

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

Vorlesung KOB " Korrosion und Oberflächentechnik"

Arbeitsblätter zum Teil 2: „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 !

WS 2014/2016

- 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 Vakuumverdampfen
 - 5.7.2.2 Das Sputtern
 - 5.7.2.3 Das Ionenplattieren
 - 5.7.3 Details von Schichtbildung und Schichtwachstum
 - 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 → s. Plenarvortrag auf der Fachtagung Tribologie 2009 von Prof. Horst Czichos

- 9.1 Reibung
- 9.2 Verschleiß

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	Schmierungsstechnik
Schmiertechnik und Tribologie	
Materialwissenschaft und Werkstofftechnik	Neue Hütte (bis ca. 1990)
Wear	Oberfläche surface
Galvanotechnik	

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



Abb. 1: Zur Einführung in die Oberflächentechnik

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 Milliardenwerte 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

- ,
- ,
- und
- sowie
- ,

-- bis hin zu chemisch-thermischen Verfahren.

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

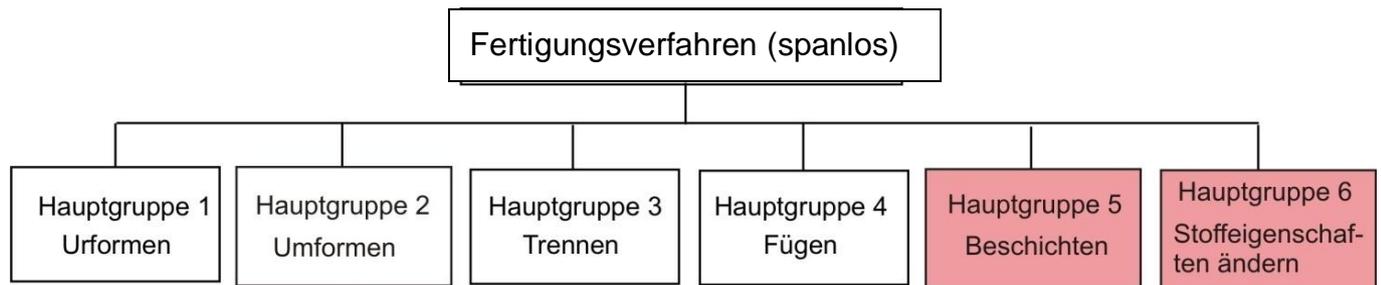


Abb. 2: Übersicht über die Verfahren der Spanlosen Fertigung nach DIN 8580

- **Urformen:** Herstellung einer ersten Form aus dem formlosen Werkstoff
⇒ Gießen, Galvanoformung, Sintern, Rapid Prototyping, Sprühkompaktieren,
- **Umformen:** Erste Form wird in eine neue Gestalt gebracht
⇒ Walzen, Schmieden, Tiefziehen, ...
- **Trennen:** Teilen der durch Ur- oder Umformen entstandenen Form
⇒ Stanzen, Abkanten, LASER, Brennschneiden, ...
- **Fügen:** Herstellung eines Gebrauchsgegenstandes aus mehreren Teilen
⇒ Schweißen, Kleben, Löten, Falzen, Schrumpfen
- **Beschichten:** Veränderung der Werkstoffoberfläche (Schutz, Optik)
⇒ Galvanik, thermisches Spritzen, CVD, PVD, Plattieren, Lackieren, Feuerverzinken, ...,
- **Stoffeigenschaftändern:** Wärmebehandlung
⇒ Normalisieren, Härten, Vergüten, Oberflächenhärten

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.

Übersicht über die Beschichtungsverfahren

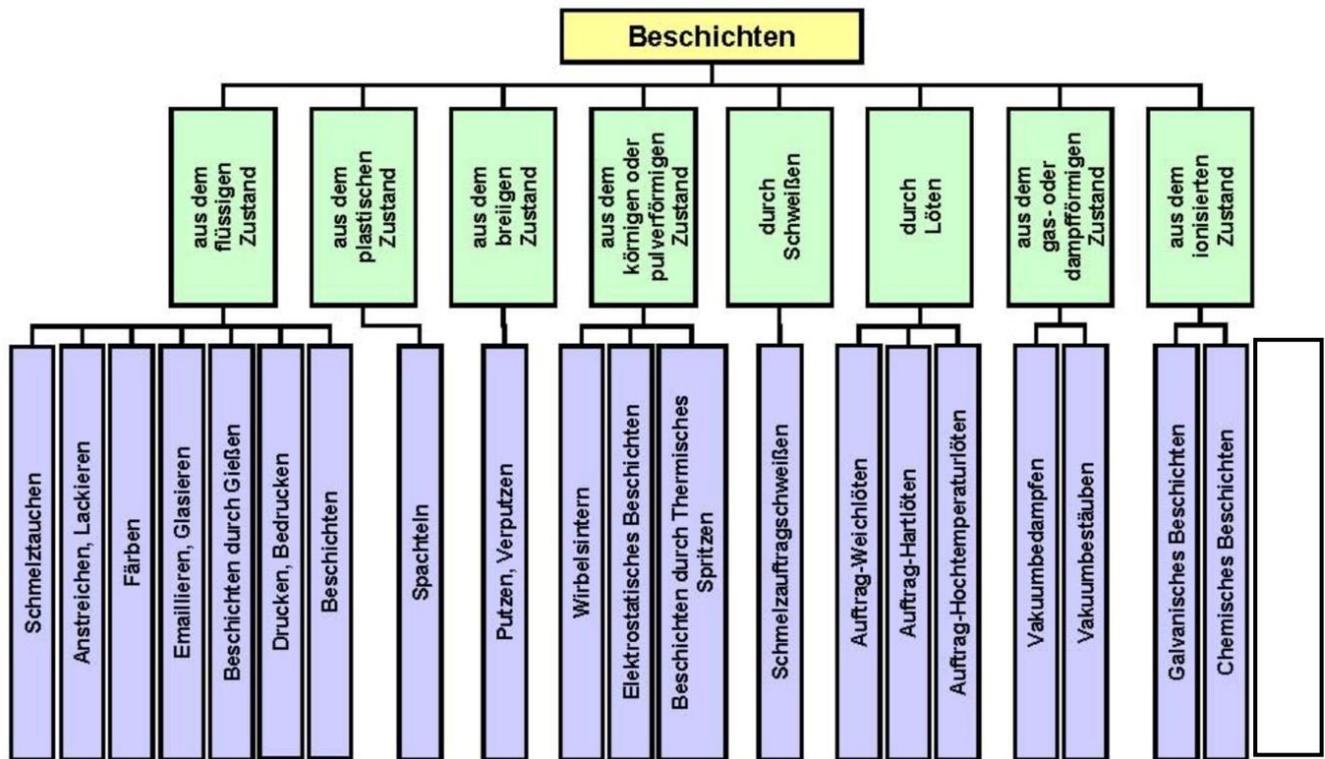


Abb. 3: Einteilung der einzelnen Beschichtungsverfahren (Hauptgruppe 5 nach DIN 8580)

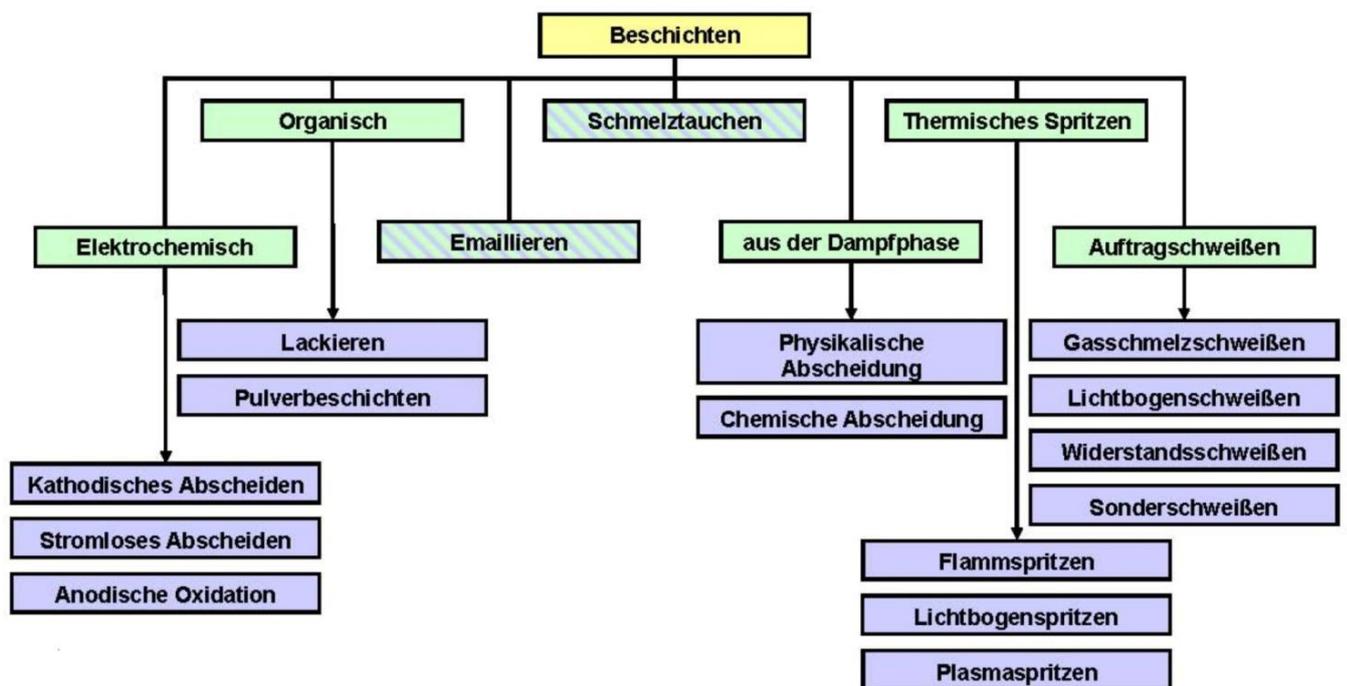


Abb. 4: Einteilung der einzelnen Beschichtungsverfahren nach Betriebshütte

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.

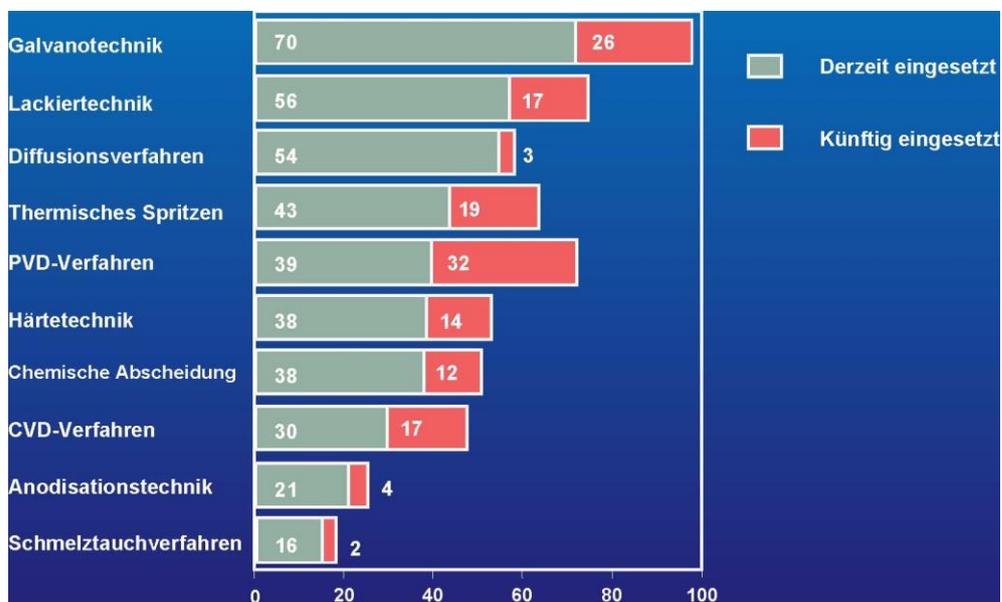


Abb. 5: Vergleich des Einsatzvolumens verschiedener Beschichtungsverfahren (2006)

In der Abb. 4 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.

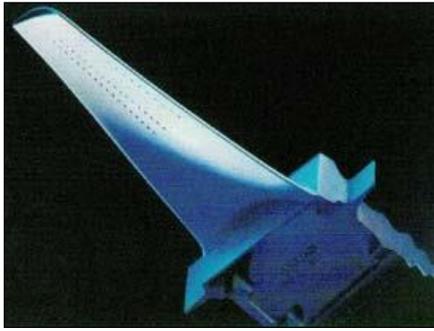


Abb. 6:
hochtemperaturfeste, keramikbeschichtete
Gasturbinenschaufel



Abb. 7:
Verschleißschutzschichten
Beispiel: DLC-beschichtete Bauteile und Umform-
werkzeuge



Abb. 8:
Dekorative Schichten
Beispiel: DLC-beschichtete Türbeschläge
(DLC = Diamant like Carbon)



Abb. 9:
Beschichtungen eines
Brillenglases

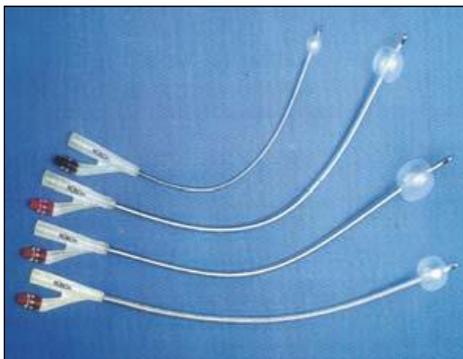


Abb. 10:
Herzkatheter mit Silber-Beschichtung

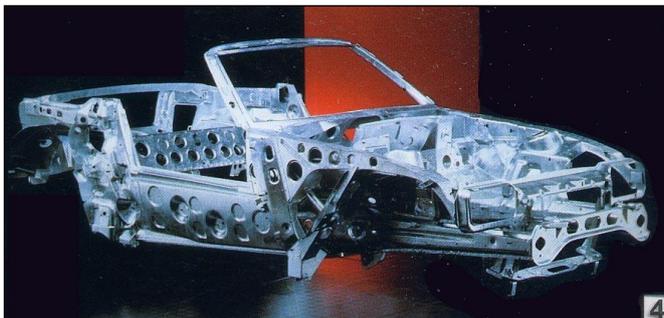


Abb. 11:
Verzinkte Autokarosserie

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

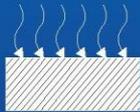
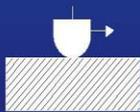
Oberfläche in Kontakt mit:		Oberflächenveränderung durch:
Luft		<ul style="list-style-type: none"> ▶ Adsorption ▶ Verschmutzung ▶ Verwitterung
Wärme		<ul style="list-style-type: none"> ▶ Oxidation ▶ Verzunderung
Flüssigkeiten		<ul style="list-style-type: none"> ▶ Korrosion
Strömenden Medien		<ul style="list-style-type: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

Abb. 12:
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.

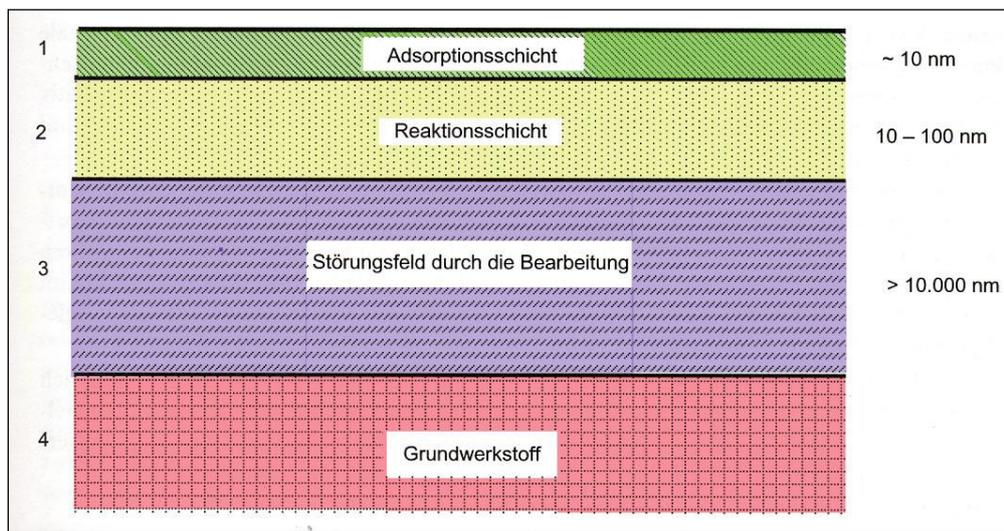


Abb. 13: Schematische Darstellung der oberflächennahen Bereiche eines Substrates

- 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. 13.

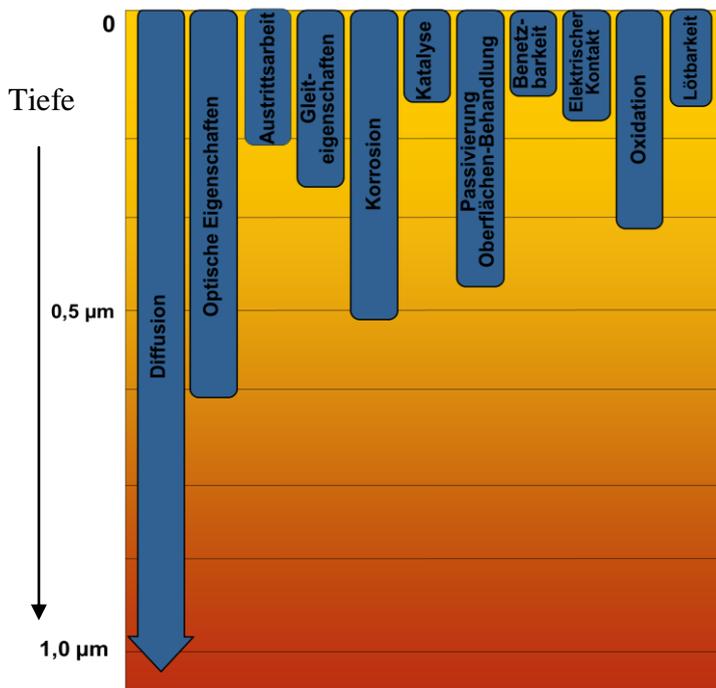


Abb. 14:

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. 14. 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.

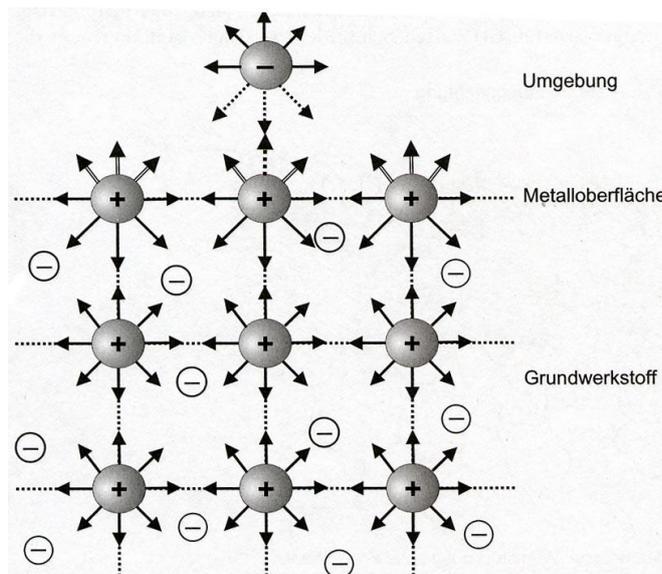


Abb. 15:

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.

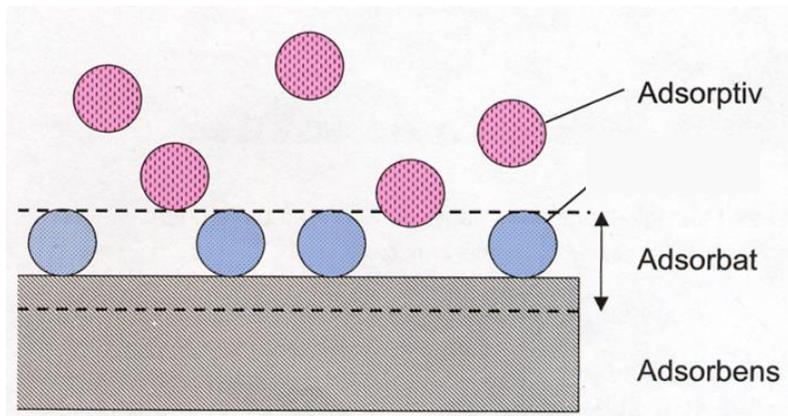


Abb. 16:
Grundbegriffe zur Adsorption

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. Nebenvalenzen, 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.

Die Menge des adsorbierten Gases ist druck- und temperaturabhängig. Für eine Adsorptionsisobare (Gas-Metall) ist der in Abb. 16 wiedergegebene Verlauf bekannt.

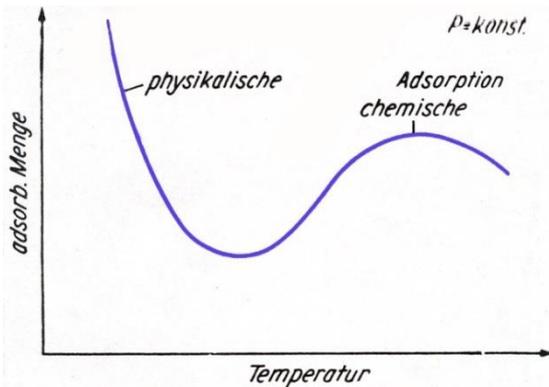


Abb. 17:
Adsorptionsisobare (schematisch)

Bei tiefer Temperatur ist die adsorbierte Menge sehr groß und kann mehrere Moleküllagen erreichen, sie nimmt mit steigender Temperatur dann zunächst stark ab. Anschließend setzt die Chemisorption ein, geht über ein Maximum und fällt dann wieder ab. Das Minimum liegt meist etwas unter Raumtemperatur, das Maximum bei 300 bis 400 ° C. Zum besonderen Verständnis der Sorptionserscheinungen soll nun kurz auf die Kräfte eingegangen werden, die wirken, wenn Atome oder Moleküle auf eine Metalloberfläche auftreffen. Dabei müssen drei Arten von Bindungskräften unterschieden werden:

- a) Van-der-Waalssche-Kräfte
- b) homöopolare Austauschkräfte
- c) heteropolare Coulombkräfte

Gemäß den auftretenden Kräften spricht man von Physisorption im Fall a), schwacher und starker Chemisorption in den Fällen b) und c). Die Übergänge zwischen den einzelnen Bindungsarten können fließend sein, so dass die hier erwähnten Adsorptionsarten nur Grenzfälle darstellen.

An die theoretische Betrachtung der Physi- und Chemisorption muss man von wesentlich verschiedenen Ausgangspunkten herangehen. Bei der Physisorption können das adsorbierte Molekül und das Gitter als zwei selbständige Systeme betrachtet werden. Der Einfluß des Adsorbens auf das Adsorbat wird dabei als schwache Störung behandelt.

Bei der Chemisorption bilden Gitter und adsorbiertes Molekül durch Überlagerung der Wellenfunktionen der Elektronen ein einheitliches quantenmechanisches System, das als Ganzes betrachtet werden muss. Die Kräfte, die zur Physisorption führen, werden hervorgerufen durch permanente Dipole im adsorbierten Molekül. Durch die Polarisierung des Adsorbens aufgrund des permanenten Dipols des Adsorbats tritt eine Anziehungskraft auf, was aus der Elektrostatik bekannt ist. Besitzt das Adsorbat kein permanentes Dipolmoment, so besteht jedoch eine Wechselwirkung mit dem Adsorbens über momentane Multipole.

Durch das Studium der Adsorption erhält man Aufschluß über die Menge, die an einer Oberfläche adsorbiert werden kann, sowie über die Änderung der Menge als Funktion von Druck und Temperatur, sowie über die Stärke der Bindung zwischen Oberflächenatom und Adatom (adsorbiertes Atom). Der adsorbierte Stoff verändert die Oberfläche und damit die Eigenschaften des Adsorbens (Stoff, der adsorbiert), z. B. die Elektronenaustrittsarbeit und beim Beschichten natürlich auch die Haftfestigkeit der Schicht. Die Adsorption stellt den ersten Schritt bei den Abscheidungen aus der Dampfphase (s.u.) und der Korrosion (s.o.) dar; sie ist auch entscheidend für die Katalyse.

Kurzfassung der Grundbegriffe:

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

Physisorption: Dabei ist ein adsorbiertes Molekül durch *physikalische Kräfte* auf einem Substrat gebunden. 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. 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 θ , den die Oberfläche des Flüssigkeitstropfens mit dem Substrats bildet, quantitativ beschrieben, s. Abb. 17.

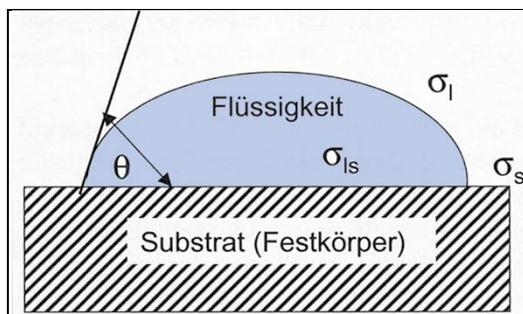


Abb. 18:

Charakterisierung der Benetzung:

- σ_l Oberflächenenergie der Flüssigkeit
- σ_s Oberflächenenergie des Substrats
- σ_{ls} Oberflächenenergie der Grenzfläche

Drei allgemeine Fälle für den Randwinkel θ zeigt die Abb. 18 a – c.

