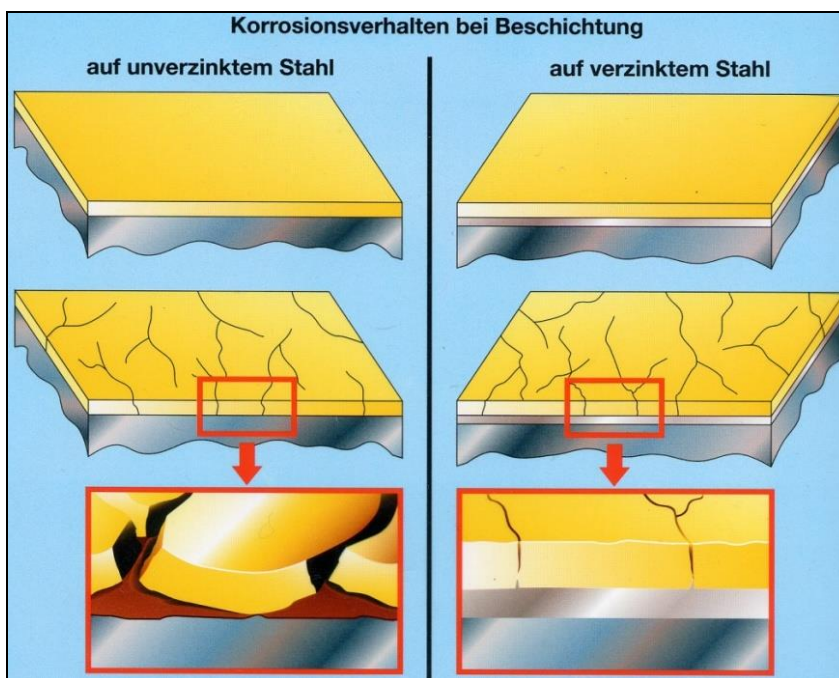


Abb. 60:

Links:  
Beschichtung (z.B. Kunststoff) direkt auf dem Stahl. Durch Abnutzung, mechanische Beanspruchung (auch durch Druck- und Zugspannungen wegen Temperaturgradienten) und Alterung / Versprödung kommt es zu Rissen, so dass Feuchtigkeit und Biofilme auf die Stahloberfläche gelangen und Korrosion auslösen können

Rechts:  
Die Zn-Schicht schützt den Stahl weiterhin

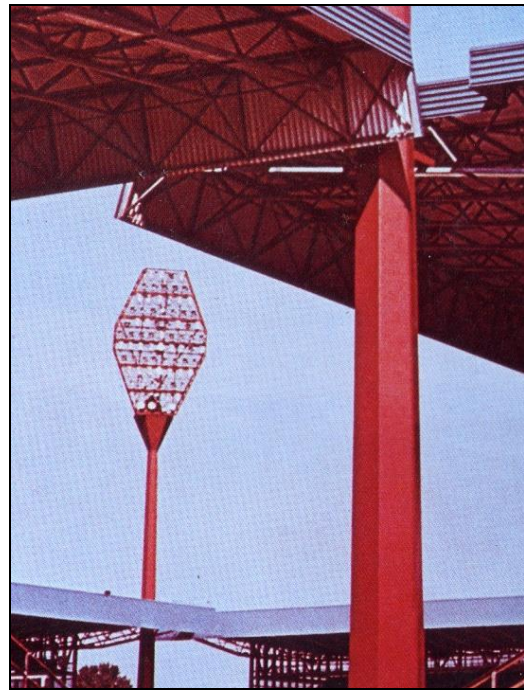
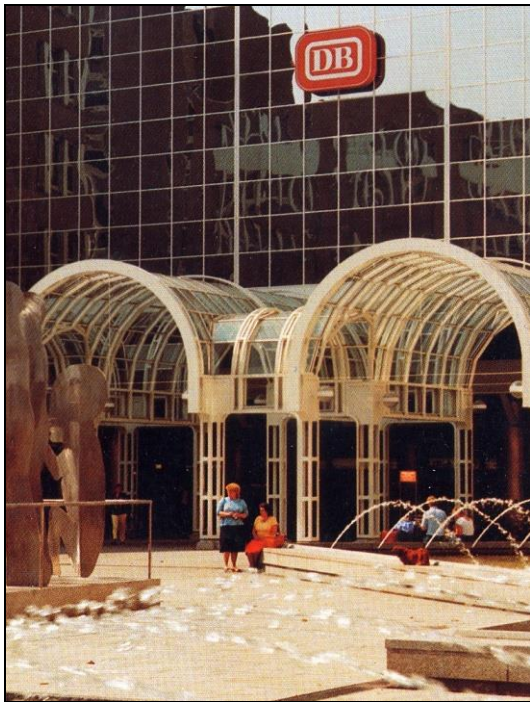


Abb. 61: Anwendungsbeispiele von Duplexbeschichtungen

a) Stahlarkaden am Bahnhofseingang  
→ Video „Verzinken“

b) Lichtmast und Stahlkonstruktion im Stadion

## 5.3 Eloxieren

### 5.3.1. Allgemeines (s. auch Praktikum „Eloxieren“ → hsr, qwe)

Aluminium bildet aufgrund seines unedlen Charakters ( $E_0 = -1,7 \text{ V}$ ) durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff eine ca.  $0,5 \mu\text{m}$  dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Diese Schicht bietet nur einen geringen Schutz gegen chemische oder mechanische Beanspruchungen.

Das Eloxieren ist ein Verfahren der „Spanlosen Fertigung“ (→ Beschichten, Konversionsschichten), das eine Verstärkung dieser Schicht ermöglicht. Damit wird das Aluminium veredelt, indem es einen erhöhten Widerstand gegen o.g. Beanspruchungen sowie evtl. ein hochwertigeres Aussehen durch Einfärben erhält.

Der Name des Verfahrens beschreibt die Art der Fertigung, nämlich das **EL** elektrolytische **OXI**-**DIEREN**. Bei diesem elektrochemischen Vorgang wird das Werkstück als Anode geschaltet, so dass das Verfahren auch als „Anodisieren“ bezeichnet wird.

Nach entsprechender Vorbereitung wird die Oberfläche im ersten Schritt in einem elektrochemischen Prozess umgewandelt. Die entstehende Schicht bezeichnet man als „Konversionsschicht“, da der Grundwerkstoff an der Schichtbildung beteiligt ist. Die Schicht wächst teilweise in den Grundwerkstoff hinein und ist an der Oberfläche porös, s. Abb. 63 bis 66.

Nach dem Eloxiervorgang werden die Poren durch so genanntes Verdichten geschlossen und die chemische Zwischenverbindung in ihre Endform überführt. Taucht man das Bauteil vor dem Verdichten in ein entsprechendes Farbbad, so lagern sich Farbpigmente in den Poren ein und können dann mit versiegelt werden.

Die so entstandene **Eloxal**-Schicht (**EL**ektrolytisch **OXI**diertes **AL**uminium) ist sehr hart und gegen viele chemische Substanzen unempfindlich. Ihre Dicke kann durch die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten, die Höhe der Eloxierspannung und die Länge der Eloxierdauer beeinflusst werden.

Die Aluminiumteile erhalten durch die Schicht ein veredeltes Aussehen. Bei der Wiederverwertung von eloxiertem Aluminium müssen keine problematischen Lackschichten entsorgt werden, da die Eloxalschicht sehr dünn ist und sich als Schlacke im Schmelzofen ablagert. Somit ist Eloxieren nicht zuletzt eine sehr umweltfreundliche Form der Oberflächenveredelung.



## Anwendungen:

- chem. Industrie: Behälter + Rohrleitungen, Korrosionsschutz, primär im Bereich pH 5 – 8  
Maschinenbau: Verschleißschutz (Zylinderlaufflächen, hydraulische Ausrüstungen)  
Architektur: für dekorative Zwecke, z.B. Fenster  
Allgemein: Korrosionsschutz, primär im Bereich pH 5 - 8; Haushaltsgeräte, Schilder, Beschläge...

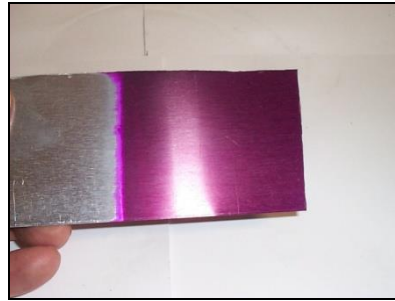


Abb. 62: Eloxierete Al-Produkte

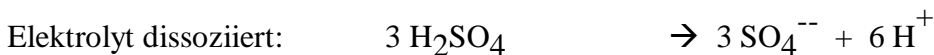
rechts: Ergebnis des Praktikums „Eloxieren“

Auf einem Blech aus Werkstoff AlMg3 soll eine Eloxal-Schicht hergestellt und anschließend eingefärbt werden. Die Schichtdicke wird meßtechnisch ermittelt. Weiterhin wird der elektrische Wirkungsgrad des Vorganges sowie das Volumen der sich entwickelnden Gase ( $H_2$ ,  $O_2$ ) berechnet. Und evtl. die optimale Färbezeit bestimmt.

## 5.3.2 Theoretische Grundlagen

### 5.3.2.1 Elektrochemische Reaktion:

Im Eloxierbad ( $H_2SO_4$  - haltiger wässriger Elektrolyt) laufen im Wesentlichen folgende (elektro)chemischen Reaktionen ab:



#### Reaktionen an der Anode:

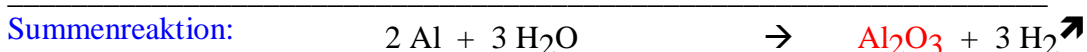
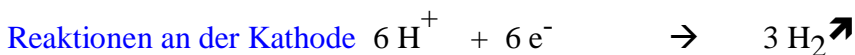
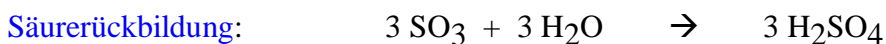
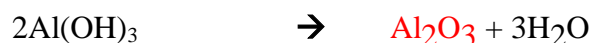
1. Oxidation von Aluminium-Atomen zu Aluminium-Ionen:



2. Ausfällung von schwerlöslichem Aluminiumhydroxid auf der Werkstückoberfläche:



3. Dehydratation des gebildeten Aluminiumhydroxids



Es fallen zwei Dinge ins Auge:

Die Bildung der Schicht an sich benötigt keine Schwefelsäure - diese dient nur als Elektrolyt und verringert massiv den elektrischen Widerstand des Bades. Ein Auffrischen der Schwefelsäure (Wiederherstellen der Ausgangskonzentration von 15 – 20 %) ist deswegen nur selten nötig.

An der Kathode (Minuspol) entsteht gasförmiger Wasserstoff, der wegen der Explosionsgefahr [→ Knallgas (Wasserstoff ist geruch-, geschmack- und farblos!)] abgeführt werden muss.

### 5.3.3 Aufbau der Eloxalschicht:

Zuerst entsteht elektrolytisch im Schwefelsäurebad eine geschlossene Schicht, die bei weiterem Wachstum in feine kapillarähnliche Poren übergeht, Abb. 66, links.

In diese Poren können Farbpigmente eingelagert werden: Abb.66, Mitte

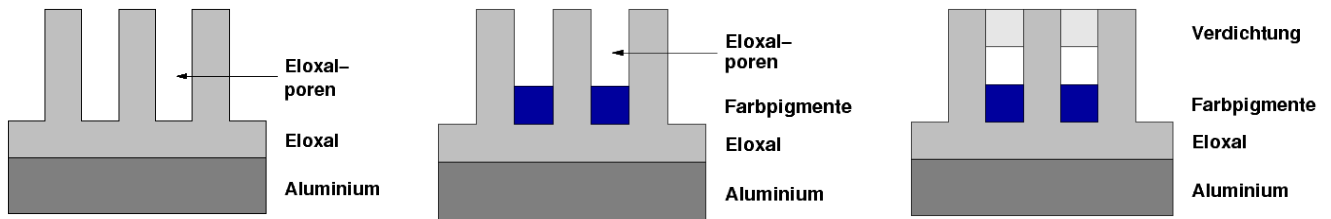


Abb. 63: Aufbau der Eloxalschicht (Eloxal =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sperrschicht)

Zum Schluss werden die Poren durch Versiegeln (auch „Sealing“ genannt) verschlossen Abb. 66, rechts. Dies geschieht durch eine Volumenzunahme der Schicht in Folge einer chemischen Reaktion mit dem Wasser.

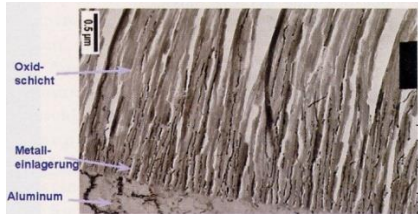


Abb. 64:

REM-Aufnahme mit erkennbaren Metallsalzeinlagerungen im unteren Teil der Poren der Oxidschicht

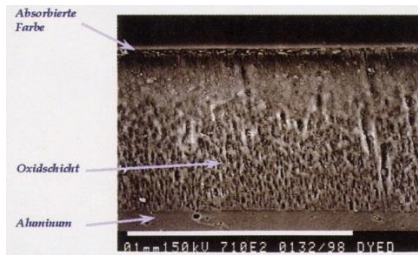
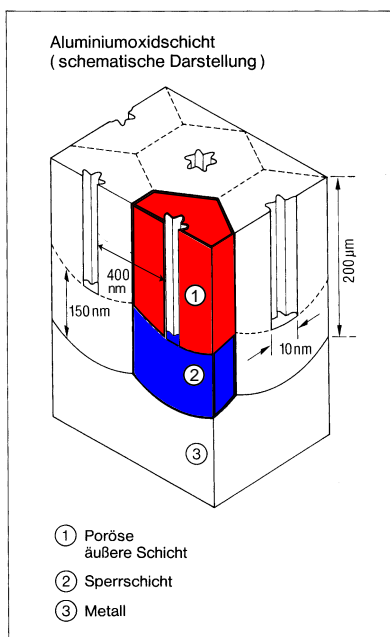


Abb. 65:

Weitere Möglichkeit der Färbung: Tauchen in organischen Farbstoffe  
REM-Aufnahme mit Farbschicht



Dreidimensional ergibt sich das nebenstehende Bild. Die Porendichte beträgt ca.  $600 \cdot 10^6$  pro  $\text{cm}^2$ .  
Die Farbe wird also nicht aufgetragen, sondern ist Bestandteil der Eloxalschicht und somit nach dem Verdichten der Schicht (Schließen der Poren) sehr gut gegen Abrieb und chemische Einflüsse geschützt.

Abb. 66:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nach dem Eloxieren (vor dem Verdichten)

### 5.3.4 Eigenschaften der Schicht:

Blankes Aluminium oxidiert an der Luft sehr schnell, überzieht sich dabei aber mit einer luftundurchlässigen farblosen Oxidschicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Diese sehr dünne (typischerweise  $0,5 \mu\text{m}$  dicke) Schicht schützt das Metall vor weiterem Angriff des Luftsauerstoffs. Sie ist relativ weich und unansehnlich

und genügt wegen ihrer sehr geringen Stärke keinen höheren Ansprüchen. Allerdings kann man durch gezielten Aufbau dieser Schicht mit Hilfe eines wässrigen Elektrolyten (→ Eloxieren) folgende Eigenschaften herausbilden:

- Härte: ca. 100 – 300 HV (beim Harteloxieren bis 600 HV !)
  - Schichtdicke: abhängig von Spannung und Baddauer 3-40 µm (beim Harteloxieren bis 600 µm!)
  - Durchschlagsfestigkeit: ca. 30 Volt pro µm
  - Farbe: farblos bis leicht gelblich oder grau; dadurch bleibt das metallische Aussehen des darunterliegenden Aluminiums erhalten - auch bei späterer Einfärbung.
  - mit geeigneten Metallsalzen kratzfest und lichtecht einfärbbar; mögliche Kombinationen mehrerer Farbstoffe ermöglichen fast jeden beliebigen Farbton.
- Es zeigt sich, dass die Eigenschaften der Schicht primär abhängig sind von  $t$ ,  $i$ ,  $U$ ,  $T$  und Elektrolytzusammensetzung.

### 5.3.5 Versuchsanordnung

Zur Vorbereitung des Eloxiervorganges muss die Probenoberfläche zunächst verschiedene Vorbehandlungen durchlaufen, s.u. Diese geschieht zunächst mechanisch, z.B. durch Schleifen und anschließend chemisch mit Hilfe eines Reinigungs- und eines Spülbades. Danach erfolgt der eigentliche Eloxierversuch, dessen prinzipieller Aufbau folgender Grafik zu entnehmen ist.

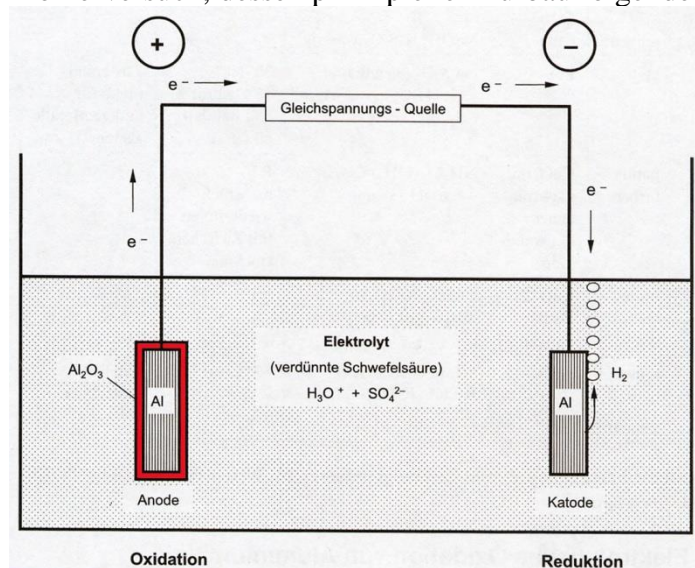


Abb. 67:  
Prinzip einer „Eloxalzele“, Details der (elektro)chemischen Reaktionen, s. o.

Als Stromquelle dient ein Galvanostat, der eine konstante Stromstärke unabhängig von den im Stromkreis befindlichen Widerständen und damit von der benötigten Spannung liefert. Somit kann bei bekannter Probenoberfläche die gewünschte Stromdichte eingestellt werden. Die Gegenelektrode besteht aus einem im verwendeten Elektrolyten inerten Werkstoff, z.B. Aluminium, Blei, Titan oder Platin und wird an den Minuspol des Galvanostaten angeschlossen. Das zu eloxierende Werkstück, in unserem Versuch ein Blech, wird dementsprechend an die Anode angeschlossen.

Für die Nachbehandlung nach dem Eloxieren sind drei weitere Bäder für das Säubern, Färben und Versiegeln erforderlich, so dass die komplette 7-stufige Versuchsanordnung wie folgt aussieht:

## Schleifen

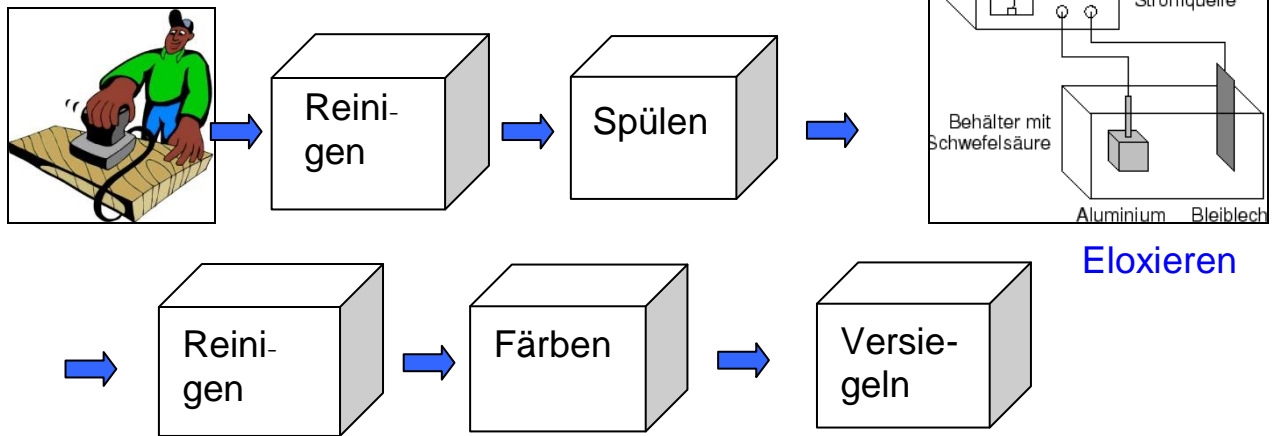


Abb. 68: Verfahrensschritte beim Eloxieren

### 5.3.6 Oberflächenvorbereitung

Das spätere Aussehen kann je nach gewünschter Oberfläche durch vorgelagerte mechanische und/oder chemische Verfahren beeinflusst werden, zum Beispiel:

- Schleifen → gleichmäßig rauhe Oberfläche
- Bürsten → rauhe Oberfläche mit Vorzugsrichtung
- Polieren → sehr glatte Oberfläche
- Sandstrahlen → recht rauhe Oberfläche
- Beizen → ganz leichtes Anrauen
- Mattieren → leichtes Anrauen

Durch spezielles Bürsten lässt sich eine Oberfläche erzeugen, die Edelstahl zum Verwechseln ähnlich sieht - mit dem Vorteil, dass Fingerabdrücke auf Eloxalschichten keine Spuren hinterlassen. Damit sind sie vorzüglich zur Herstellung pflegeleichter Gegenstände geeignet.

