

Kurzbericht
zum
Verbundforschungsvorhaben

Eigenschaftsmodifikation von chrombasierten Schichtsystemen
durch modularen Einbau mikro- und nanoskaliger Dispersionspartikel

-durchgeführt im Auftrag des
Wirtschaftsministeriums Baden-Württemberg
mit Mitteln der Landesstiftung Baden-Württemberg-

Laufzeit des Vorhabens: 01. Juni 2007 bis 31. Mai 2010

Datum: 02. Juli 2010

1 Ziel des Vorhabens

Hinsichtlich der Eigenschaftsprofile werden aus werkstofftechnischer Sicht die hervorragenden Eigenschaften der elektrochemisch erzeugten Chromschichten wie hohe Härte, Verschleißbeständigkeit und Korrosionsschutz genutzt. Technisch eingeführte Modifikationen beziehen sich beispielsweise auf die geometrische Struktur der Oberflächen.

Neben den eigentlichen Eigenschaften des metallischen Werkstoffs besteht bei elektrochemisch erzeugten Metallen die Möglichkeit, durch Einlagerung von Feststoffpartikeln (Dispersionsabscheidung) Eigenschaften zu erzeugen, die über diejenigen der eigentlichen Matrixwerkstoffe hinaus gehen.

Das Ziel dieses Vorhabens war es, durch innovative neuartige Verfahrensweisen metallisches Chrom erstmalig mit dem breiten Spektrum möglicher Partikel dadurch kombinieren zu können, dass eine Vorkonditionierung / Vorbeschichtung der Partikel mit Hinblick auf den Einsatz in elektrochemischen Chromelektrolyten durchgeführt wird. Die Konditionierung / Beschichtung soll dabei als eine Art „Haftvermittler“ dienen und die eigentlichen Eigenschaften der Partikel nicht verändern. Das Ziel dabei war es, neuartige Werkstoffkombinationen zu realisieren und somit die Werkstoffeigenschaften der fertigen Bauteile in bisher nicht möglicher Breite zu variieren.

Weiterhin sollte es ermöglicht werden, Partikel in einem Durchmesserpektrum von 20 nm bis 10 µm einzubauen.

Die Technologie sollte anhand von drei Eigenschaften, die durch den Einbau verschiedener Partikel verbessert werden, dargestellt werden. Diese Eigenschaften sind: a) Anhaften bzw. Entfernbareit von Verschmutzungen, b) Verschleißbeständigkeit und c) Steigern der Härte.

Es war das Ziel, nach Projektabschluss die notwendigen Verfahrensparameter für die Umsetzung zur Fertigung von Versuchsmustern zur Verfügung zu stellen.

2 Projektdurchführung

Im Rahmen des Projektes wurden die Versuchsbeschichtungen am Fraunhofer IPA durchgeführt. Für die Beschichtungen wurde eine vom IPA entwickelte Beschichtungsplattform (Abbildung 1a) verwendet, die es ermöglicht, konstante und reproduzierbare Versuchsbedingungen zu gewährleisten.