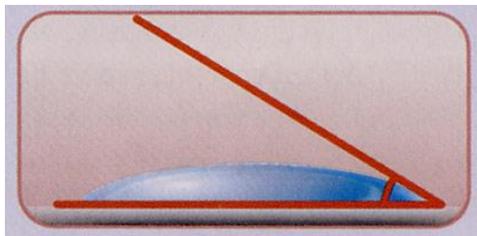
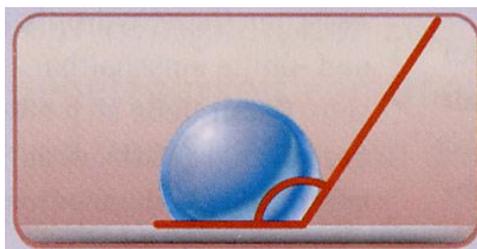
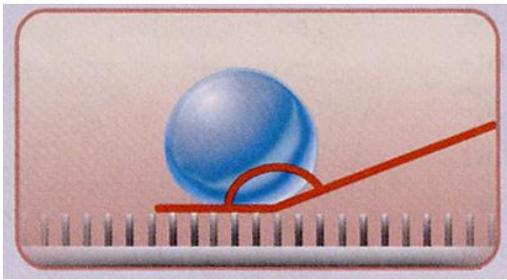


Abb. 19 a – c):

- 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 θ eintritt, ist davon abhängig, wie groß die Wechselwirkungskräfte σ_{1s} zwischen der Substratoberfläche und dem Flüssigkeitstropfen sind, im Vergleich zu den Wechselwirkungskräften in der Flüssigkeit σ_l und denen im Festkörper σ_s . Die spezifische Oberflächenenergie σ wird auch als Oberflächenspannung γ 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.

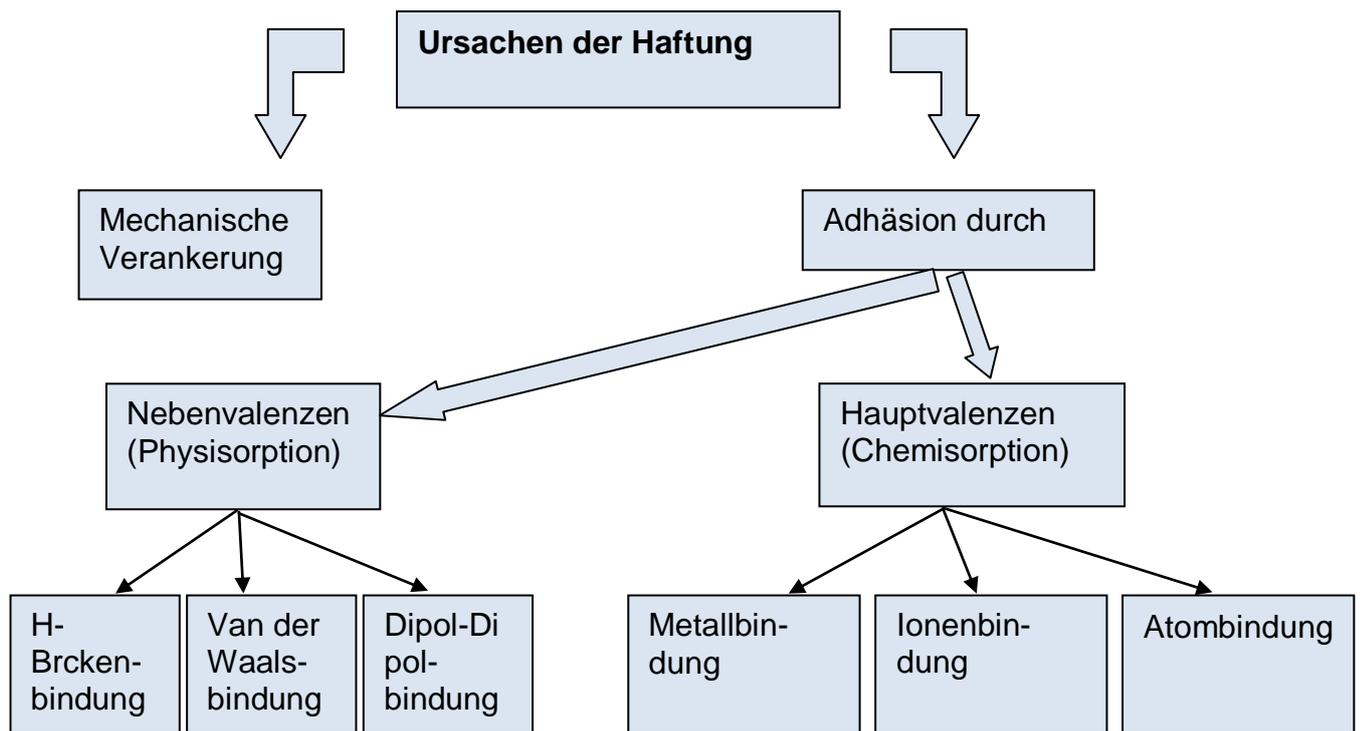


Abb. 20: Haftungsmechanismen (s. auch Kap. „PVD-Verfahren“)

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).

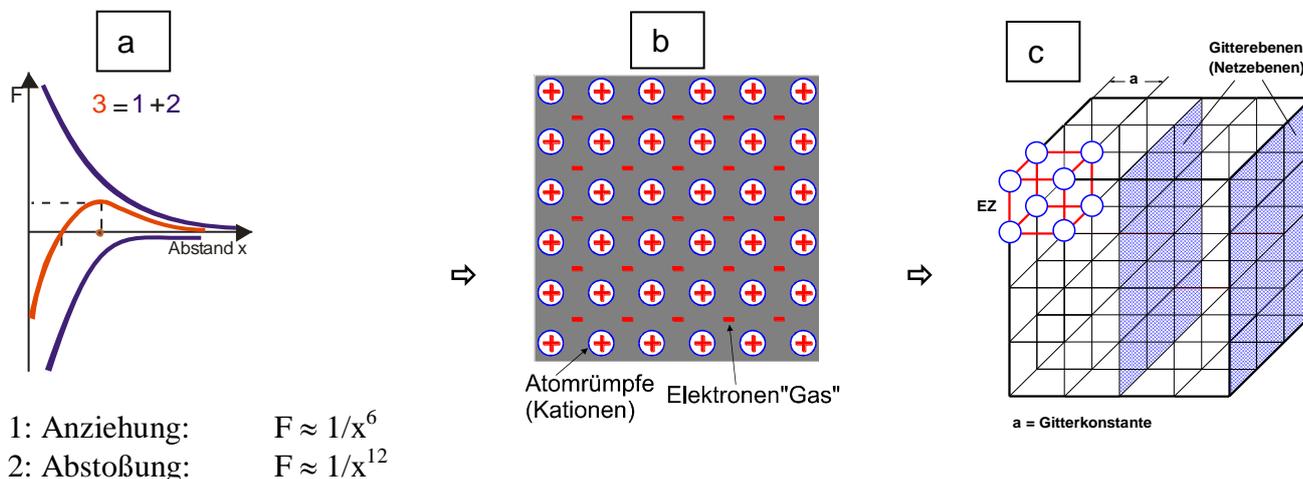


Abb. 21a, b, c: Gitteraufbau der Metalle (ideal)

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 → „Bändermodell“, s. VL WT. 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 → Legierungen.

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), s. auch WT-VL und

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

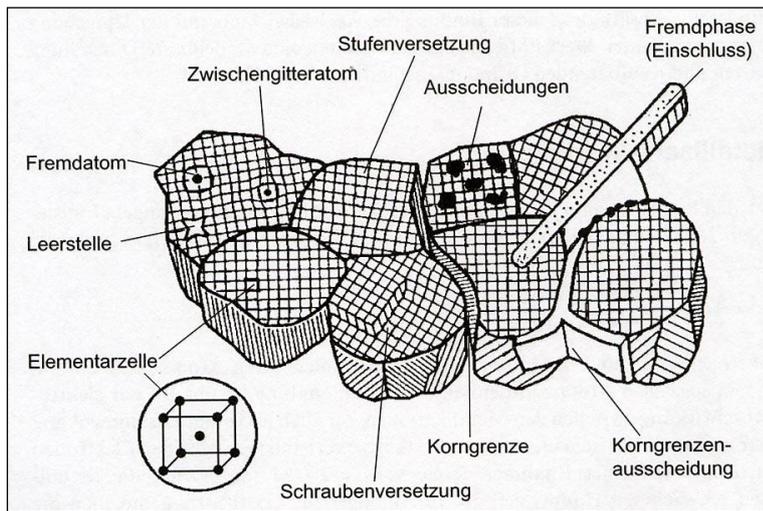


Abb. 22:
Gitterfehler in Metallen

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 WT. Sowie den Aufsatz ([Gitterfehler in Metallen](#)) auf meiner homepage.:

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. 14. So wird z.B. Wasser als Dipolmolekül an der Metalloberfläche elektrostatisch gebunden.

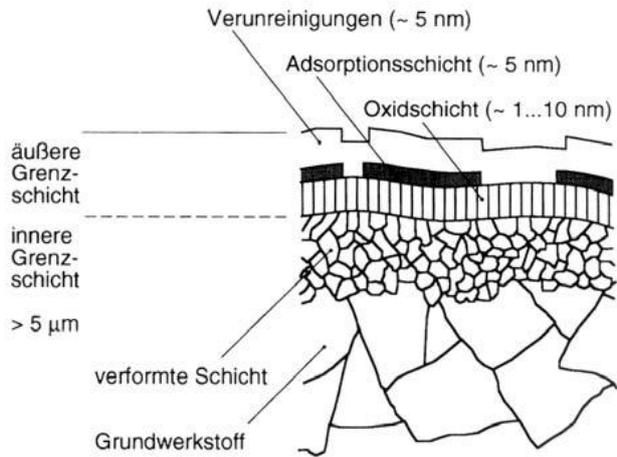
Da das Wassermolekül kein Ion ist, also keine volle Elementarladung trägt, kommt es nicht zur Ausbildung einer Hauptvalenz im Sinne einer Ionenbindung, sondern zu einer nebenvalenten Bindung. Die Bindungsenergie einer Ionenbindung liegt bei ca. 300 - 500 kJ pro mol, die dieser Nebenvalenz bei ca. 30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

Für die Beurteilung von Bindungszuständen ergibt sich die Notwendigkeit, in Haupt- und Nebenvalenz zu differenzieren. Hauptvalenzen sind die Ionen-, Atom- und Metallbindung. Zu den Nebenvalenzen zählen schwache elektrostatische Wechselwirkungen, z. B. zwischen Dipolen. Nebenvalente 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 Metall 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. 23: 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, das die aufgebraute 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. 19 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.

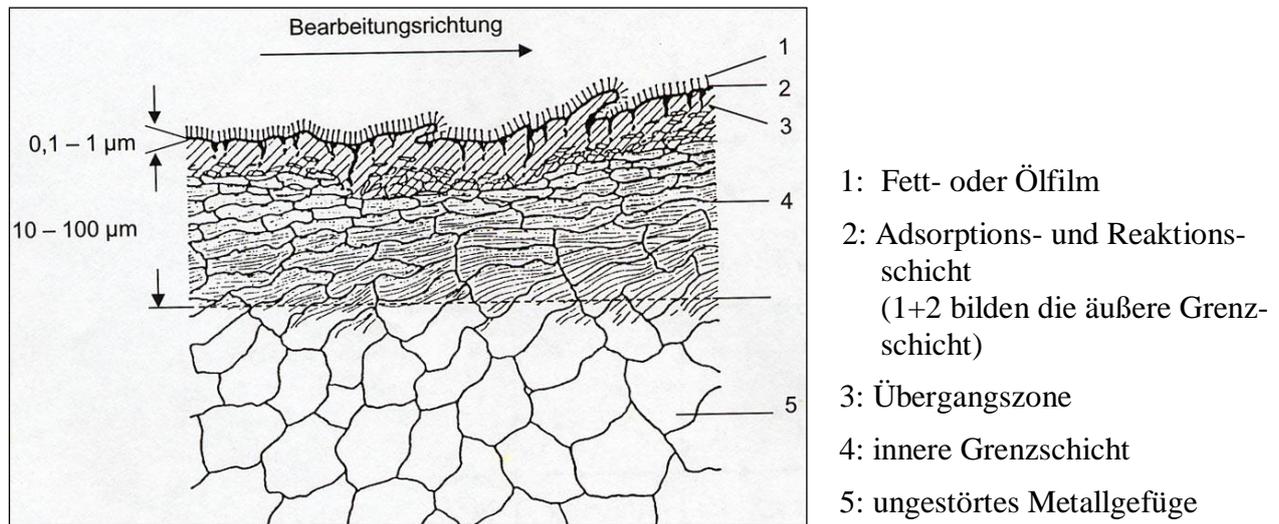


Abb. 24: Beispiel der bearbeiteten Werkstückoberfläche eines Metalls mit Bearbeitungsrichtung (sichtbar in der kaltverformten Schicht)

4. Vorbehandlungen der Oberfläche (Auswahl)

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 etc. , problemlos durchführbar ist.

Die Vorbereitung der Oberfläche erfolgen

thermisch,

mechanisch,

chemisch (auch elektrochemisch) 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 korrosionsanfälligen 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 26.

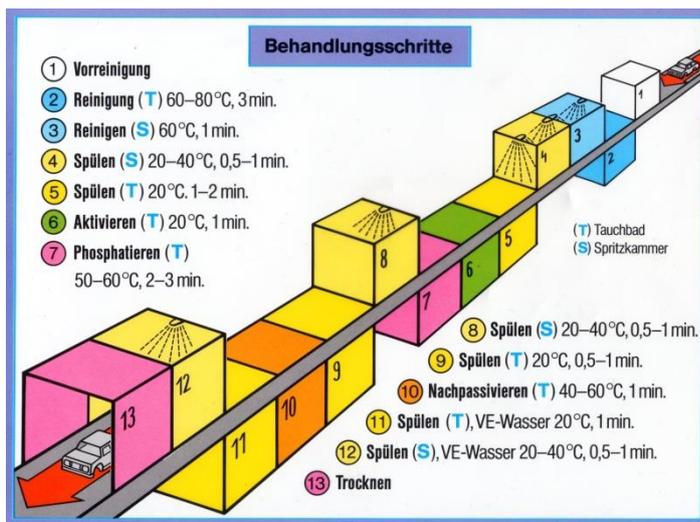


Abb. 25:

Behandlungsschritte beim Phosphatieren von Karosserien

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

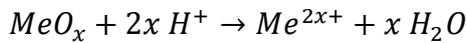
In den Reinigerlösungen sind außer den genannten Stoffen zum Teil Korrosionsinhibitoren enthalten, um während der Trocknungsschritte eine Rostbildung zu vermeiden beziehungsweise einen temporären Korrosionsschutz für eine Zwischenlagerung vor dem nächsten Bearbeitungsschritt zu erzielen.

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 Aufrauung 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.

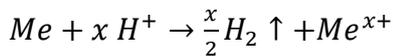
4.2.1 Beizen:

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 und deshalb nicht in Folie 24 enthalten.

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 (s. auch unten), da unter geeigneten Bedingungen eine rauhe 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 (μm -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. 26) 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.

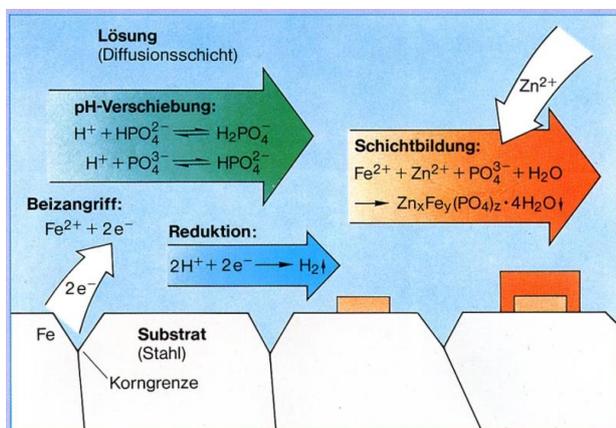


Abb. 26:

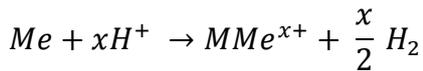
Prozessablauf während des Phosphatierens

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. 27 dargestellt.

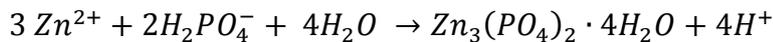
Die Konzentrationen für die schichtbildenden Ionen befinden sich in der Nähe des Lösungsgleichgewichtes (Löslichkeitsprodukt). Während der Phosphatierung findet in der Nähe der Metalloberfläche durch die Beizreaktion



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. 27:
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. 27 zeigt Beispiele von chromatierten Bauteilen und Gebrauchsgegenständen.



Abb. 28: 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.

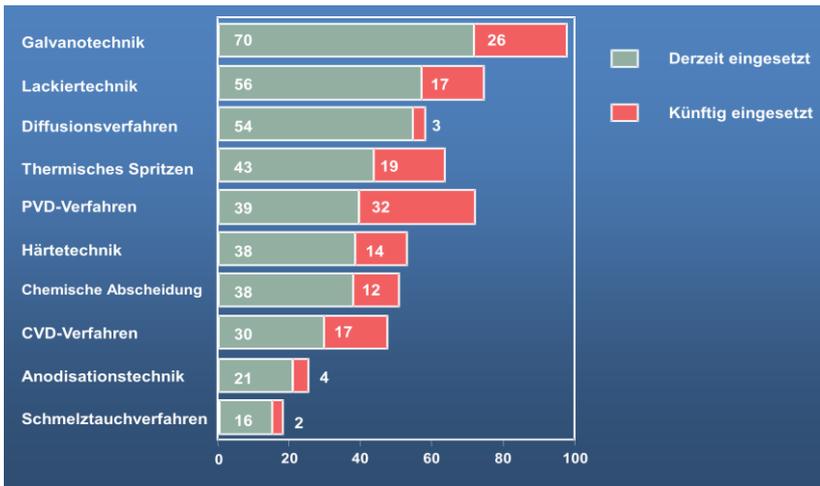


Abb. 29: Beschichtungsverfahren – ein Vergleich

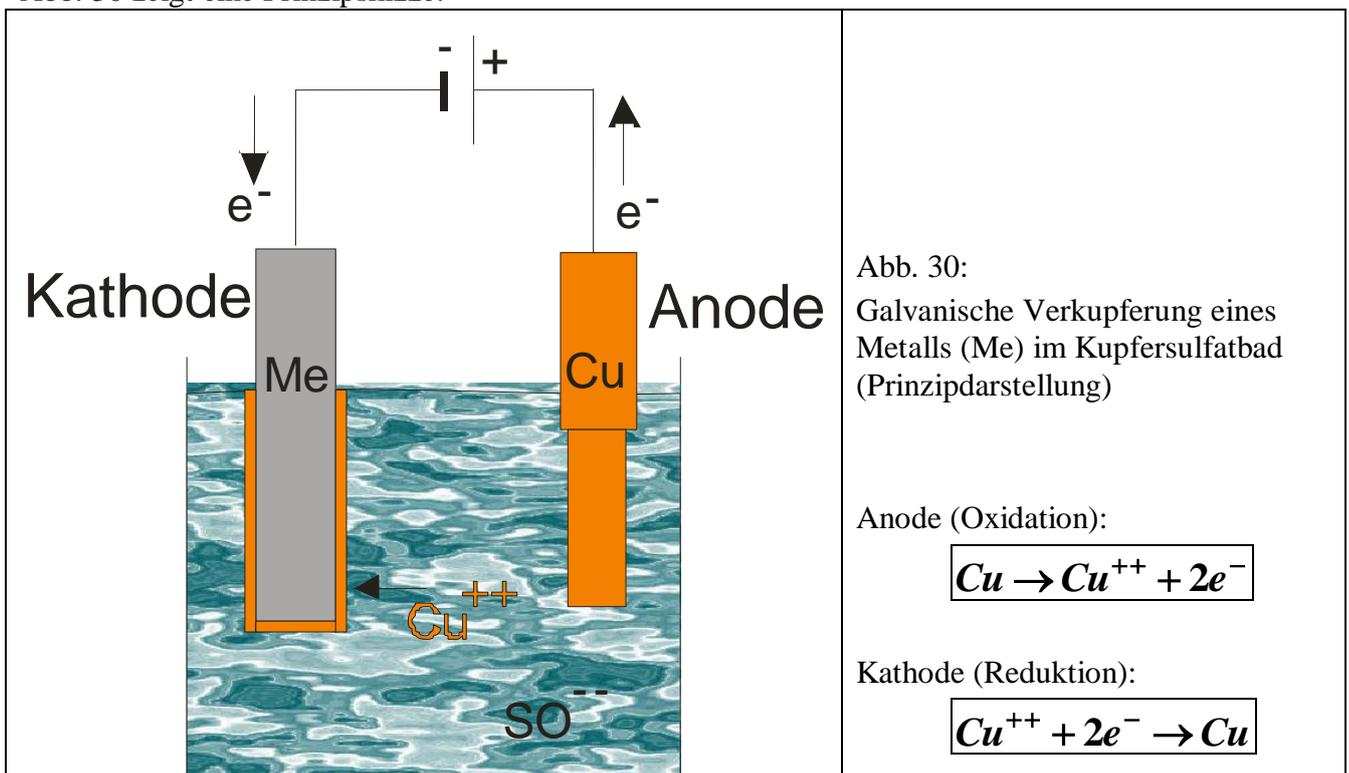
5.1 Galvanik

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. 30 zeigt eine Prinzipskizze:



Metalle die galvanisch abscheidbar sind → s. Abb. 29 und 30.

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

Die meisten dieser Metalle sind unedel und werden aus sauren wässrigen Lösungen abgeschieden. Was bedeutet das ? → i-U-Kurve, s. Abb. 32.

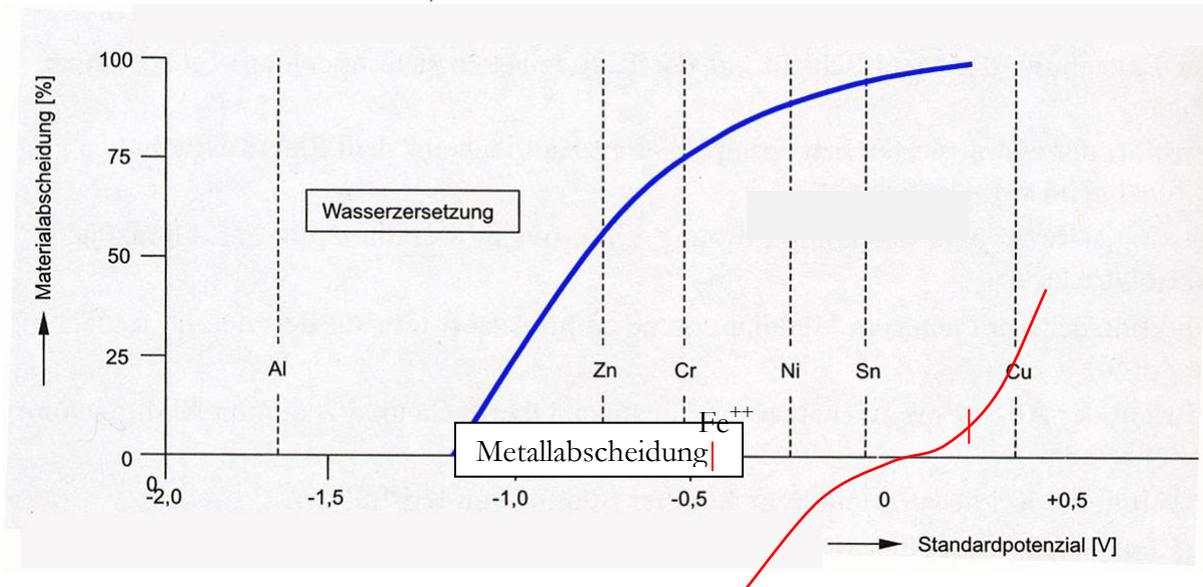


Abb. 33: i-U-Kurven → Grenze der Metallabscheidung in wässrigen Elektrolyten

H₂-Entwicklung: $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ → η, Versprödung

H₂O-Zersetzung: $2 H_2O \rightarrow O_2 + 2 H^+ + 4 e^- \rightarrow O_2 + 2 H_2 =$ Summenreaktion (O₂-Entwicklung an Anode → s. Korrosion) H₂-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 H₂-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. 33 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:

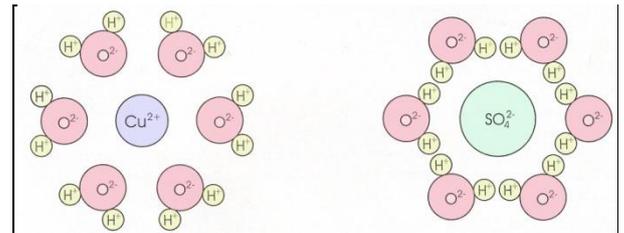
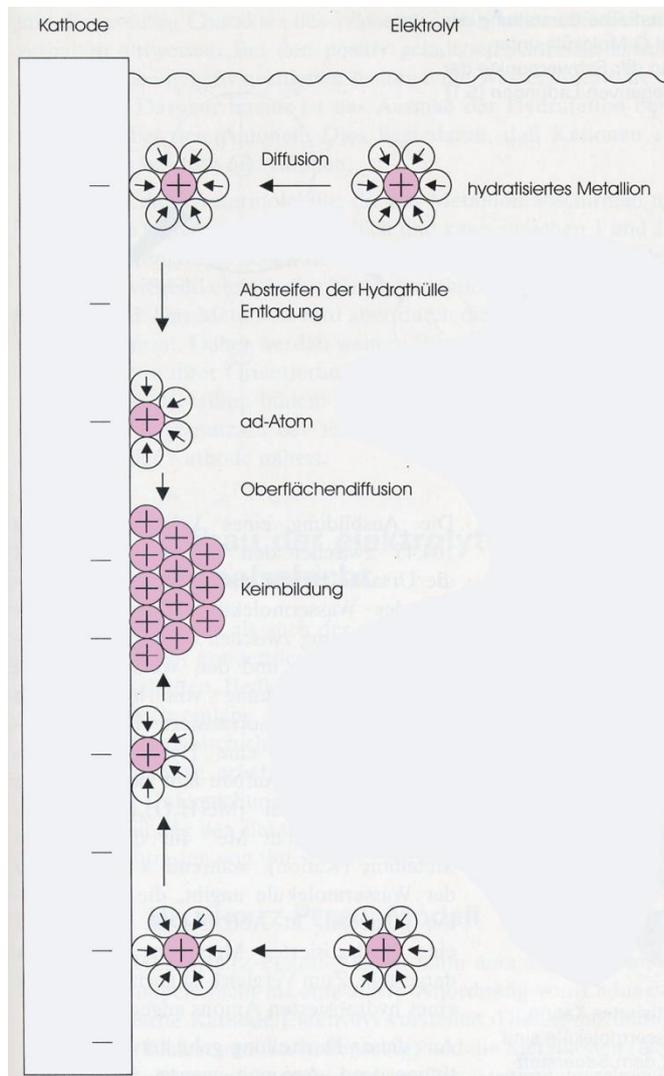


Abb. 34:
 Teilschritte bei der Bildung von Kristallkeimen auf der Kathodenoberfläche
 Rechtes Teilbild: Bildung von Hydrathüllen (Solvatisierung) von Kationen (und Anionen)

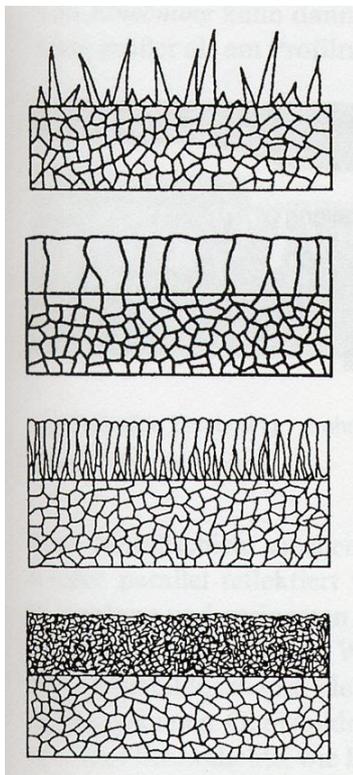
Die Schichten entstehen und wachsen analog zur Kristallisation aus der Schmelze, s. VL WT. Allerdings geschieht hier die Kristallisation nur an der Kathodenoberfläche, die somit zur Keimbildung zur Verfügung steht.