#### 5.3.6.1 Reinigung

Eine wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Eloxierung ist ein absolut fett- und staubfreies Werkstück. Deswegen werden die Werkstücke vor dem Eloxalbad gründlich chemisch gereinigt. Dies geschieht meist in Bädern aus Natronlauge oder Soda.

#### 5.3.6.2 Spülen

Um sämtliche Reste der Reinigungsmittel zu entfernen, werden die Werkstücke gründlich mit entionisiertem Wasser gespült.

### 5.3.7 Eloxieren/Anodisieren

Dieses ist der wichtigste aber zugleich auch der unkritischste Arbeitsschritt. Das am weitesten verbreitete, einfachste und auch im Praktikum angewendete Verfahren zur Herstellung der Eloxalschicht ist das so genannte Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren (GS-Verfahren). Hierbei werden die Werkstücke als Anode (Pluspol) in ein wässriges Schwefelsäurebad getaucht während die Kathode (Minuspol) z.B. durch ein kreisförmig gebogenes Al-Blech dargestellt wird. Bei ca. 12-18 Volt Gleichspannung und Stromdichten von  $1,5 \text{ A/dm}^2$  ( $15 \text{ mA/cm}^2$ ) erfolgt das Anodisieren über 30-60 Minuten.

Weitere Verfahren sind das Chromsäure- das Oxalsäure-Verfahren und das Hartanodisieren.

Die am Galvanostaten einzustellende Stromstärke ergibt sich bei gegebener Stromdichte nach Bestimmung der Probenoberfläche.

Unser Eloxiervorgang findet in 15-20 Gew.%iger Schwefelsäure statt. Die genaue Konzentration ist nicht kritisch. Beim Verdünnen von hochkonzentrierter Säure gilt: „Erst das Wasser dann die Säure, sonst passiert das Ungeheure“, d.h. niemals das destillierte Wasser direkt in die Schwefelsäure gießen - immer umgekehrt: Da sich das Gemisch beim Verdünnen stark erwärmt, besteht sonst Spritz- und

Verdampfungsgefahr! Also die Schwefelsäure *langsam* in das (möglichst kalte) destillierte Wasser einrühren. *Unbedingt Schutzbrille, Handschuhe sowie alte Kleidung tragen!*

Alle zu eloxierenden Oberflächen des Werkstücks müssen in das Säurebad eintauchen, da nur die der Säure ausgesetzten Oberflächen die Eloxalschicht bilden können. Dies erreicht man am einfachsten durch Titan- oder Aluminiumdraht, der z.B. durch im Werkstück vorhandene Ösen gezogen wird oder eine dünne Aluminiumstange mit Haken oder Gewinde, die in ein Gewinde des Werkstücks geschraubt wird. Da über die Befestigung gleichzeitig der Strom fließt, sollte die Verbindung innig und die Kontaktstelle möglichst großflächig sein. Das widerspricht naturgemäß der Forderung nach möglichst wenig abgedeckter Oberfläche (da diese eben nicht eloxiert wird → Fehlstellen).

Das Werkstück (Blech) bildet die Anode – d.h. es wird an den Pluspol unserer Stromquelle angeschlossen. Die Kathode bildet unser Aluminiumblech, das mit dem Minuspol verbunden wird.

Beim **Harteloxalverfahren** wird die Schichtdicke durch sehr hohe Badspannungen noch mal deutlich erhöht. Diese Schichten werden für härteste Einsatzbedingungen in der Industrie verwendet.

Während des Wachstums der Eloxalschicht erhöht sich deren elektrischer Widerstand (die Dicke der Schicht wächst) und der Stromfluss sinkt. Dieses kann man per Hand durch Erhöhung der Spannung ausgleichen oder man verwendet gleich ein stromreguliertes Netzteil (Galvanostat) und stellt den gewünschten Strom vorher ein.

Es bildet sich nach und nach eine ganz leicht gelblich gefärbte Oberfläche her-aus und der Glanz verschwindet. An der Kathode bilden sich Blasen aus  $H_2$ . Dies ist normal und zeigt, dass die elektrochemische Reaktion abläuft. An der Anode entwickelt sich  $O_2$ .

### 5. 3.8 Nachbehandlung

#### 5. 3.8.1 Spülen

Um sämtliche Reste der Säure zu entfernen und das Farbstoffbad zu schützen, werden die Werkstücke nochmals gründlich mit Wasser gespült, eventuell wird gezielt neutralisiert.

#### 5. 3.8.2 Farbbad

Im Farbbad erfolgt dann die Einfärbung der gebildeten Eloxalschicht bei etwa 50 Grad Celsius. Je nach Konzentration, gewünschter Farbnuance und Legierung des Werkstücks verweilt es hier bis zu 10 Minuten

#### 5. 3.8.3 Versiegeln (Sealing)

Direkt nach dem Farbbad bringt man die Werkstücke in kochendes Wasser, wodurch die Eloxalschicht verdichtet wird. Dies geschieht durch Umwandlung der Oberflächenschicht in  $\gamma-Al_2O_3$  und  $H_2O$ . Die eingeschlossenen Farbpigmente werden so versiegelt und es bildet sich die gewünschte korrosionsbeständige, kratz feste Oberfläche.

Damit sich keine Kalkablagerungen bilden, wird nicht normales Leitungswasser sondern entionisiertes Wasser benutzt.

#### Aufgabe zum Eloxieren:

Berechnen Sie aus der gemessenen Schichtdicke (Annahme: homogene -  $Al_2O_3$ -Schicht) über das 1. Faradaysche Gesetz die Stärke des Abscheidestromes  $I_A$  für die  $Al_2O_3$ -Bildung. Vergleichen Sie diese Stromstärke mit der am Galvanostaten eingestellten Stromstärke ( $I_{ges.}$ ). Begründen Sie die Abweichung und berechnen Sie die Stromausbeute  $\beta$ , die wie folgt definiert ist:  $\beta = I_A/I_{ges.}$

Berechnen Sie weiterhin die während des Eloxierens entstehenden Gasmenge an  $O_2$  und  $H_2$

Geg.:  $I = 3A$ ,  $t = 3600 s$ ,  $d = 15 \mu m$  (gemessene Schichtdicke), Blechabmessungen:  $10 cm \times 10 cm$  (Dicke vernachlässigbar),

$M(O_2) = 32 g/mol$ ,  $M(H_2) = 2 g/mol$ ,  $M(Al_2O_3) = 101,96 g/mol$ ,  $\rho(Al_2O_3) = 3,94 g/cm^3$ ,  $z = 6$ .

Ges.:  $\eta$  in %,  $V_{O_2}$  und  $V_{H_2}$  in lit unter Normalbedingungen

Literatur: Verfahren der Oberflächentechnik, Hansgeorg Hofmann, Fachbuchverlag Leipzig, s. auch unter <http://www.electronic-things.de>

## 5.4 Elektrochemisches Polieren (Elektropolieren)

### Zum Vergleich: Mechanisches Polieren:

Beim mechanischen Polieren tritt die Einebnung nicht allein durch Abtragen der Spitzen auf. Diese werden vielmehr zusätzlich plastisch verformt, wobei die Vertiefungen zugeschmiert werden. Wegen der dabei auftretenden großen mechanischen Kräfte und wegen der durch Reibung entstehenden hohen Temperatur wird das Gefüge der Probe bis in oberflächenfernere Bereiche hinein gestört. Die Oberfläche wird dabei mehrere Mikrometer tief feinkristallin oder sogar amorph (Beilby-Schicht). Die Teilchen des Poliermittels hinterlassen Schleifspuren (wenigstens einige hundert nm breit). Zusätzlich werden Schleifmittelteilchen in die Oberfläche eingearbeitet. Außerdem treten Polierfehler bei örtlich unterschiedlicher Härte, besonders an inhomogenen Proben, auf. Somit wird die Oberfläche zwar optisch geschönt, hat aber nach dem Poliervorgang ganz andere, meist unerwünschte, physikalische und chemische Eigenschaften als das Grundmaterial.

Darüber bildet sich immer noch eine Adsorptionsschicht, die zumindest aus adsorbierten Gasen (i.A.  $O_2$ ) besteht. In Abb. 69 ist der Aufbau der Bearbeitungszone schematisch dargestellt.

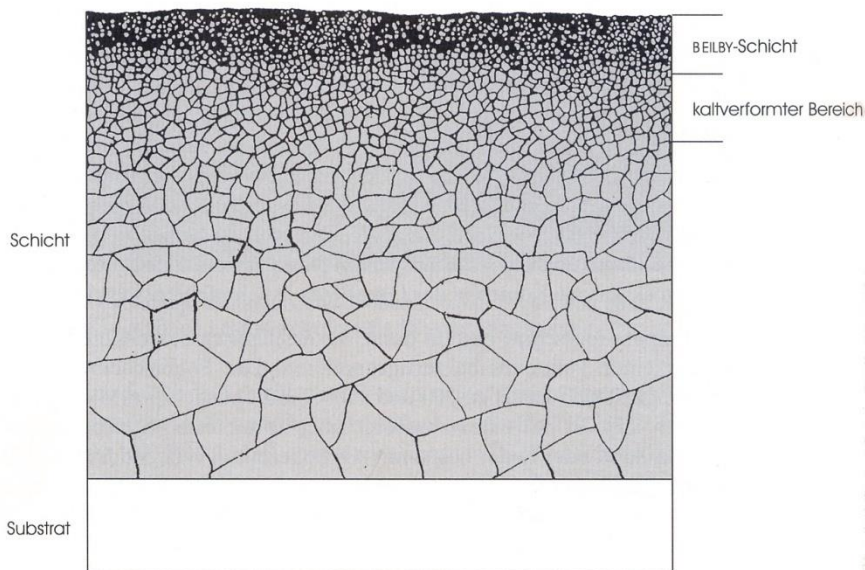


Abb. 69:

Aufbau der Oberfläche nach Schleifen und Polieren

### Elektropolieren

Beim Elektropolieren findet nur eine Abtragung von Material statt. Es greifen keine mechanischen Kräfte an. Die entstehende Oberfläche gleicht daher chemisch und physikalisch dem Grundmaterial. Sie ist allenfalls in manchen Fällen von einer dünnen, festen Deckschicht überzogen. Für Proben mit großer Rauigkeit ist das Verfahren weniger geeignet, da hier die Polierzeiten zu lang werden. Auf homogenen Proben und besonders bei Einkristallen kann die Oberflächenrauigkeit jedoch auf 10 - 15 nm und noch darunter gesenkt werden. Durch Elektropolieren hergestellte ebene und reine Metalloberflächen haben ein günstigeres Verschleiß- und Korrosionsverhalten als mechanisch polierte. Sie eignen sich auch ganz besonders zum Aufbringen galvanischer Überzüge. Die einzelnen Körner eines polykristallinen Materials werden unter optimalen Polierbedingungen mit gleicher Geschwindigkeit angegriffen. Ein Herausarbeiten der Korngrenzen wie beim Ätzen tritt dann nicht mehr auf. Starke mechanische Beanspruchung der Oberfläche vor dem Abtragvorgang kann aber zu örtlich verschiedener Poliergeschwindigkeit führen. Größere Fehler treten an Rissen, Poren und Einschlüssen auf. Die Gleichmäßigkeit und Ebenheit der Oberfläche wird dadurch beeinträchtigt. Andererseits können diese Effekte aber auch ausgenutzt werden, um die Struktur der Probe ohne solche zusätzlichen Veränderungen, welche durch mechanisches Polieren entstehen würden, metallographisch untersuchen zu können.

Eine einwandfreie Oberflächengüte des Schliffes erreicht man durch elektrolytisches Polieren, weil dadurch eine plastische Verformung der Schichtoberfläche vermieden werden kann. Darüber hinaus wird dabei der Probekörper keiner nennenswerten thermischen Belastung ausgesetzt. Die entstehende Oberfläche gleicht daher chemisch und physikalisch dem Grundmaterial. Die Oberflächenrauigkeit

kann im günstigen Fall auf ca. 10 nm gesenkt werden. Zudem ist das elektrolytische Polieren, dessen Prinzip dem einer Korrosion entspricht, zeitsparend und gut reproduzierbar. Wie geht das ?

### 5.4.2 Theoretische Grundlagen

Elektropolieren führt zu einer mikroskopische extrem gut eingebneter Oberfläche. Wie kann ein elektrochemischer Auflösungsprozess wie bei der Korrosion dazu führen ?

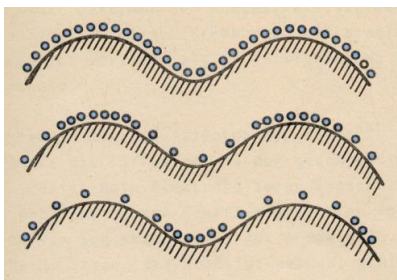
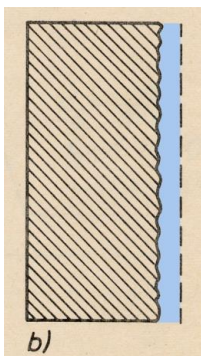
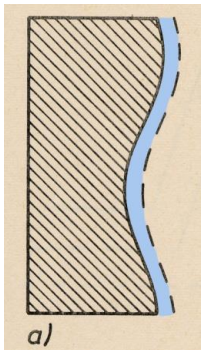


Abb. 70: Mögliche Einebnungsmechanismen

a) Makrorauhe Oberfläche:  
Nernstsche Diffusionsschicht kann deren Kontur folgen → an Rauigkeitsspitzen ist der Weg zur Kathode größer als bis in Rauigkeitstäler → Erhebungen liegen auf einem höheren Pot. und werden stärker abgetragen

b) Mikrorauhe Oberfläche:  
Unterschiedliche Spannungsabfälle vernachlässigbar → Diffusionswege durch die Nernstsche Diffusionsschicht sind für Einebnung entscheidend

c) Unterschiedliche Belegung der Oberfläche mit Adsorbat → Inhibitor, Katalysator

Es hat sich gezeigt, dass eine zusätzliche dünne Salzdeckschicht auf der Oberfläche nötig ist, durch deren statistisch verteilten Leerstellen eine ebensolche, d.h. von der Orientierung der Körner und Korngrenzen unabhängige Einebnung erfolgen kann !

**Realisation:** Anodische Metallauflösung im transpassiven Bereich der  $i$ - $U$ -Kurve (im Bereich der anodischen Grenzstromdichte).

Es gilt:

I: (1. Ficksches Gesetz)

II: (1. Faradaysches Gesetz)

I + II →

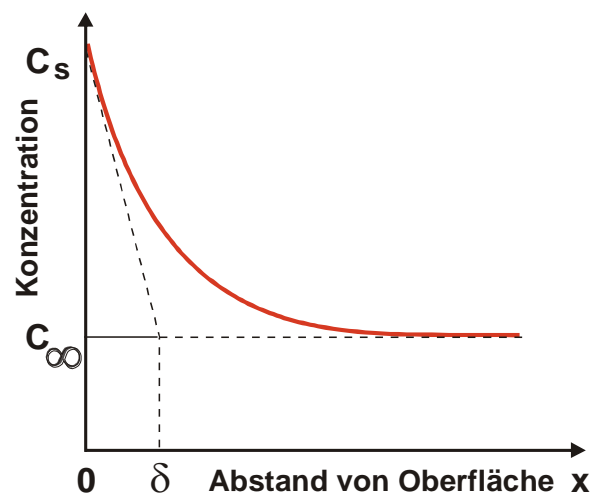


Abb. 71: Konzentrationsverlauf vor der Oberfläche

Wenn an der Oberfläche die Sättigung  $c_s$  erreicht, d.h. eine Salzdeckschicht ausgefallen ist, gilt nach Abb. 74:

$$i = \bar{i} = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_s - c_{\infty}}{\delta} \quad \text{mit } \bar{i} = \text{obere Grenzstromdichte.}$$

Dies ist eine Voraussetzung für das Elektropolieren. Da die Salzdeckschicht keine Metallbindung hat, ist ihr Auflösungsverhalten rein chemisch, d.h. sie sollte keine Abhängigkeit vom Elektrodenpotential zeigen.

Man erkennt:

- a) wenn  $\delta$  fällt, steigt  $\bar{i}$ , ( $\rightarrow$  ECM = Electro Chemical Machining)
- b)  $i = \text{const.}$  im Bereich des Elektropolierens  $\rightarrow$  Salzdeckschicht

dazu ein **Versuch**  $\rightarrow$  man erkennt einen zähflüssigen Elektropolierfilm vor der Oberfläche (Einebnung der größeren Rauigkeiten) und  $i = f(\text{Konvektion})$ . Die Salzdeckschicht ist nicht erkennbar (nur wenige nm dick).

Wie könnte man die Dicke dieser Schicht bestimmen? (Sie ist nur während des Versuchs beständig).

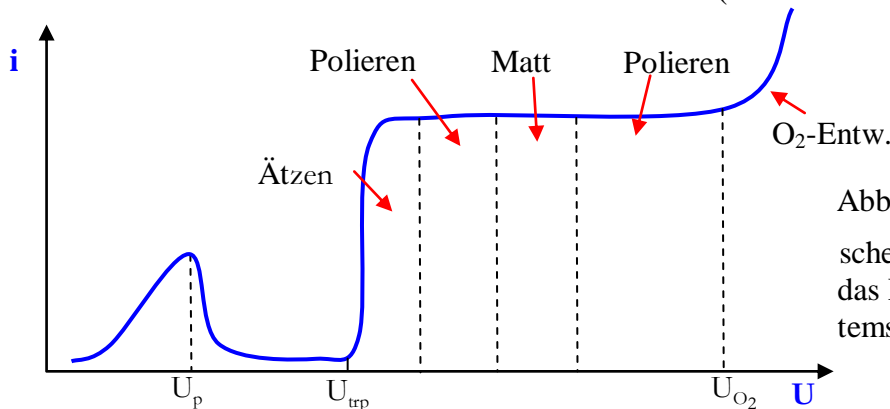


Abb. 72:  
schematische i-U-Kurve eines für das Elektropolieren geeigneten Systems Metall/Elektrolyt

Einebnung wird durch Bildung einer festen (nm) und flüssigen ( $\mu\text{m}$ ) Deckschicht während des Elektropoliervorganges ermöglicht  $\Rightarrow$  homogene Oberfläche ( $E_{\perp}$ )  $\Rightarrow$  optimale Passivschichtbildung...