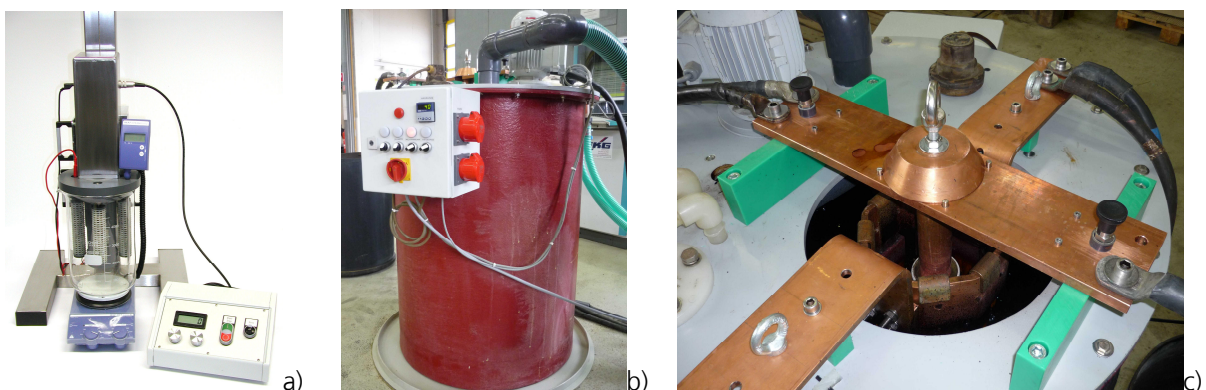


Abbildung 1: a) Beschichtungsplattform im 5 Liter Maßstab
b) Technikumsanlage Maßstab 400 Liter
c) Kontaktierung, Anodenring und eingesetztes Bauteil in der Technikumsanlage

Zu Beginn der Arbeiten wurden verschieden modifizierte Partikel auf ihre Stabilität in einem sechswertigen Chromelektrolyten untersucht. Messgrößen in diesem Zusammenhang waren das Zetapotential und die Agglomeratgröße. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Partikel für die nachfolgenden Abscheidungsversuche ausgewählt. Für die Beschichtungen wurden reine

Feststoffpartikel als auch fertige stabile Suspensionen verwendet. Die Abscheidungen erfolgten unter Variation von Temperatur und Stromdichte. Die Schichten wurden entsprechend der Zielsetzung hinsichtlich Härte, Verschleiß bzw. Reibkoeffizient und Kontaktwinkel untersucht. Die Ergebnisse aus den Laborversuchen wurden anschließend beim Projektpartner in eine angepasste Beschichtungsanlage im 400 l Maßstab überführt (Abbildung 1b und c). Die Untersuchungen der Realbauteile wurden in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern durchgeführt.

3 Erzielte Ergebnisse

3.1 Partikelstabilität

Die untersuchten Partikel weisen ein niedriges Zetapotential auf, was wiederum zu einer verstärkten Agglomeration der Partikel führt (Tabelle 1). Beide Größen deuten auf eine geringe Stabilität und eine hohe Neigung zur Sedimentation hin. Aus den durchgeführten Absetzversuchen wird deutlich, welche Partikel schnell oder langsam sedimentieren. In einem ersten Schritt wurden zusätzliche hydrophobe Partikel verwendet, da man davon ausgehen konnte, dass die stark oxidierende Wirkung einen Einfluss auf das Verhalten der Partikel haben kann. Hier zeigte sich jedoch, dass der hydrophobe Charakter nicht überwunden und die Partikel nicht in den Elektrolyt eingerührt werden konnten.

Tabelle 1: Ergebnisse der Agglomeratgrößen- und Zetapotentialbestimmung

Partikelsorte	Agglomeratgröße [nm]	Stabw [nm]	Zetapotential [mV]	Stabw [mV]
AERODISP W 7215 S	216,5	1,4	-7,2	1,8
AERODISP W 7520	115,3	0,8	-5,0	1,2
AERODISP W 1824	486,2	11,2	-15,7	1,7
AEROSIL 200 (12 nm)	354,0	7,6	-6,9	0,5
AEROSIL 300 (7 nm)	287,4	2,6	-8,6	1,1
AEROSIL 90 (20 nm)	647,7	12,8	-9,3	2,3

3.2 Partikeleinbau in die Chromschicht

Ein eindeutiger Nachweis über den Einbau von Partikeln in eine Chromschicht abgeschieden aus einem sechswertigen Elektrolyten konnte nicht nachgewiesen werden. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse konnten vereinzelt Elemente wie Aluminium und Silizium in der Schicht detektiert werden, wobei die Größenordnung in Bereich der Nachweisgrenze liegt. Dies ergab sich unter anderem bei den Schichten abgeschieden unter der Partikelzugabe von Aerosil COK84, einer Kombination aus Al_2O_3 und SiO_2 .

3.3 Schichteigenschaften Laborversuche

Durch die Partikelzugabe konnte eine Zunahme der Härte gegenüber den Referenzschichten bevorzugt bei einer Beschichtungstemperatur von 40 °C festgestellt werden. Die Härte konnte in Abhängigkeit der verwendeten Partikel auf über 1200 HV0,025 gesteigert werden.