Spannungsreihe der Elemente

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

Blei	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,13
Wolfram	W	$\text{W}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,10
Eisen	Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,04
Wasserstoff	H₂	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,00
Rhenium	Re	$\text{Re}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,30
Kupfer	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,34
Ruthenium	Ru	$\text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,46
Kupfer	Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}^-$	+0,52
Thallium	Tl	$\text{Tl}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,74
Rhodium	Rh	$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,76
Silber	Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0,80
Quecksilber	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,80
Palladium	Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,96
Iridium	Ir	$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,16
Platin	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1,18
Gold	Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1,50
Gold	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 (η ca. 0 – 10 mV)

BR-Typ: Basisorientierter Reproduktionstyp

→ wie Epitaxie, grobkörnig (η ca. 10 – 100 mV)

FT-Typ: Feldorientierter Texturtyp

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

UD-Typ: Unorientierter Dispersionstyp

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

Abb. 35: Wachstumstypen galvanischer Schichten

(Originalaufnahmen der 4 Typen s. VL, Details s. Hofmann, S.74)

Auch die Abscheidung von Legierungs- und Dispensionschichten 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. 36 – 38.

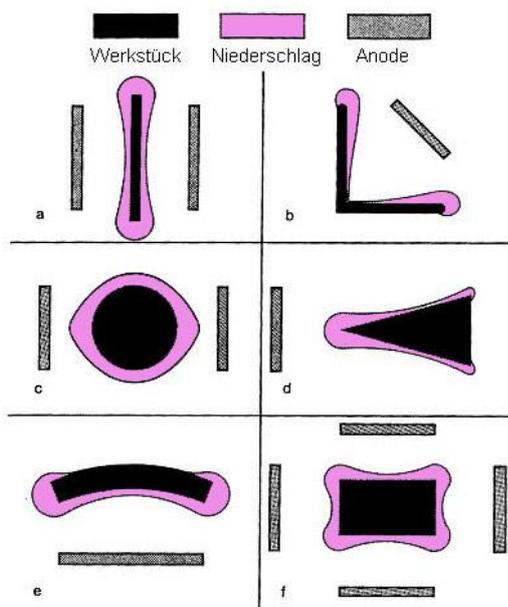


Abb. 36:

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

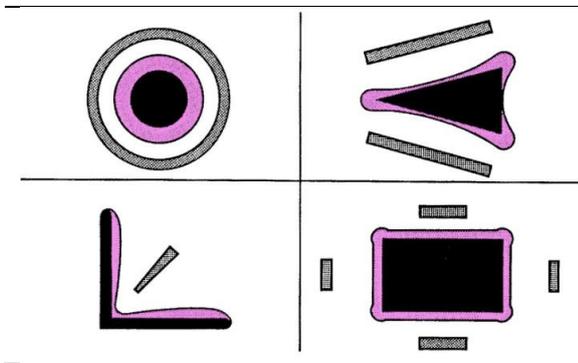


Abb. 37:

Bessere Niederschlagsverteilung durch galvanisiergerechte Form und bessere Anordnung der Anoden

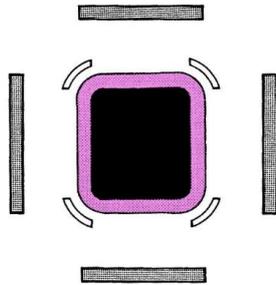


Abb. 38:

Beeinflussung der Stromlinienverteilung durch Abschirmungen aus Kunststoff

Die Schichtdicken liegen im Bereich weniger μm 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. eines Potentiostatsw, s.o., oder durch einen Redoxvorgang im Elektrolyten erzeugt wird (außenstromlose Abscheidung, s.u.).
- eine geeignete elektrische Stromdichte
- 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.

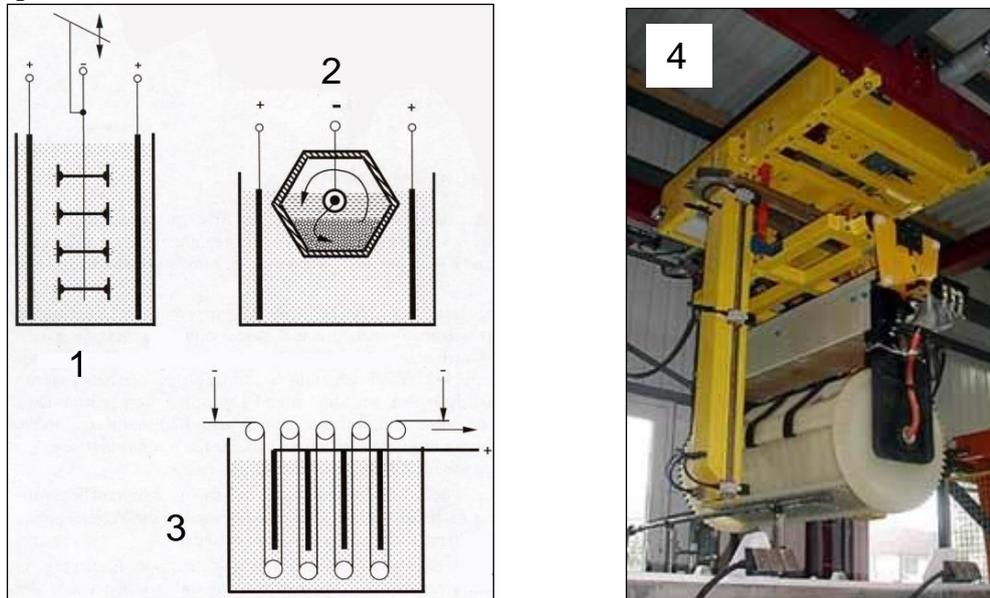


Abb. 39: Ausführungsformen von Warenträgern:

- 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

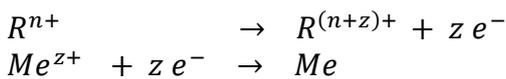
Eine Reihe von Metallen lassen sich ohne Spannungsquelle, d. h. (außen-) stromlos abscheiden, primär Ni, Cu, Au und Ag, s. Abb. 40.

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. 40: Für die aussenstromlose Abscheidung geeignete Metalle und Meatalloide.

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)

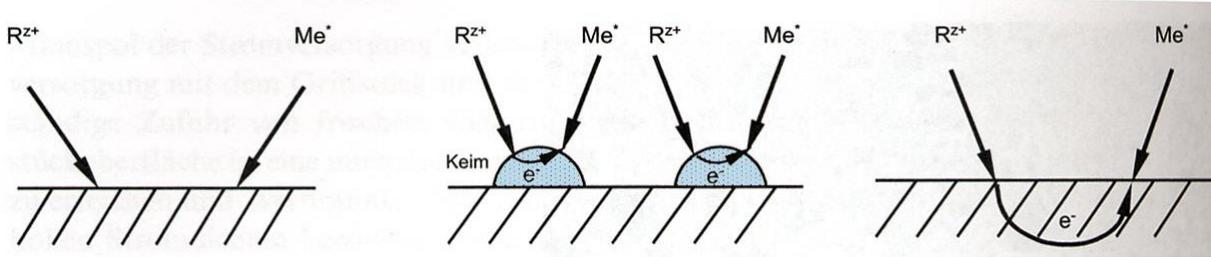


Abb. 41: Varianten der e^- -Übertragung an der Substratoberfläche
 Me^+ = komplexiertes Metallion

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.

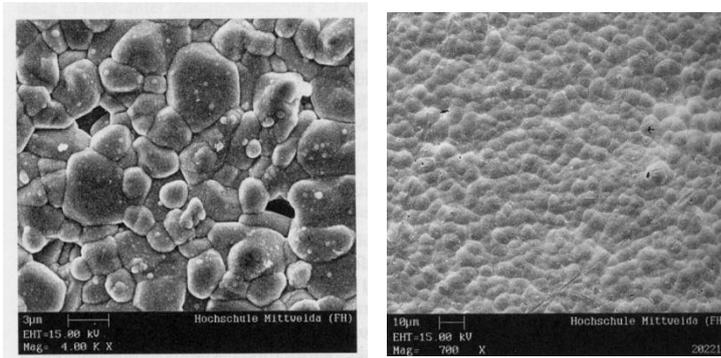


Abb. 42:

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: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$; $[H_2PO_2]^{+1} + e^- \rightarrow P^0 + 2 OH^- \rightarrow$ 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

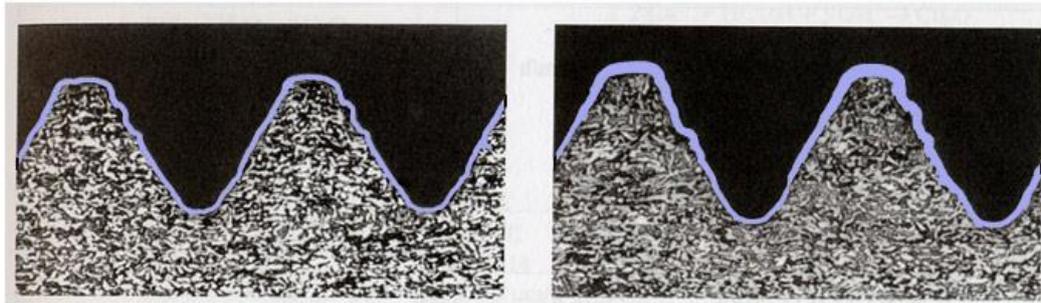


Abb. 43: Schichtdickenverteilung:

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:

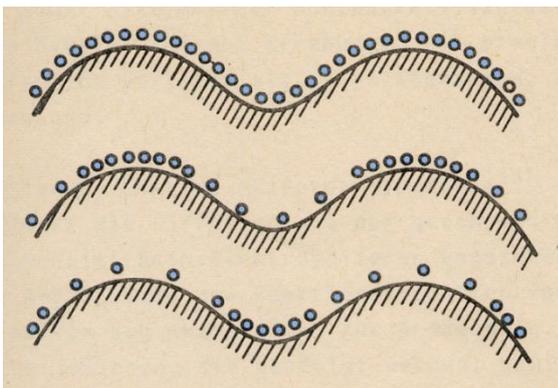


Abb. 44:

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 [dm^2/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 Abscheidung metallischer Schichten [3.24]

Reduktionsmittel	Chemische Formel	Molmasse [g/mol]	verfügbare Elektronen	Redox-Potential [V]	zur Abscheidung von
Natriumhypophosphit	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	106,90	2	-1,57 alkalisch -1,38 sauer	Nickel, Kobalt
Natriumborhydrid	NaBH_4	37,80	8	-1,24 alkalisch	Nickel, Kobalt
Formaldehyd	HCHO	30,03	2	-1,11 alkalisch	Kupfer, Silber
Dimethylaminoboran	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	58,90	6	-1,18 alkalisch	Nickel, Kupfer, Silber
Hydrazin	N_2H_4	32,00	4	-1,16 alkalisch	Nickel

Tabelle 3.9: Häufig verwendete Komplexbildner für außenstromlose Schichtabscheidung

Bezeichnung	Chemische Formel
EDTA	$(\text{HOOC-CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$
NTA	$\text{N}(\text{CH}_2\text{-COOH})_3$
EDTP	$((\text{HO})_2\text{PO-CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OH})_2)_2$
Quadrol	$(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_2$
Äpfelsäure	$\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$
Citronensäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$
Milchsäure	HOOC-CHCOH-CH_3

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

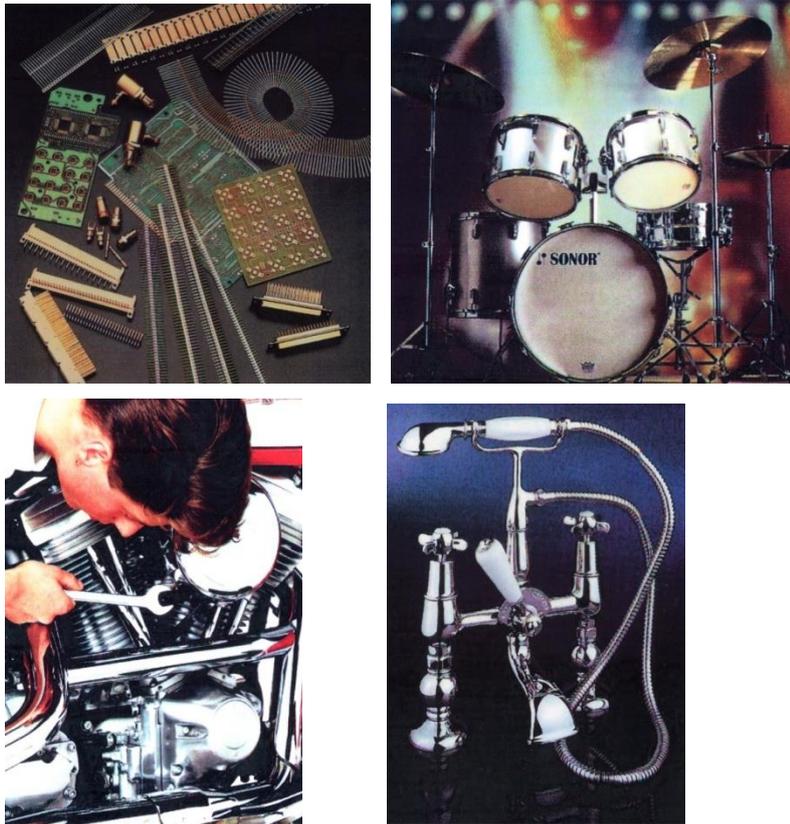


Abb. 45: Verschiedene Anwendungen galvanischer Schichten
Weitere Beispiele in VL

Ergänzende Bemerkungen zur Galvanik:

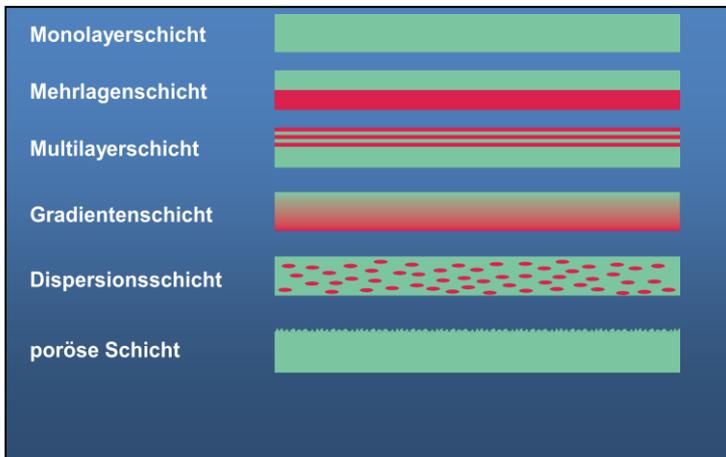


Abb. 46:
Möglicher Aufbau galvanischer Schichten

Au-Co-Multilayer

Pt-Co-Multilayer

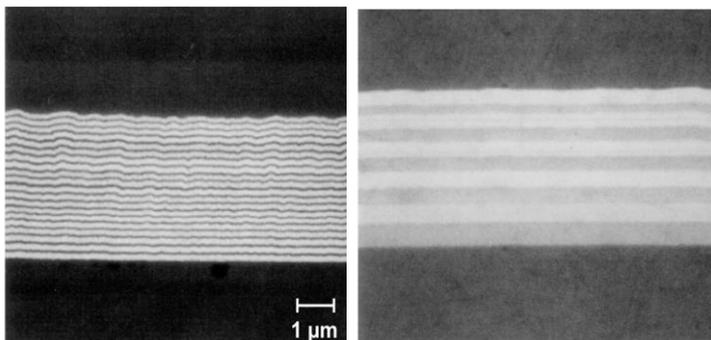


Abb. 47:
REM-Aufnahmen galvanisch abge-
schiedener Multilayer-Schichten

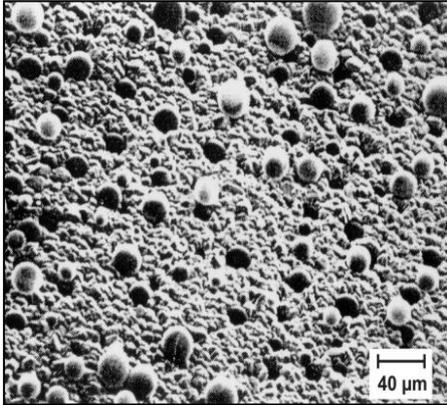


Abb. 48:
Dispersionsschichten: Mikrokapselfn in einer Cu-Schicht
(REM-Aufnahme)

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

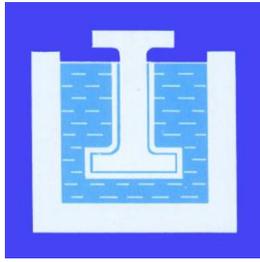
Abwasser- inhaltsstoff	Maximal zulässige Konzentration in Milligramm / Liter	Grenz- bzw. Richtwerte lt. Trinkwasser-Verordnung
Aluminium	3,0	0,2
Eisen	3,0	0,2
Chrom	0,5	0,05
Kupfer	0,5	3,0
Nickel	0,5	0,05
Silber	0,1	0,01
Zink	2,0	5,0
Cyanid	0,2	0,05

Abb. 49:
Anforderungen an die Abwässer von Gal-
vano-Prozessen

5.2 Verzinken

Hauptanwendung: Beschichtung un- und niedriglegierter Stähle,

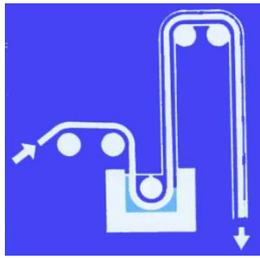
Wirkung: Schutz vor atmosphärischer Korrosion, höhere Verschleiß- und Abriebbeständigkeit bei Transport und Montage.



Feuerverzinken:

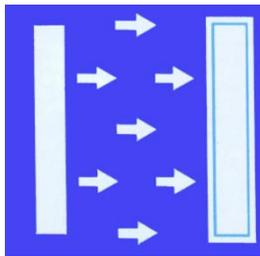
Stückverzinken:

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



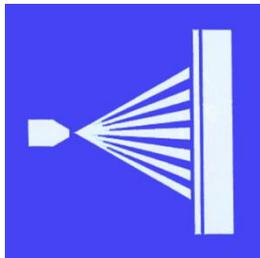
Bandverzinken:

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. 50: 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 [μm]	Legierung mit dem Untergrund	Aufbau und Zusammensetzung des Überzuges bzw. der Beschichtung	Verfahrenstechnik	Nachbehandlung	
					üblich	möglich
A ÜBERZÜGE Feuerverzinken 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	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*
Thermisches Spritzen – Spritzverzinken DIN 8565	80–150	nein	Überzug aus Zinktropfen mit Oxidhaut	Aufspritzen von geschmolzenem Zink	Versiegeln durch penetrierende Beschichtung	Beschichten
Galvanisches bzw. elektrolytisches Verzinken – Einzelbäder DIN 50961 – Durchlaufverfahren	5– 25 2,5– 5	nein nein	lamellarer Zinküberzug	Zinkabscheidung durch elektrischen Strom in wässrigen Elektrolyten	Chromatieren	Beschichten
Metallische Überzüge mit Zinkstaub a) Sherardisieren b) Mechanisches Plattieren	15– 25 10– 20	ja nein	Eisen-Zink-Legierungsschichten homogener Zinküberzug, gegebenenfalls auf Kupfer-Zwischenschichten	Diffusion Stahl-Zink unterhalb Zn-Schmelztemperatur Aufhämmern von Zinkpulver durch Glaskugeln	— zum Teil Chromatieren	Beschichten Beschichten
B BESCHICHTUNG Zinkstaubbeschichtung	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	—
C Kathodischer Korrosionsschutz	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 dm^2 Zinkanode von etwa 5300 A \times 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. 51.

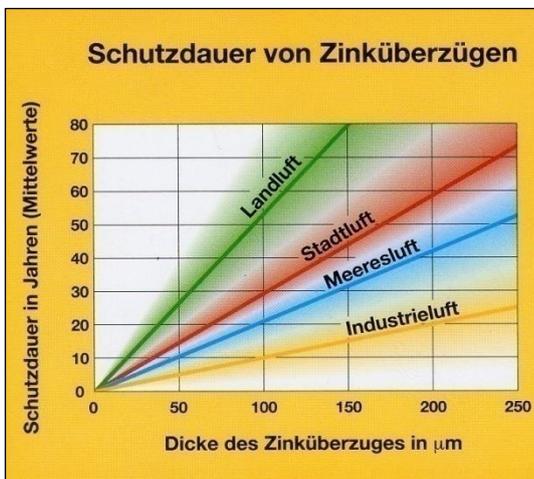


Abb. 51:

Die Schutzdauer von Zn-Überzügen hängt von der vorliegenden Atmosphäre ab. Je höher der Anteil an CO_2 , SO_2 , NO_x , HCl etc. ist, desto geringer ist die Schutzdauer.

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



Abb. 52:

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

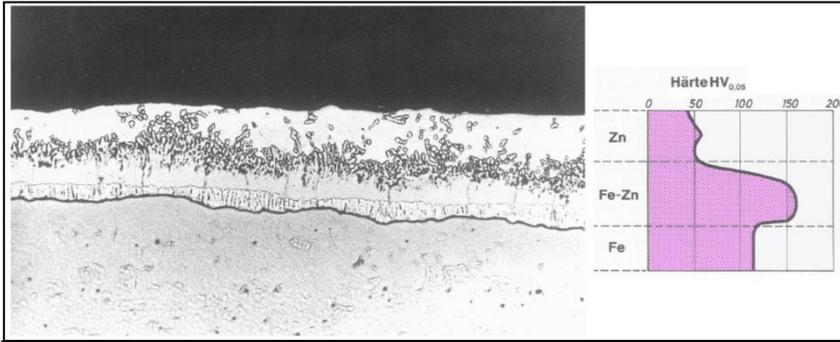


Abb. 53:

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 Stahlblechen, z.B. für die Automobilindustrie.