### 5.4.3 Resultate, Werkstoffe und Einsatzgebiete

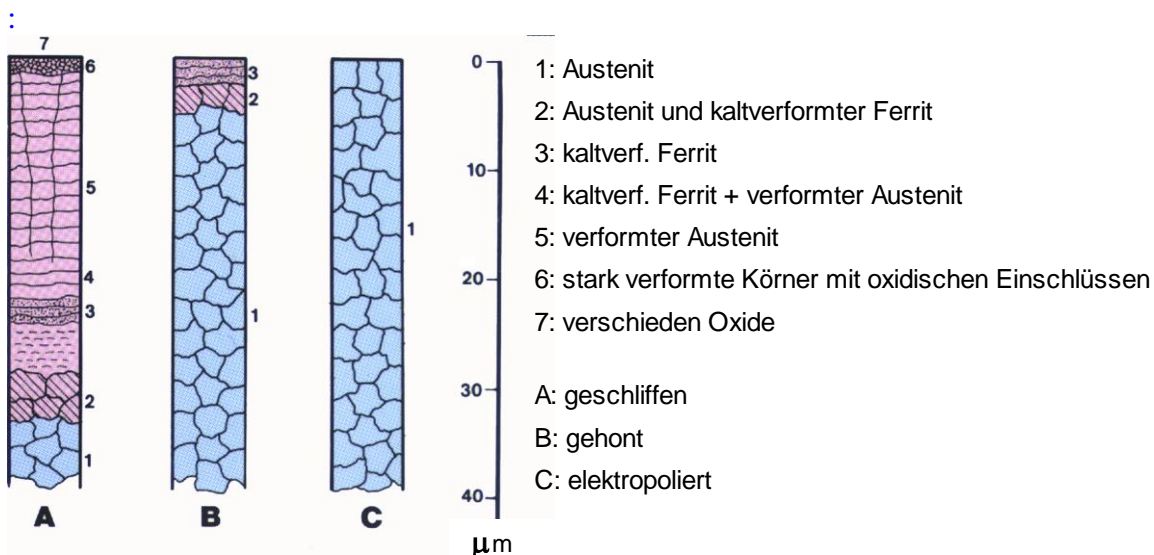


Abb. 73: Gefügebau im Bereich der Oberfläche: Vergleich verschiedener Verfahren

#### Einsatzgebiete:

- Abbau von oberflächennahen Werkstoffschichten, die z.B. durch mechanische Bearbeitung (Drehen, Bohren, Schleifen, Polieren) entstehen und die Werkstoffeigenschaften beeinflussen  $\Rightarrow$  legt die unverfälschten Eigenschaften des Werkstoffes frei.



- ❑ Mikroskopische Einebnung der Oberfläche  $\Rightarrow$  Rauigkeit  $\downarrow$   $\Rightarrow$  Verringerung der realen Oberfläche, Oberflächen-E  $\downarrow$
- ❑ Erhöhung der Dauerfestigkeit
- ❑ Verbesserung des Diffusionsverhaltens (Lötbarkeit)
- ❑ Verbesserung der Haftung galvanischer Schichten
- ❑ Erhöhung des Reflexionsvermögens, etc...
- ❑ Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, s. Abb. 78 + VL.
- ❑ Korrosionsschutz

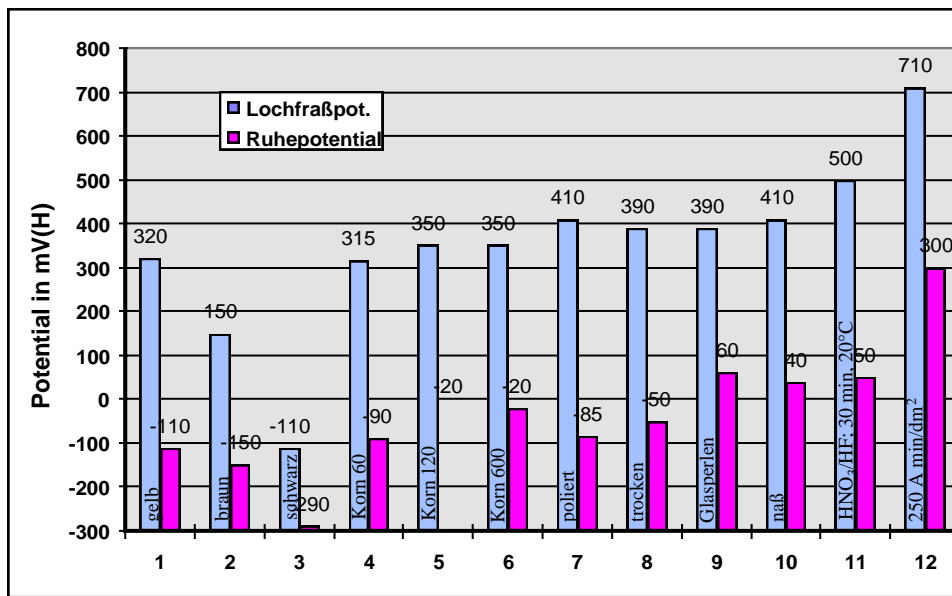


Abb. 74: Lfr-Potential von X10 CrNiMoTi 18 10 in 0,1m NaCl bei 30°C, belüftet

- 1 – 3: Glühfarben,
- 4 - 7: geschliffen,
- 8 - 10: gestrahlt,
- 11: chemisch gebeizt,
- 12: elektroliert!

❑ Entgratung und Oberflächenveredlung:

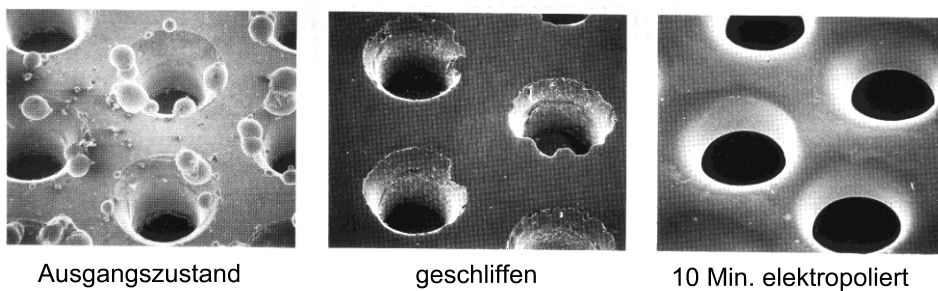


Abb. 75: Vergleich des Entgratens durch Schleifen und Elektropolieren

verarbeitete Erzeugnisse:

- schüttfähige Massenkleinteile (in Trommeln oder Tauchglocken)
- Drähte, Bänder, Ketten (kontinuierlich in Durchzugsanlagen)
- Rohre (Spezialanlagen zum Innenelektropolieren)
- Großbehälter und großflächige Bauteile (partielle Verfahren)

verarbeitete Werkstoffe (gut zu elektropolieren):

Stähle: Werkzeug-, Bau- und Sonderstähle, austenitische-, ferritische Cr- und Cr-Ni-Stähle

Cu- und Cu-Legierungen

Al- und Al-Legierungen

Ni- und Ni-Basis-Legierungen

Dentallegierungen

Ti, Nb, Ta, W, Au, Ag, Cd, Co etc.

Anwendungsbereiche:

- Reinstgassysteme
- Pharmazie und Biotechnik
- Kerntechnik
- Papierindustrie und Zellstoffindustrie
- Vakuumtechnik
- (Probenvorbereitung in der Elektrochemie)

weiterführende Literatur zum Thema „[Elektrochemisches Polieren](#)“

## 5.6 Thermisches Spritzen (Flammspritzen)

Anwendung: primär Korrosionsschutz, (evtl. Gehäuse...)

Zusatz-Werkstoffe:

- Stahl, niedrig und hoch legiert (ferritisch und austenitisch)
- Metalle (z.B. Mo, Cu, Ni, Sn, Al, Zn und deren Legierungen)
- Karbide
- Oxide
- Pulvergemische

Prinzip der Durchführung:

Abschmelzen und Beschleunigen von draht-, stab- oder pulverförmigen Zusatzwerkstoffen in einer Gasflamme oder im elektrischen Lichtbogen (2600 - 3200°C).

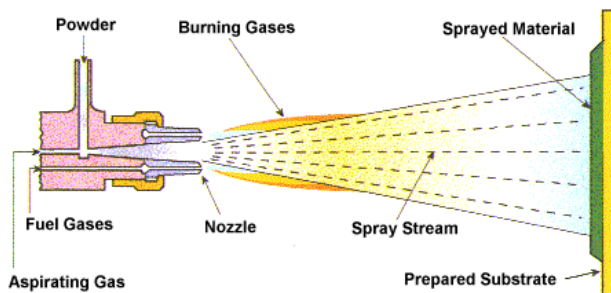


Abb. 76:

O<sub>2</sub>-gespeiste Gasflammen-Spritzpistole

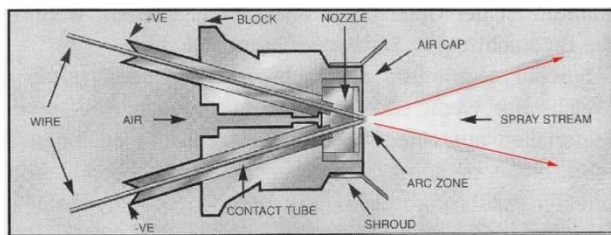


Abb. 77:

Elektrische Lichtbogen-Spritzpistole

Beachte: Spritzabstand nur 100 - 150 mm, vertikal applizieren (Poren...)

Schutzmaßnahmen da Metallstaub + Lärm ⇒ O<sub>2</sub>-gespeister Schutzhelm

Oberflächenvorbereitung (ISO 8501-1 + EN 22063):

"Strahlen", z.B. mit Hartgußkies führt zu reiner Oberfläche mit best. Rauigkeit

Schichtbildung: 1µm < Tröpfchen-Ø < 300µm ⇒ T<sub>↓</sub> während des Fluges ⇒ flüssig + fest auf

Oberfläche (kaum T<sup>↑</sup>) ⇒ Porenbildung (wird durch Korrosionsprodukte geschlossen). Besser: Verdichtung der Schicht (sofort) mit organischen Werkstoffen (Vinylchlorid, Epoxidharz, PU...)

Wirkprinzip:

Anwendungen:

Mit dem Hochgeschwindigkeitsflammspritzen, kurz HVOF, gibt es eine umweltverträgliche Alternative zum galvanischen Hartverchromen. Als Beschichtungsmaterial sind die Karbide des Wolframs oder Chroms am geeignetsten. Da sich reine Karbide nicht zum thermischen Beschichten eignen, werden Sie in eine metallische Matrix eingebettet, üblicherweise Kobalt oder Nickel/Chrom. Die Korrosionsbeständigkeit der metallischen Matrix, gepaart mit der Verschleißbeständigkeit des karbidischen Anteils ergibt die hervorragende Eignung dieser Schichtsysteme als Hartchromersatz.

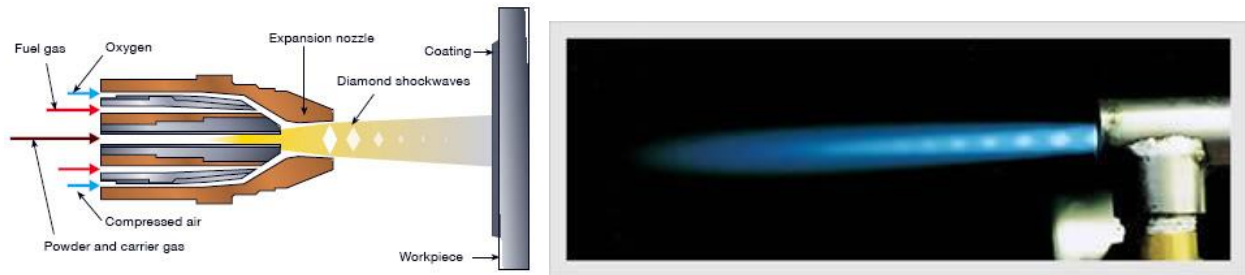


Abb. 78: Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

links: schematisch

rechts: Foto, s. auch Video

Standardisierte Härteprüfungen und Verschleißtests ergaben durchweg bessere Ergebnisse als die galvanischen Hartchromschichten. Korrosionstests über 24 Stunden in alkalisch-wässrigen Lösungen, in säurehaltigen- und Salzlösungen kamen zum gleichen Resultat. HVOF gespritzte, karbidische Werkstoffe sind galvanischen Hartchromschichten klar überlegen.

## 5.6 Abscheidungen aus der Dampfphase (PVD, CVD)

### 5.6.1 Allgemeines

→ Physical- und Chemical Vapour Deposition sind Verfahren der Dünnschichttechnologie

PVD- und CVD-Verfahren sind entwickelt worden, um den gesteigerten Oberflächenbeanspruchungen, wie sie heute z. B. durch Korrosion, abrasiven, erosiven oder adhäsiven Verschleiß (s.Kap. Tribologie) gegeben sind, zu genügen.

Die dünnen Schichten ( $\mu\text{m}$ ) sollen die Reibung, die Erwärmung, die Kaltverschweißung und - im Falle von Schneidwerkzeugen - die Schneidkräfte bzw. die Diffusion zwischen Span und Werkzeug verringern. Die Schichtmaterialien sollten daher folgende Eigenschaften haben:

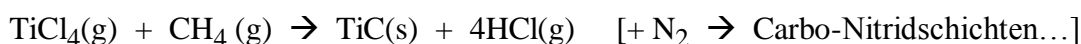
1. geringe Reibung
2. geringe Adhäsion
3. geringe Abrasion
4. hohe chemische Stabilität
5. hohe Zähigkeit.

Schichten mit solchen Eigenschaften werden heute mit dem PVD- und dem CVD-Verfahren aufgebracht

### CVD-Verfahren (Chemical Vapour-Deposition)

Als CVD-Verfahren werden Beschichtungsprozesse bezeichnet, bei denen gasförmige chemische Verbindungen unter katalytischer Wirkung der zu beschichtenden Festkörperoberfläche bei relativ hohen Temperaturen (ca. 800-1200 °C) miteinander reagieren und das Reaktionsprodukt (d. h. eine chemische Verbindung) sich als Feststoff auf der Oberfläche niederschlägt. Hierbei muss die Werkstücktemperatur über der Temperatur des Gasgemisches liegen. Auf dieses Verfahren wird hier nicht näher eingegangen. Ein Vakuum wie beim PVD-Verfahren ist hier nicht Voraussetzung.

Das Metall wird als leichtflüchtige chemische Verbindung gasförmig in die Reaktionskammer eingebracht. So werden primär Verbindungsschichten aufgebracht. Beispiel:



Auf dieses Verfahren wird hier nicht näher eingegangen

## PVD-Verfahren (Phemical Vapour-Deposition)

PVD-Prozesse sind atomare Prozesse, in denen das Material, das die Schicht bilden soll, in einem evakuierten Gefäß ( $10^{-5}$  bis  $10^{-9}$  Torr), dem Rezipienten, zunächst mit Hilfe einer Verdampfungsvorrichtung verdampft wird. Der Dampf wird durch ein verdünntes Gas oder Plasma linear in Richtung auf das zu beschichtende Werkstücks, das Substrat, transportiert. Dort kondensiert er und bildet die Schicht. PVD-Prozesse laufen bei deutlich niedrigeren Temperaturen (i.A.  $< 500$  °C) und Drücken deutlich unterhalb des Atmosphärendrucks ab. Die Schichten dienen primär dem Verschleiß- und Korrosionsschutz

### Vorteile:

Es können thermische empfindlichere Werkstoffe beschichtet werden, z. B. anlaßempfindliche Werkstoffe wie Werkzeug- Kaltarbeits- und Schnellarbeitsstähle ohne Härteverlust und sogar Kunststoffe. Die Ursache dafür ist das zusätzliche, künstlich erzeugte Plasma und die durch die Bogenentladung bewirkte hohe Ionenenergie. Weiterhin tritt nur geringer Verzug auf und es ist keine thermischen Nachbehandlungen nötig. Außerdem sind die Schichtdicken sehr gering (einige  $\mu\text{m}$ ) so dass auch nur geringe Spannungen in der Schicht auftreten und diese trotz der enormen Härte (z.B. HV  $> 2000$ ) nicht zum Abplatzen neigt. Entscheidend sind auch der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht- und Grundwerkstoff sowie die Differenz zwischen Abscheidungs- und Anwendungstemperatur des betreffenden Werkstoffverbunds. Bei geeigneter Vorgehensweise ergeben sich:

Verlängerungen der Standzeit (im Durchschnitt 100 – 300 %  
Steigerung der Bearbeitungsgeschwindigkeit um bis zu 100 %  
Einsparung von Rüstzeiten durch weniger Werkzeugwechsel  
Höhere Schnittkraft bei geringerer Leistungsaufnahme  
kaum Schmiermittel nötig

Massive Senkung der Produktionskosten
---------------------------------------

Beschichtbarkeit thermisch empfindlicher Werkstoffe

Verbesserte Oberflächenqualität und Maßhaltigkeit der Werkstücke (geringerer Verzug)

Gut Haftung der Schicht auch bei relativ niedrigen Temperaturen ( 200 – 700 °C)

Gute Korrosions- und Verschleißfestigkeit

Niedriger Reibungskoeffizient und geringe Neigung zum Kleben und Verschweißen.

weitgehendes Vermeiden der Bildung von Aufbauschnitten

Edles Aussehen → dekorative Anwendungen möglich

Vor dem Beschichten können alle Teile fertigbearbeitet und wärmebehandelt werden

### Einsatzgebiete und Anwendungen:

- Maschinenbau (Hartstoffschichten für Bohrer, Fräser, Stanz-, Tiefzieh- und Spritzgußwerkzeuge)
  - Automobilindustrie (vom Bolzen bis zum Ventil)
  - Hydraulik und Pneumatik
  - Textilindustrie (Düsen, Messer oder Greifer)
  - optische Interferenzschichten
  - Spiegelbeschichtungen
  - Dekorative Schichten
  - Permeationsschutzschichten auf Verpackungsmaterial
  - Elektrisch leitende Filme
  - Korrosionsschutzfilme
  - Medizintechnik
  - Sportartikel
- etc.

Beispiele für die genannten Vorteile sowie beschichtete Werkstücke sind in den nachfolgenden Abbildungen zu sehen.