Die Kontaktwinkelmessung, die eine Aussage über das Benetzungsverhalten der Schichten und die damit verbundene Reinigbarkeit der Oberflächen gibt, ergab, dass sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der verwendeten Partikelsorte einstellen. Somit können ausgehend von der Referenzbeschichtung Oberflächen mit hydrophoberen oder hydrophileren Charakter erzeugt werden. Besonders deutlich wird eine Veränderung der Oberflächenenergie bei einer Beschichtungstemperatur von 40 °C. Die verwendete Partikelsorte mit der Bezeichnung Aerosil COK84 zeigt die eindeutigsten Abweichungen von der Referenz.

Die Reibwertbestimmung weist analog zu den zuvor beschriebenen Eigenschaften Härte und Oberflächenenergie die signifikanten Abweichungen von den Referenzschichten bei einer Beschichtungstemperatur von 40 °C auf. Die Zugabe von Titandioxid führt zu einer Reibwert-erhöhung und die Zugabe von Siliziumdioxid zu einer Reibwerterniedrigung.

Alle Schichtcharakterisierungsuntersuchungen der Laborversuche zeigen, dass bei einer Temperatur von 40 °C der Abscheidungsmechanismus dahin gehend beeinflusst wird, dass eine Veränderung der Schichteigenschaften bewirkt wird.

3.4 Schichteigenschaften Produktionsversuche

Die Technikumsanlage im 400 Liter-Maßstab ermöglicht die Umsetzung der Laborversuche in einen Technikumsmaßstab und die Beschichtung von Realbauteilen. Für die Beschichtungsversuche wurden Partikel der Sorte Aerosil COK84 eingesetzt. Diese zeigte in den Laborversuchen die größten Effekte. Die Beschichtungen erfolgten auf Walzen mit einer Länge von 540 mm und einem Durchmesser von 54 mm.

Die Ergebnisse dieser Beschichtungsversuche zeigten deutliche Abweichungen zu den Laborversuchen. Die Härte der Schichten bei einer Abscheidungstemperatur von 40 °C lag sowohl bei den Referenzproben als auch bei den Partikelbeschichtungen über 1000 HV_{0,03}. Für die Referenz war jedoch auch aus den bisherigen Erfahrungen zu erwarten, dass die Härte unter 900 HV liegt.

Die Kontaktwinkelmessungen der Realbauteile zeigten alle eine tendenziell hydrophobe Schicht. Aus den Laborversuchen waren hydrophile Schichten zu erwarten gewesen.

Die Schichten wiesen eine gute Haftfestigkeit auf, die sich durch den Thermoschockversuch bestätigen ließ.

3.5 Zusammenfassung

Die Dispersionsabscheidung aus sechswertigen Elektrolyten führt zu keinem signifikanten Partikeleinbau in die abgeschiedene Chromschicht. Es kann jedoch festgestellt werden, dass das Vorhandensein der Partikel während der Abscheidung zu einer Veränderung der Schichteigenschaften führt. Es wird davon ausgegangen, dass die Partikel den Abscheidungsmechanismus an der Kathodenoberfläche beeinflussen und somit Struktur- und Eigenschaftsveränderungen bewirken.

4 Anwendungsfelder

Die Hartverchromung aus sechswertigen Elektrolyten wird überall dort eingesetzt, wo Verschleiß- und Korrosionsschutz gefordert wird. Ein großes Feld umspannt hier die Automobilindustrie. Weitere Einsatzfelder liegen in der Druckindustrie. Hier wird zusätzlich eine gute Reinigbarkeit der Oberflächen gefordert. Je nach Schichtbeeinflussung durch die zugesetzten Partikel kann hier der Einsatz der Bauteile und dessen Verhalten optimiert werden.

Ansprechpartner:

Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Katja Romankiewicz
Tel: 0711 / 970 1785; Fax: 0711 / 970 1032
Email: romankiewicz@ipa.fraunhofer.de