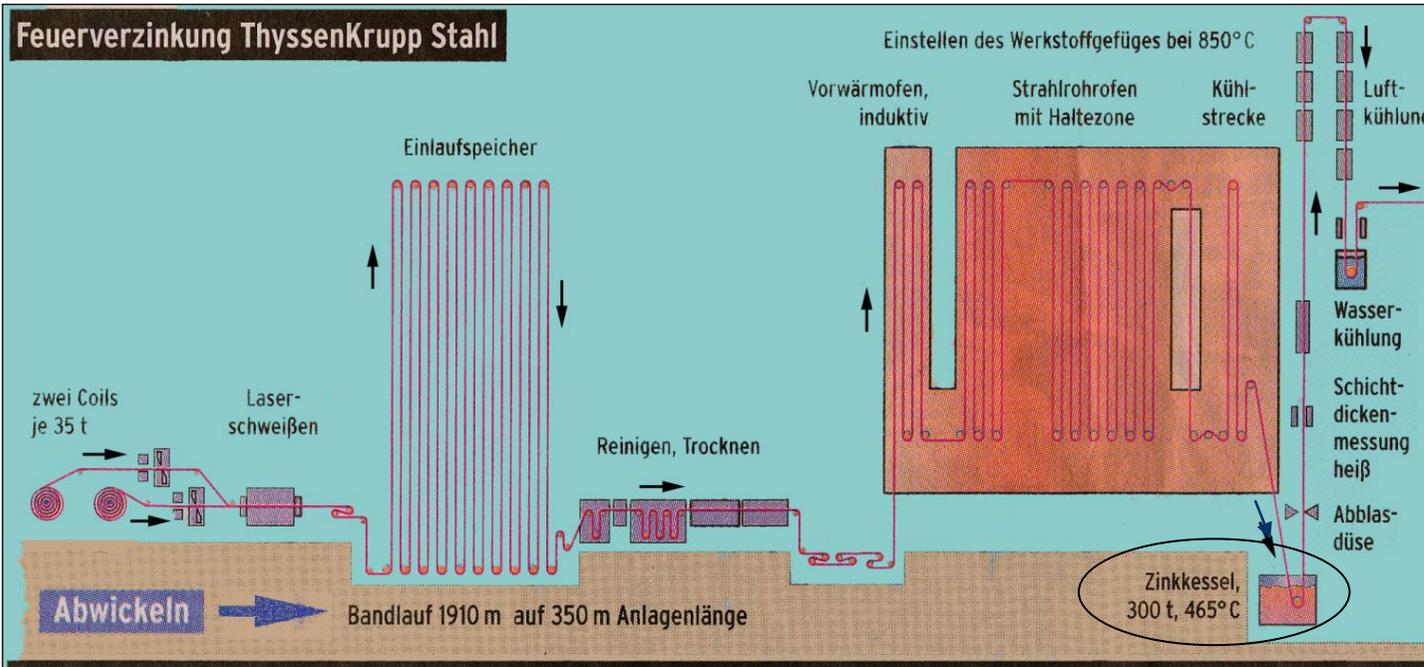


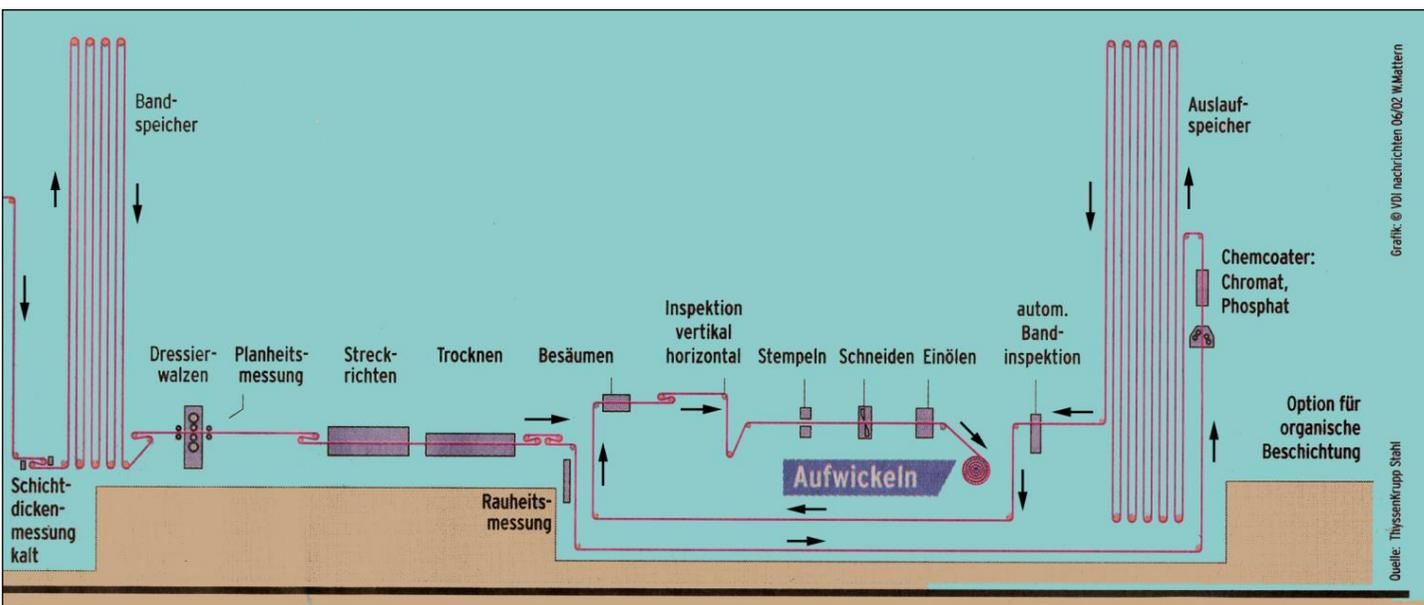
Abb. 54:

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 Seiten



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 CO₂-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. 55:
Vorgehensweise beim Stückverzinken



Abb. 56:
Arbeit beim Stückverzinken

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



Abb. 57:
Feuerverzinkungsgerechtes Konstruieren

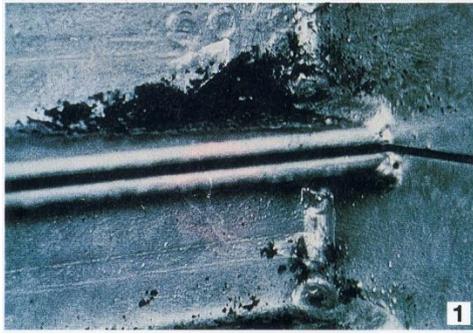


Abb. 58 (1 – 4):

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

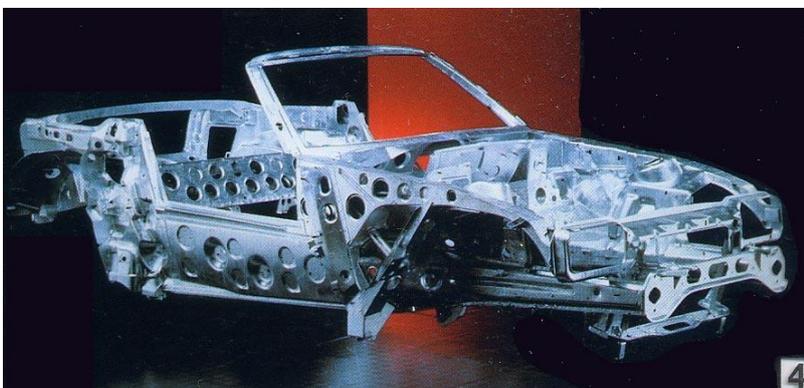


Abb. 59:
Autokarosserie



Abb. 60:
Kleinteile in der Montagetechnik



Abb. 61:
Müllcontainer

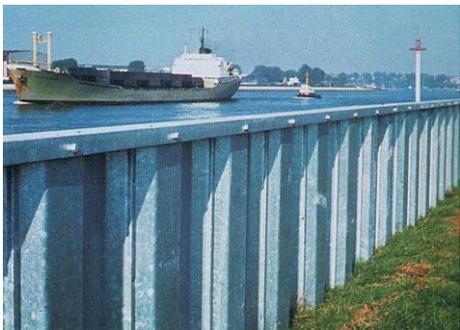


Abb. 62:
Schutzgeländer einer Schleusenanlage (Spundwand)

Duplex-Systeme:

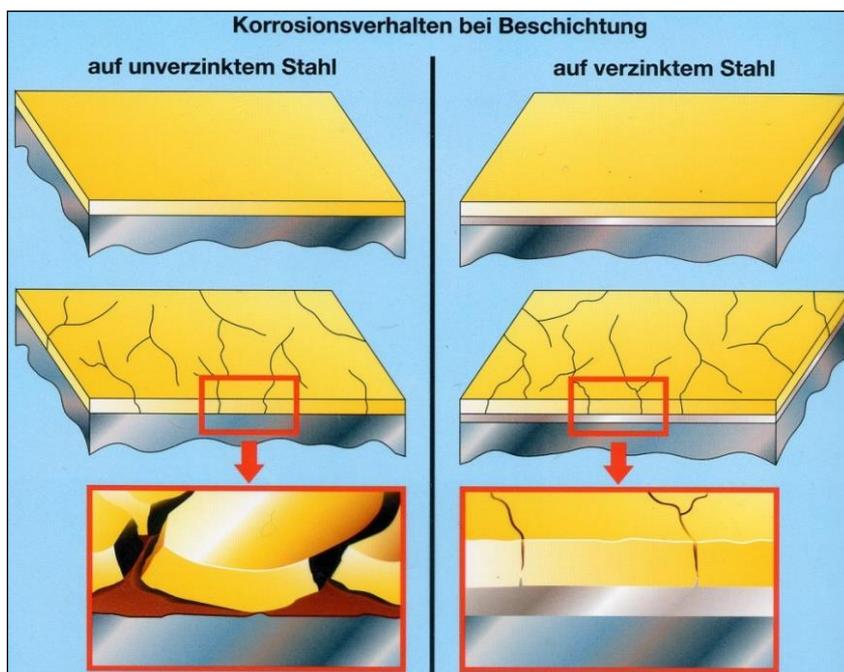


Abb. 63:

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

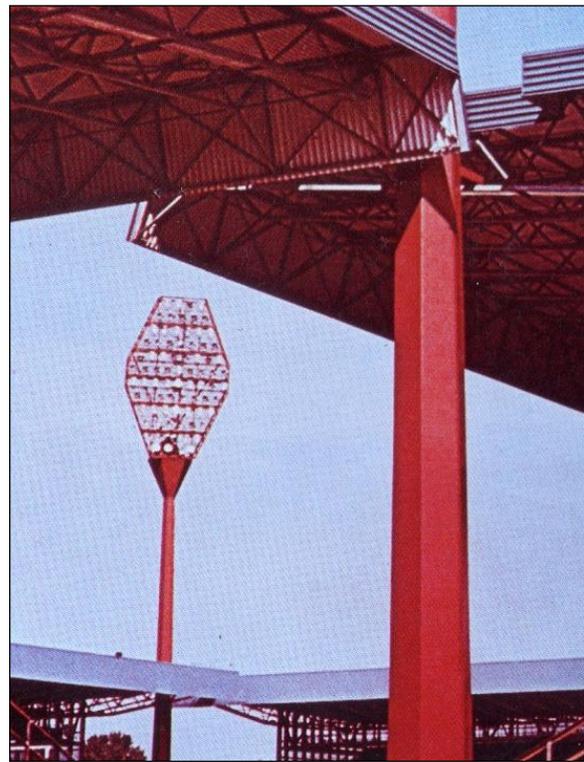
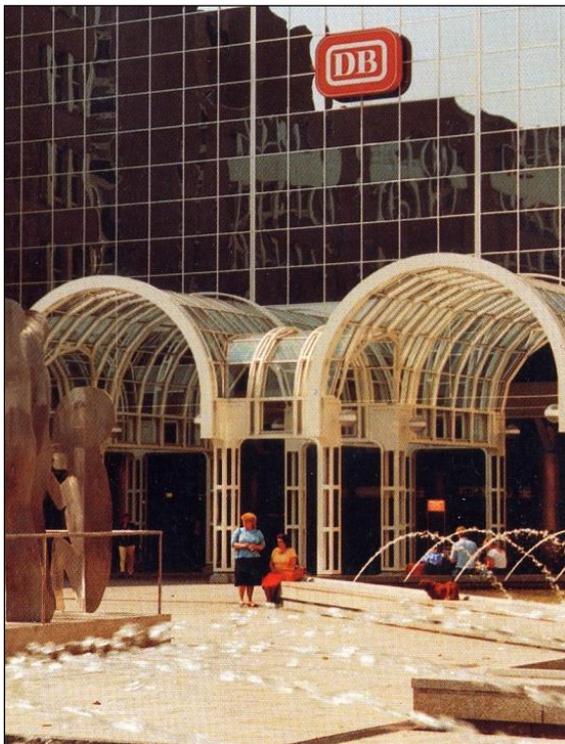


Abb. 64: Anwendungsbeispiele von Duplexbeschichtungen

a) Stahlarkaden am Bahnhofseingang

b) Lichtmast und Stahlkonstruktion im Stadion

→ Video „Verzinken“

5.3 Eloxieren

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

Aluminium bildet aufgrund seines unedlen Charakters ($E_0 = -1,7 \text{ V}_H$) durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff eine ca. $0,5 \mu\text{m}$ dünne Al_2O_3 -Schicht. Diese Schicht bietet nur einen geringen Schutz gegen (elektro-)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. 66 bis 69.

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...

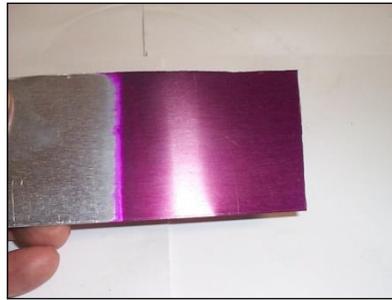


Abb. 65: Eloxierete Al-Produkte

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 (H₂, O₂) berechnet. Und evtl. die optimale Färbezeit bestimmt.

5.3.2 Theoretische Grundlagen

5.3.2.1 Elektrochemische Reaktion:

Im Eloxierbad (H₂SO₄ - haltiger wässriger Elektrolyt) laufen im Wesentlichen folgende (elektro)chemischen Reaktionen ab:



Reaktionen an der Anode:

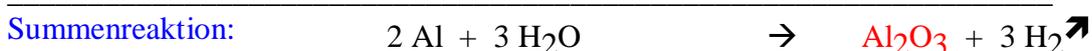
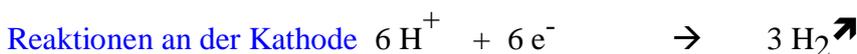
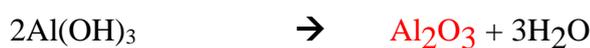
1. Oxidation von Aluminium-Atomen zu Aluminium-Ionen:



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

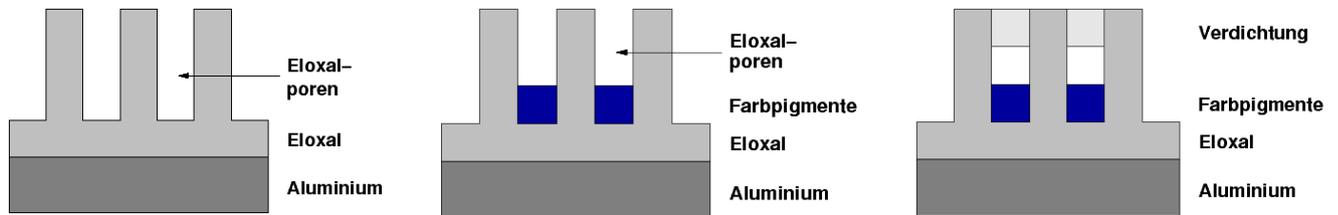


Abb. 66: Aufbau der Eloxalschicht (Eloxal = Al_2O_3 -Sperrschicht)

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.

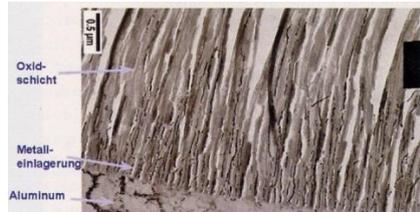


Abb. 67:

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

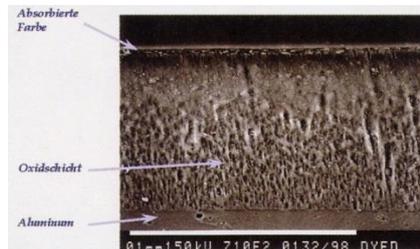
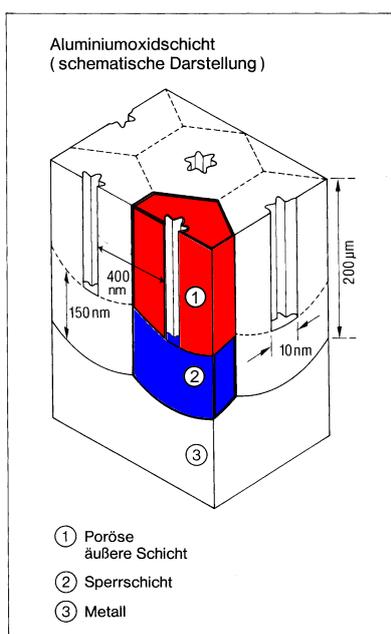


Abb. 68:

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 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. 69:

Al_2O_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 (Al_2O_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 (\rightarrow 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.

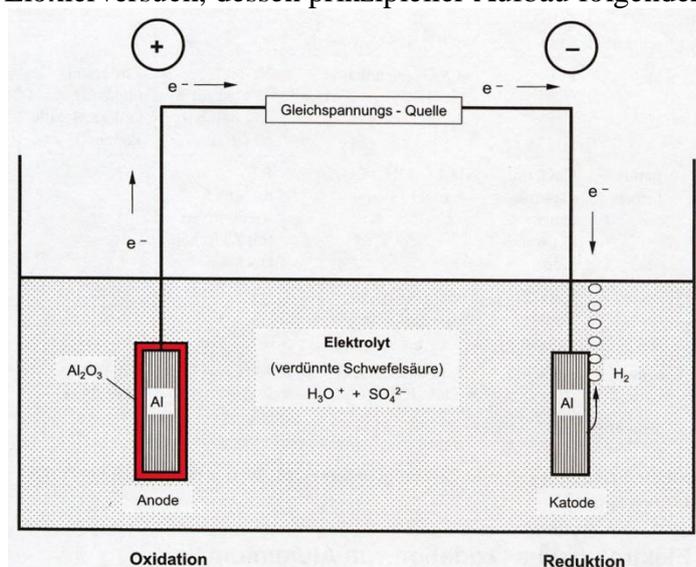


Abb. 70:
Prinzip einer „Eloxalzelle“, Details der (elektro)chemischen Reaktionen, s. o.

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:

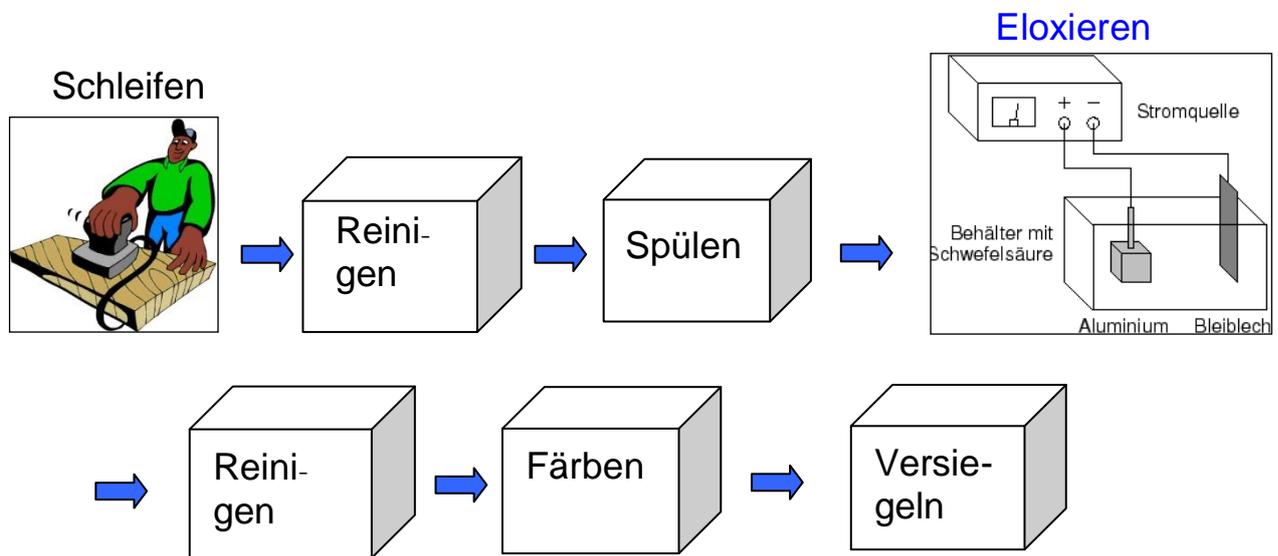


Abb. 71: Verfahrensschritte beim Eloxieren

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 Anrauhern
- Mattieren → leichtes Anrauhern

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 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 β , 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.: η 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>

In Kürze:

Auf der Aluminiumoberfläche bildet sich in einem ersten Schritt mit dem atomaren Sauerstoff eine dichte, porenfreie, elektrisch isolierende Al_2O_3 -Schicht, die Sperrschicht. Diese Sperrschicht beendet den Stromfluss und damit die Schichtbildung. Durch die Einwirkung des Elektrolyten wird die Al_2O_3 -Schicht lokal rückgelöst. Diese lokal abgedünnten Bereiche werden elektrisch durchschlagend, an diesen Stellen wird die Durchschlagsspannung erreicht. Der Elektrolyt dringt in die Durchschlagkanäle ein und verursacht die Neubildung der Sperrschicht. Da pro cm^2 ca. $6 \cdot 10^8$ Poren gebildet werden, wächst die Sperrschicht nahezu gleichmäßig in das Metall hinein. Der vorher gebildete und durchschlagene Teil wird durch den in die Poren gelangenden Elektrolyten aufgelockert und in eine poröse Schicht umgewandelt. Auf diese Weise wird die porenfreie Sperrschicht in die feinporige Eloxalschicht mit faserförmiger hexagonaler Zellenstruktur überführt.

Da die Bildung des Aluminiumoxides an der Phasengrenze Al/Sperrschicht erfolgt, wächst die Al_2O_3 -Schicht in Richtung Metallkern. Die Volumenzunahme durch die Oxidbildung führt allerdings dazu, dass bezogen auf die ursprüngliche Werkstückoberfläche, die Schicht herauswächst.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur des Elektrolyten sowie der Stromdichte kann es zum Auflösen der Oxidschicht kommen (Rücklösen). Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen Schichtneubildung und Auflösung, das führt zu einer Begrenzung der Schichtdicke. Trotz Verlängerung der Expositionszeit kann demzufolge keine weitere Schichtdickenzunahme erreicht werden kann.

5.4 Elektrochemisches Polieren (Elektropolieren)

5.4.1 Probenpräparation

Mikroskopische Methoden zur Schichtdickenmessung leisten gute Dienste, insbesondere bei der Messung der Dicke von Schichten auf ebenen Gegenständen, und bieten den Vorteil, dass man neben der Ermittlung der lokalen Dicke gleichzeitig auch die Gleichmäßigkeit der Schicht prüfen kann. Als Nachteil ist die relativ komplizierte und zeitraubende Vorbereitung des Probekörpers anzusehen, die folgende Präparationsschritte umfaßt.

- Probenentnahme aus repräsentativen Stellen des beschichteten Bauteils
- Einbetten der Probe in einem geeigneten Einbettmaterial (bei Laboruntersuchungen),
- Schleifen und Polieren (mechanisch oder elektrolytisch) des Verbundsystems Substrat/Schicht
- Reinigen und Ätzen (chemisch oder physikalisch) des Schliffes zur Kontraststeigerung bei der mikroskopischen Beobachtung

Der Probenentnahme aus dem zu untersuchenden Teil kommt eine besondere Bedeutung zu, da ungeeignete und nicht repräsentative Proben zu unzuverlässigen Aussagen über die Dicke und das Gefüge der Schicht und somit zu unbrauchbaren Ergebnissen führen. Bei diesem Arbeitsschritt ist daher dafür Sorge zu tragen, dass es nicht zu Veränderungen der Schichteigenschaften kommt und dass keine zusätzlichen Fehler, z. B. Risse, in der Schicht entstehen.

Um die zu prüfende Schicht vor mechanischen Beschädigungen beim Schleifen und Polieren zu schützen und scharfe Kanten zu erhalten, ist es in vielen Fällen angebracht, die Schicht mit einem anderen metallischen Schutzüberzug von mindestens 5 bis 10 µm Dicke zu beaufschlagen. Dies kann durch chemische oder elektrolytische Metallabscheidung bewerkstelligt werden. Bei Schichten aus Silber, Zinn und Zink hat sich eine Schutzschicht aus Kupfer bewährt; für Kupferschichten ist eine Schutzschicht aus Nickel geeignet.

Nach entsprechender Kennzeichnung folgt das Einbetten des Probekörpers in einem geeigneten Einbettmaterial. Dabei wird der Probekörper in einem Schliffhalter eingespannt und in die vorgesehene Form aus Metall bzw. Kunststoff gelegt. Bei der Wahl des Einbettmaterials ist darauf zu achten, dass die zu diesem Zweck verwendeten flüssigen Harze ohne wesentliche Temperaturerhöhung bzw. Schrumpfung oder Ausdehnung aushärten. Andernfalls ist mit möglichen Gefügeänderungen in der Schicht zu rechnen. Das Einbettmaterial sollte auch möglichst die gleiche Härte besitzen wie die zu untersuchende Schicht. Ferner soll es auch chemisch neutral sein, d. h. das Verbundsystem nicht angreifen. Transparente Einbettmaterialien haben den Vorteil, dass sie die Lage des eingebetteten Probekörpers und dessen Kennzeichnung leicht erkennen lassen.