Werkzeug	Werkzeuggröße (mm)	Werkzeugmaterial	Werkstückmaterial	Leistung unbeschichtet	Leistung beschichtet
Spiralbohrer	Ø8x117	HSS	42 CrMo4 vergütet 1.000 N/mm <sup>2</sup>	34 Durchgangslöcher, 30mm Platte V = 25 m/Min. s = 0,09 mm	219 Durchgangslöcher 30mm Platte V = 25 m Min. s = 0,09 mm
Räumnadel	Ø 30x1.200	ASP	Stahl chromhaltig	2.000 Stück pro Scharfschliff	~ 16.000 Stück pro Scharfschliff
Schneidrad	Ø 150x26	HSS	BZ80	214 Stück pro Nachschliff	918 Stück pro Nachschliff
Walzfräser (Vollstahl-Stirnrad-Walzfräser)	Ø 60x110	DMo5	C45 + C60	V = 80 m/Min.	Standzeit: 8-fach vor/3-4-fach nach dem 1. Nachschliff
Fließpreßstempel	8,6x85	1.3343	19 MnB4	Keine Produktion möglich	10.000 bis 15.000 Teile
Kunststoffspritzgußform und Werkzeug	25x25x25	RAB1	Bakelit	48.000 Schüsse, danach sichtbarer Verschleiß; nach 150.000 Schüssen Werkzeug unbrauchbar	300.000 Schüsse ohne Anzeichen von Verschleiß

Abb. 79: Vergleich der „Leistung“ verschiedener Werkzeuge im beschichteten und unbeschichteten Zustand

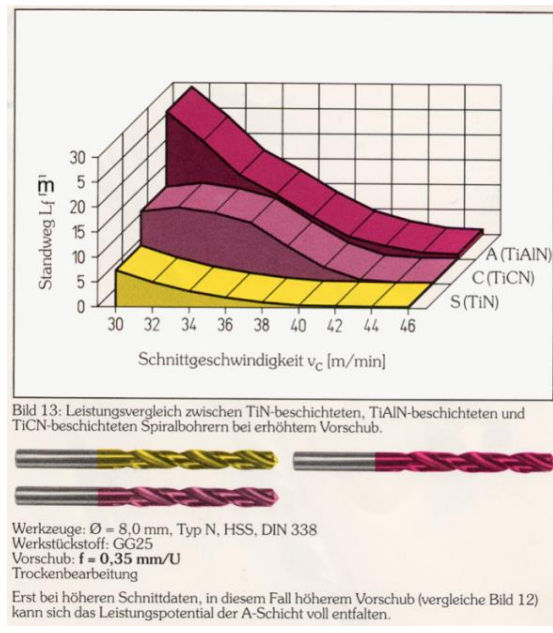
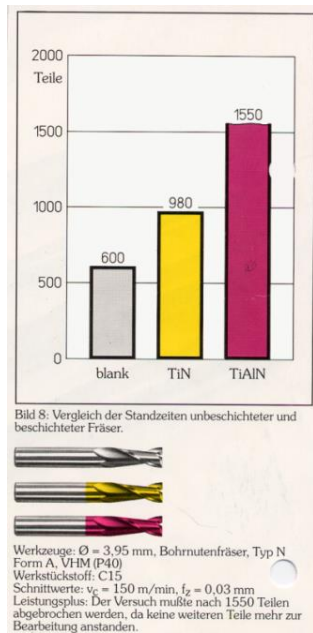


Abb. 80: Standzeiten- und Leistungsvergleich verschiedener Ti Hartstoffbeschichtungen

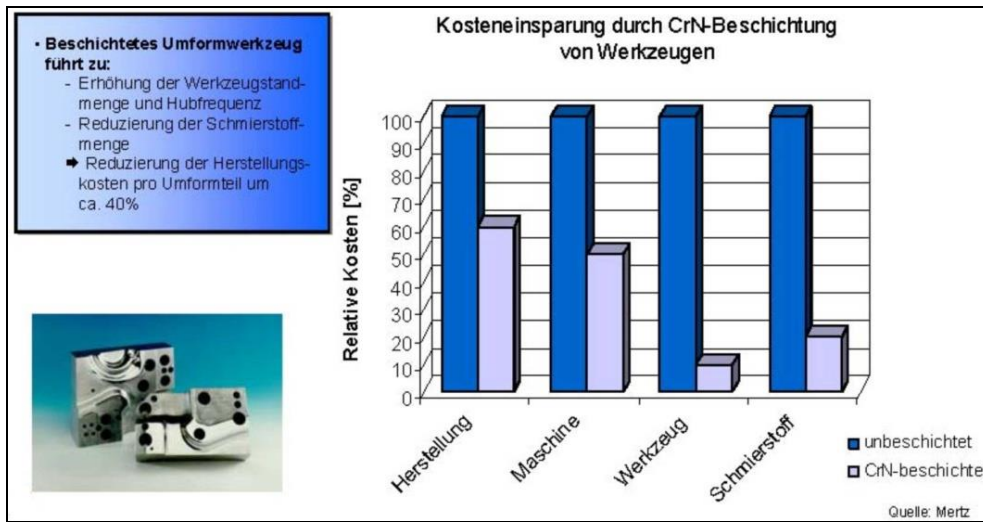


Abb. 81: Vorteile bei Beschichtung CrN-Beschichtungen mit dem PVD- Verfahren

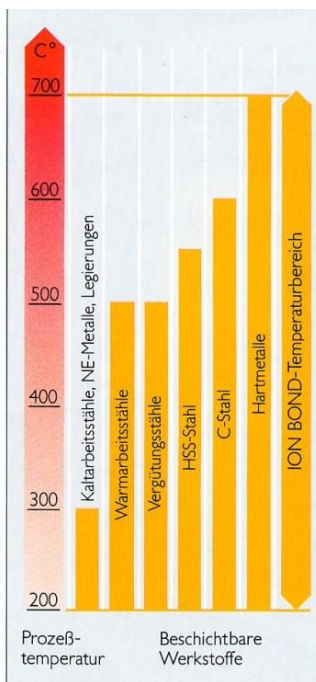


Abb. 82:

T-Bereich des Ion-Bond-Verfahrens und mögliche beschichtbare Werkstoffgruppen

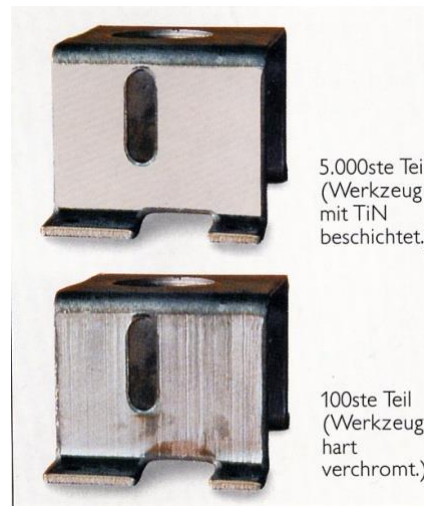


Abb. 83: Vergleich der Oberflächenqualität



Abb. 84:

Links: PVD-beschichtete Komponenten (HV > 2000), s.auch [http://www.surfaceng.com/serv\\_physicalvapour.html](http://www.surfaceng.com/serv_physicalvapour.html) → Animationen

Rechts: PVD-beschichtete Fräser



Abb. 85:  
TiN-Schichten auf Gegenständen  
des täglichen Gebrauchs



Abb. 86: TiN-Schichten auf Bohrern und Fräsern



Abb. 87:  
PVD-metallisiertes Handygehäuse  
(elektromagnetische Abschirmung



Abb. 88 PVD-metallisierter Reflektor  
(Autoscheinwerfer)

Stoffe	Struktur	Funktion und Eigenschaften
z.B. TiN, TiC, W <sub>2</sub> C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> s. auch Tabelle		Verschleißschutz Reibungsminderung Korrosionsschutz Diffusionsbarriere Optik
z.B. Ni, Ti		Haftungsvermittlung Reißbarriere
z.B. Metalle Keramik Kunststoffe		Tragendes Element Festigkeit Steifigkeit Zähigkeit

Abb. 89: Aufbau und Funktionsweise eines Schichtverbundwerkstoffes

**Nachteile:**



Evtl. unterschiedliche Schichtdicken und -Eigenschaften vor allem bei größeren, komplexen Oberflächen.



Abb. 90:  
PVD-Anlage mit Rezipient und Steuerstand

Obleich beinahe jedes Material beschichtet werden kann und beschichtet worden ist, kann nicht jedes Material mit verschleißfesten Belägen geschützt werden. Um qualitativ einwandfreie, reproduzierbare Schichten z.B. aus Titanitrid für Werkzeuge herzustellen, werden vorzugsweise Temperaturen über 450°C verwendet. Von den Stählen werden vorwiegend Kaltarbeits-, Warmarbeits-, und Schnellarbeitsstähle beschichtet. Die Standzeit solcher Stähle kann durch eine TiN oder TiCN oder TiAlN-Schicht von wenigen µm Dicke teilweise um mehrere 100 % verlängert werden bei gleichzeitig verringerten Kosten, s. Abb. 81 + 82. Wenn die reibungstechnischen Beanspruchungen weniger streng sind - wie im Falle sehr dünner Schichten, wie sie bei dekorativen Anwendungen zu finden sind - können geringere Beschichtungstemperaturen benutzt werden.

### 5.7.2 Die verschiedenen PVD-Verfahren:

Heute werden 3 Arten von PVD-Verfahren angewendet, s. Abb. 92.

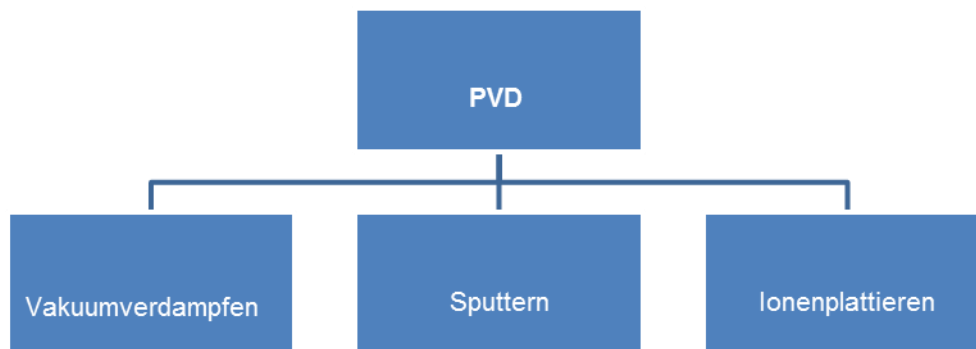


Abb. 91: Die 3 Varianten des PVD-Verfahrens

Diese Verfahren und ihre grundsätzlichen Unterschiede werden im Folgenden erläutert.

Beim PVD-Verfahren laufen grundsätzlich drei Teilschritte ab:

- Dampferzeugung (Erzeugung und/oder Synthese der schichtbildenden Teilchen)
- Dampftransport von der Teilchenquelle (Verdampfer) zum Substrat
- Adsorption der Teilchen, Schichtbildung und Schichtwachstum auf dem Substrat

#### 5.6.2.1 Das Vakuumaufdampfen

Dies ist die älteste Variante des PVD. Vor über 100 Jahren hat Faraday mit Hilfe des Vakuumaufdampfens erste dünne Oberflächenschichten erzeugt. Das Prinzip des Verfahrens ist in der Abb. 93 dargestellt.

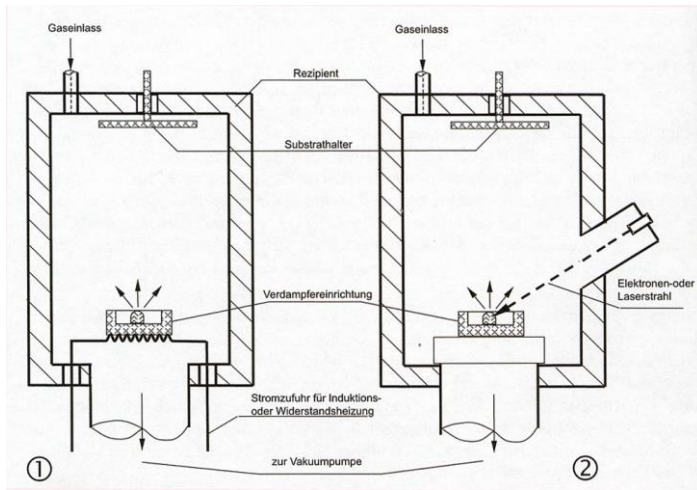


Abb. 92: Vakuumverdampfungsanlage  
 1 thermische Verdampfung  
 2 Elektronen- bzw. Laserstrahl-Verdampfung

Beim reinen Vakuumverdampfen wird in einem Rezipienten bei einem Druck von  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  Pa das Beschichtungsmaterial verdampft. Dies geschieht z.B. in einem widerstandsbeheizten Tiegel. Die Dampfmoleküle haben bei diesem Drücken mittlere freie Weglängen von mehreren Metern. Sie treten deshalb i.a. nicht in Wechselwirkung miteinander und fliegen geradlinig zum Substrat. Da dies erheblich kälter ist als der Dampf, kondensieren die Teilchen und erstarren unter Bildung einer Schicht.

Die Wahl eines geeigneten Tiegelmaterials ist wichtig, damit bei den hohen Verdampfungstemperaturen keine Reaktion zwischen Tiegel- und Verdampfungswerkstoff auftritt. Für die meisten Verdampfungswerkstoffe (außer Al) eignen sich Wolfram-Tiegel.

#### Hauptmerkmale für das Vakuumverdampfen:

Es können bei relativ hoher Aufdampftrate (z.B.  $10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>s) gleichmäßig dicke Schichten mit ausreichender Haftung erzeugt werden. Die Streufähigkeit, d.h. die Fähigkeit auch komplex geformte Teile gleichmäßig zu beschichten, ist verfahrensbedingt (geradliniger Flug der Teilchen) relativ schlecht. Abhilfe kann eventuell durch ein bewegliches Substrat geschaffen werden.

### 5.7.2.2 Das Sputtern

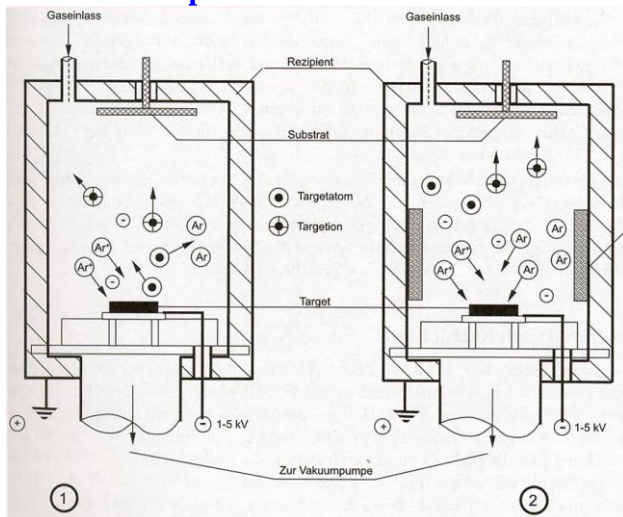


Abb. 93: Sputteranlage  
 1 Dioden Sputteranlage  
 2 Sputteranlage mit zusätzlichem Magnetfeld

Die einfachste Version des Sputterns ist das Dioden-Sputtern. Die Abb. 94 zeigt das Prinzip des Verfahrens. Im Unterschied zum Vakuumverdampfen benötigt man hier ein Prozeßgas, i.a. Argon, und eine Hochspannungsquelle. Nach dem Evakuieren des Rezipienten wird Prozeßgas bis zu einem Druck von  $10^{-1}$  - 1 Pa eingelassen. Die mittlere freie Weglänge der Teilchen beträgt bei diesem Druck wenige mm. Bei einer Target-Spannung von -1 bis -5 kV wird ein Glimmentladungsplasma erzeugt. Das Plasma brennt zwischen dem Target als Kathode und den an Masse liegenden Substrat und Rezipientenwand, die die Anode darstellen. Das Plasma besteht aus Ionen, Elektronen und Neutrals. Die Ar<sup>+</sup>-Ionen werden aufgrund ihrer Ladung zur Kathode hin beschleunigt und schlagen dort

beim Aufprall durch Impulsübertragung und Stoßprozesse Atome, Moleküle, Ionen und Cluster aus der Oberfläche heraus. Diese Teilchen fliegen durch den Gasraum und schlagen sich auf dem Substrat schichtbildend nieder.

Da die Beschichtungsraten beim Sputtern sehr gering sind (im Bereich von 1 nm/s) hat man Sputteranlage mit zusätzlichem Magnetfeld entwickelt, s.o., Teil-Abb. 94). Die höheren Beschichtungsraten resultieren daraus, dass der Ionenstrahl durch das Magnetfeld auf das Target konzentriert werden kann. Außerdem wird durch das Magnetfeld die nötige Temperatur von ca. 300 – 500 °C beim Dioden-sputtern auf ca. 100 - 250 °C gesenkt, so dass auch thermisch geringer stabile Substrate beschichtet werden können.-

Bedingt durch den relativ hohen Gasdruck im Rezipienten erfolgt ein Einbau von Fremdatomen in die Schicht, wodurch die Abscheidung von Reinstschichten nicht möglich ist. Andererseits kann man durch das Einbringen von reaktiven Gasen in den Rezipienten Reaktionsschichten ausbilden, das reaktive Sputtern. Dieser Prozess lässt sich zwischen PVD- und CVD-Verfahren einordnen.

Enthält das Plasma als reaktives Gas  $O_2$ , reagieren die aus dem Metalltarget herausgeschlagenen Metall-Atome und Cluster zum Oxid, im Falle des Titans zu  $TiO_2$ , das sich dann als Schicht ausbildet.

**Hauptmerkmale** für das **Sputtern**: Bei niedrigen Aufdampfraten ( $< 10^{-4} g/cm^2 s$ ) können Schichten mit guter Haftfähigkeit erzeugt werden, deren Dicke jedoch relativ ungleichmäßig ist. Die Streufähigkeit ist aufgrund des erhöhten Druckes (Wechselwirkung der Teilchen des Beschichtungsmaterials mit dem Prozeßgas, nur geringe mittlere freie Weglänge) besser als beim Vakuumverdampfen.

### 5.7.2.3 Das Ionenplattieren

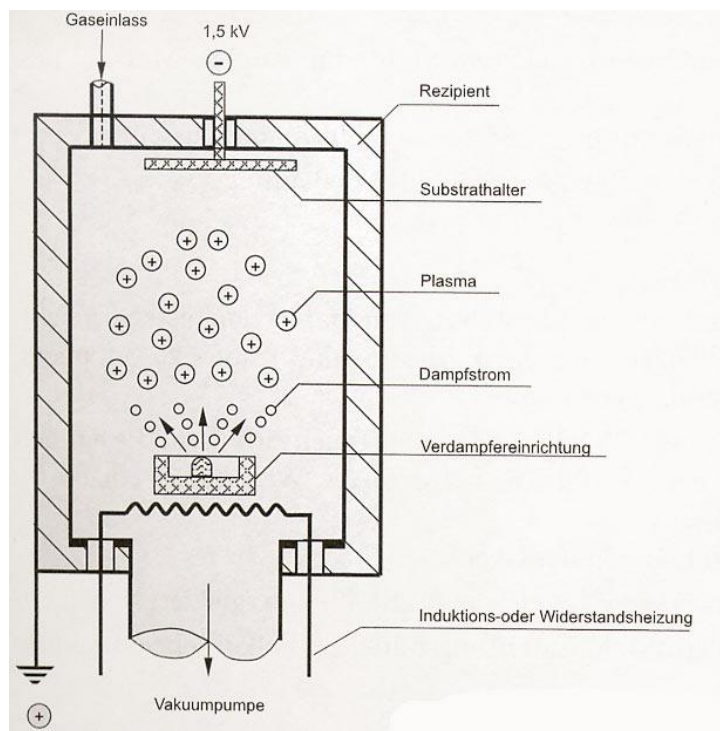


Abb. 94:  
Ionenplattieranlage

Das Ionenplattieren ist die neueste Variante des PVD. Abb. 95 zeigt die Prinzipskizze einer Ionenplattieranlage. Im Gegensatz zum Sputtern liegt hier nicht das Target, sondern das Substrat an einer Hochspannungsquelle (-1 bis -5 kV). Der Beschichtungsvorgang läuft wie folgt ab: Nach Einleiten des Prozeßgases wird zwischen dem Substrat (Kathode) und dem Verdampfer bzw. der Kammerwand (Anode) ein Plasma erzeugt. Die darin entstehenden  $Ar^+$ -Ionen werden auf das Substrat hin beschleunigt. Beim Auftreffen werden die Oberflächenschichten des Substrats durch Sputtern entfernt. Dadurch erhält man eine saubere, aktivierte Oberfläche. Gleichzeitig wird das Beschichtungsmaterial im Verdampfer verdampft

Der neutrale Metalldampf gerät ins Plasma und wird dort, je nach Verdampfungsquelle und Zusatzeinrichtungen stark unterschiedlich ( $< 1\%$  bis  $> 50\%$ ) ionisiert. Die  $Me^{Z+}$ -Ionen werden dann auf das

Substrat hin beschleunigt und bilden dort die Schicht. Durch Variation des Prozeßgasdruckes kann die Sputterrate beeinflusst werden. I.a. beginnt man mit etwas höherem Argondruck, um die Oberfläche optimal zu reinigen und senkt dann den Druck, so dass die Schichtbildung überwiegt.

Mit Hilfe von PVD-Prozessen können Schichten aus Elementen, Molekülen und Verbundwerkstoffen durch die Reaktion des Dampfes mit dem Gas im Rezipienten oder mit einem zweiten abzuscheidenden Werkstoff erzeugt werden.

Die Schichtdicken reichen dabei von wenigen nm bis zu einigen tausend nm. Auch Gradienten- und Multilayer-Schichten und sogar freistehende Strukturen sind möglich.

**Hauptmerkmale** für das **Ionenplattieren**: Bei relativ hoher Aufdampftrate (bis  $10^{-2}$  g/cm<sup>2</sup>s) können gut bis sehr gut haftende, dichte Schichten erzeugt werden, deren Dicke jedoch relativ ungleichmäßig ist (Konturentreue). Die Streufähigkeit ist verfahrensbedingt gut.

Die drei vorgestellten Varianten des PVD sind Grundtypen. In der Praxis werden heute oft Mischungen oder Weiterentwicklungen (durch Zusatzeinrichtungen) dieser Grundtypen angewendet. So wird beim Aufbringen chemischer Verbindungen (z.B. bei der Hartstoffabscheidung, TiN) zusätzlich Reaktivgas (z.B. N<sub>2</sub>) in den Rezipienten ein-gebracht (reaktive Verfahren) oder es können gleichzeitig mehrere Verdampfer beim Aufdampfen von Legierungsschichten benutzt werden.