Nach dem Einbetten erfolgt das mechanische Schleifen des Probekörpers mit dem Ziel, eine möglichst glatte Oberfläche zu erzeugen. Zum Schleifen werden häufig Schmirgelpapiere unterschiedlicher Körnung verwendet, auf denen die Schleifpartikel fixiert sind. Diese können aus Korund (Al_2O_3), Siliziumkarbid (SiC) oder Schmirgel (Al_2O_3 mit 15 bis 30% Fe_2O_3) bestehen. Der Schleifprozeß beginnt damit, dass der eingegossene Probekörper aus Substrat/Schicht/Schutzschicht auf dem Schleifpapier größter Körnung so lange geschliffen wird, bis alle Schleifspuren nur in eine Richtung zeigen. Während des Schleifvorgangs wird der Schliff mit Wasser gespült, um einerseits die abgerissenen Schleifpartikel zu entfernen, andererseits die thermische Belastung der Probe so gering wie möglich zu halten. Nach sorgfältigem Reinigen der Schliffoberfläche mit Wasser wird der Schleifvorgang auf dem Schleifpapier der nächst feineren Körnung fortgesetzt. Dabei ist die Schleifrichtung so zu wählen, dass sie gegenüber den im vorherigen Schleifvorgang erzeugten Schleifspuren um 90° gedreht ist. Auch in dieser Lage muss das Schleifen so lange fortgesetzt werden, bis nur noch Schleifspuren dieser Richtung zu beobachten sind. Nach sorgfältigem Besspülen der Schliffoberfläche mit Wasser erfolgt der nächste Schleifvorgang, und zwar so lange, bis eine möglichst glatte Oberfläche erreicht ist. Eine zwischen den einzelnen Schritten vorgenommene mikroskopische Kontrolle der Oberfläche ist empfehlenswert.

Der nächste Präparationsschritt besteht darin, die mechanisch bearbeitete Schliffoberfläche auf einer Polierscheibe fertig zu polieren. Die Polierscheibe, deren Drehgeschwindigkeit sich zwischen 200 und 1500 Umdrehungen pro Minute stufenlos einstellen läßt, ist mit einem weichen, aber abriebfesten Stoffbezug aus Billardtuch, Filz, Samt oder Leder bespannt. Als Poliermittel verwendet man eine Aufschlämmung aus Tonerde (Al_2O_3) oder Magnesia Usta (MgO) in destilliertem Wasser, die aus einer Spritzflasche auf die Mitte der sich rotierenden Polierscheibe gespritzt wird. Häufig werden anstelle von Polieraufschlämmungen Pasten verwendet, die Diamantstaub mit einer Korngröße von $\leq 0,2 \mu\text{m}$ enthalten. Die hochglänzende und kratzerfreie Schliffoberfläche wird nun sorgfältig mit destilliertem Wasser gereinigt und mit einer Warmluftdusche getrocknet. Nach jeder Stufe der Bearbeitung müssen die Reste des Poliermittels von der Schliffoberfläche gänzlich entfernt werden. Eine Verschleppung dieser Partikel in die nächste Bearbeitungsstufe kann den gewünschten Effekt, nämlich eine gut polierte Oberfläche zu erhalten, stark beeinträchtigen. Zu diesem Zweck wird die Schliffoberfläche mit einer weichen Bürste oder mit einem Wattebausch unter fließendem warmem Wasser abgerieben. Besonders wirksam ist das Reinigen der Schliffoberfläche im Ultraschallbad. Dadurch können die Polierpartikel aus den Mikroporen und -rissen der Schicht sowie aus den Spalten zwischen dem Probekörper und dem Einbettmaterial restlos entfernt werden. Die Reinigungsdauer liegt zwischen 10 und 30 Sekunden.

Es ist nicht auszuschließen - in der Regel muss man sogar damit rechnen -, dass durch das mechanische Schleifen und Polieren je nach Härte des Schichtwerkstoffs eine mehr oder minder dicke Bearbeitungszone auf der Oberfläche der zu untersuchenden Schicht entsteht. Sie umfaßt zwei Regionen. In der obersten Schichtregion bildet sich ein sehr dünner und oft amorpher Film aus, der als BEILBY-Schicht bezeichnet wird. Darunter entsteht ein stark kaltverformter kristalliner Bereich, der den Übergang zwischen der BEILBY-Schicht und dem inneren, nicht beeinflussten Bereich der Schicht ausmacht. In Abb. 72 ist der Aufbau dieser Bearbeitungszone schematisch dargestellt.

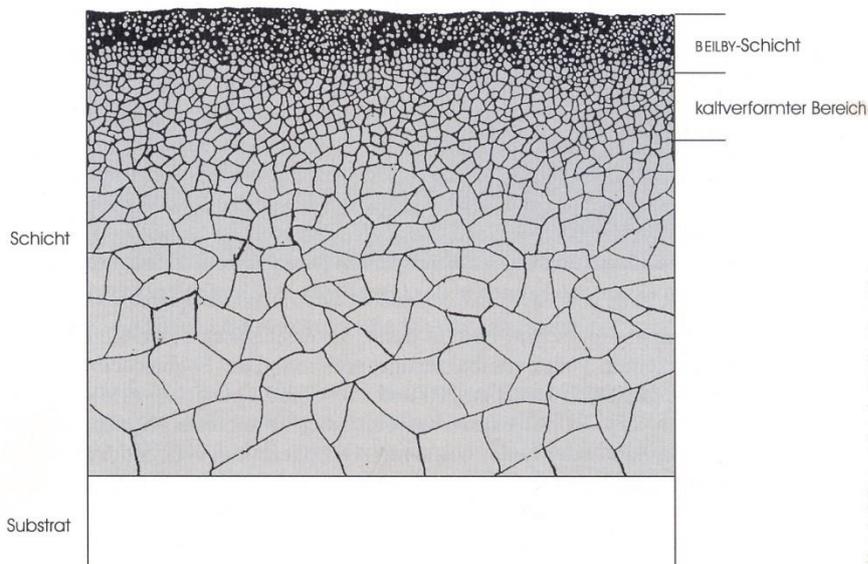


Abb. 72:

Aufbau der Oberfläche nach Schleifen und Polieren

Charakteristisch für die Bearbeitungszone, die die wahre Schichtstruktur verdeckt und aufgrund ihres stark gestörten Aufbaus oft andere Eigenschaften besitzt als die Schicht, sind hohe Versetzungsdichte und innere Spannungen. Sie enthält auch oft Verunreinigungen, die vom Schleifen und Polieren herühren. Diese können in die Schicht gelangen und so ihre Eigenschaften beeinflussen. Durch abwechselndes Ätzen und Polieren kann man die Bearbeitungszone zwar weitgehend entfernen, es wird jedoch nicht gelingen, sie restlos zu beseitigen.

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 eingebneten Oberfläche. Wie kann ein elektrochemischer Auflösungsprozess wie bei der Korrosion dazu führen ?

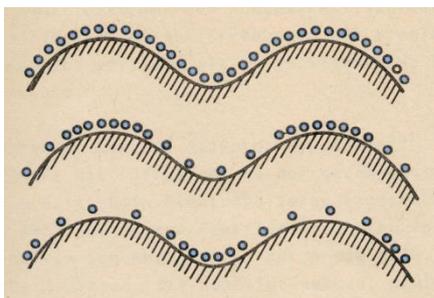
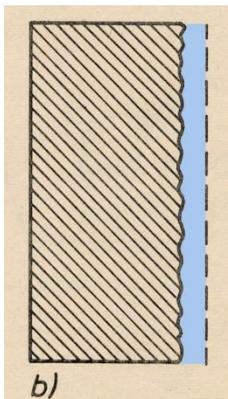
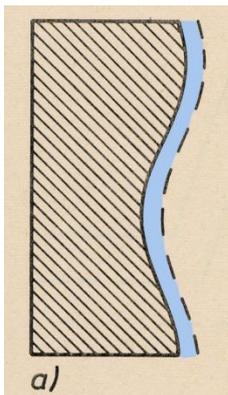


Abb. 73: Mögliche Einebnungsmechanismen

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 →

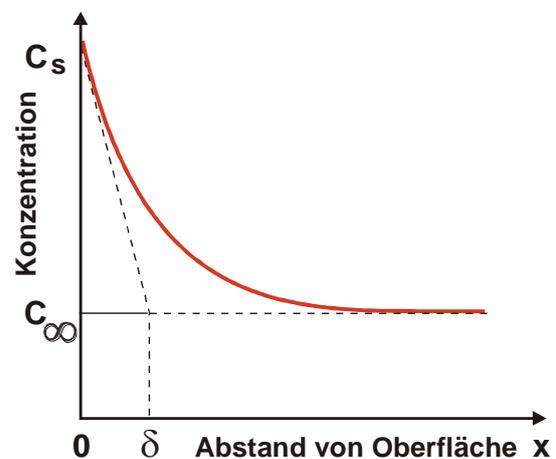


Abb. 74:
Konzentrationsverlauf vor der Oberfläche

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 δ 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).

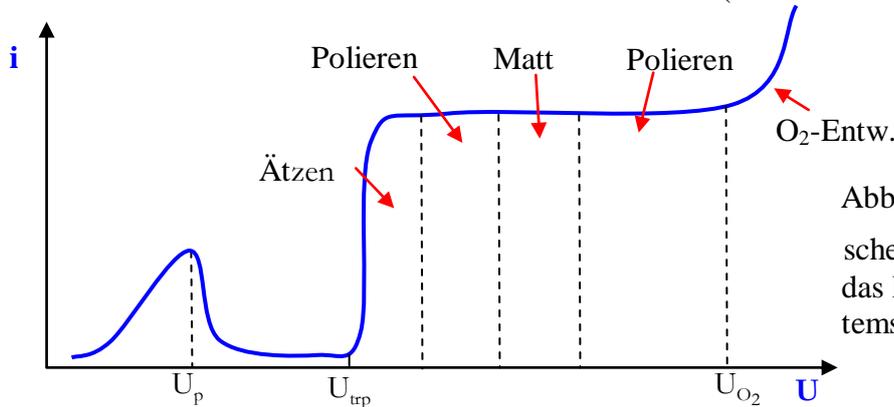


Abb. 75:
schematische i-U-Kurve eines für das Elektropolieren geeigneten Systems Metall/Elektrolyt

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

5.4.3 Resultate, Werkstoffe und Einsatzgebiete

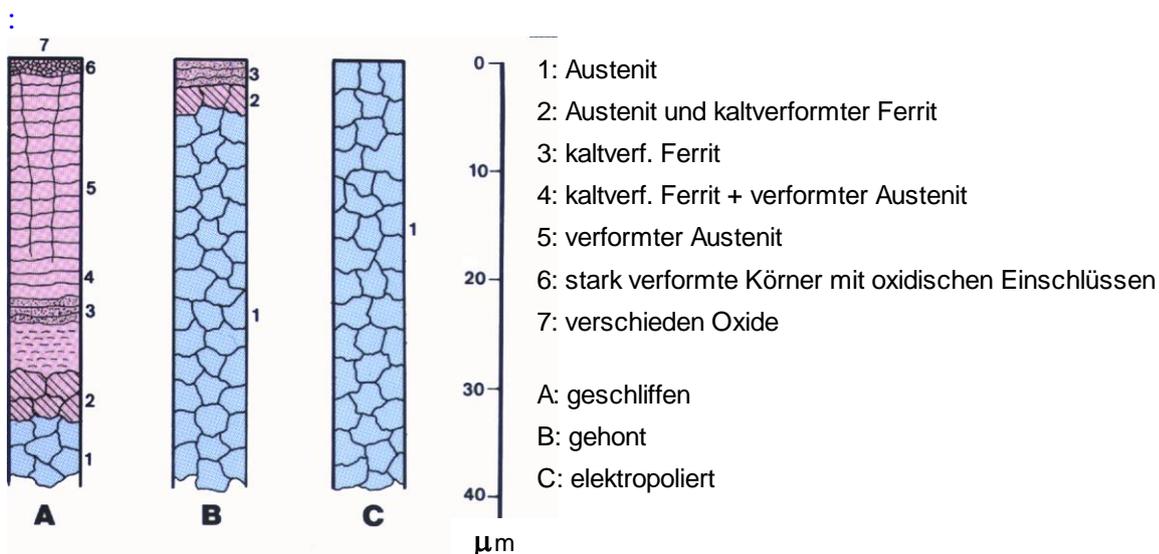


Abb. 76: Gefügeaufbau im Bereich der Oberfläche: Vergleich verschiedener Verfahren



Abb. 77:

Oberfläche einer Al 99,99 Probe im LIM
 → Mikrorauhigkeiten eingeebnet

Einsatzgebiete (Vorteile):

- ❑ Abbau von oberflächennahen Werkstoffschichten, die z.B. durch mechanische Bearbeitung (Drehen, Bohren, Schleifen, Polieren) entstehen und die Werkstoffeigenschaften beeinflussen ⇒ legt die unverfälschten Eigenschaften des Werkstoffes frei.
- ❑ Mikroskopische Einebnung der Oberfläche ⇒ Rauigkeit ↓ ⇒ Verringerung der realen Oberfläche, Oberflächen-E ↓
- ❑ Erhöhung der Dauerfestigkeit
- ❑ Verbesserung des Diffusionsverhaltens (Lötbarkeit)
- ❑ Verbesserung der Haftung galvanischer Schichten
- ❑ Erhöhung des Reflexionsvermögens, etc...
- ❑ Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, s. Abb. 78 + VL.
- ❑ Korrosionsschutz

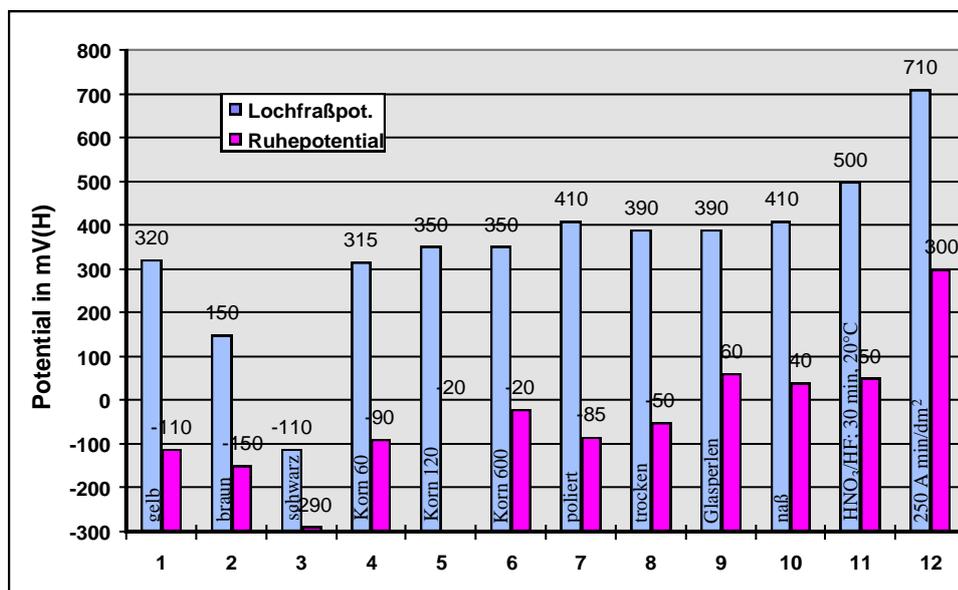


Abb. 78: Lfr-Potential von X10 CrNiMoTi 18 10 in 0,1m NaCl bei 30°C, belüftet

- 1 – 3: Glühfarben,
- 4 - 7: geschliffen,
- 8 - 10: gestrahlt,
- 11: chemisch gebeizt,
- 12: elektropoliert → Versuch mit Al 99,99 !

□ **Entgratung und Oberflächenveredlung:**

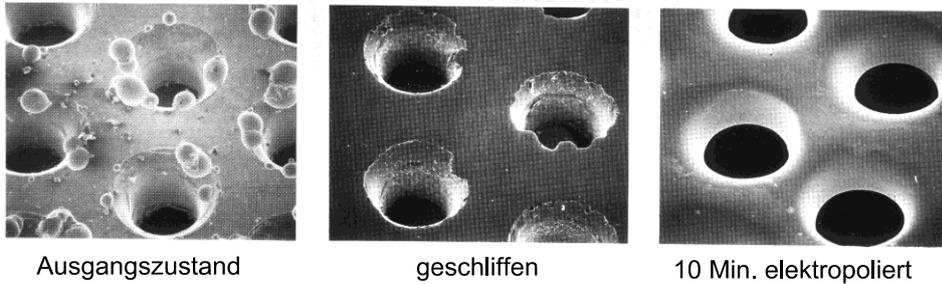


Abb. 79: Vergleich des Entgratens durch Schleifen und Elektropolieren

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](#)“

5.5 Electrochemical Machining (ECM) und verwandte Verfahren

ECM ist ein elektrochemisches Verfahren zur Metallbearbeitung, d.h. der Werkstoff muß elektrisch leitend sein. Mit ECM wird nicht nur die Oberfläche sondern die gesamte Kontur des Werkstückes erzeugt.

Vorteile der ECM:

- Geringer Werkzeugverschleiß → Kathode
- Oberflächengüte bis Ra = 0,05
- Keine negative thermische oder mechanische Beeinflussung der Bauteile
- Die Härte des Werkstoffes kann beliebig hoch sein
- Keine Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften, d.h. Härte, Zähigkeit, Korrosions- und magnetische Eigenschaften werden nicht verändert
- Herstellung kleiner, dünnwandiger Strukturen
- Einfacher und hocheffizienter Fertigungsprozess
- Sehr hohe Wiederholgenauigkeit der Oberflächenstruktur

Eine genauere Beschreibung des ECM-Verfahrens und verwandter Verfahren finden sie auf dieser und den nächsten Seiten.

Electrochemical Machining is an unconventional metal machining technology based on *electrolysis* in which the product (*workpiece*) is connected in an electrical circuit as *anode* and the tooling (electrode) as *cathode*. In electrochemical machining the product is processed without contact or any thermal influence.

The workpiece, that has to be electrical conductive, is dissolved locally through electricity (Electro) and chemistry (Chemical) until it reaches the required complex 3D end shape.

The tool (electrode) is placed close to the workpiece and in the gap between the tool and the workpiece an *electrolyte* is flushed for the conductance of the current and for the removal of reaction products like metal hydroxides, gas and heat.

The highest *current density* is reached at places where the tool is the closest to the workpiece; the shape of the tool is copied in the workpiece.

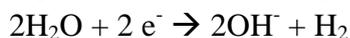
The desired anodic reaction at the workpiece is the dissolution of metal to metalions.



Other side reactions are possible at the anode, leading to a lower *current efficiency*, for example the oxidation of water:



During electrochemical machining the reaction at the cathode usually is the reduction of water, leading to the evolution of hydrogen gas:



In the electrolyte bulk the metal ions can react with the hydroxyl ions to form metal hydroxides. Whether the metal ions react to metal hydroxides depends on the type of metal ions and the properties of the electrolyte (pH).



The metal hydroxides can be removed from the electrolyte by, for example, microfiltration.

The current through the electrolyte in the working gap is conducted by the anions and cations in the electrolyte.

The temperature of the electrolyte increases by the movement of the ions, this is called *Joule heating*.

Application

Electrochemical machining is a metal machining technology based on electrolysis by which the product is processed without contact or any thermal influence. The metal work piece is dissolved

(Machining) locally through electricity (Electro) and chemistry (Chemical) until it reaches the required complex 3D end shape.

Unlike the previous generation of ECM machines, the current ECM technique benefits from pulsating power supply and a vibrating axis. This concept enables processing products with a minimum process-gap of just a few micrometers. The shape accuracy of the end product depends on the size of the gap.

Visualisation of the ECM technique

The illustrations below represent a picture of the current ECM technique. These illustrations show the process stages in chronological order.

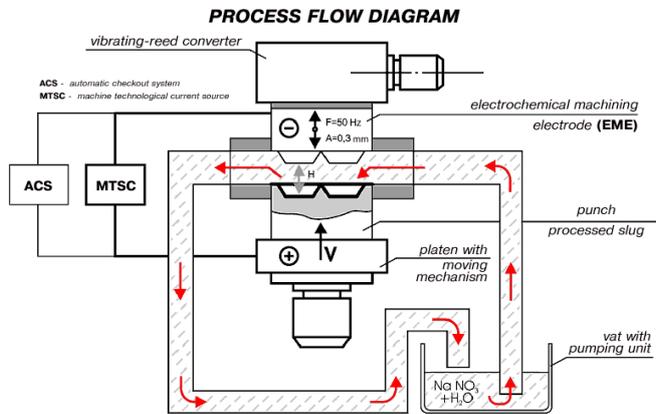


Abb. 80: Process Flow Diagram

Abb. 80 shows a schematic representation of the electrode with vibrating axis and the work piece with the copied shape of the electrode. The process fluid (electrolyte) is used as a conductive medium and transfer medium of reaction products. These reaction products consist of metal ions, metal hydroxides, metal oxides, gas and heat. The electrode vibrates with an adjustable frequency of 20-50 Hz.

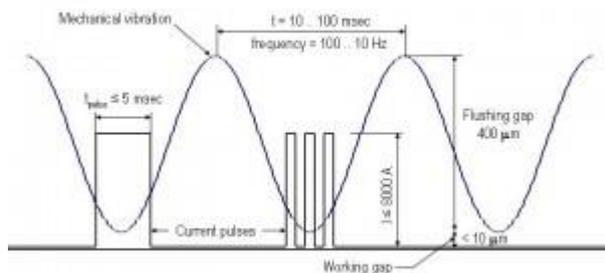


Abb. 81:

This schematic shows a sinus-like vibration and the electric pulses which dissolves the material. The mechanical vibration with a stroke of 400 micrometers provides a rinse cycle and a process cycle whereby it is possible to adjust the pulse from 0,5 ms to 5 ms. By disconnecting the vibrator it is also possible to conduct investigation and/or production using the older DC method.

For some applications this can be beneficial, for example applications where speed is more important than accuracy

The current density

The current density - J is the ratio of the current I to the machining area A . The current density is commonly expressed in amperes per square centimetres. Electrochemical machining is performed at high current density, usually tens or even hundreds of amperes per square centimetre.

Assuming an ohmic resistance of the electrolyte, the current I can be expressed as function of potential difference over the electrolyte U -electrolyte and the resistance of the electrolyte R -electrolyte. The resistance of the electrolyte is directly proportional to the distance of the gap s and inversely proportionally to the electrolyte conductivity and the working area A .

Cathode

The cathode is the electrode at which reduction takes place. In electrochemical machining the cathode is the negative electrode and is used as tool to machine the positive workpiece.

The choice of cathode material is defined by the required properties like hardness, machinability, (electro-) chemical resistance, electric conductivity, erosion resistance and by cost. Frequently used cathode materials are Stavax and Monel.

In some ECM processes, when using bipolar pulses, the cathode material has to be inert to the negative pulse (where the tool is working as anode). Using an inert material like platinum can solve the

problem, but will raise the costs and also platinum is not completely inert in the ECM process. Another possibility is to coat the tool electrode with a conductive and inert coating

Coating

Parts of the cathode can be covered with an electrically insulating coating to minimize stray current and to increase copying accuracy of the ECM process.

If in electrochemical machining a counterpulse is used (for cleaning the cathode or for improving the anodic dissolution reaction), an electrically conductive coating can be used on the cathode to protect the cathode from dissolving

Concentration overpotential

IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)

The concentration overpotential of an electrode reaction at a given electrode current density (c.d.) is basically the difference in equilibrium potentials across the diffusion layer. More precisely, it is the potential of a reference electrode (of the same electrode reaction as the working electrode) with the interfacial concentrations which establish themselves at c.d., relative to the potential of a similar reference electrode with the concentrations of the bulk solution. From such a measured potential difference, with c.d. flowing, one needs to subtract the ohmic potential drop prevailing between the two electrodes.

Electrolyte systems



Abb. 82:

ECM Technologies has been working with different electrolytes for different materials and has developed different electrolyte treatment systems.

The first generation ECM technology (1950-1990) was not making use of electrolyte cleansing technologies. The electrolyte was used till it was saturated with reaction products as metal ions, metal oxides and hydroxides and in most cases it was contaminated with the toxic Cr(VI). It was in that period impossible to machine with small gaps (<100 micrometer) as a result of the particles in the electrolyte.

By the introduction of membrane filtration systems, particles could be removed from the electrolyte by filtration. Also the pH is controlled to create a constant quality of the electrolyte, the dissolving coefficient of the metal ions is strongly depending on the pH. This value should be as low as possible for all metal ions to prevent plating of these ions to the electrode or to prevent the formation of black or brown oxides on the tool. The conductivity is an important parameter for the ECM process and is strongly depending on the Temperature. Electrolyte systems need to be equipped with a sufficient Temperature control system and electrolyte cooling to maintain a constant electrolyte conductivity.

With ECM, metal is dissolved. When alloys with a certain Chromium content are machined, it is very likely that the Chromium dissolves to the toxic and carcinogen Cr(VI). Reduction agents and other reduction techniques are known to reduce Cr(VI) to the non toxic Cr(III). Cr(III) will form an Chromiumhydroxide and will be filtered out by the electrolyte system.

By applying the above described cleansing techniques and controlling the electrolyte within specified limits it is attributing to the required quality of the part and the process. A precise and reliable ECM process requires a constant quality of the electrolyte to manufacture a constant quality of products.

Pros and cons

The ECM process offers numerous advantages and disadvantages as opposed to conventional machining techniques. The advantages can be categorized by product, material and machine advantages. The disadvantages of the ECM process are in general.

Product advantages:

- The product after processing is free of burrs
- No-contact process principle
- The process does not cause thermal or physical strain in the product
- Unlike other machining techniques, no upper-layer deformation occurs
- 3-Dimensional products can be processed in one single step
- High surface quality level attainable ($R_a < 0,02 \mu\text{m}$) depending on material
- High dimensional accuracy attainable
- Material strain which loosens during the process will be compensated where possible
- Stainless steels are affected by various conventional machining techniques in the upper-layer, as a result of which local rust formation can occur. This is not the case with ECM
- Using the ECM technique generates more freedom of design for a product
- ECM is a technique with high machining speed and relatively low costs.