Nennenswerte Bedeutung im großtechnischen Maßstab haben nur einige wenige Hartstoffe erlangt. Zu den am häufigsten eingesetzten Schichtmaterialien für den Verschleißschutz von Werkzeugen zählen Titannitrid (TiN), Titancarbid (TiC), Titancarbonitrid (Ti (C, N)) sowie Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), wobei diese Materialien als Einzelschichten oder miteinander kombiniert eingesetzt werden.

Hauptanwendungen dieser Beschichtungen sind Werkzeuge der Zerspanung bzw. der Umformung wobei beachtliche Lebensdauererlängerungen der betreffenden Teile erzielt werden können, s. Abb. 88 - 89.

Die nächste Abb. zeigt ergänzende Charakteristika der drei PVD-Varianten.

PVD Schichten	Beschichtungswerkstoffe	Aufwachs-raten $\mu\text{m/s}$	U Target in kV	U Substrat in kV	p in Pa	Substrat T	Substrat Haftung	Teilchen Energie in eV
Vacuum-aufdampf-schichten	Reine Metalle Met.leg. Oxide Fluoride	0,05 - 25	--	--	$10^{-3}$	T	+	< 2
Sputter-schichten	Reine Metalle Met.leg. Oxide Hartstoffe Kunststoffe	0,0001 - 7	-1 bis -5	--	$10^{-3}$ bis 1	< T	++	10 - 100
Ionen-plattier-schichten	Reine Metalle Met.leg. Oxide Hartstoffe Kunststoffe	0,01 - 25	--	-1 bis -5	$10^{-1}$ bis 1	<<T	+++	80 - 300

Abb. 95: PVD-Verfahren, Beschichtungswerkstoffe und Charakteristika der Verfahrensvarianten

Eine Weiterentwicklung des Ionenplattieren ist das sog. Ion Bonding mit der "Steered-ArcTechnik", s. Abb. 97-99:

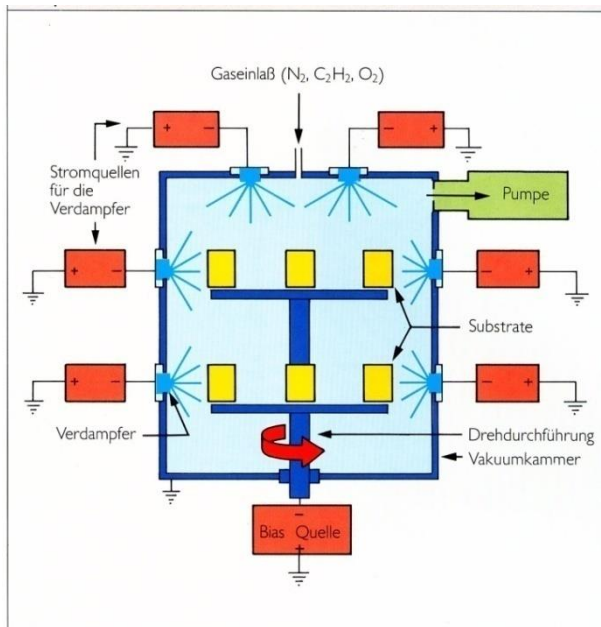


Abb. 96:  
Prinzip des Ion-Bond-Verfahrens

Der zu verdampfende Werkstoff Titan wird in der Vakuummkammer als Kathode an den negativen Pol einer Spannungsquelle gelegt. Durch Kontakt der Kathodenoberfläche mit einem geerdeten Metallstab wird ein Bogen erzeugt, der anschließend zwischen Kathode und Kammerwand brennt. Dieser Bogen greift die Kathode am Kathodenfleck an und bewirkt dabei eine sehr hohe Energiedichte. Dadurch kommt es zu einer extrem schnellen Aufheizung mikroskopischer Spitzen der Kathodenoberfläche, s. Abb. 97, die explosionsartig als dichtes Metallplasma verdampfen. Der Anteil an Ionen und Elektronen im verdampften Material ist äußerst hoch und reicht für eine selbständige Entladung. Diese hochenergetischen Teilchen aus dem Plasma kondensieren nach Reaktion mit dem in die Kammer eingelassenen Aktivgas als TiN-Schicht auf dem Substrat. Dabei wird auch auf komplizierten Geometrien eine gleichmäßige Schichtdicke erzielt.

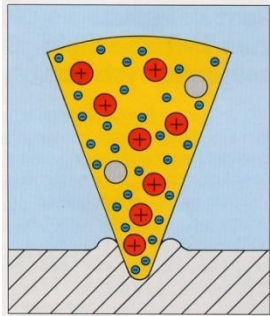


Abb. 97:  
Mikroskopische Spitze an der Kathodenoberfläche, (schematisch)

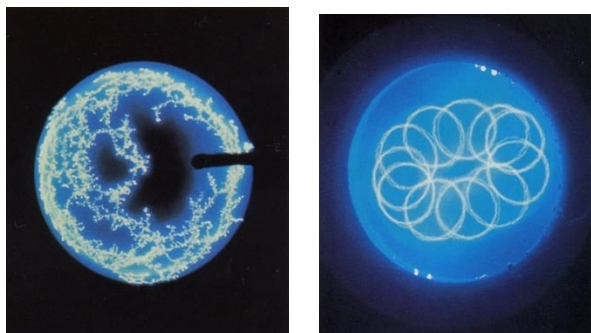


Abb. 98:  
Vergleich des Lichtbogenweges:  
Links: konventionelles Verfahren  
Rechts: gesteuerter Lichtbogen  
("Steered-Arc-Technik")

Bei dieser Verfahrensvariante der Arc-Technik wird der Kathodenspot mit Hilfe eines Magnetfeldes auf einer bestimmten, vorgewählten Spur über der Kathode gehalten. Hierdurch wird die willkürliche, sprunghafte Bewegung des Kathodenspots unterdrückt und die Emissionscharakteristik des Bogenkraters beeinflusst; mit der Folge, daß der Anteil von Makropartikeln (oder Droplets, s. Abb. 105) in der Schicht deutlich reduziert wird.

Die nächste Abb. stellt den großen Anwendungsbereich von PVD-Schichten tabellarisch dar. Man erkennt, dass sich neben Metallen und Metalllegierungen auch Karbide, Nitride, Oxide und andere

Verbindungen, ja sogar Kunststoffe (PTFE) aus der Dampfphase abscheiden lassen. Die Anwendungsziele der verschiedenen Schichten sowie ihre maximale Anwendungstemperatur sind aus der Abb. 106 ebenfalls zu entnehmen

Schicht	Anwendungsziele							Max. Anwendungstemperatur der Schicht °C
	Korrosionsschutz	Oxidationsschutz	Ver-schleiß-schutz	Gleit-schicht	Haft-grund	Re-paratur-schicht	Andere	
Metalle und Legierungen	Aluminium	●						400
	Titan	●						400
	Chrom			●				450
	Cobalt				●			450
	Kupfer	●			●	●		350
	Silber				●			850
	Cadmium				●			220
	Indium				●			100
	Zinn				●			100
	Gold				●			*
	Blei				●			200
	Cr80-Ni20			●				800
	MCrAlY M=Fe,Co,Ni	●	●					~1000
Carbide	SiC			●				*
	TiC, TiC-TiN			●				400
	CrC Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>			●				500
	FeC				●			500
	WC			●				500
Nitride	BN <sub>hex.</sub>				●			1000
	TiN	●		●				500
Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			●				*
	PbO				●			600
Andere	PTFE				●			250
	CaF <sub>2</sub>				●			700-1300
	Fe <sub>2</sub> B	●			●			
	MoS <sub>2</sub>				●			350
	MoSe <sub>2</sub>				●			400
	WS <sub>2</sub>				●			400
	WSe <sub>2</sub>				●			350

Abb. 99:

### Anwendungsziele von PVD-Schichten

Die maximale Anwendungstemperatur ist i.a. nicht durch die Schicht sondern durch den Grundwerkstoff begrenzt !“

Details von Schichtbildung und Schichtwachstum s: [Grundlagen zum PVD-Verfahren](#) auf meiner homepage.

## 5.8 Organische Beschichtungen (nach Folienserie der chem. Industrie)

### 5.8.1 Allgemeines:

Verfügbarkeit, Wirtschaftlichkeit, gestiegene Anforderungen an den Umweltschutz und ein sorgfältiger Umgang mit Rohstoffen erfordern geeignete Korrosionsschutzmaßnahmen zur Erhaltung der Funktionstüchtigkeit von Bauteilen und Anlagen. Organische Werkstoffe sind aufgrund ihres chemischen Aufbaus hierfür häufig geeignet, da sie sowohl metallische als auch nichtmetallische technische Erzeugnisse insbesondere vor Korrosion, aber auch vor Erosion und Adhäsionserscheinungen (Anbackungen) zu schützen vermögen. Ein Oberflächenschutz mit organischen Werkstoffen ist vor allem

dann von Interesse, wenn aus Gründen der Festigkeit, der Stabilität oder der Wirtschaftlichkeit eine Massivkonstruktion mit Polymerwerkstoffen ausscheidet. Eine Oberflächenschutzschicht soll den Zutritt korrosiver Angriffsmittel zum gefährdeten Konstruktionswerkstoff verhindern. Sie muß daher in erster Linie dicht und ausreichend chemisch und thermisch resistent sein. Zur Herstellung von oberflächengeschützten Blechteilen stehen als Halbzeuge in einem Arbeitsgang kaltgewalzte und kunststoffbeschichtete Bänder zur Verfügung (coil coating).

Lack-, Pulver-, Laminatbeschichtung (Werkstatt und vor Ort)	Kunststoff- auskleidungen (Werkstatt und vor Ort)	Gummierungen (Werkstatt und vor Ort)
Lackierungen mit:  thermisch härtbaren Lacken   katalytisch härtbaren Lacken	Kunststoff- auskleidungen mit:  Thermoplasten   Duro- plasten	Hartgummierungen auf Basis von:  Naturkautschuk   Synthesekautschuk
Pulverbeschichtungen mit Thermoplasten		Weichgummierungen auf Basis von:
Laminatbeschichtungen mit Duroplasten		Naturkautschuk   Synthesekautschuk

Abb. 100:

Organischer Oberflächenschutz im Apparat-, Behälter- und Rohrleitungsbau

Abb. 113 gibt einen systematischen Überblick über die im Apparat- und Rohrleitungsbau gebräuchlichen Oberflächenschutzsysteme. Unter Beschichten ist das Aufbringen von organischen Beschichtungsstoffen in flüssiger, pulvriger oder pastöser Form in einem oder mehreren Arbeitsschritten zu verstehen. Es ist zu unterscheiden zwischen Dünnbeschichtungen mit Schichtdicken bis circa 1 mm und Dickbeschichtungen mit Dicken bis zu mehreren Millimetern.

Unterschieden werden Lackbeschichtungen, die thermisch gehärtet werden müssen und solchen, die katalytisch härtbar sind (chemische Reaktion der Komponenten), wozu eine Mindesttemperatur von + 10 °C erforderlich ist.

Beim Pulverbeschichten liegt der zu verarbeitende Kunststoff in Pulverform vor. Das Pulver wird auf die heiße zu beschichtende Fläche mittels verschiedener Verfahren aufgebracht und anschließend durch eine Wärmebehandlung zu einem porenfreien Film verschmolzen. Innerhalb der letzten 15 Jahre haben

Pulverbeschichtungen die lösungsmittelhaltigen Industrielacke in zunehmendem Maße ersetzt. Laminatbeschichtungen sind zumeist glasfaserverstärkte Beschichtungen auf der Basis von Reaktionsharzen, die manuell appliziert werden. Durch die Faserverstärkung der Laminatbeschichtungen wird die Sprödigkeit der Formmassen reduziert,

Unter Auskleiden versteht man das Aufbringen von Halbzeugen, wie zum Beispiel Bahnen, Tafeln, Rohre und Schläuche mit einer Dicke von vorzugsweise 1,5 bis etwa 6 mm. Die älteste klassische Form der Auskleidung ist die Gummierung, sie nimmt daher eine gewisse Sonderstellung ein.

Hart- und Weichgummierungen stellen aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit, ihrer einfachen Handhabung und ihres günstigen Preises nach wie vor den Hauptanteil an organischen Auskleidungswerkstoffen.

Die Auskleidung mit Thermoplasten wird zwar seit langem praktiziert, hat sich aber erst im letzten Jahrzehnt zum heutigen Umfang hin entwickelt, was vor allem auf die Entwicklung und Anwendung verschiedener Fluorkunststoffe mit hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist dies auch eine Folge der Entwicklung leistungsfähiger Mehrschichtauskleidungen. Zugenommen hat auch die Anwendung von GFK-Bauteilen (glasfaserverstärkte Kunststoffe) mit thermoplastischen Auskleidungen.

### 5.8.2 Beschichtungen mit härtbaren Werkstoffen

Organische härtbare Beschichtungsstoffe sind die kalt und warm härtbaren Kunstharzlacke, die in flüssiger Form durch Streichen beziehungsweise Rollen, Tauchen beziehungsweise Fluten und Spritzen aufgetragen werden.

Kalt- beziehungsweise katalytisch härtende Beschichtungen auf Basis von Epoxidharz (EP), ungesättigtem Polyesterharz (UP), Vinylesterharz neuerdings normgemäß als Phenacrylharz bezeichnet und Polyurethan (PUR) werden lösungsmittelhaltig, aber auch lösungsmittelfrei in Schichtdicken von 150

bis 800 µm und mehr verarbeitet.

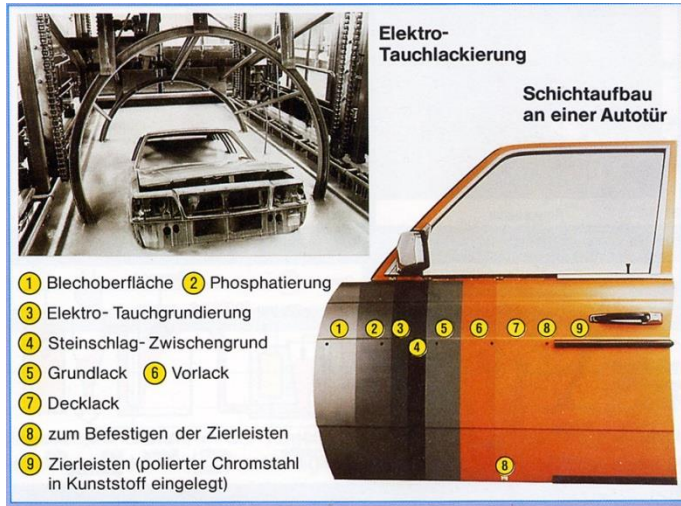


Abb. 101:

Korrosionsschutz durch Beschichtung

In Abb. 114 ist der Korrosionsschutz durch Beschichten dargestellt. Oben links: Moderner Korrosionsschutz an Autokarosserien durch Elektrotauchlackierung. Unten rechts ist der Schichtaufbau einer UP-Beschichtung mit einer Dicke von 600 µm an einer Autotür verdeutlicht. Phosphatierung (2) und Elektrotauchlackierung (3) gehören zu den unerläßlichen Vorbereitungsphasen der Lackierung.

EP- und PUR-Systeme können mit speziellen Steinkohlenteeren modifiziert werden, so daß einerseits die Kosten reduziert werden und andererseits die Beständigkeit, zum Beispiel gegen wäßrige Medien, verbessert wird. Ein wesentlicher Vorteil von katalytisch härtenden Beschichtungssystemen ist, daß sich mit ihnen auch vor Ort Bauteile in beliebiger Größe ausrüsten lassen.

Warmhärtende Beschichtungsstoffe, sogenannte Einbrennlacke, werden nach dem Applizieren (Spritzen, Tauchen) durch eine Wärmebehandlung zwischen 160 und 210 OC ausgehärtet. Durch mehrlagiges Beschichten werden porenfreie Schichten von 120 bis 300 µm Dicke erreicht. Jede einzelne Schicht wird nach dem Ablüften und Vortrocknen bei Raumtemperatur einer separaten Wärmebehandlung unterzogen. Einbrennlackierungen auf der Basis von Phenolharz (PF), Epoxidharz (EP) sowie EP/ PF-Kombinationen haben sich infolge ihrer hohen Lösungsmittel- und Säurebeständigkeit gut bewährt. Ein Spezialgebiet ist der Wärmetauscherbau, wo solche Einbrennlacke hauptsächlich zum Schutz der Rohre verwendet werden, und zwar vorzugsweise als Rohrrinnenbeschichtung. Ein besonderes Anwendungsgebiet ist hier der Schutz gegen aggressive Kühlwässer.

### 5.8.3 Pulverbeschichtungen

Hierunter versteht man das Beschichten von Bauteilen mit Kunststoffpulvern. Verwendet werden Epoxidharze, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polyester, Fluorkunststoffe (PVDF, E-CTFE, PTFE), Polyamid, Ethylen-Vinylalkohol-Polymerisat (EVAL) und Acrylat. Die bekanntesten Aufbringungsverfahren sind Pulversintern, Wirbelsintern und Flammsspritzen, s Abb. 115.

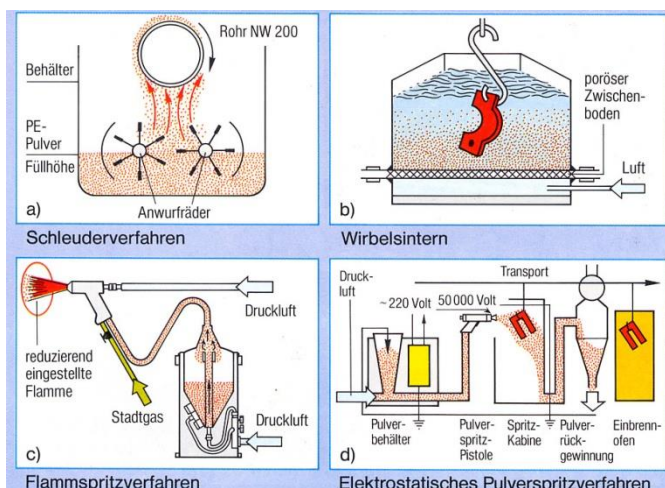


Abb. 102:

Beschichtungsverfahren mit Kunststoffpulvern



Beim Pulversintern (a) erfolgt die Aufbringung des Pulvers durch Aufstreuen, Schütten und Schleudern auf die auf 200 bis 400 °C aufgeheizten Metallteile. Überschüssiges Pulver wird abgestreift und die angeschmolzene Kunststoffschicht durch eine Wärmenachbehandlung zu einem homogenen Film aufgeschmolzen. Beim Wirbelsintern (b) wird das erhitzte Trägermaterial in ein durch Einblasen von Luft erzeugtes Wirbelbett des gewünschten Kunststoffpulvers getaucht.

Die Dicke der erhaltenen Schutzschichten ist abhängig von der Vorwärmtemperatur und der Tauchzeit.

Beim Flammstritzen (c) wird das Kunststoffpulver beim Durchgang durch eine Flamme erweicht und auf den vorgewärmten metallischen Gegenstand geschleudert. Diese vor etwa 30 Jahren entwickelte Technik wird heute hauptsächlich für Reparaturzwecke eingesetzt.

In den vergangenen Jahren mehr und mehr durchgesetzt und im Mengenverbrauch den warmhärtbaren Beschichtungsstoffen genähert hat sich das elektrostatische Pulverspritzen (EPS-Verfahren, d). Beim elektrostatischen Pulverspritzen wird das Pulver mit Druckluft in eine Spritzpistole gefördert und in dieser elektrostatisch aufgeladen. Das beschichtete Werkstück wird geerdet, so daß ein Spannungsgefälle zwischen Pistole und Werkstück entsteht und die Pulverteilchen gerichtet zum Werkstück geführt werden.

Die im Pulverschmelzverfahren erzielbaren Schichtdicken betragen in der Regel 0,1 bis 1,5 mm. In Sonderfällen sind höhere Schichtdicken möglich.

Die Pulverbeschichtungen haben folgende Vorteile:

- nahezu 100% ige Ausnutzung des Rohstoffs
- verminderte Brand- und Explosionsgefahr
- geringe Emissionen
- keine Abwasserprobleme
- hochwertige Einschichtlackierung
- keine Abdunstzeit vordem Einbrennen
- geringe Lohnkosten
- physiologische Unbedenklichkeit.