Material advantages:

- The hardness, toughness and thermal resistance do not influence the material removal rate (MRR). Neither is it relevant for the machining of a product if it is processed before or after a hardening step.
- MRR is high, approximately $1,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ at 1000A DC.
- MRR is almost independent on the type of material
- Hard and tough alloys are machined at the same speed as for instance aluminium

Machine advantages:

- Low running and tooling costs
- Initial investment of process design and electrode construction are high, however the recurring costs are low
- Hardly any electrode wear

Besides numerous advantages, ECM has a few disadvantages.

General disadvantages:

- ECM was previously known as a process that harmed the environment. Through developments in the treatment of electrolytes, the process has become less harmful to the environment. By using a closed electrolyte system dumping to the sewer is ruled out. Produced sludge can nowadays be used as raw material with or without follow-up treatment, depending on the machined material.
- Each product and material require new research
- Higher production numbers are essential, as a special electrode must be developed for each product. The optimum number of products depends on complexity and material.
- Power consumption is high but much lower than other non-conventional machining techniques. ECM processes operate at high current but relatively low voltage (5-15V).
- Design of electrode is complex and initially expensive, it can however be used ???
- ECM requires a relatively high standard of knowledge from their staff.

Related techniques

Several techniques are briefly described below that are related to electrochemical processes and handling. This will provide you with information on the various techniques available as well as a description of the terminology.

ECD - Electrochemical Deburring

ECD makes it possible to electrochemically remove burrs on products. This technology is widely used in the automotive sector, for example the removing of burrs on engine parts.

ECD - Electrochemical Drilling

ECD technique, also known as STEM (Shaped Tube Electrolytic Machining), is used to manufacture for example cooling channels in products which can be characterised by the large length/diameter relation, where lengths of up to 800mm are not uncommon and aspect ratio (length over diameter) of 400 is achievable.

CE - Chemical Etching

Chemical Etching is a technique applied to machine parts without introduction of strain. The material is locally dissolved by the aid of chemistry. By masking parts of the product some selectivity can be achieved. The level of accuracy and the speed are quite low.

EDM - Electrical Discharge Machining

Spark erosion is one of the accurate manufacturing processes available where the material is removed by electrical discharges. The disadvantage is that the electrical discharge between the work piece and the electrode can change the micro-structure of the product. At the same time the electrode is susceptible to wear. Furthermore, EDM is identified by its slow machining speed compared to ECM.

Plating

By means of plating a work piece is covered by a micro layer, common are chrome, nickel and zinc plating. The electrical circuit is similar to ECM, with the difference that plating techniques use a liquid with a high concentration of metal ions and use a much lower current density. In the plating process the work piece is the cathode and the tool electrode, usually a plate, is the anode.

AM - Anodic Machining

Anodic machining in literature is a synonym for ECM.

ECP - Electrochemical Processing

Electrochemical Processing in literature is a synonym for ECM.

ECP - Electrochemical Polishing

Electrochemical Polishing is a technique used to polish metal products by use of electricity and chemistry, see above. This technique has been used for decades as a successful electrochemical process in a variety of industries.

EPP - Electrolytic Plasma Polishing

Electrolytic Plasma Polishing is a technique used to polish parts as ECP by submerging a metal part into an electrolytic bath, but in this case a plasma is created to polish parts in a very short time and by limited material removal.

ECG - Electrochemical Grinding

Electrochemical Grinding is a special variation of ECM by using a grinding wheel as tool instead of a special designed electrode shape.

ECM - Electrochemical Milling

Electrochemical Milling is a special variation of Electrochemical Machining by using a milling tool as electrode instead of a special designed electrode shape.

The versatility of today's ECM technique

Nowadays various companies are using the ECM technique, a technique that can hardly be compared to the anodic machining technique it once was. Where in the past the technique lost on accuracy and environmental strain, today's ECM technique is greatly optimised using the latest of technological development.

- Development of vibrating axes has enabled machining with a process gap of <5 micrometer. By being able to control and maintain a minimal gap high accuracy can be achieved.
- Vibrating axes where a rinsing cycle is integrated into the process for the disposal of reaction products require an accurate pulsating power supply being able to make microsecond pulses in combination with a high current (>1000A).
- Electrolyte regeneration (micro filtration) has enabled the cleaning of the electrolyte to a ppm level and can therefore be reused indefinitely. The produced sludge can often be recycled, depending on composition.

The technique can be applied to a variety of metal products in the automotive, aerospace, medical, jewellery industry, printing industry, textile industry, energy industry and various other sectors. The technique is also frequently utilized for very specific micro applications.

Zu diesem Kapitel s. auch electrochemicalmashining.com

5.6 Thermisches Spritzen

Die steigenden Beanspruchungen von Bauteilen oder Komponenten führen in der Beschichtungstechnik zu Verbundkonzepten, um die Anforderungen an die Oberfläche von denen des restlichen Werkstoffs zu trennen. Das Thermische Spritzen stellt hierfür eine im großtechnischen Maßstab einsetzbare Applikationsmethode dar, um einen kostengünstigeren Grundwerkstoff durch Schichtauftrag gewünschte Eigenschaften zu verleihen. Das Verfahren spart damit Ressourcen ein und wird vorrangig zum Beschichten von Bauteilen zum Schutz gegen Korrosion oder Verschleiß eingesetzt. Weiterhin können durch Oberflächenschichten optische Effekte erzielt und auch bestimmtes physikalisches Verhalten wie elektrische Isolation bzw. Leitfähigkeit oder Wärmeleitung bzw. -dämmung erreicht werden.

Das Prinzip beruht auf das Ab-, An- oder Aufschmelzen von Spritzwerkstoffen in Form von Pulvern, Drähten oder Stäben durch eine energiereiche Wärmequelle innerhalb oder außerhalb eines Spritzbrenners. Die so erzeugten bzw. behandelten Spritzpartikel werden durch einen Gasstrom beschleunigt und schlagen sich schichtbildend auf der zu beschichtenden Oberfläche nieder. Durch den Aufprall verformen sich die einzelnen Spritzpartikel fladenförmig auf der Substratoberfläche, auf der sie unter der Abgabe von Wärme erstarren und so die Schicht lamellar aufbauen.

Die Haftung der Schicht beruht dabei auf mechanischer Verklammerung und wird vorrangig von der Oberflächenvorbehandlung bestimmt. Zu dieser Behandlung gehört unter anderem das Aufrauen der zu beschichtenden Oberfläche um diese zu aktivieren und Verunreinigungen sowie Oxide zu entfernen. Übliche Methoden für diesen Arbeitsschritt sind das Strahlen mittels Korund oder Hartgusskies sowie das Raudrehen und -schleifen. Sie schaffen durch Oberflächenvergrößerung die erforderlichen Voraussetzungen für eine mechanische Verankerung der auftreffenden Spritzteilchen

Vorteile dieser Spritztechnik sind unter anderem die Verwendung vielfältiger Werkstoffe und nahezu beliebiger Substrate, die hohen Auftragsraten beginnend bei Schichtdicken mit $20\mu\text{m}$ bis zu mehreren Millimetern sowie die Möglichkeit die Beschichtung auch nur lokal oder verstärkt aufzubringen. Zusätzlich wird der Grundwerkstoff während des Beschichtungsprozesses in der Regel nur geringfügig thermisch belastet wodurch er nicht aufgeschmolzen wird und auch keiner Gefügeveränderung unterliegt. Auf der anderen Seite können sich aufgrund der erheblichen Wärmeeinbringung in die Partikel und deren anschließende Flugphase durch die Atmosphäre Veränderungen hinsichtlich Struktur und Zusammensetzung der Spritzschicht ergeben. An erster Stelle ist die oberflächige Oxidation metallischer Spritzzusätze zu nennen, wenn der Spritzprozess nicht unter Inertgasatmosphäre stattfindet. Auch die Bildung weiterer nicht flüchtiger Metallverbindungen wie Nitride und Hydride kann bei Anwesenheit von N_2 oder H_2 einsetzen. Durch die hohe thermische Energie ist auch ein Verdampfen einzelner Komponenten möglich. Verfahrensbedingt weist der Schichtaufbau eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Porosität sowie in der Regel eine gewisse Anzahl nicht geschmolzener Partikel und den Einbau von Rückständen aus der vorangegangenen Strahlbehandlung der Oberfläche auf. Der lamellenartige Aufbau der Spritzschicht und die praktisch freien Werkstoffkombinationen verleihen der Schicht mikroporösen Charakter mit begrenzter Haftfestigkeit. Gegenüber den Massivwerkstoffen ist damit die Belastbarkeit reduziert.

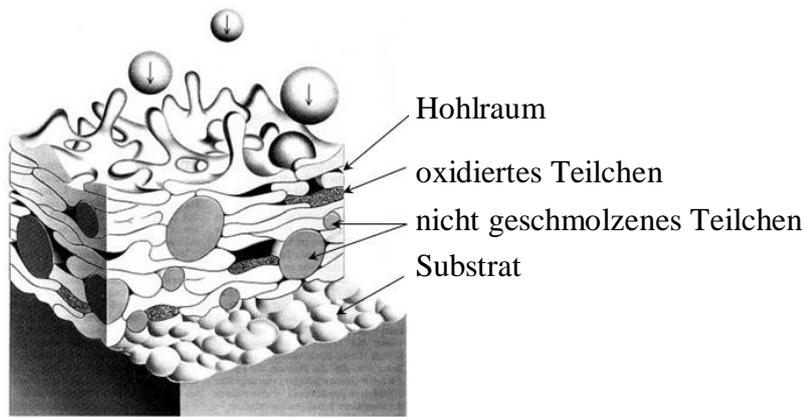


Abb. 83 Entstehung einer thermisch gespritzten Schicht

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)
- Carbide
- Oxide
- Pulvergemische

Prinzip der Durchführung:

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

Material: Metalle (Al, Zn sowie Leg., z.B. AlMg)

Verfahren:

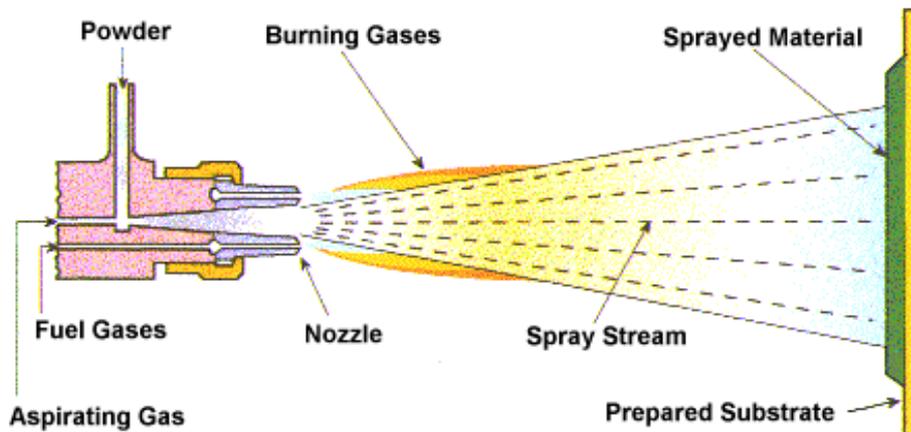


Abb. 84

O₂-gespeiste Gasflammen-Spritzpistole

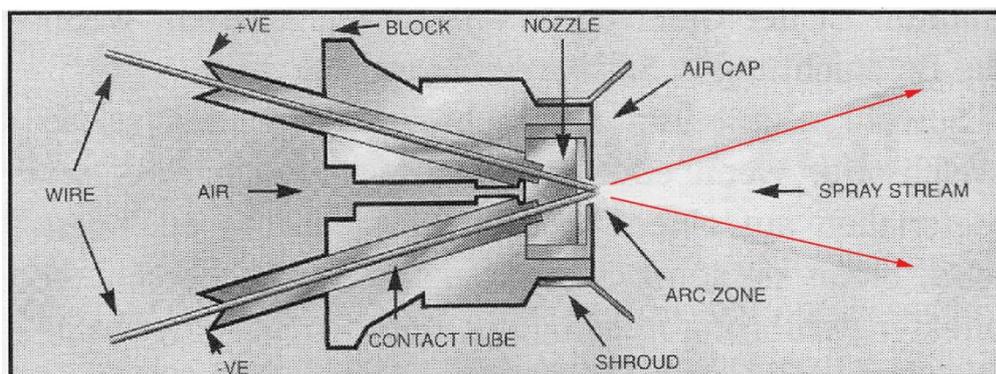


Abb. 85

Elektrische Lichtbogen-Spritzpistole

Beachte: Spritzabstand nur 100 - 150 mm, vertikal applizieren (Poren...)
Schutzmaßnahmen da Metallstaub + Lärm \Rightarrow O₂-gespeicherter Schutzhelm.

Oberflächenvorbereitung (ISO 8501-1 + EN 22063):

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

Schichtbildung: $1\mu\text{m} < \text{Tröpfchen-}\varnothing < 300\mu\text{m} \Rightarrow T \downarrow$ während des Fluges \Rightarrow flüssig + fest auf Oberfläche (kaum $T \uparrow$) \Rightarrow Porenbildung (wird durch Korrosionsprodukte geschlossen). Besser: Verdichtung der Schicht (sofort) mit organischen Werkstoffen (Venylchlorid, Epoxidharz, PU...)

Wirkprinzip:

- Absperrung der Oberfläche
- "Opferanode"...

Anwendungen:

Brücken, Offshore-Plattformen, Lichtmasten, Bauwerke in äußerst korrosiver Umgebung, Turbinenschaufeln...

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.

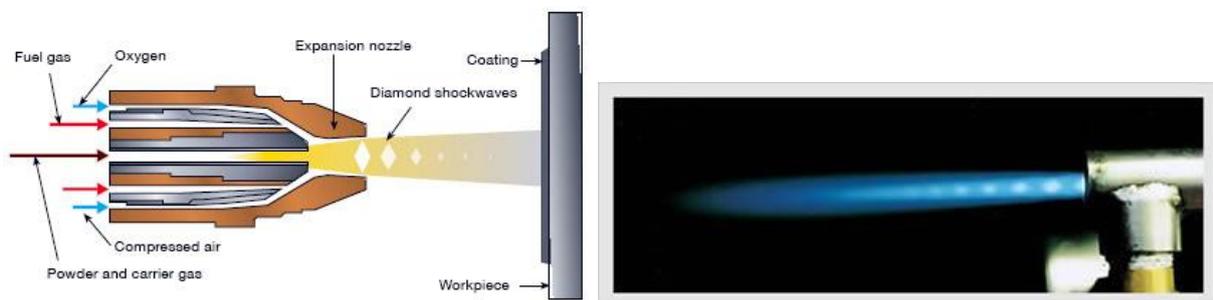


Abb. 86: Hochgeschwindigkeitsflammspritzen, links schematisch, rechts: Foto

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 (evtl. Kurzvideo).

Im Folgenden sind die Verfahren detaillierter beschrieben.

Flammspritzen (FS):

Die thermische und kinetische Prozessenergie beim Flammspritzen von Beschichtungswerkstoffen in Draht- oder Pulverform wird aus der Verbrennung eines Brenngases mit Sauerstoff erzielt. Die vergleichsweise geringe erzielbare Flammtemperatur erlaubt ihren Einsatz in erster Linie für Kunststoffe, Metalle und niedrigschmelzende Keramiken. Die ebenfalls verhältnismäßig geringen Partikelgeschwindigkeiten von Pulverwerkstoffen führen oftmals zu porösen Beschichtungen mit begrenzter Schichthaftung. Die Schichtqualität ist damit stark durch das niederenergetische Spritzverfahren limitiert. Demgegenüber stehen hohe mögliche Schichtauftragsraten und die Möglichkeit der mobilen Anwendung vor Ort mittels Handgeräten. Das FS wird überwiegend zum Beschichten mit Ni-Legier-

ungen zum Schutz vor Verschleiß eingesetzt. Es werden aber auch im Bereich der Wassertechnik Tanks und Ventile zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit mit Kunststoffen flammgespritzt.

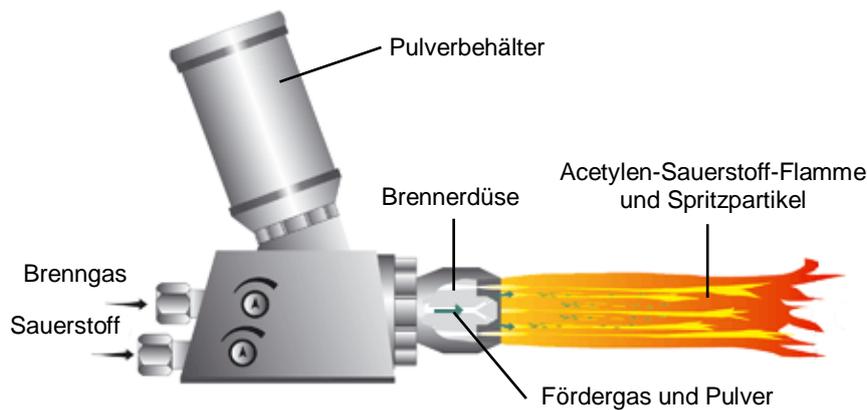


Abb. 87: Schematische Darstellung des Flammgespritzens mit Pulver

Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (*HVOF: High Velocity Oxy-Fuel Flame Spraying*)

Das HVOF-Verfahren mit deutlich erhöhtem kinetischem Energieniveau geht als Weiterentwicklung des Flammgespritzens hervor. Hierfür findet die Verbrennung in einer offenen Brennkammer mit nachgeschalteter Lavaldüse bei erhöhtem Druck statt. Es resultiert eine überschallschnelle Heißgasströmung, die den Spritzzusatzwerkstoff gleichzeitig erhitzt und in Richtung Substrat schleudert. Die Kombination von hoher Partikelgeschwindigkeit und verhältnismäßig niedrigen Prozesstemperaturen führt zu dichten (Porosität < 1%) und gut haftenden Schichten. Das Verfahren eignet sich hervorragend bei Spritzzusätzen die bei höheren Temperaturen zu Phasenumwandlung, Zersetzung oder Oxidation neigen. Zur Verbrennung werden Flüssigbrennstoffe wie Kerosin oder Gase wie Ethen eingesetzt. Der Vorteil der flüssigen Brennstoffe liegt in der höheren Wirtschaftlichkeit und sicheren Handhabbarkeit. Nachteilig wirken sich stattdessen die unsaubere Verbrennung unter Rußbildung aus. Häufig werden zum Verschleißschutz in der Luftfahrt Karbidschichten auf Fahrgestelle, Triebwerks-Gehäuse oder Turbinenschaufeln mittels HVOF appliziert.

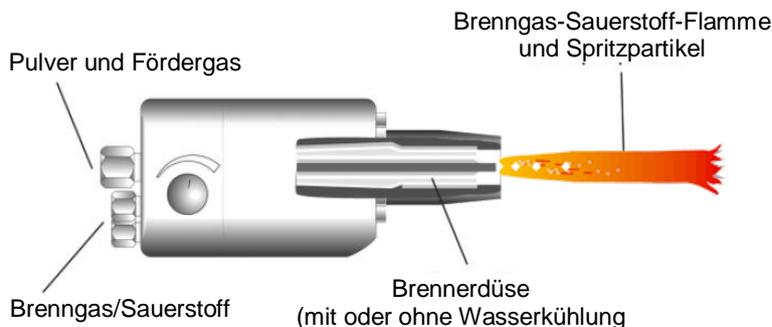


Abb. 88: Schematische Darstellung des Hochgeschwindigkeits-Flammgespritzens

Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)

Die Nutzung eines Plasmafreistrahls erlaubt die Verarbeitung selbst hochschmelzender keramischer Werkstoffe aufgrund der wesentlich höheren Prozesstemperaturen (Plasmatemperatur $T_{PI} = 20.000^{\circ}\text{C}$). Das Plasma wird durch einen Lichtbogen erzeugt der in Edelgas oder Edelgasgemischen zwischen Kathode und Anode der Spritzpistole brennt. Die Gase werden dadurch ionisiert und erreichen hohe Ausströmgeschwindigkeiten. Bei der Rekombination der Edelgase wird die Wärmeenergie an die Spritzpartikel abgegeben. Aufgrund der hohen Temperaturen ist eine Wasserkühlung der Spritzpistole erforderlich.

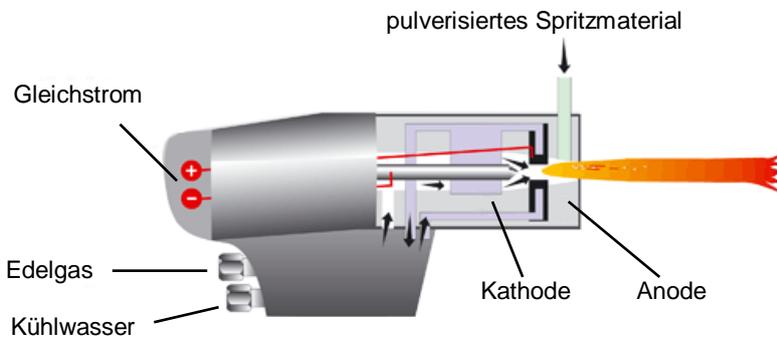


Abb. 89: Schematische Darstellung des Plasmaspritzens

Abb. 90 verschafft einen Überblick der gängigen Spritzverfahren anhand der Einteilung nach Temperatur und kinetischer Energie der Spritzpartikel. Aus der Grafik geht hervor, dass die Haftfestigkeit mit steigender Partikelgeschwindigkeit steigt. Gleichzeitig lassen sich durch Verfahren mit hoher kinetischer Energie, wie dem HVOF-, Detonations- (D-Gun) sowie Kaltgas-Spritzen, die Partikeltemperaturen deutlich reduzieren. Es resultieren Spritzschichten mit hoher Dichte sowie großer Haftfestigkeit unter minimalen Wärmeeintrag auf den Grundwerkstoff. Zudem wird der Spritzwerkstoff durch die gemäßigteren Temperaturen nur geringfügig metallurgisch verändert. Er weist eine deutlich geringere Tendenz zur Bildung von Oxiden und Karbiden im Vergleich zu den Techniken mit hohem thermischen Energieanteil auf.

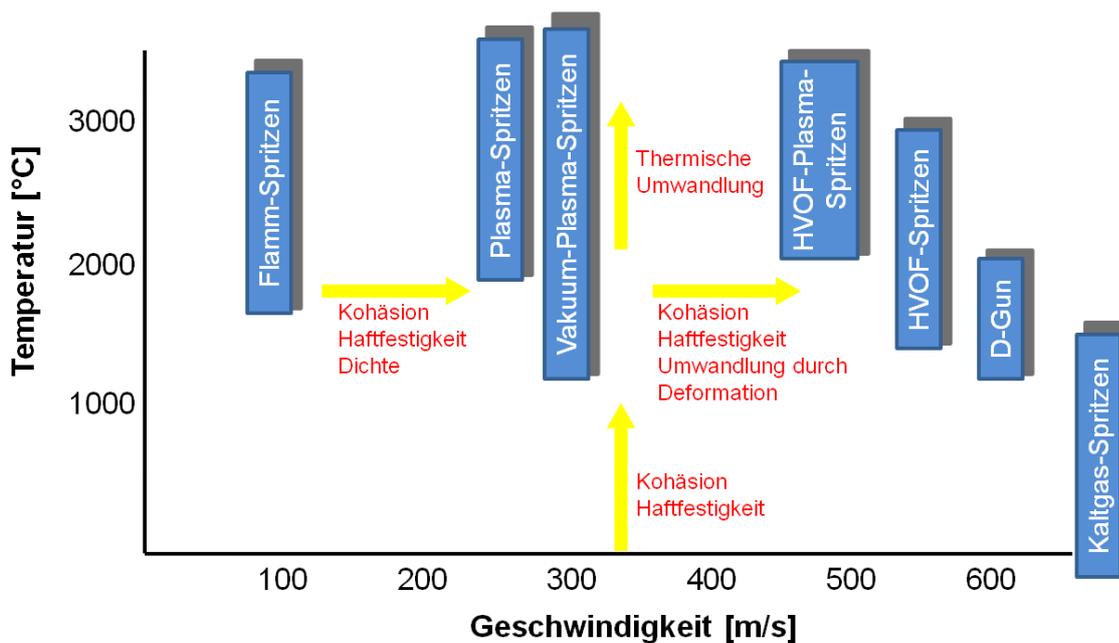


Abb. 90: Einteilung der verschiedenen Spritzverfahren nach Temperaturbereichen und Partikelgeschwindigkeiten

Dieses Kapitel enthält teilweise Zitate aus folgenden Quellen:

F.W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz, *Moderne Beschichtungsverfahren*, Wiley, 2006.
 K. Bobzin, *Oberflächentechnik für den Maschinenbau*, Wiley, 2013.[62] H.J. Fahrenwaldt, V. Schuler, J. Twrdek, *Praxiswissen Schweißtechnik: Werkstoffe, Prozesse, Fertigung*, 5th ed., Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2014.

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. Triologie) gegeben sind, zu genügen.

Die dünnen Schichten (μm) 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 (Physical 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 μm) 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 Aufbauschneiden
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 ²	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	BZ 80	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/3-4fach 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. 91: Vergleich der „Leistung“ verschiedener Werkzeuge im beschichteten und unbeschichteten Zustand

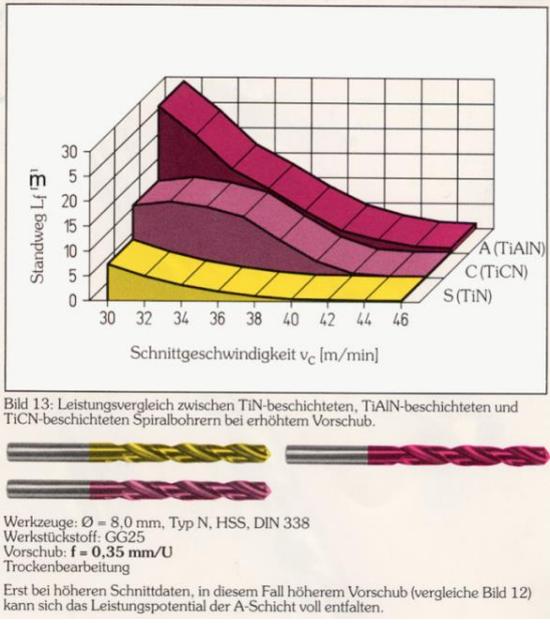
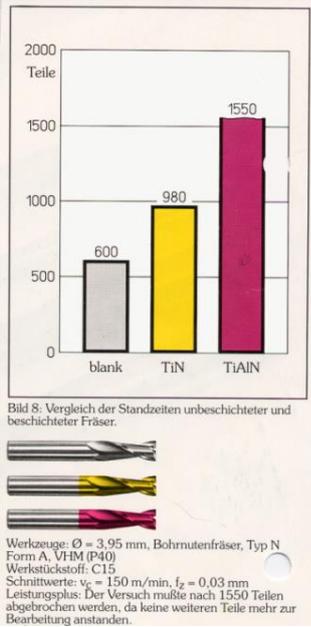


Abb. 92: Standzeiten- und Leistungsvergleich verschiedener Ti Hartstoffbeschichtungen

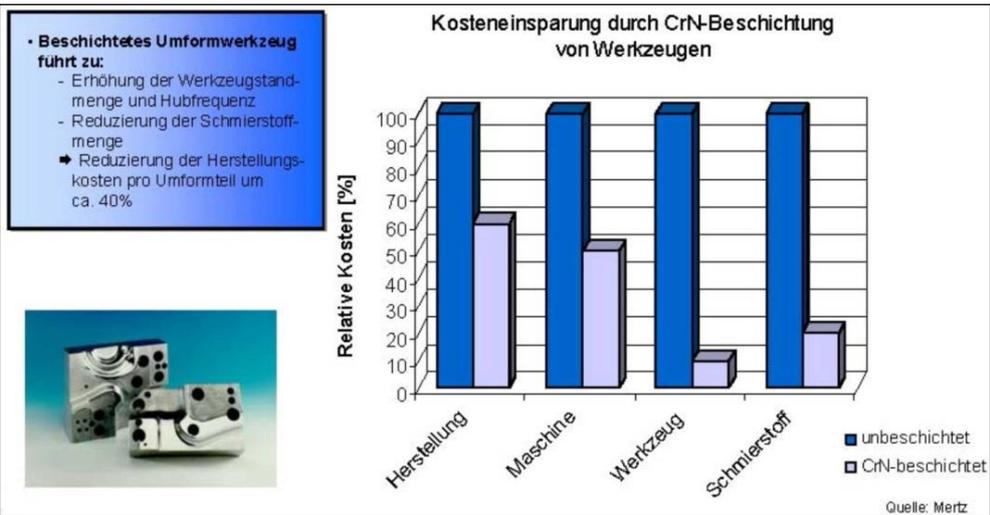


Abb. 93: Vorteile bei Beschichtung CrN-Beschichtungen mit dem PVD- Verfahren

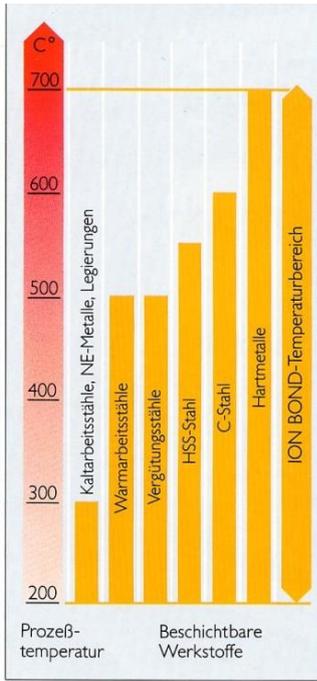


Abb. 94:

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

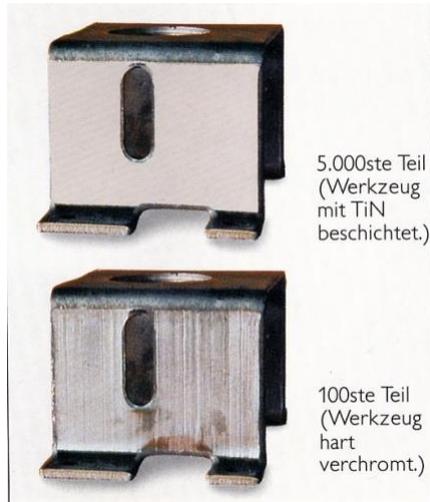


Abb. 95: Vergleich der Oberflächenqualität



Abb. 96:

PVD-beschichtete Komponenten (HV > 2000)



Abb. 97:

TiN-Schichten auf Gegenständen des täglichen Gebrauchs



Abb. 98: TiN-Schichten auf Bohrern und Fräsern



Abb. 99:
PVD-metallisiertes Handygehäuse
(elektromagnetische Abschirmung)



Abb. 100 PVD-metallisierter Reflektor
(Autoscheinwerfer)

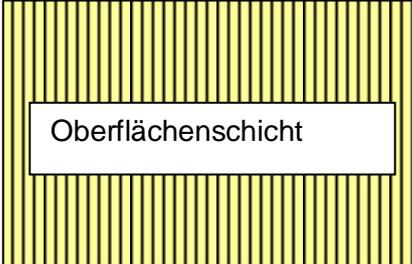
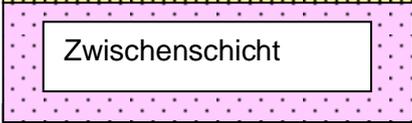
Stoffe	Struktur	Funktion und Eigenschaften
z.B. TiN, TiC, W ₂ C, Al ₂ O ₃ s. auch Tabelle	 Oberflächenschicht	Verschleißschutz Reibungsminderung Korrosionsschutz Diffusionsbarriere Optik
z.B. Ni, Ti	 Zwischenschicht	Haftungsvermittlung Reißbarriere
z.B. Metalle Keramik Kunststoffe	 Grundwerkstoff (Substrat)	Tragendes Element Festigkeit Steifigkeit Zähigkeit

Abb. 101: Aufbau und Funktionsweise eines Schichtverbundwerkstoffes

Nachteile:

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



Abb. 102:
PVD-Anlage mit Rezipient und Steuerstand

Ogleich 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 Temperatu-

ren 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. 88 + 89. 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. 98.

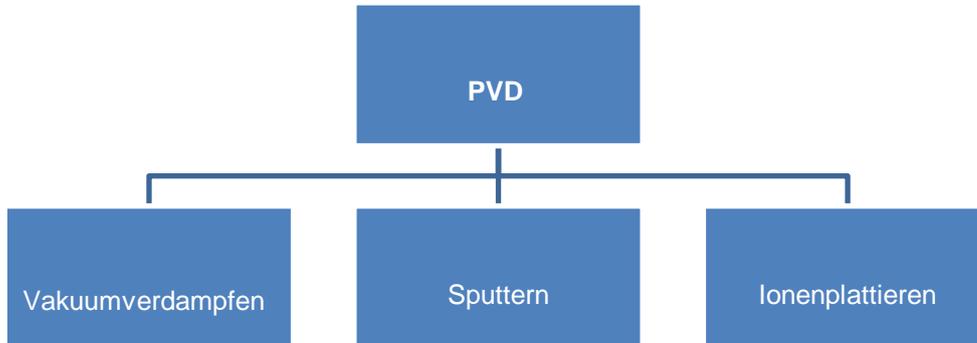


Abb. 103: Die 3 Varianten des PVD-Verfahrens

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. 99 dargestellt.

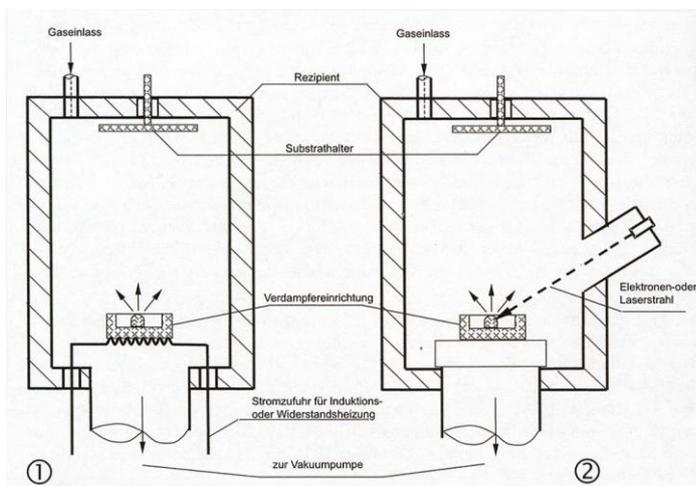


Abb. 104: Vakuumaufdampfanlage

- 1 thermische Verdampfung
- 2 Elektronen- bzw. Laserstrahl-Verdampfung

Beim reinen Vakuumaufdampfen 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 Dampf-moleküle 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 **Vakuumaufdampfen**:

Es können bei relativ hoher Aufdampfrate (z.B. $10^{-3} \text{ g/cm}^2\text{s}$) 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

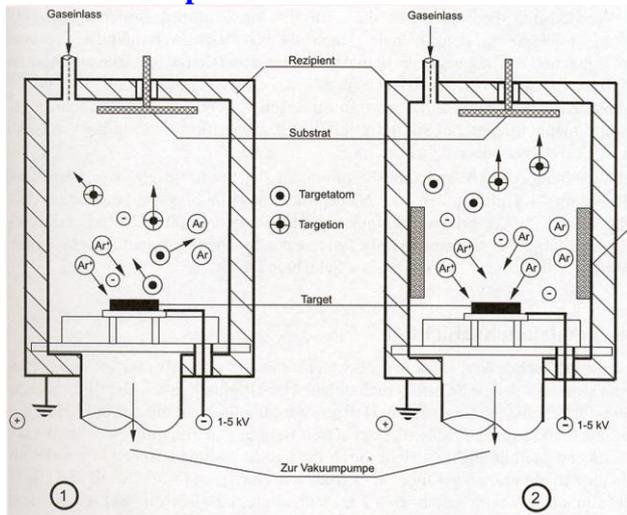


Abb. 105: Sputteranlage

1 Dioden Sputteranlage

2 Sputteranlage mit zusätzlichem Magnetfeld

Die einfachste Version des Sputterns ist das Dioden-Sputtern. Die Abb. 100 zeigt das Prinzip des Verfahrens. Im Unterschied zum Vakuumaufdampfen benötigt man hier ein Prozessgas, i.a. Argon, und eine Hochspannungsquelle. Nach dem Evakuieren des Rezipienten wird Prozessgas bis zu einem Druck von $10^{-1} - 1 \text{ Pa}$ 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^+ -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. 100). 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 ($< 10^{-4} \text{ g/cm}^2\text{s}$) 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 Vakuumaufdampfen.

5.7.2.3 Das Ionenplattieren

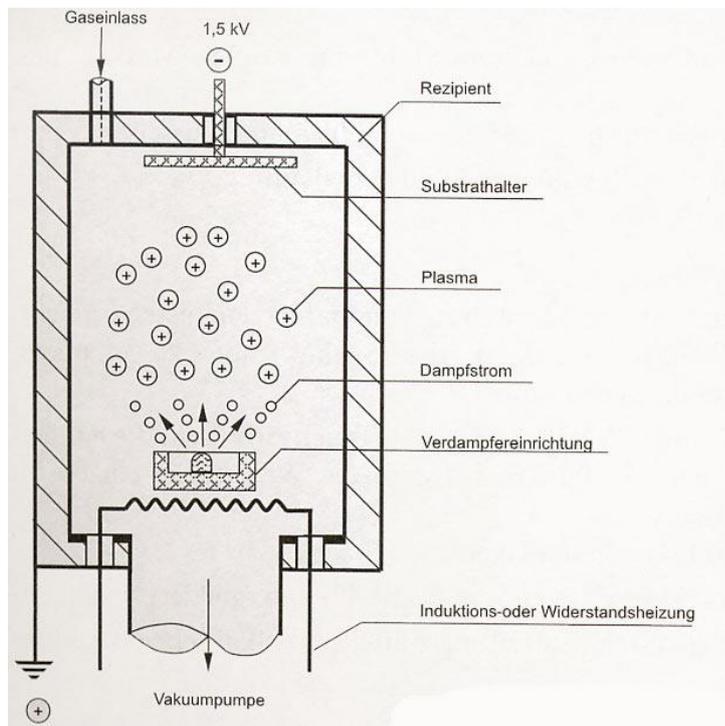


Abb. 106:
Ionenplattieranlage

Das Ionenplattieren ist die neueste Variante des PVD. Abb. 101 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 $10^{-2} \text{ g/cm}^2\text{s}$) 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_2) in den Rezipienten eingebracht (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 Titanitrid (TiN), Titancarbid (TiC), Titancarbonitrid (Ti(C, N)) sowie Aluminiumoxid (Al_2O_3), wobei diese Materialien als Einzelschichten oder miteinander kombiniert eingesetzt werden.

Hauptanwendungen dieser Beschichtungen sind Werkzeuge der Zerspaltung 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 E 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. 107: PVD-Verfahren, Beschichtungswerkstoffe und Charakteristika der Verfahrensvarianten

Eine Weiterentwicklung des Ionenplattieren ist das sog. Ion Bonding mit der "Steered-ArcTechnik", s. Abb. 103- 105:

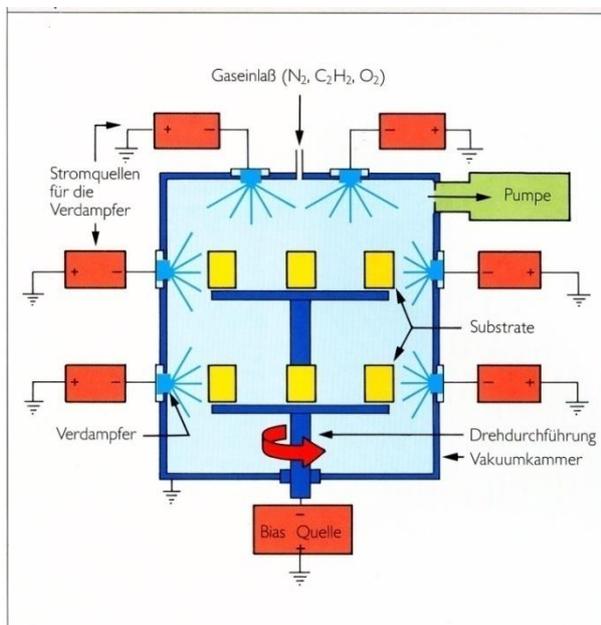


Abb. 108:
Prinzip des Ion-Bond-Verfahrens

Der zu verdampfende Werkstoff Titan wird in der Vakuumkammer 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. 104, 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.

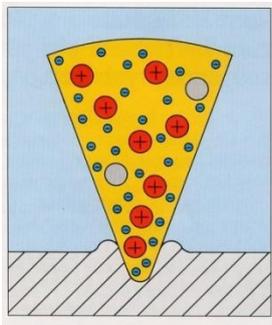


Abb. 109:

Mikroskopische Spitze an der Kathodenoberfläche, (schematisch)

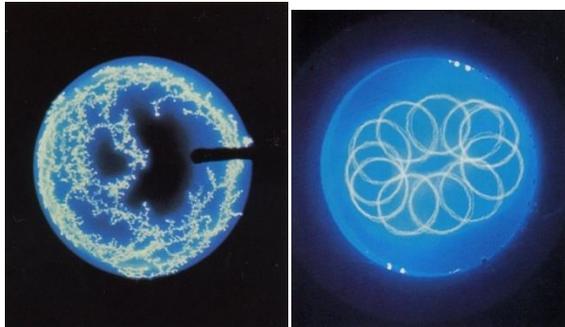


Abb. 110:

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. 111) 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-schleißschutz	Gleich-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 ₃ C ₂			●				500
	FeC				●			500
	WC			●				500
	Nitride	BN _{hex.}			●			
TiN		●		●				500
Oxide	Al ₂ O ₃			●				*
	PbO				●			600
Andere	PTFE				●			250
	CaF ₂				●			700-1300
	Fe ₂ B	●			●			
	MoS ₂				●			350
	MoSe ₂				●			400
	WS ₂				●			400
	WSe ₂				●			350

Abb. 111:

Anwendungsziele von PVD-Schichten

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

5.7.3 Details von Schichtbildung und Schichtwachstum (aus H. Heinrich: [Grundlagen zum PVD-Verfahren](#))

PVD ist ein Vakuumbeschichtungsverfahren. Dabei 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

Schichtbildung

Im Folgenden möchte ich auf die Vorgänge etwas näher eingehen, die bei der Schichtbildung eine Rolle spielen. Diese Vorgänge im (Sub-)Mikrobereich haben entscheidenden Einfluss auf die Schichteigenschaften, d.h. bei Kenntnis der Schichtbildungsmechanismen ist eine gezielte Optimierung der Schichten möglich. Dabei möchte ich mich auf den einfachen Fall der Beschichtung mit einem reinen Metall in einer Atmosphäre, die nur aus Prozessgas besteht, beschränken.

Wir haben festgestellt, dass beim Ionenplattieren im Wesentlichen positiv geladene Metallionen auf die Substratoberfläche treffen. Dort bestehen verschiedene Möglichkeiten. Die Teilchen können:

- sofort wieder reflektiert werden
- als Adatome lose gebunden werden über die Oberfläche diffundieren und dann wieder desorbieren
- als Adatome lose gebunden werden und dann stabile Keime bilden, die weiterwachsen oder sich an vorhandene Keime anlagern

Können die Teilchen beim Aufprall nicht genügend oder zuviel Energie an das Gitter abgeben, werden sie reflektiert. Andernfalls werden sie als lose Adatome auf der Oberfläche angelagert.

Die Adatome diffundieren dann über die Oberfläche bis sie entweder desorbieren oder zu stabilen Keimen werden bzw. durch Anlagerung an vorhandene Keime kondensieren. Die Keime können durch weitere Anlagerung zu Inseln wachsen bis diese einen - mehr oder weniger - zusammenhängenden Film bilden.

Von entscheidender Bedeutung ist die Übergangszone vom Substrat zur Schicht (Interface-Zone), s. Abb. 107.

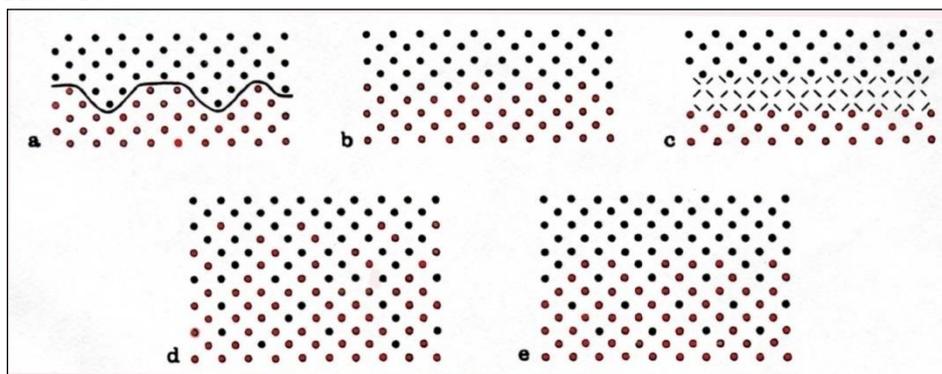


Abb. 112:

Schematische Darstellung der fünf bekannten Übergangs(Interface)-Zonen (rot = Substrat(atome))

a) Mechanischer Übergang

Wenn die Substratfläche aufgeraut ist, z.B. durch Sandstrahlen, kann die Haftung der Schicht durch rein mechanische Verklammerung zustande kommen. Infolge der Rauigkeiten können Abschattungen und somit Poren in der Schicht entstehen. Eine Rißausbreitung ist jedoch erschwert, da der Riß oft seine Richtung ändern oder durch festeres Material wandern müßte.

Diese Art von Übergang ist für PVD-Schichten weniger relevant.

b) Monoschicht/Monoschichtübergang

Der Übergang zwischen Substrat und Schicht erfolgt abrupt, d.h. innerhalb einer oder weniger Atomschichten, wenn keine Diffusion oder chemische Reaktion zwischen Schicht- und Substratmaterial

möglich ist oder wenn die Energie der schichtbildenden Teilchen gering ist. Die Haftung erfolgt aufgrund van der Waalscher Kräfte. Diese Art von Übergang kann z.B. beim Vakuumaufdampfen entstehen.

c) Verbindungs-Übergang

Der Übergang zwischen Substrat und Schicht erfolgt durch chemische Verbindung. Dies ist bei geeigneten Reaktionspartnern der Fall und wird durch erhöhte Temperatur begünstigt. Der Übergang besteht dann aus dem Reaktionsprodukt, dessen Eigenschaften dann maßgeblich sind. Intermetallische Verbindungen sind oft spröde, was leicht zu Brüchen führt. Oxide können Wärmebarrieren sein und günstige Übergänge zwischen Metall und Keramik darstellen. Nitride bilden Diffusionsbarrieren. Diese Art von Übergang kann bei reaktiven PVD-Verfahren, z.B. beim Aufdampfen von Hartstoffschichten (Ti als Metall + N₂ als Reaktivgas), entstehen.

d) Diffusions-Übergang

Bei gegenseitiger Löslichkeit können Schicht- und Substratatome gegenseitig ineinander diffundieren. Dadurch entsteht ein kontinuierlicher Übergang der chemischen Zusammensetzung, der Gitterparameter und der inneren Spannungen zwischen Substrat und Schicht. Dieser Vorgang wird durch längere Zeiten und höhere Temperaturen (auch nach dem Beschichtungsvorgang) begünstigt. Bei geeigneten Materialien können solche Übergänge auch mit PVD-Verfahren erzeugt werden.

e) Pseudodiffusions-Übergang

Schicht- und Substratmaterial sind nicht ineinander löslich. Durch die hohe Energie der schichtbildenden Teilchen (Ionen oder Neutrale) dringen diese jedoch in tiefere Gitterlagen des Substrates ein. Dieser Vorgang wird begünstigt durch ein Ionenbombardement vor der Beschichtung, weil dadurch Punktdefekte und innere Spannungen in der Substratoberfläche erzeugt werden, die ein Eindiffundieren der schichtbildenden Teilchen erleichtern.

Diese Art von Übergang kann mit dem PVD-Ionenplattieren erreicht werden.

In der Praxis treten auch hier oft Kombinationen der vorgestellten Übergangstypen auf. Eine hohe Haftfestigkeit der Schichten erreicht man, wenn die inneren Spannungen, hervorgerufen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, Gitterparameter und Löslichkeit gering und über ein möglichst großes Volumen verteilt sind.

Noch mal:

Mechanischer Übergang:

Haftung der Schicht durch reine mechanische Verklammerung

Monoschicht-Übergang:

Übergang erfolgt innerhalb einer oder weniger Atomschichten

Haftung erfolgt durch Van-der-Waals-Kräfte

Verbindungs-Übergang:

Übergang zwischen Substrat und Schicht erfolgt durch chemische Bindung

Diffusions-Übergang:

kontinuierlicher Übergang der chemischen Zusammensetzung. Diffusion von Atomen aus dem Substrat in die Schicht und umgekehrt.

Pseudodiffusions-Übergang: durch hohe Energie dringen nichtlösliche Teilchen in tiefere Atomlagen des Substrates

Schichtwachstum

Nachdem sich der Übergang zwischen Substrat und Schicht gebildet hat, erfolgt das Schichtwachs-

tum (laterales- und Dickenwachstum).

Wie die Schicht wächst und welche Strukturen sie dabei ausbildet, hängt im Wesentlichen von drei Faktoren ab:

- von der Rauigkeit der technischen Oberfläche
- von der Aktivierungsenergie für Oberflächen- und Volumendiffusion der Schichtatome
- von der Adatom/Substrat-Bindungsenergie

Zur Beschreibung der Struktur von PVD-Kondensaten sind sog. 'Zonenmodelle' entwickelt worden. Folgende Überlegungen liegen diesen Modellen zugrunde. Da jede technische Oberfläche gewisse Rauigkeiten aufweist und die Beschichtungsmaterialteilchen i.a. aus einer Vorzugsrichtung einfallen, kommt es auf der Oberfläche zu Abschattungseffekten. Diese können jedoch durch Oberflächendiffusion ausgeglichen werden. Weiterhin ist beim Schichtwachstum die Volumendiffusion in der Schicht von Bedeutung. Da die Aktivierungsenergien für Oberflächen- und Volumendiffusion für viele reine Metalle proportional zu ihrer Schmelztemperatur T_m sind, ist zu vermuten, dass in einem bestimmten Bereich von T/T_m einer dieser Effekte für die entstehende Mikrostruktur bestimmend ist. Das von Thornton in Anlehnung an Movchan und Demchishin entwickelte Zonenmodell, s. Abb. 108, möchte ich im Folgenden erläutern.