#### 5.8.4 Harzbeschichtungen

Für faserverstärkte Laminatbeschichtungen werden Polyester-, Vinylester-, Furan(FU)- und Epoxidharz verwendet. Die Applikation erfolgt vor allem durch Handlaminieren. Für das manuelle Aufbringen kommen Faserverstärkungen in Form von Glasmatten oder Glasrovings (Glasfasergewebe) in Betracht. Den Mattenlaminaten wird aus Permeationsgründen vielfach der Vorzug gegeben. Der typische Aufbau eines Mattenlaminats ist in Abb. 116 schematisch dargestellt. Als Anwendungsbeispiel ist eine Schneckenwelle mit einer FUGF-Laminatbeschichtung wiedergegeben.



Abb. 103:

Harzbeschichtung

Neben dem Handlaminieren wird auch das Faserspritzen, bei dem Harz und geschnittene Glasfasern

unter Verwendung einer Mehrkomponenten-Spritzanlage gleichzeitig aufgetragen werden, angewendet.

Die Dicke von Laminatbeschichtungen beträgt circa 3 mm. Die Aushärtung der Reaktionsharze kann katalytisch geschehen, so daß man nicht auf Öfen angewiesen ist. Volle chemische Beständigkeit wird bei speziellen Harzen erst durch eine thermische Nachhärtung (Temperung) erreicht.

### 5.8.5 Gummierungen

Die für den Korrosionsschutz eingesetzten Gummisorten sind Natur- oder Synthetikgummiarten. Die Hartgummisorten, engmaschig vernetzte, harte und zähe Vulkanisate verschiedener Typen, besitzen in der Regel die bessere chemische und thermische Beständigkeit gegenüber den weitmaschiger vernetzten und flexiblen Weichgummiarten. Die Gummierung erfolgt durch Aufkleben von noch unvernetzten und daher gut verformbaren Bahnen auf die zu schützende Oberfläche und nachfolgender Vulkanisation, wobei eine innige Bindung zwischen Trägermaterial und Auskleidung bewirkt wird. Bei Werkstatt-Gummierungen erfolgt die Vulkanisation bei 140 °C und einem Druck von 3 bis 5 bar (Heißluft, Inertgas oder Dampf in einem Autoklaven. Die Bauteilabmessungen sind von der Größe der verfügbaren Vulkanisierkessel abhängig.

Bei Baustellen- oder vor-Ort-Gummierungen kann die Vulkanisation mittels Warmwasser oder strömendem Dampf ausgeführt werden.

Wichtiger für die Anwendung auf Baustellen sind die durch zugesetzte Vulkanisationsbeschleuniger katalytisch vernetzenden Gummitypen, wie Chloropren, Butyl- und Nitrilkautschuk, die bei Umgebungstemperatur innerhalb von einigen Wochen beziehungsweise Monaten vulkanisieren.

Die Dicke der Gummiauskleidungen für den Korrosionsschutz beträgt in der Regel zwischen 3 und 6 mm. Die obere Temperatureinsatzgrenze ist abhängig von der Gummisorte und der chemischen Beanspruchung und kann mit 90 bis 130 °C angegeben werden.

Abb. 117 zeigt als Anwendungsbeispiel die Innenansicht eines gummierten Rauchgaswäschers.



Gummiertes Rührwerksbehälter und Rührwerk in einer Rauchgasentschwefelungsanlage

Abb. 104:

Organische Beschichtung / Gummierung

### 5.7.6 Auskleidungen mit Thermoplasten

In Kombination mit Stahlbauteilen ist zwischen verbundfesten und sogenannten losen Auskleidungen zu unterscheiden. Verbundfeste, das heißt mit dem Untergrund verklebte Auskleidungen stellen dabei die Regelausführung dar.

Zu den gebräuchlichsten thermoplastischen Auskleidungswerkstoffen zählen Polypropylen (PP), weichmacherhaltiges Polyvinylchlorid (PVC-P) sowie die Fluorkunststoffe Polyvinylidenfluorid (PVDF), Ethylen-Chlortrifluorethylen (E-CTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen Copolymerisat (FEP) sowie Polytetrafluorethylen (PTFE). Für die Verklebung werden bei hohen Anwendungstemperaturen (max. 130 °C) Reaktionsharz-Klebstoffe, zumeist auf Epoxidharzbasis verwendet. Betriebstemperaturen unter 80 °C erlauben auch die Verklebung mit zäheren Kontaktklebstoffen. Durch die antiadhäsive Oberfläche der Thermoplaste (ausgenommen PVC) ist eine einwandfreie Verklebung in der Regel nicht ohne weiteres möglich. Die Halbzeuge sind deswegen klebseitig mit Kaschierungen in Form von Gewebe oder Vlies ausgestattet, welche die Funktion einer mechanischen Haftbrücke übernehmen. Nach dem Aufbringen werden die stumpf gestoßenen Halbzeuge im Warmgasschweiß-

verfahren verschweißt.

Eine Sonderstellung haben Auskleidungen mit PTFE-Schälfolien, die weder nach den herkömmlichen Verfahren geschweißt noch durch eine Kaschierung oder Anätzung zufriedenstellend klebfähig gemacht werden können. Deswegen wird mit PTFE-Folien fast ausschließlich lose ausgekleidet. Dabei werden die Auskleidungen außerhalb des zu schützenden Bauteils vorgefertigt und anschließend eingebracht und durch Umbördeln an den Stutzen fixiert (Abb. 118).

Bei Mehrschicht-Auskleidungen wird das Auskleidungsmaterial, zum Beispiel Polypropylen, über eine organische Zwischenschicht, zum Beispiel Gummi, mit dem Untergrund verbunden.



Abb. 105

Korrosionsschutz durch Kunststoffbeschichtung und Auskleidung

Insgesamt gesehen haben sich organische Werkstoffe seit vielen Jahren auf dem Korrosionsschutzsektor gut bewährt. Aufgetretene Schadensfälle sind teilweise auf Konstruktionsmängel, aber nicht selten auf Herstellungseinflüsse sowie auf chemische und/oder thermische Überbeanspruchung der Werkstoffe zurückzuführen.

### 5.8.7 Korrosionsschutz-Anstriche

Der »Anstrich von Stahlbauten« ist immer noch die am weitesten verbreitete Methode des Korrosionsschutzes von Masten, Brücken, Hochöfen und allen anderen Stahlteilen, die der Bewitterung ausgesetzt sind. Spezialisierte Beschichtungsunternehmen führen diese Arbeiten aus und verbrauchen dafür in der Bundesrepublik jährlich rund 40.000 Tonnen speziell dafür geeigneter Beschichtungsstoffe.

Wie stark ein Stahlbauteil von der Korrosion angegriffen wird, hängt zum großen Teil von der Gestalt ab, die ihm sein Konstrukteur gegeben hat. Es kommt dabei auf so banale Einzelheiten an, wie die Vermeidung oben offener Profile, in denen sich Wasser und Korrosionsstimulatoren ansammeln können oder der Verzicht auf enge Ritzen, die dem Korrosionsschutz unzugänglich sind, bis hin zur Isolierung verschiedener Metalle, bei denen sich sonst Kontaktkorrosion bilden könnte.

Man muß zwischen dem Korrosionsschutz neuer Stahlbauteile und der Überholung bereits bestehender Stahlbauten unterscheiden. In beiden Fällen ist es jedoch wichtig, die Oberfläche richtig vorzubereiten, das heißt eine möglichst reine Stahloberfläche zu schaffen. Bei neuem Walzstahl geschieht das Entzundern und Entrosten sowie der Auftrag einer Grundbeschichtung in stationären Anlagen, bei denen das Strahlen und das Spritzen in abgeschlossenen Räumen geschieht und der Arbeitsschutz und Umweltschutz relativ einfach zu bewerkstelligen sind.

Bei Überholungsanstrichen ist die Vorbereitung der Oberfläche sehr viel aufwendiger, weil das Entweichen des Strahlmaterials und der abgestrahlten Altbeschichtung in die Umgebung durch Einhausungen der Arbeitsstellen verhindert werden muß. Für die Verwendung von Quarzsand bestehen noch besondere Beschränkungen. Die Entscheidung, wie rein die Stahloberfläche nach ihrer Vorbereitung sein muß, hängt auch von Wirtschaftlichkeitsüberlegungen ab und stellt letztlich einen Kompromiß zwischen dem technisch Machbaren und dem finanziellen Aufwand dar.

Für die Vorbereitung der Stahloberflächen kommt neben dem Strahlen mit festen Partikeln noch in

größerem Umfange das Flammstrahlen in Frage, bei dem durch kurzzeitige Erhitzung der Oberfläche mit Gasbrennern die Korrosionsschichten abgesprengt und der Altanstrich abgebrannt werden.

Die Korrosionsschutz-Beschichtungsstoffe werden in mehreren Schichten aufgetragen, wofür jeweils ein eigener Arbeitsgang notwendig ist. Die Grundbeschichtungen enthalten aktive Korrosionsschutzpigmente, und die Deckbeschichtungen haben die Aufgabe, die Grundbeschichtungen vor Witterungseinflüssen zu schützen. Die bekanntesten aktiven Korrosionsschutzpigmente sind die Bleimenige und das Zinkchromat, obwohl sie heute kaum mehr verwendet werden. Sie gefährden die Gesundheit, wenn sie in atembarer Form auftreten, was nicht bei der Beschichtung, wohl aber bei ihrer Entfernung möglich sein kann. Als moderne aktive Korrosionsschutzpigmente werden Zinkstaub und Zinkphosphat verwendet, von denen keine Gesundheitsgefahren ausgehen. Der herkömmliche Schichtaufbau besteht aus zwei Grund- und zwei Deckbeschichtungen, wozu unter Umständen noch ein Kantenschutz aus besonders zähflüssig eingestelltem Material kommt. Zur Verringerung der Arbeitskosten wird versucht, durch dickere, aber weniger Schichten dieselbe Korrosionsschutzwirkung zu erzielen. Auf diesem Wege sind schon nennenswerte Erfolge erzielt worden.

Außer dem Pigment besteht ein organischer Beschichtungsstoff noch aus dem Bindemittel und Hilfsstoffen. Auch im Korrosionsschutz werden eine Fülle von Bindemitteln verwendet, deren richtige Auswahl viel Erfahrung verlangt. Als Gruppen können genannt werden:

- oxidativ trocknende Bindemittel, deren wichtigster Vertreter das Alkydharz ist
- physikalisch trocknende Bindemittel, wie zum Beispiel die wasserverdünnbaren Acrylharze oder Vinylchlorid-Copolymerisate
- reaktionshärtende Bindemittel, auch Zweikomponentenlacke genannt, wie zum Beispiel Polyurethan.

Neben diesen drei Hauptgruppen spielen noch bituminöse Bindemittel eine Rolle, vor allem beim Korrosionsschutz im Stahlwasserbau, außerdem Silikone und Ethylsilikat.

Der Auftrag der Beschichtung erfolgt von Hand durch Pinsel oder Rolle oder im Spritzverfahren, meistens ohne Verwendung von Druckluft, wodurch die unerwünschte Vernebelung des Beschichtungsstoffes vermieden wird. Welches Verfahren eingesetzt wird, hängt von der Größe und Umgebung des Stahlbauwerkes ab, wobei im Spritzverfahren verständlicherweise die größere Flächenleistung zu erreichen ist, mit dem Pinsel der Beschichtungsstoff aber gründlicher in die Oberfläche eingearbeitet werden kann.

In jüngerer Zeit hat sich mehr und mehr das Duplex-Verfahren durchgesetzt, was bedeutet, daß die Stahlbauteile als erstes feuerverzinkt werden und nach dem Zusammenbau noch eine oder zwei Beschichtungen mit organischen Anstrichstoffen erhalten. Die erste Farbschicht kann auch schon im Feuerverzinkungsunternehmen aufgebracht werden. Nach den bisherigen Erfahrungen tritt beim Duplex-System der synergistische Effekt ein, daß die Korrosionsschutzwirkung länger anhält als die Summe der Korrosionsschutzwirkungen von Feuerverzinkung und Beschichtung. Voraussetzung dafür ist aber, daß die Beschichtungsstoffe speziell auf eine feuerverzinkte Oberfläche abgestimmt sind.

Abb. 119 zeigt links einen Lichtmast und die durch Anstrich korrosionsgeschützte Stahlkonstruktion in einem Stadion, rechts den zunächst feuerverzinkten, dann beschichteten Stahlkonstruktionsvorbau des neuen Hauptbahnhofs in Düsseldorf.



Abb. 106

Korrosionsschutz von feuerverzinkten Bauten durch Vinylharzbeschichtung

### Kurzfassung von Kap. 5. 8:

Organische Beschichtungen sollen den Zutritt korrosiver Angriffsmittel auf den Konstruktionswerkstoff (der die Festigkeit abträgt) verhindern.

Sie müssen daher dicht und ausreichend chemisch und thermisch beständig sein. Zusätzliche Vorteile sind erhöhter Erosionswiderstand und verminderte Adhäsionsneigung. Man unterscheidet Dünnbeschichtungen (< 1mm) und Dickbeschichtungen (>1mm). Übersicht über Anwendungen im Apparate- und Rohrleitungsbau ⇒ Folie 17

#### ❑ Lackbeschichtungen (0,15 ÷ 0,8 mm)

Kunstharzlacke (kalt- u. warmhärtpolymere) oder EP-, UP-, PUR- Beschichtungen (katalytisch härtend) werden flüssig durch Tauchen, Spritzen etc. aufgebracht.

Anwendung: Pkw-, Lkw-Karosserien, Wärmetauscher

#### ❑ Pulverbeschichtungen (0,1 ÷ 1,5 mm)

Der pulverförmige Kunststoff (EP, PVC, PE, PTFE...) wird auf die heiße (z.B. 300 °C) zu beschichtende Fläche aufgebracht und durch Wärmebehandlung zu einem porenfreien Film verschmolzen (Sintern).

Anwendung: Gehäuse, Gartengeräte, Geländer, Δ-Teile aus Stahl u. Al

#### ❑ Harzbeschichtungen (ca. 3 mm)

Lamine = faserverstärkte Harzschichten aus Polyester, FU, EP, GfK (Sprödigkeit ↓) ⇒ Aufbringen von Hand, Aufbau.

Anwendung: Schneckenwelle,

#### ❑ Auskleidungen (1,5 ÷ 6 mm)

Aufbringen von Halbzeuge (Bahnen, Tafeln, Rohre) aus Gummi sowie Thermo- oder Duroplasten, z.B. PP, PVC, (PTFE-Schälfolien).

Gummierungen ⇒ preisgünstig, einfach handhabbar.

Kunststoff ⇒ gute chemische + thermische Eigenschaften (Teflon...)

Anwendung: Entschwefelungsanlagen, Rauchgaswäscher

#### ❑ Anstriche

verbreitetste Korrosionsschutzmethode (40.000 t/a), mehr(4)schichtig: Grund- + Deckschichten mit aktiven Korrosionsschutzpigmenten, z.B. Bleimennige, Zinkchromat, Zinkstaub, Zinkphosphat sowie Bindemittel (Alkydharz, Akrylharz, PUR) ⇒ mehrere Arbeitsvorgänge von Hand (Pinsel, Rolle,

Spritzverfahren), Oberfläche vorbereiten z.B. mit Flammstrahlen. Duplex-Verfahren  $\Rightarrow$  Folie 23 bringt verbesserten Schutz

Anwendung:

Masten, Brücken, alle der Bewitterung ausgesetzten Stahlteile

**5.8.8 Beschichtung durch ein "organisches Edelmetall"**

Polyanilin (PAni) = Polyphenylamin ist ein elektrisch leitfähiges Polymer, das sich edler als Cu verhält

( $U^0 \approx +0,7V$ ). Es kommt in mind. 3 Oxid.-stufen vor, die sich farblich unterscheiden (elektrochrom).

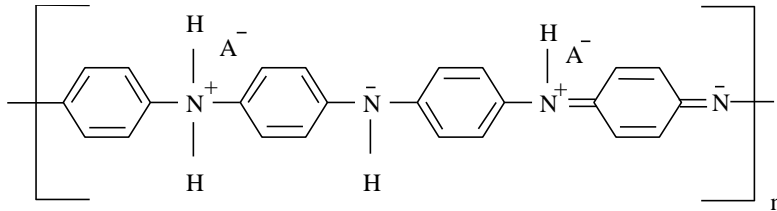


Abb. 107:

Struktur des Monomeres der grünen, metallischen Form (Emeraldine Salz):

□ Wirkungsmechanismus:

- $\Rightarrow$  Veredelung des Korrosionspotentials, +
- $\Rightarrow$  Bildung einer "Passivschicht" (bei Stahl:  $Fe_2O_3$  -Schicht)

PAni wirkt als Katalysator bei der Reaktion zwischen Fe und O und führt zur Bildung einer dichten "Passivschicht" aus  $Fe_2O_3$  zwischen PAni und Metalloberfläche ( $\Rightarrow$  Oberflächenvorbereitung)

[Nach Herstellung eines metallisch leitenden Kontaktes zwischen PAni-Schicht und Grundmetall werden dem Fe Elektronen entzogen  $\Rightarrow$  (Oxidation des Fe zum  $Fe_2O_3$  (keine "Rost"- sondern Schutz-Schicht) und Reduktion des PAni von der grünen zur gelben Form). Danach Rückoxidation des reduzierten PAni in den Ausgangszustand. Nur diese Form bietet den Korrosionsschutz  $\Rightarrow$  es ist immer eine  $O_2$ -durchlässige Deckschicht (auch als Versiegelung) erforderlich, z.B. Epoxid-/Acrylharz/ PU  $\Rightarrow$  Korrosionsschutz-systeme]

□ Voraussetzungen: die Farbe (der Primer) muss

- leitfähig sein
- gut dispergiertes PAni (Teilchengröße 70 - 100 nm) enthalten
- guten Kontakt zur Metalloberfläche haben, speziell unter Korrosionsbedingungen
- metallische Eigenschaften zeigen (el. chem. Veredelung der Oberfläche)
- chemisch aktiv sein (Katalysatorwirkung)
- chemisch und mechanisch stabil sein (in  $\Delta$ -Oxidationsstufen)

Unter verschiedenen Korrosionsbedingungen müssen komplette Schutzsysteme entwickelt werden können (Kombination mit anderen Verfahren zum optimalen Korrosionsschutz).

□ Anwendungen

- $\Rightarrow$  Rostschutzsysteme zum vorbeugenden Rostschutz  $\Rightarrow$  CORRPASSIV<sup>®</sup>: Grundierungen mit PAni, rein oder als Dispersion (< 1% in Farben, auf Kunststoff- oder evtl. Wasserbasis) = Primer (d  $\approx$  20  $\mu$ m)  $\Rightarrow$  nur auf blanke Metalloberflächen
- $\Rightarrow$  zur Reparatur verrosteter Metalle  $\Rightarrow$  CORREPAIR<sup>®</sup>  
Auch bei Steinschlag, Rissen: Fernwirkung durch edles Potential, s Abb.

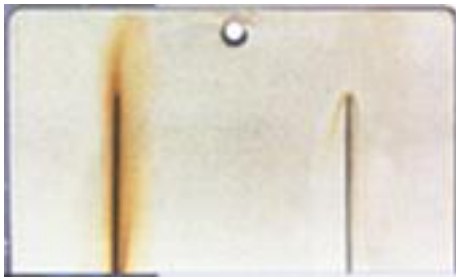


Abb. 108:  
1mm breite Kratzer in St14 nach 24h in 3%ige NaCl-Lösung:  
Vergleich von konventionellem Korrosionsschutz (li.) und CORPASSIV® (re.)

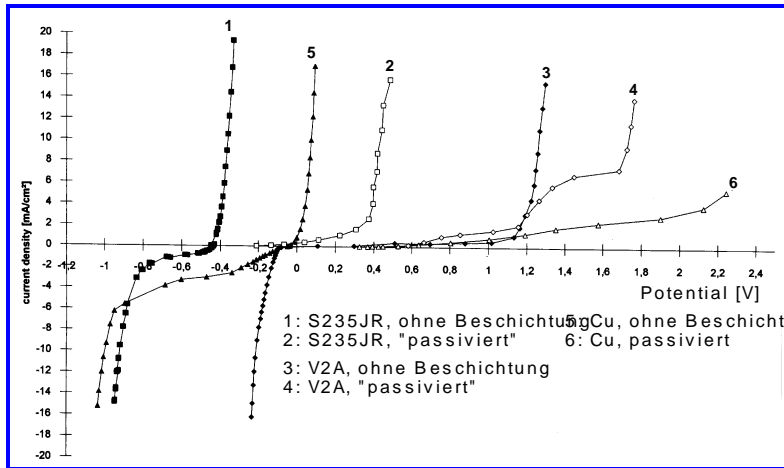


Abb. 109:  
i-U-Kurven von verschiedenen Metallen (mit und ohne PANI-Beschichtung)

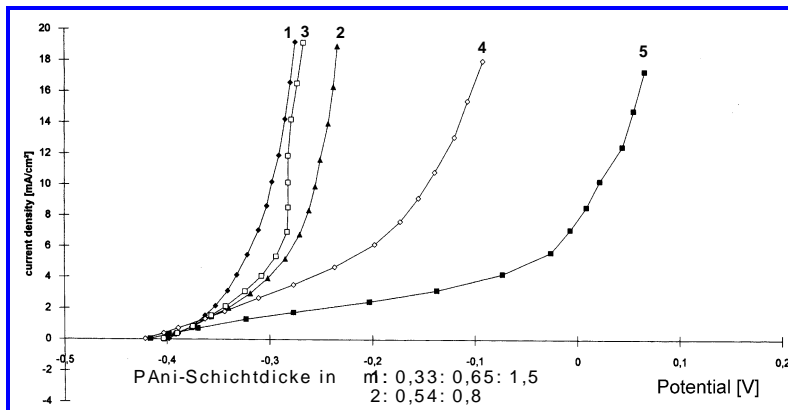


Abb. 110:  
Anodische Teil-i-U-Kurven von S235JR mit unterschiedlicher PANI-Schichtdicke (Schicht vor Versuch entfernt!)

□ Sonstige innovative Anwendungen von Polyanilin: ...



Abb. 111: 40 Zoll-Vollfarbdisplay von Epson

Außerdem:  
Computerchips, Polymerbatterien  
Leiterplattenherstellung (Ersatz Heißverzinnung)  
Militärische Anwendung in der Stealth-Technologie



Abb. 112:  
Flexible Solarzellen aus Kunststoffen

6. Ändern der Randschicht durch Wärmebehandlungsverfahren → DIN 8580 (Stoffeigenschaften ändern)

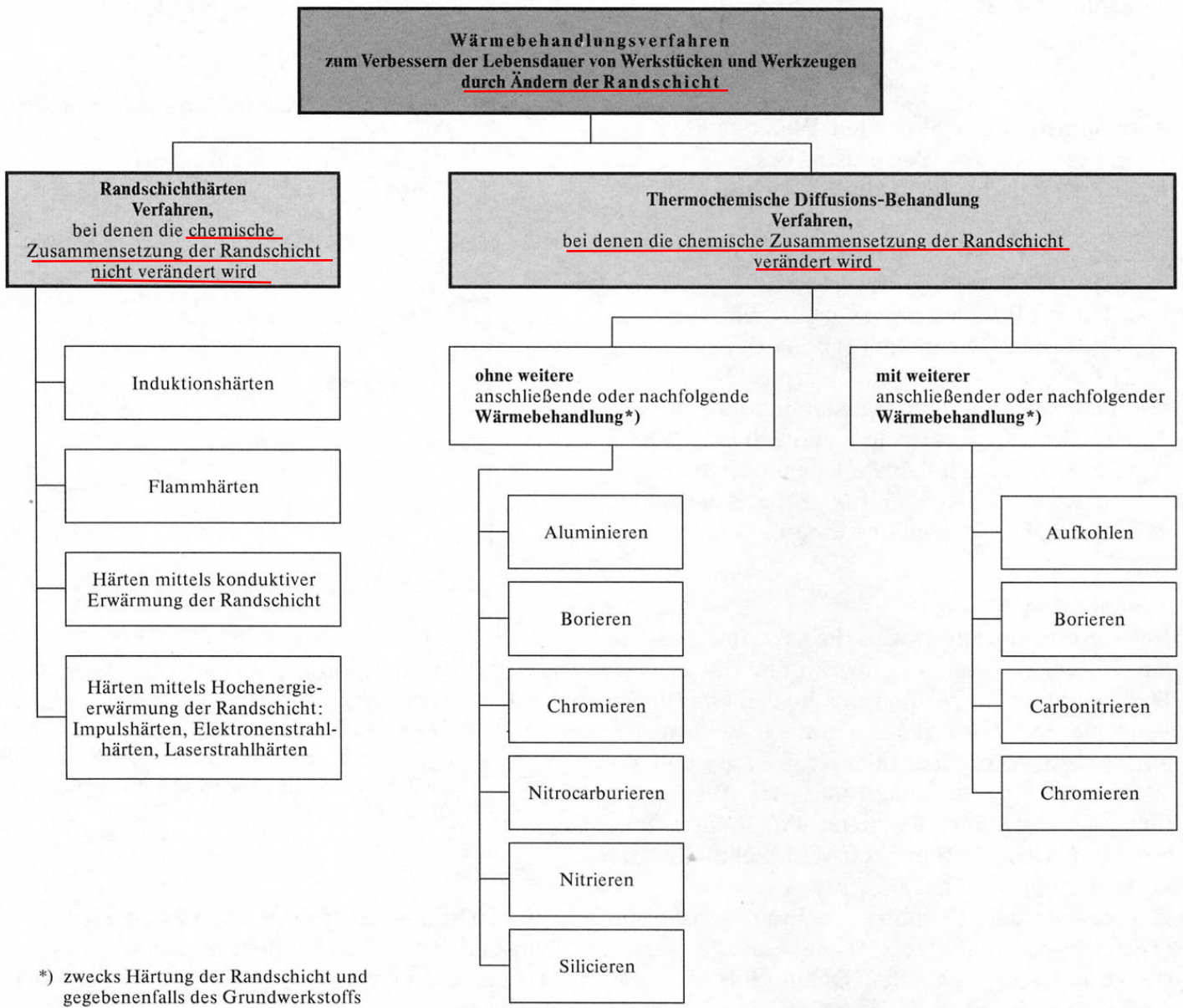


Abb. 113: Randschichthärteverfahren + thermochemische Diffusionsverfahren



## 6.1 Randschichthärteverfahren

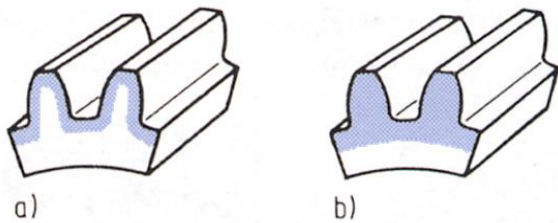


Abb. 114:

Vergleich der Einhärtetiefe beim

a) Flammhärten +

Induktionshärten  $\rightarrow \delta = \sqrt{\frac{\rho}{f \cdot \mu}}$

b) Tauchhärten

aber:  $\sigma \uparrow$  und Einhärtetiefe nicht exakt

Unterschied b) zu a):  
schneller, billiger da keine teuren Zusatz-vorrichtungen  
(nur ein Bad) auch bei komplizierten Teilen nötig

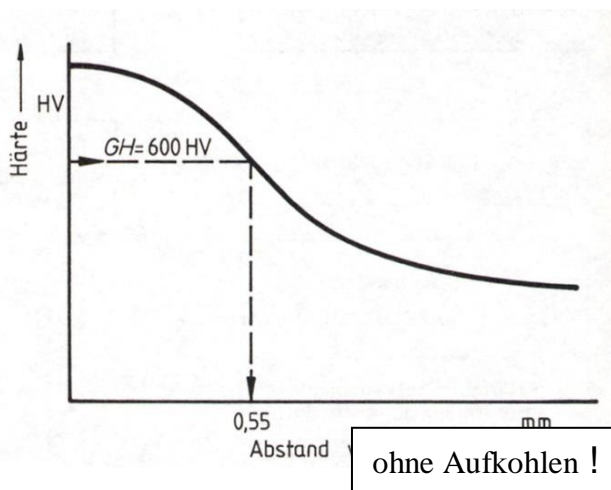


Abb. 115:

Definition der Einhärtetiefe nach einer  
Randschichthärtung nach EN 10328

→ Randhärte R<sub>ht</sub> (DIN 50190 T2) ist das Ergebnis des Randschichthärtens: Sie ist der senkrechte Abstand von der Oberfläche, an dem die Härte einem festgelegten Grenzwert entspricht. Ergibt sich bei einer Grenzhärte GH = 600 HV1 ein Randabstand von 0,55 mm so ist

$$R_{ht} 600 = 0,55 \text{ mm}$$

GH ist i.A. 80 % der jeweils vorgeschriebenen Oberflächenhärte

Beim Induktions-, Flamm- und Tauchhärten ist keine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche möglich, d.h. entweder hat der Werkstoff genug C-Gehalt oder er muss vorher aufgekühlt werden

## 6.2 Thermo-chemische Verfahren

Bei diesen Verfahren gelangen Atome geeigneter Elemente aus der Gasphase, einem Pulver oder einer Schmelze durch Diffusion in die Oberfläche der Werkstücke, bevorzugt Stähle. Es entsteht damit eine Randschicht durch Diffusion. Infolge der Diffusion besteht die Möglichkeit der Bildung von Lösungs- bzw. Verbindungsphasen. In der Hauptsache entstehen durch chemische Reaktionen Verbindungsphasen. Diffusionsfähige Elemente in diesem Sinne sind Kohlenstoff, Stickstoff, Bor, Silizium, Aluminium, Chrom und Zink. Die chemische Zusammensetzung der Randschicht wird durch Diffusion und Reaktion gezielt verändert. Für die Wärmebehandlung von Stählen gelten die aus der WTK-Vorlesung bekannten Bedingungen.

## 6.2.1 Einsatzhärten

bedeutet, dass die Randschicht eine Änderung der chemischen Zusammensetzung erfährt, i.d. Fall eine geeignete Erhöhung des C- Gehaltes. Dies geschieht durch Einsetzen in ein C-abgebendes Pulver- oder Gas für einige h bei T ca. 900 °C → dann wie Abschreckhärten, s. VL WTK. Die mittlere Eindringtiefe und damit die Härtetiefe kann mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes berechnet werden

$$\rightarrow x_m = \sqrt{D \cdot t}$$

Die Einsatzhärtetiefe wird ebenfalls mit einer Randhärtetiefe beschrieben, die hier mit der Dicke der aufgekohlten (aufgestickten) Schicht korreliert.

Der Härtemechanismus ist der gleiche wie beim oben besprochenen Abschreckhärten. Da jedoch nur die Randschicht einen für die Martensitbildung ausreichenden C-Gehalt aufweist, wird nur dieser Bereich durch gehärtet.

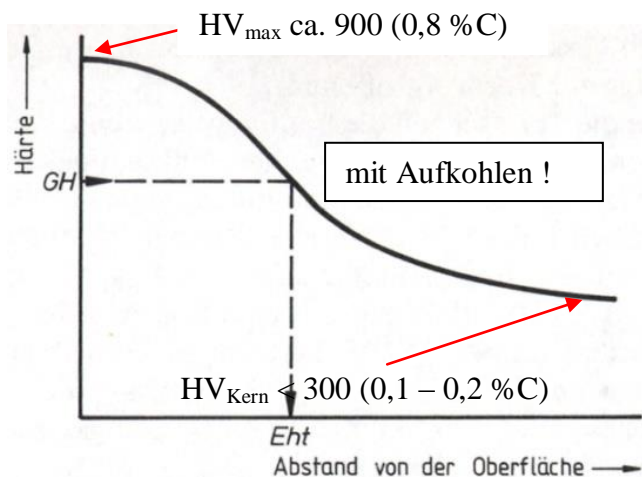
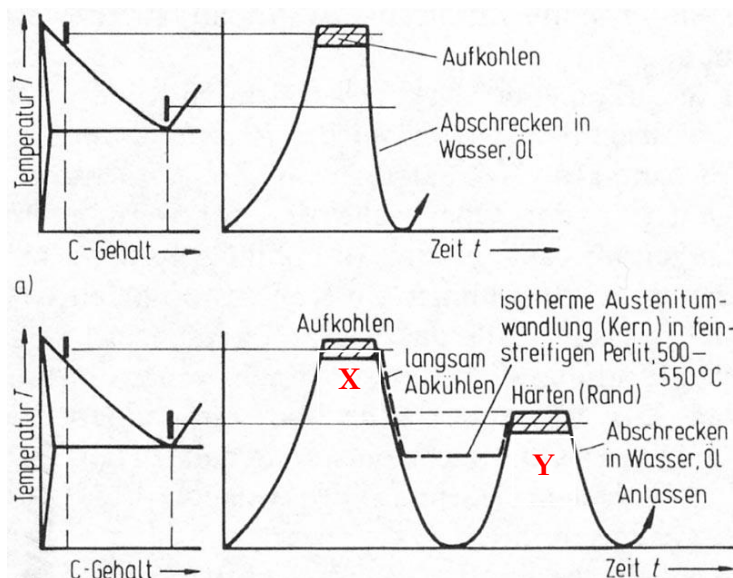


Abb. 116:

Einsatzhärten → Definition der Einhärtetiefe Eht nach einer Einsatzhärtung nach EN 10328 mit Hilfe einer definierten Grenzhärte GH

i.A.: GH = 550 HV1

(Eht < 3 mm)



direktes Härten  
⇒ grober Ms + RA

Einfaches Härten nach langsamer Abkühlung bzw. isothermer Umwandlung  
⇒ feiner Perlit im Kern...  
ΔT (X Y) → wegen Δ% C Rand / Kern → G-O-S-Linie...

Abb. 117: Mögliche Härteverfahren nach dem Aufkohlen

## 6.2.2 Nitrieren:

Durch Eindiffundieren von N in die Werkstückoberfläche kann die Härte ebenfalls gesteigert werden. Ursache dafür ist die Bildung von Nitriden. Da die Elemente Cr, Al, V, Ti und andere besonders geeignete Nitride bilden, sind Nitrierstähle oft mit diesen Elementen legiert.

Da die Nitride an sich schon die gewünschte Härte erzeugen, ist kein Abschrecken nach dem Nitrieren nötig.

Übliche Verfahren sind Gas- ( $2NH_3 \rightarrow 3H_2 + 2N$ ) und Salzbadnitrieren.

Orientierungswerte: Dauer: einige Stunden,  $500\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$

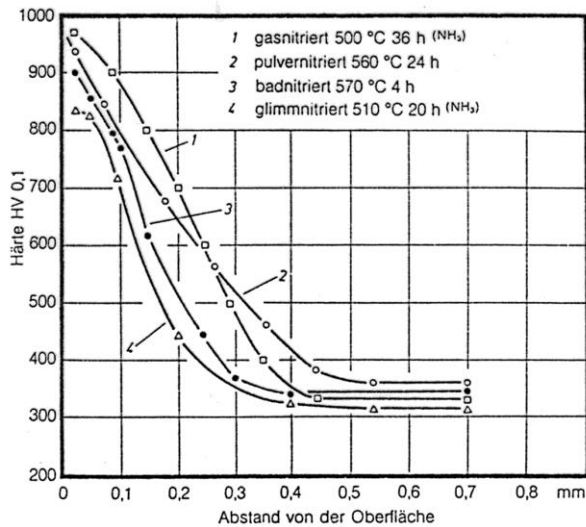


Abb. 118:

Härteverlauf nach dem Nitrierhärten mit unterschiedlichen Verfahren,  
Werkstoff: 31 CrMoV 9 V

### 6.2.3 Aluminieren

Unter **Aluminieren** versteht man eine thermochemische Behandlung zur Anreicherung der Randzone eines Werkstückes, meistens aus Stahl, mit Al. Es bilden sich zwischen Grundwerkstoff und den eindiffundierten Al-Atomen Legierungsschichten und als Randzone eine Aluminiumoxidschicht. Die Al-Atome entstammen aus den an der Oberfläche des Werkstückes adsorbierten und thermisch dissoziierten Aluminiumhalogeniden, wie  $AlF_3$  oder  $AlCl_3$ . Diese bilden sich durch chemische Reaktion aus Aluminium bzw. Al-Legierungen und dem so genannten Aktivator, z. B.  $NH_4F$  oder  $NH_4Cl$ . Aluminierschichten zeichnen sich durch hohe Haft- und Verschleißfestigkeit sowie hohe thermische Belastbarkeit bis ca.  $950\text{ °C}$  aus. Im Unterschied zu Schmelztauchsichten sind sie rau.

Innerhalb des Aluminierens unterscheidet man weiter in Kalorisieren, Alitieren und ChromAluminieren.

Beim **Kalisieren** wird ebenfalls eine Aluminiumoxidschicht auf den Stahl aufgebracht. Es erfolgt in einer Trommel, in der Al-Pulver und Aktivator bei ca.  $450\text{ °C}$  reagieren. Durch ein nachträgliches Glühen bei  $700$  bis  $800\text{ °C}$  entsteht eine verschleißfeste  $Al_2O_3$ -Deckschicht. Das Kalorisieren eignet sich für die Bearbeitung von Kleinteilen aus Stahl, Kupfer oder Messing.

**Alitieren** ist eine weitere Abart des Aluminierens wenn man in verschlossenen Reaktionskammern bei ca.  $1000\text{ °C}$  arbeitet, oft unter  $H_2$ - oder Ar-Atmosphäre. Die Dicke der Alitierschicht beträgt  $20$  bis  $100\text{ }\mu m$ . Alitiert werden Bauteile aus Stählen und hochwarmfeste Legierungen für Gasturbinen. Günstig ist dabei die Ausbildung einer dichten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht während des Betriebes.

Für Bauteile aus Nickel- bzw. Kobaltlegierungen, die bei Arbeitstemperaturen über  $1000\text{ °C}$  in schwefelhaltiger Heißgasatmosphäre zum Einsatz kommen, wird neben Aluminium Chrom eindiffundiert. Man spricht vom **Chrom-Aluminieren**.

### 6.2.4 Inchromieren

Beim Inchromieren kann sowohl im Pulververfahren als auch in der Gasphase Chrom in die Werkstückoberfläche eindiffundiert werden. Die Verfahrensdurchführung entspricht dabei dem Alitieren. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Grundwerkstoffes, insbesondere des C-Gehaltes, kommt es zu Bildung der intermetallischen Phase FeCr, bei Stählen mit erhöhtem C-Anteil entsteht in der Reaktionszone Chromcarbid, welches das Fortschreiten der Diffusionszone behindert. Die hohe Härte des Chromcarbids mit  $HV > 2000$  erhöht die Verschleißfestigkeit gegenüber abrasiver Beanspruchung. Die erzielbaren Schichtdicken liegen für unlegierte Stähle bei  $10$  bis  $20\text{ }\mu m$ , bei niedriglegierten Stählen  $> 100\text{ }\mu m$  und bei Nickelwerkstoffen zwischen  $25$  bis  $75\text{ }\mu m$ . → **Verschleiß- und**

### 6.2.5 Sherardisieren

Mit Hilfe dieses Verfahrens werden auf Kleinteilen aus Stahl Zinkschichten aufgebracht, die sich durch Feuerverzinkung nicht kostengünstig herstellen lassen. Der Verfahrensablauf ist dem des Kalorierens beim Aluminieren vergleichbar. Die vorbehandelten Teile bettet man in einer Trommel in eine Mischung aus Zinkpulver und Sand ein und erhitzt auf 350 bis 420°C. Durch das in die Stahloberfläche eindiffundierende Zink entstehen haftfeste Schichten mit einer Dicke zwischen 10 und 50 µm. Allerdings muss man dabei beachten, dass Schichten über 25 µm zur Rissbildung neigen. Sherardisieren findet Anwendung zur Beschichtung von Normteilen, wie Stiften, Muttern und Schrauben sowie Kleinteilen aus Stahlblech bzw. Guss.

Weitere Beispiele:

**Silizieren:** Pulver- oder Gas- Silizieren bei T ca. 1000 °C für einige h → Bildung einer FeSi-Schicht (intermetallische Verbindung), d ca. 100 – 250 µm, →

**Borieren:** Pulver-, Salzbad, Pasten-, Gas- Borieren bei T = 850 – 1000 °C → Bildung einer Fe<sub>2</sub>B-Schicht: d = 10 – 80 µm, HV<sub>0,2</sub> = 1400 – 2000, →

Für **alle** thermochemischen Diffusionsvorgänge gilt:  $x_m = \sqrt{D \cdot t}$

Als ein Beispiel wird das Borieren im Folgenden etwas näher betrachtet (produktbezogen).

### 6.2.6 Borieren:

Unter Borieren versteht man das Anreichern der Randschicht eines Werkstückes mit dem Element Bor durch eine thermochemische Behandlung.

Die erzielte Boridschichtdicke ist temperatur-, zeit- und werkstoffabhängig. Boridschichten bewähren sich besonders bei abrasivem Verschleiß der Bauteile. Das Borieren kann in Pulver, Granulat oder Paste durchgeführt werden.

Beim Pulverborieren wird das Behandlungsgut in Kästen in Boriermittel eingepackt und in einem geeigneten Kammer- oder Durchlaufofen zwischen 800 und 1050°C boriiert. Durferrit Borierpulver ist so eingestellt, dass es kaum noch zum Verbacken oder Versintern des Boriermittels kommt.

Beim Pastenborieren wird das Boriermittel durch Streichen, Tauchen oder Spritzen auf die Teile aufgebracht und getrocknet. Das Pastenborieren ist somit ein verkapptes Pulverborieren, es wird oft zur partiellen Bauteilborierung eingesetzt.

Das Borieren selbst wird unter Schutzgas zwischen 800 und 1000° C drucklos in einer Retorte durchgeführt. Nach dem Borieren werden die Teile oft noch gehärtet, angelassen oder vergütet.

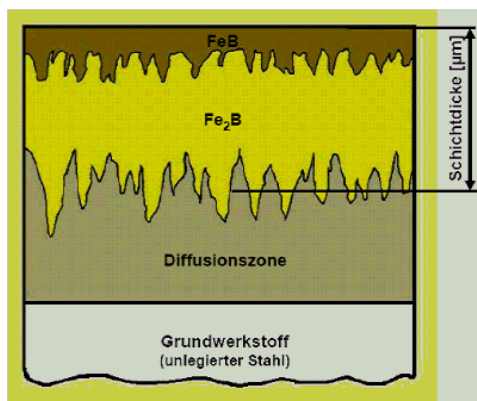


Abb. 119:  
Schematischer Aufbau einer zweiphasigen Boridschicht

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Boriermittels, der Borier Temperatur und der Behandlungszeit können einphasige – (nur Fe<sub>2</sub>B) oder zweiphasige Schichten (außen FeB, innen Fe<sub>2</sub>B) entstehen.

Einphasige Schichten weisen günstigere Eigenschaften auf. Fe<sub>2</sub>B ist duktiler und zäher als das sehr harte und spröde FeB. Daher sind Durferrit DURBORID® Produkte so eingestellt, dass unter normalen Behandlungsbedingungen einphasige Fe<sub>2</sub>B Schichten entstehen. Falls FeB in Form einzelner Zähne ausgebildet wird, ist das ohne Einfluss. In geschlossener Schicht sollte es immer dann vermieden werden, wenn nicht ausschließlich abrasiver Verschleiß vorliegt.

Schliffbilder von Boridschichten auf unterschiedlichen Werkstoffen

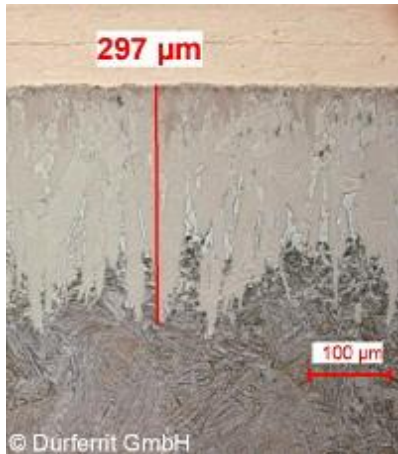


Abb. 121:

Werkstoff: Vanadis 6  
10h bei 900° C



Abb. 120:

Werkstoff: 42CrMo4  
2h bei 910 °C

Die Dicke der und dem Werkstoff. Nachfolgende Grafik veranschaulicht diesen Sachverhalt.

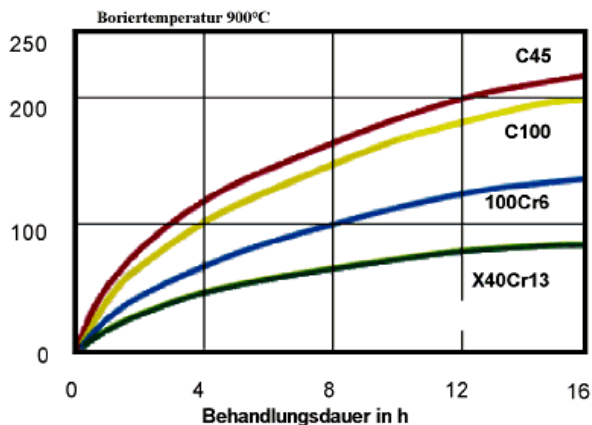


Abb. 122:

Boridschichtdicke in µm als f(Behandlungsdauer)  
Boridschicht (Mittelwert der Zahnspitzen) in DURBORID® G

Produkte zum Borieren:

Boriermittel	Anwendung	Arbeitstemperatur in °C
DURBORID® G	Pulver zur Erzeugung optimal ausgebildeter Boridschichten für höchste Ansprüche	850 - 1000
DURBORID® PASTE	Borierpaste auf Wasserbasis, tauch- und spritzfähig, für höchste Schichtqualität. Besonders zum partiellen Borieren geeignet.	850 - 1000
DURBORID® SL	Hochaktives Pulver zum Borieren von Sonderwerkstoffen.	850 - 1000
DURKRIT	Dient zum Abdecken beim Pulverborieren und zum Auffüllen von Bereichen, in denen keine Borierwirkung erforderlich ist.	

Verfahren	Temperatur	Stoff	Medium	Phase	Schichtdicke	Härte HV 0,2
Aufkohlen und Härten	800 ... 1050	C	Gas, Paste, Pulver, Salzbad	Martensit	---	700 .... 1000
Carbonitrieren und Härten	600 .... 930	C,N	Gas, Plasma, Salzbad	Fe <sub>x</sub> (C,N)	≤ 15	700 .... 1000
Nitrieren	350 .... 550	N (H)	Gas, Plasma	Martensit ε - Fe <sub>x</sub> N γ - Fe <sub>4</sub> N	≤ 50	450 .... 1200
Nitrocarbonieren	350 .... 600	N, C (H <sub>2</sub> O)	Gas, Plasma, Pulver, Salzbad	ε - Fe <sub>x</sub> N (N,C) [γ - Fe <sub>4</sub> N (N,C)]	≤ 30	450 .... 1200
Oxidieren	150 .... 550	O	Gas, Salzbad	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> FeO	≤ 5	≈ 400
Sulfonitrieren (Sulfonitrocarburiere)	≤ 600	N,S	Gas (Plasma)	F <sub>e</sub> S ε - Fe <sub>x</sub> N γ - Fe <sub>4</sub> N	≤ 20	350 .... 600
Sulfidieren	200	S	Salzbad	F <sub>e</sub> S	≤ 10	400 (Mikrohärte)
Borieren	800 .... 1000	B	Gas, Paste, Plasma, Pulver, Salzbad	Fe <sub>2</sub> B FeB	10 .... 800	1400 .... 2000
Vanadieren	850 .... 1100	V	Pulver, Salzbad	VC V <sub>2</sub> C	≤ 20	2500 1800
Chromieren	900 .... 1200	Cr	Gas, Pulver, Salzbad	(Cr,Fe) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	≤ 50	1400 .... 2000
Niobieren	1000 ... 1100	NbC	Pulver	NbC	< 20	2100 ... 2500
Aluminieren (Alitrieren)	≤ 1200	Al	Gas, Pulver, Salzbad	Intermet.	≤ 1000	200 .... 1200
Silizieren	930 .... 1200	Si	Pulver	Fe-Al-Verbind. Intermet.	≤ 250	./.
Stannieren	580	Sn	galv. Überzug	Fe-Si-Verbind. Intermet.	≤ 30	300 .... 900
Sulfonitrieren	≤ 600	N,S	Gas (Plasma)	Fe-Sn-Verbind. F <sub>e</sub> S ε - Fe <sub>x</sub> N	≤ 20	350 .... 600
Manganieren	1000 .... 1100	Mn	Pulver	γ - Fe <sub>4</sub> N (N,C) γ - Fe (Mn)	./.	200 .... 300

Abb. 123: Zusammenstellung der wichtigsten thermochemischen Randschichtverfahren

## 7. Verfahren zur Beschichtung und zur Herstellung von Massivteilen

### 7.1 "Sprühkompaktieren"

S. auch: „[Sprühkompaktiert Al-Legierungen](#)“

Mit dem Sprühkompaktieren ist es zum Einen möglich Bauteile zu beschichten, zum Anderen können auch selbsttragende Bauteile erzeugt werden.

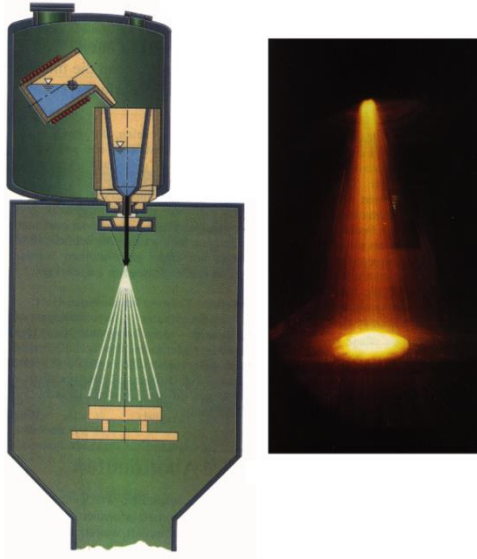


Abb. 124: Sprühkompaktieren: Prinzip

links: Schema einer Sprühkompaktieranlage mit gekipptem Schmelztiegel, beheiztem Verteiler, zweistufiger Zerstäubungszone (Gasdüse) und Substrat.

rechts: Heißer Tropfenstrom, der auf dem Substrat auftrifft und sich verdichtet.

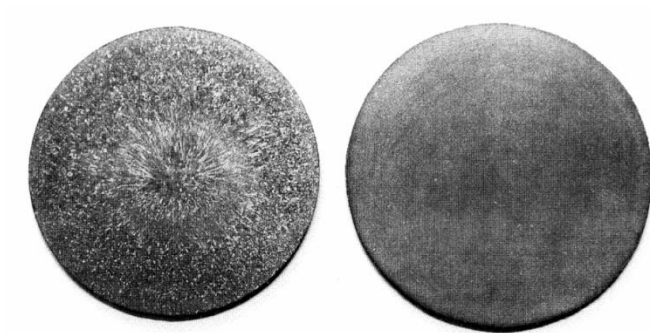


Abb. 125:

Homogener Bolzen:  
Gefügevergleich (Makro)

a) gegossen

b) sprühkompaktiert

Primärer Werkstoff: Al

**Vorteile:** für Al-Legierungen auch bei (relativ) hohen Anwendungstemperaturen: Kombination von

- hervorragenden Festigkeiten, s. Abb. 139 +
- hohem Verschleißwiderstand (durch Si-Anteil) +
- hohen E-Mod. bis 110000 N/mm<sup>2</sup> (Fe, Ni, Co) +
- hoher Wärmeleitfähigkeit (kfz) +
- geringen Dichte,

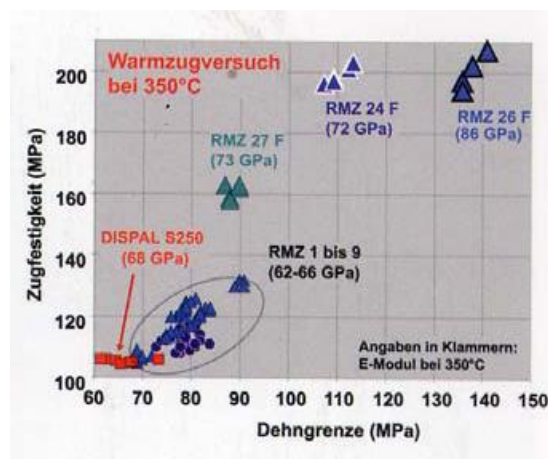


Abb. 126:  $R_m$  und  $\epsilon$  für sprühkompaktierte Al-Legierung

Ursache: Optimales Gefüge (s. Abb. 138 und 141) wegen hoher Abkühlraten von 1.000 bis 10.000 K/s; dadurch sind die Löslichkeitsbereiche vieler Legierungselemente erheblich erweitert, was zusätzliche Freiheitsgrade beim Legierungsdesign erlaubt → Legierungen auf den jeweiligen Anwendungsfall maßgeschneidert

## Vergleich der Gefüge der Legierung AlSi20Fe5Ni2

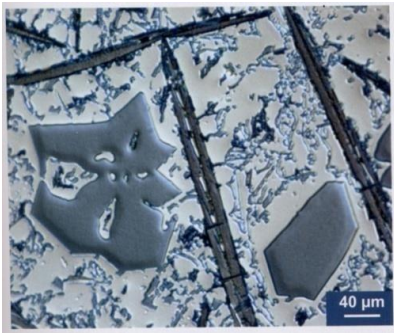


Abb. 127:

Gußgefüge mit groben Fe- und Ni-haltigen, plattenförmigen Ausscheidungen (dunkelgrau sowie Primär-Si (hellgrau))

→ beide Phasen wirken als Kerben → Werkstoff glasspröde, nicht umformbar

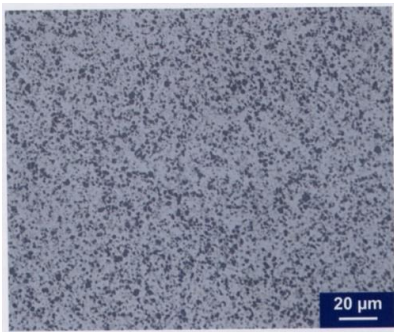


Abb. 128:

Sprühkompaktiertes Gefüge mit homogenen, feinen, globularen Si-Ausscheidungen (< 2 µm → Warmumformen möglich)

Ursache:

Erstarrung weitab vom GG

Vorgehensweise: Die Tröpfchen läßt man auf ein sich drehendes Substrat niederschlagen und zieht dieses Substrat sukzessive nach unten ab. Dann wächst im Gegenzug ein bolzenförmiges Gebilde auf, welches ohne weiteres extrudiert werden kann. (sonst Pulverbildung → Heißisostatisches Pressen nötig).

Der Vorgang findet unter Schutzgas statt (N<sub>2</sub>). Der gelöste Stickstoff von drei bis fünf Prozent, wird in einem anschließenden Strangpressprozess vollständig eliminiert

Dadurch ist diese Materialklasse (Sprühkompaktierte Aluminiumlegierungen) in der Lage, anspruchsvolle Leichtbaukonzepte zu realisieren und Stähle bzw. Titanlegierungen zu substituieren.

**Anwendungsbeispiele** nach Strangpressen und Warmumformung:



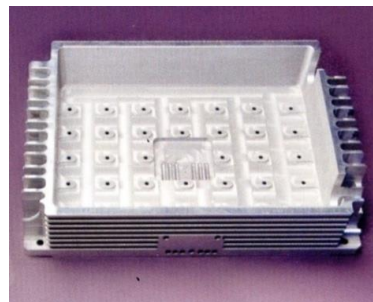
Abb. 129:

Links: Kolben, geschmiedet aus AlMg17Si8Cu2

Rechts: Ventile, fließgepresst aus AlSi20Fe5Ni2



Abb. 130: Trägerarm eines Bestückungsautomaten (Steifigkeit hoch)



Gehäuse für Linearantrieb (Wärmeausdehnung gering)



## 7.2 Auftragsschweißen (Wikipedia)

### Panzern, Plattieren, Puffern:

Durch Auftragsschweißen können verschlissene oder korrodierte Bereiche von Werkstücken neu aufgetragen, Oberflächen weniger verschleißfester Werkstoffe mit Schichten aus verschleißfesten Werkstoffen gepanzert, *gegen* Korrosion unbeständige Werkstoffe mit korrosionsbeständigen Werkstoffen plattiert und Flächen, die nicht direkt miteinander verschweißt werden sollen, *gepuffert* werden.

Dabei soll die Vermischung von Grund- und Zusatzwerkstoff möglichst gering sein. Es dürfen jedoch keine Bindefehler auftreten.

Auftragsschweißen kann auch zur Beseitigung von Mängeln, die bei der Fertigung entdeckt oder entstanden sind, eingesetzt werden.

Als **Cladding** wird das Verfahren einer [Auftragsschweißung](#) bezeichnet, bei der ein hochlegierter [Stahl](#) als Oberflächenschutz auf hochbelastete metallische Bauteile aufgetragen wird.

Das Haupteinsatzgebiet des Claddings ist der [Kraftwerksbau](#). Besonders Membranwände und Schottenheizflächen, die in Kraftwerke mit sehr aggressiven [Abgasen](#) beaufschlagt werden, unterliegen einem sehr starken Materialabtrag. Besonders betroffen sind [Müllverbrennungsanlagen](#) und [Biomassekraftwerke](#) für hoch belastete Althölzer, die eine hohen [Schwefel-](#) und [Halogenanteil](#) im Rauchgas aufweisen. Die stärksten Abtragungen treten hier in den Bereich mit den höchsten Rauchgastemperaturen und ungeschützten Heizfläche und im [Überhitzerbereich](#) auf.

Bei dem Verfahren wird eine hochlegierte Schutzschicht auf einen niedriger legierten Grundwerkstoff aufgetragen. Vorzugsweise werden [Nickelbasislegierungen](#) wie Alloy 625 sowie Alloy 686 oder Alloy 59 aufgetragen. Die Stärke der Schutzschicht beträgt 2–3 mm bei typischen Wandstärken von Membranwänden von 4–5 mm. Die Schutzschicht wird zweilagig oder versetzt aufgetragen. Das Grundmaterial muss vor dem Cladden gesandstrahlt werden und unmittelbar mit einem vorübergehenden Schutzanstrich versehen werden. Als Auftragsmethode wird das [MAG-Schweißverfahren](#) verwendet. Für lange Standzeiten muss die Schichtdicke des Auftragwerkstoffes gleichmäßig und die Fe-Aufmischung (Diffusion von [Eisen](#) in die Beschichtung beim Aufschmelzen) muss gering sein. Das Cladding-Verfahren wird sowohl zur Ertüchtigung von durch [Korrosion](#) und [Abrasion](#) geschädigter Bauteile als auch für neue Bauteile verwendet. Als typische Abtragsrate in Müllverbrennungsanlagen werden 0,1 mm / 10000 Stunden aufgeführt.

### Formschweißen:

Formschweißen ist die Herstellung von Teilen mit Hilfe schweißtechnischer Fertigungsverfahren nur aus abgeschmolzenem Schweißgut. Es wird in jüngster Zeit bei der Produktion von Stahlformteilen meist größerer Abmessungen und Gewichte eingesetzt. Interessante Lösungen insbesondere dann, wenn z. B. ein Formteil (Schmiedestück) nicht schnell genug geliefert werden kann. Auch für die schnelle und im Vergleich zu Urformverfahren kostengünstigen Herstellung von [Einzelstücken](#) bietet sich dieses Verfahren an (→ Rapid Prototyping)

Gegenüber gegossenen Teilen ergeben sich hierbei wesentlich günstigere mechanisch-technologische Werkstoffeigenschaften, insbesondere ein besseres Zähigkeitsverhalten. Die Gründe dafür liegen maßgeblich in der hohen Reinheit und Homogenität des aufgetragenen Schweißgutes.

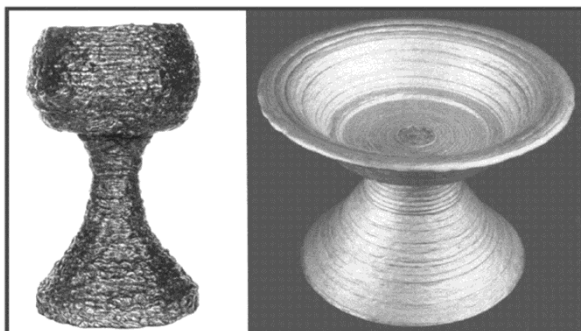


Abb. 131

Trinkbecher aus niedrigleg. Stahl (1936) ???

Blumenschale aus Inconell (1988)

## 8. Prüfungsmethoden: → in Vorbereitung