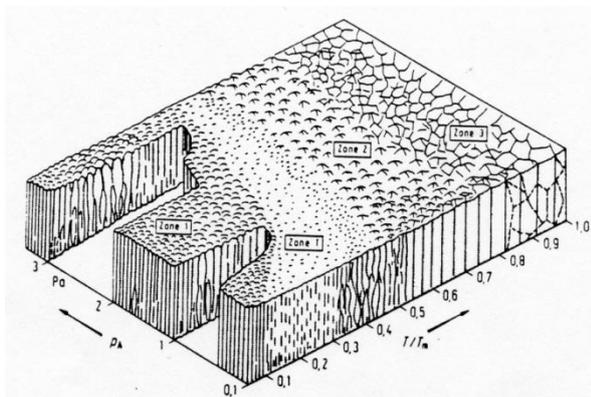


Abb. 113: Strukturzonenmodell nach Thornton

Die Abb. 108 zeigt die Schichtstrukturen in Abhängigkeit von T/T_m . Gleichzeitig wird der Einfluß des Prozeßgasdruckes (hier reines Argon) dargestellt. Das Diagramm gilt nur für die Schichtbildung eines reinen Metalles bei einem Sputterprozeß unter Anwesenheit von reinem Prozeßgas. Nicht berücksichtigt ist der Einfluß der Oberflächenvorbereitung, der zu Verschiebungen der Übergangstemperaturen bis in Zone 2 führen kann.

Für jeden Beschichtungswerkstoff und jedes Verfahren (Teilchenenergie) muss ein eigenes Strukturzonenmodell entwickelt werden.

Die Zone 1 umfaßt die sich bei niedrigem T/T_m bildende Struktur. Die Adatom-Diffusion (Oberflächendiffusion) reicht nicht aus, um die Wirkung der Abschattung auszugleichen. Daher entstehen aus einer relativ geringen Anzahl von Keimen nadelförmige Kristallite, die mit zunehmender Höhe durch Einfangen von Schichtatomen breiter werden. Dadurch entwickeln sie sich zu auf der Spitze stehenden Kegeln mit gewölbten Basisflächen. Die Schicht ist porös, und die Kristallite haben bei einer gegenseitigen Distanz von einigen 10 nm eine hohe Fehlstellendichte und hohe innere Spannungen.

Die Zone T ist dadurch gekennzeichnet, dass die Adatome durch Oberflächendiffusion die Wirkung der Abschattung zum Teil ausgleichen. Es entsteht eine faserförmige und gegenüber der vorangegangenen dichtere Struktur.

Die Zone 2 ist durch den Bereich T/T_m definiert, in dem die Oberflächendiffusion für das Schichtwachstum bestimmend ist. Es bildet sich eine kolumnare Struktur, wobei der Säulendurchmesser mit der Substrattemperatur wächst und die Porosität entsprechend abnimmt.

Die Zone 3 schließlich umfaßt den T/T_m - Bereich, in dem das Wachstum durch die Volumendiffusion bestimmt wird. Es entsteht ein rekristallisiertes, dichtes Gefüge.

Die nächste Abb. zeigt schematisch dargestellt die Gefügeausbildung in den Zonen 1, 2 und 3.

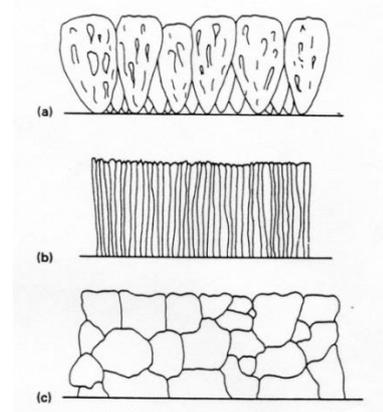


Abb. 114:

Einfluß der Substrattemperatur auf die Schichtstruktur

Das vorgestellte Thorntonsche Modell ist ein klassisches Strukturmodell für PVD-Kondensate. Es wird heute als Makromodell bezeichnet. Das Prinzip des Thorntonschen Modelles gilt auch für Nitrid-, Karbid- und Karbonitridschichten (Verschleißschutz, Hartstoffschichten), wobei jedes System (auch wieder verfahrensabhängig) seine eigenen Zonenübergangsverläufe besitzt.

Neuerdings sind sog. Subzonen nachgewiesen worden. Diese erlauben eine feinere Unterteilung der Schicht bis in den nm-Bereich. Die Entwicklung von 'Subzonenmodellen' ist noch Gegenstand der Forschung. Man versucht damit die Mechanismen der Haftfähigkeit im Interfacebereich aufzuklären.

Einfluß der Verfahrensparameter

Das Wachstum und die Struktur und somit die Eigenschaften der Schicht kann durch Einstellung der Verfahrensparameter beeinflusst und somit gezielt gesteuert werden. Der Einfluß der wichtigsten Verfahrensparameter soll im Folgenden erläutert werden.

Einfluß der Oberflächenvorbereitung

Die Qualität der Oberfläche hat entscheidenden Einfluß auf die Keimbildung und den Schichtaufbau. Die Struktur der ersten Atomlagen und die Haftfestigkeit der Schicht hängt somit auch wesentlich von der Oberflächenvorbereitung ab. Verunreinigungen jeglicher Art behindern den Kontakt zwischen Substrat und Schichtatomen und sind deshalb so gering wie möglich zu halten. Dies geschieht i.a. durch vorgeschaltete Reinigungsprozesse, meist in aufwendigen, mehrstufigen Badreinigungsanlagen. Zusätzlich können im Rezipienten durch Erwärmung auf 500 °C Adsorbate aus der umgebenden Luft, die beim Rüsten der Kammer auf der Oberfläche entstanden sind, weitgehend entfernt werden. Weiterhin kann, wie z.B. beim Ionenplattieren, eine Reinigung durch sog. 'sputtercleaning' erfolgen. Dabei werden durch Beschuß mit Prozeßgas- u./o. Metallionen Fremdatome und -moleküle, z.B. N₂, O₂, H₂O, von der Substratoberfläche entfernt.

Neben der Reinheit ist auch die Rauigkeit der Substratoberfläche von Bedeutung, da eine Verminderung der Rauigkeit eine Verringerung der Abschattungseffekte zur Folge hat. So sind mechanisch polierte Oberflächen ($R_t < 2 \mu\text{m}$) besser geeignet als feingeschliffene ($R_t < 10 \mu\text{m}$). Mit Hilfe des sog. 'sputter etching' ($R_t < 1 \mu\text{m}$) ist eine weitere Steigerung möglich. Auch dieses Verfahren kann beim Ionenplattieren angewendet werden. Dabei werden wie beim 'sputter cleaning' Prozeßgasionen auf die Substratoberfläche geschossen. Hier haben die Ionen jedoch eine höhere Energie, so dass nicht nur die adsorbierten Fremdatome von der Oberfläche entfernt, sondern auch Substratome aus der Oberfläche herausgelöst werden. Damit ist es möglich, bestimmte Kristallebenen auf der Oberfläche herauszuätzen, an die sich die Beschichtungsteilchen bevorzugt anlagern. Bei der Hartstoffbeschichtung (NaCl-Gittertyp) mit dem PVD-Verfahren sind das die (111)-Flächen. Wird die Substratoberfläche entsprechend vorbereitet, kann die Schicht optimal aufwachsen und somit eine sehr gute Haftung erreicht werden.

Einfluß der Substrattemperatur

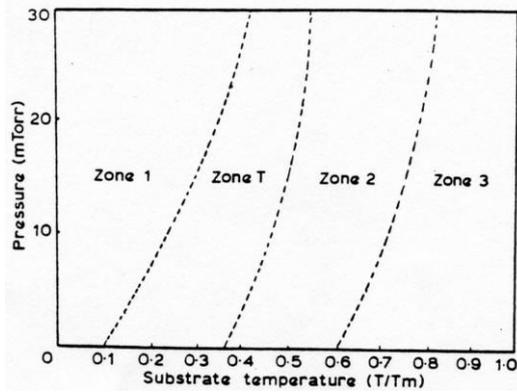


Abb. 115:
Abhängigkeit der Schichtstruktur von Temperatur und Argondruck (Zweidimensionales Thornton-Modell)

Aus dem Thornton-Modell, das in der obigen Abb. noch einmal zweidimensional dargestellt ist, geht hervor, dass der Einfluß der Substrattemperatur deutlich stärker ist als der des Argondruckes. Wir haben gesehen, dass sowohl die Oberflächen als auch die Volumendiffusion beim Schichtaufbau eine wesentliche Rolle spielt. Dadurch, dass der Diffusionskoeffizient mit der Temperatur steigt, werden die Vorgänge beim Schichtaufbau entscheidend durch die Temperatur beeinflusst. Begünstigt wird die Verminderung der Abschattung und die Möglichkeit zur Ausbildung eines rekristallisierten Gefüges. Andererseits wird die Desorptionsrate erhöht und die verstärkte Diffusion führt zu einer Verringerung der Fehlstellen- und Keimdichte.

Beim Ionenplattieren kann die Wirkung der Substrattemperatur z.T. durch andere physikalische Effekte ersetzt werden:

So führt eine Intensivierung des Plasmas (Erhöhung der Bias-Spannung, Hilfsanoden, Magnetfelder, Lichtbogenverdampfung) vermehrt zur Ausbildung von 'thermal spikes', d.h. von zeitlich und räumlich eng begrenzten, starken Temperaturerhöhungen durch Stoßkaskaden.

Weiterhin führt ein Ionenbombardement während des Aufdampfens zu einer Verdichtung der Schicht, s. unten.

Ein ähnlicher Effekt wird auch durch das sog. 'resputtering' erzielt. Dabei werden durch energiereiche Metall- und Prozeßgasionen Cluster u./o. kleine Teilchen von den aufwachsenden Kristalliten abgetrennt. Bei nicht vollständig bedeckter Oberfläche (Zone 1) können diese auf die Substratoberfläche gelangen und somit zu einer Verdichtung der Schicht führen.

Durch diese Effekte ist es möglich auch temperaturempfindliche Substrate zu beschichten. So wird z.B. beim CVD-Verfahren bei der Hartstoffabscheidung die Reaktionsenergie nur über die (Substrat)-Temperatur zur Verfügung gestellt. Deshalb sind Temperaturen von mehr als 800 °C nötig. Ähnliche Schichten kann man mit dem PVD-Verfahren, bei dem die Reaktionsenergie aus dem Plasma zur Verfügung gestellt wird, bei Temperaturen unterhalb 500 °C erreichen. Damit kommt man bei Stählen in einen Bereich, in dem die Eigenschaften praktisch nicht mehr beeinflusst werden.

Optimal haftende Schichten erhält man bei erhöhter Temperatur und intensiviertem Plasma.

Einfluß des Prozeßgasdruckes

Das Modell von Thornton, s. oben, sagt bei konstanter Temperatur mit steigendem Prozeßgasdruck eine schlechtere Bedeckung der Substratoberfläche und eine Erhöhung der Übergangstemperatur zur Ausbildung der nächsten Zone voraus. Das liegt im Wesentlichen daran, dass die Prozeßgasatome auf der Substratoberfläche die Diffusion der Beschichtungsatome behindern. Dieser Effekt wird dadurch überlagert, dass bei entsprechend hohem Druck die Schichtatome durch Streuung im Gasraum isotrop auf das Substrat einfallen (Verminderung des Abschattungseffektes).

Beim Ionenplattieren ist noch ein weiterer Einfluß zu berücksichtigen. Dies ist das Ionenbombardement auf das Substrat und auf die Struktur vor und während der Schichtbildung. Dadurch werden zum einen Punktdefekte erzeugt und somit die Keimdichte erhöht, zum anderen wird die Beweglichkeit der Adatome durch Energieübertragung erhöht. Als Folge entsteht bei gleichem T/T_m eine Struktur mit dichter gepackten und größeren Kristalliten als ohne Ionenbombardement. Für das Zonenmodell bedeutet dies, dass sich die Zonenübergänge in Richtung niedrigerer Temperatur verschieben.

Die geschilderten Mechanismen gelten für reine Metalle bei Anwesenheit von Prozeßgas. In der Praxis erfüllen als funktionelle Schichten oft nur Legierungen oder chemische Verbindungen die gestellten Anforderungen. Diese werden durch Variation der geschilderten Verfahren hergestellt. So können durch Einleitung von Reaktivgas chemische Verbindungen in der Gasatmosphäre oder auf der Substratoberfläche erzeugt werden, die dann die Schicht bilden (reaktives Ionenplattieren). Als Beispiel hierfür sei die Hartstoffbeschichtung von Werkzeugen mit TiN-Schichten genannt. Bei Benutzung mehrerer Verdampfungsquellen oder einer Verdampfungsquelle (Sinterwerkstoff), die mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone (EB Gun) beheizt wird, können Legierungsschichten erzeugt werden.

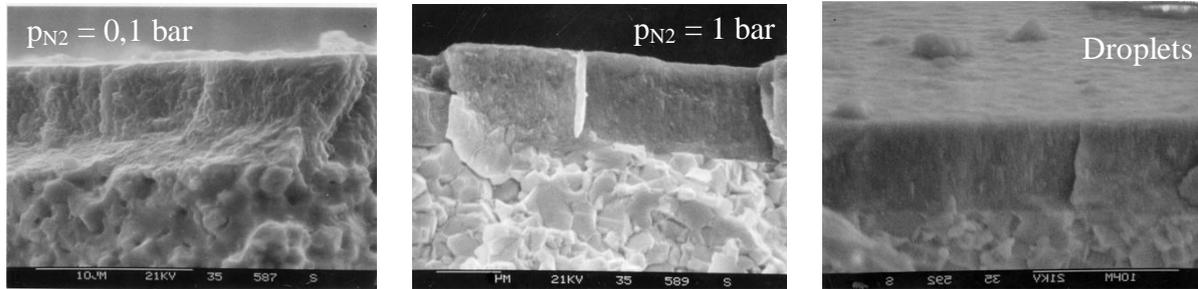


Abb. 116: TiN-Schicht auf gesinterten Wendeschneidplättchen aus WC/Co (REM)
 Versuchsbedingungen: $U_{LB} = 23 \text{ V}$, $U_{Substr.} = -100 \text{ V}$, $t = 60 \text{ min}$, (eigene Versuche, 1990)

5. Ausblick

Durch die Komplexität der Beschichtungsprozesse, bei denen elektrische und magnetische Felder, Materialströme teils geladener und angeregter Teilchen, Druck- und Temperaturgradienten vorliegen und sich überlagern, ist eine vollständige Analyse der ablaufenden Prozesse und Reaktionen äußerst schwierig. Andererseits bietet die große Anzahl von Werkstoffen und Möglichkeiten der Prozeßsteuerung, gerade beim Ionenplattieren, die Chance für den jeweiligen Anwendungszweck die passende Oberflächenschicht erzeugen zu können.

Bei der Neu- und Weiterentwicklung von Oberflächenschichten gilt es, die bekannten Zusammenhänge zu nutzen und schrittweise weiterzuentwickeln wie es aus der nächsten Abb. hervorgeht.

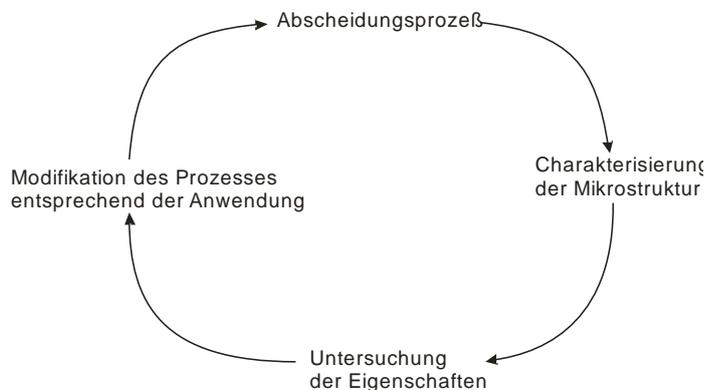


Abb. 117:
 Geschlossener Kreislauf Forschung der Beschichtungstechnologie

Dabei ist diese Vorgehensweise für jeden infrage kommenden Werkstoff durchzuführen.

Die geforderten Eigenschaften sind durch geeignete Verfahren, auf die hier nicht näher eingegangen wird, zu überprüfen.

Einige der in der Forschung behandelten interessanten Problemstellungen sind

- Verfahrenoptimierung; so möchte man z.B. beim Ionenplattieren das Arc-Verfahren weiter verbessern. Hierbei wird zum Verdampfen und Ionisieren ein Lichtbogen benutzt, wobei die Spannung nur 30 - 60 Volt beträgt und hohe Ionisierungsraten ($> 90 \%$) erreicht werden. Ein Problem dabei ist die Tröpfchenbildung (Droplets, s. Abb.108) beim Verdampfen des Beschichtungsmaterials, die zu Störungen der Schicht führen kann
- Oberflächenoptimierung; welche Schichten wachsen auf welchen Gitterebenen bevorzugt auf und wie erzeugt man entsprechende Oberflächen (z.B. durch Sputteretching).
 Stichworte: Gitteranpassung (kohärent, inkohärent), Aufwachsorientierung (111), (100), (110)-Ebenen

- Werkstoffoptimierung; man versucht, die optimalen Kombinationen von Grundwerkstoff und Schichtmaterial zu finden. Geringe Veränderungen der chemischen Zusammensetzung oder der Wärmebehandlung des Grundwerkstoffes können zu einem besseren Aufwachsen der Schichten führen. (Hartstoffschichten wachsen z.B. bevorzugt auf MC-Karbiden)
- Aufklärung der Haftungsmechanismen; z.B. mit Hilfe von TEM-Untersuchungen, die zur Aufstellung von Subzonenmodellen führen
- Erzeugung neuartiger Schichten: Nitride, Karbide, Mischungen oder auch C-Schichten mit diamantähnlichen Eigenschaften.

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 Duroplasten	Hartgummierungen auf Basis von: Naturkautschuk Synthesekautschuk
Pulverbeschichtungen mit Thermoplasten		Weichgummierungen auf Basis von: Naturkautschuk Synthesekautschuk
Laminatbeschichtungen mit Duroplasten		

Abb. 118:

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 Beschichtungsmaterialien 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.

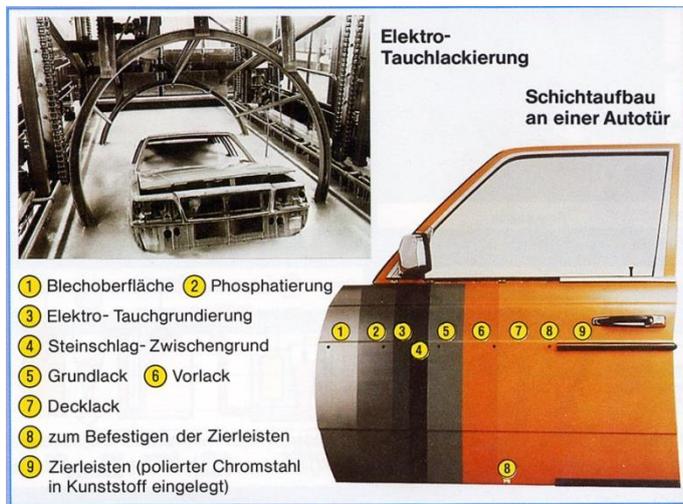


Abb. 119:
Korrosionsschutz durch Beschichtung

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 Beschichtungsmaterialien, 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 Flamm-spritzen, s Abb. 115.

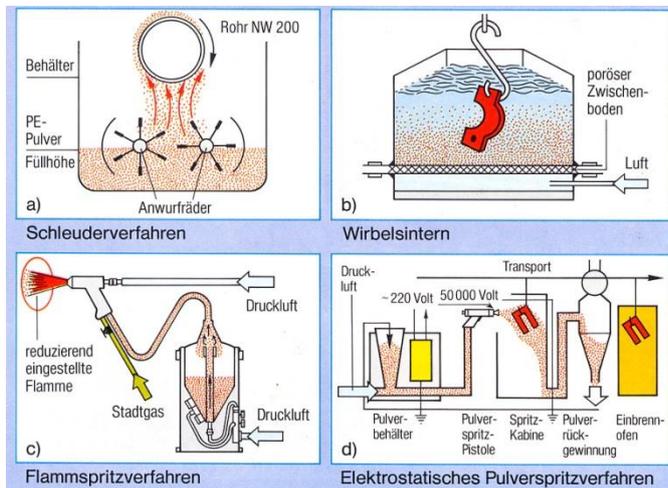


Abb. 120:
Beschichtungsverfahren mit Kunststoffpulvern

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 erhitze 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 Flamspritzen (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. 121:

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 Synthetikgumme. 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.



Abb. 122:

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-Propylencopolymerisat (FEP) sowie Polyte-trafluorethylen (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 anti-adhäsive 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 Warmgasschweißverfahren 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. 123

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 Beschichtungsmaterialien.

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 atembare 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 Duplexverfahren 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. 124

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. warmhärter) oder EP-, UP-, PUR- Beschichtungen (katalytisch härter) 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 Halbzeugen (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 ⇒ 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).

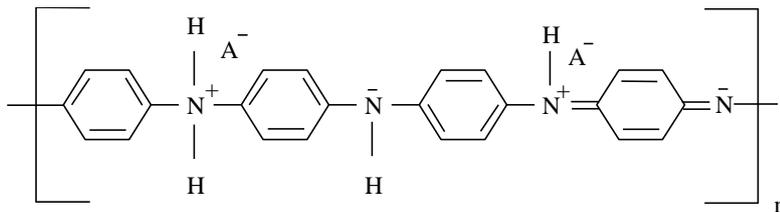


Abb. 125:

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

□ Wirkungsmechanismus:

- ⇒ Veredelung des Korrosionspotentials, +
- ⇒ 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 (⇒ Oberflächenvorbereitung)

[Nach Herstellung eines metallisch leitenden Kontaktes zwischen PAni-Schicht und Grundmetall werden dem Fe Elektronen entzogen ⇒ (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 ⇒ es ist immer eine O_2 -durchlässige Deckschicht (auch als Versiegelung) erforderlich, z.B. Epoxid-/Acrylharz/ PU ⇒ 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 Δ -Oxidationsstufen)

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

□ Anwendungen

⇒ Rostschutzsysteme zum vorbeugenden Rostschutz ⇒ CORRPASSIV[®]: Grundierungen mit PAni, rein oder als Dispersion (< 1% in Farben, auf Kunststoff- oder evtl. Wasserbasis) = Primer

($d \approx 20 \mu m$) ⇒ nur auf blanke Metalloberflächen

⇒ zur Reparatur verrosteter Metalle ⇒ CORREPAIR[®]
Auch bei Steinschlag, Rissen: Fernwirkung durch edles Potential, s Abb.

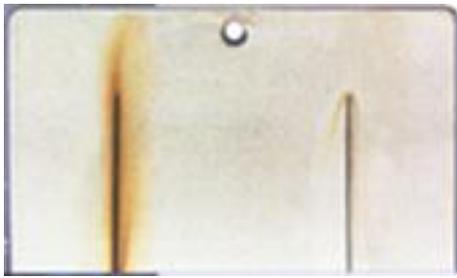


Abb. 126:
1mm breite Kratzer in St14 nach 24h in 3%ige NaCl-Lösung:
Vergleich von konventionellem Korrosionsschutz (li.) und CORPASSIV® (re.)

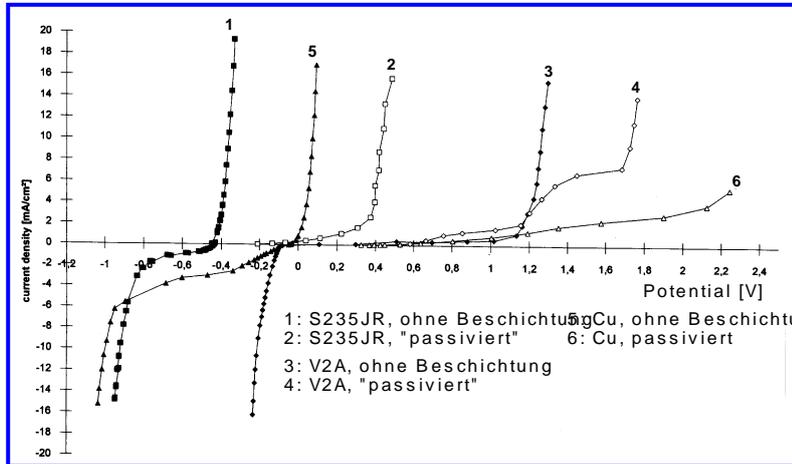


Abb. 127:
i-U-Kurven von verschiedenen Metallen (mit und ohne PANI-Beschichtung)

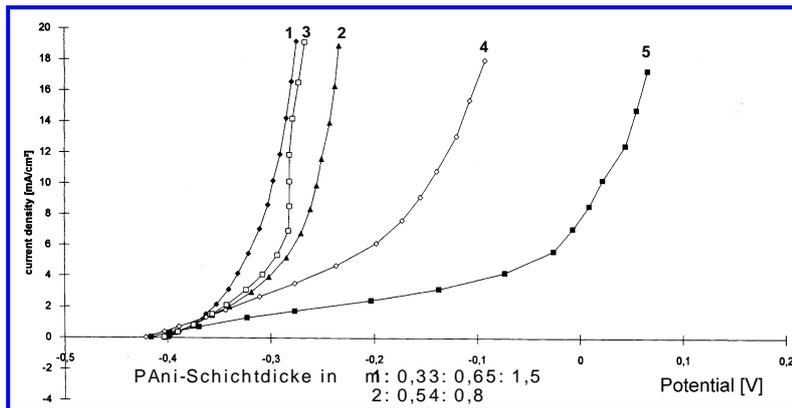


Abb. 128:
Anodische Teil-i-U-Kurven von S235JR mit unterschiedlicher PANI-Schichtdicke (Schicht vor Versuch entfernt!)

□ Sonstige innovative Anwendungen von Polyanilin: ...



Abb. 129: 40 Zoll-Vollfarbdisplay von Epson



Abb. 130:
Flexible Solarzellen aus Kunststoffen

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

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

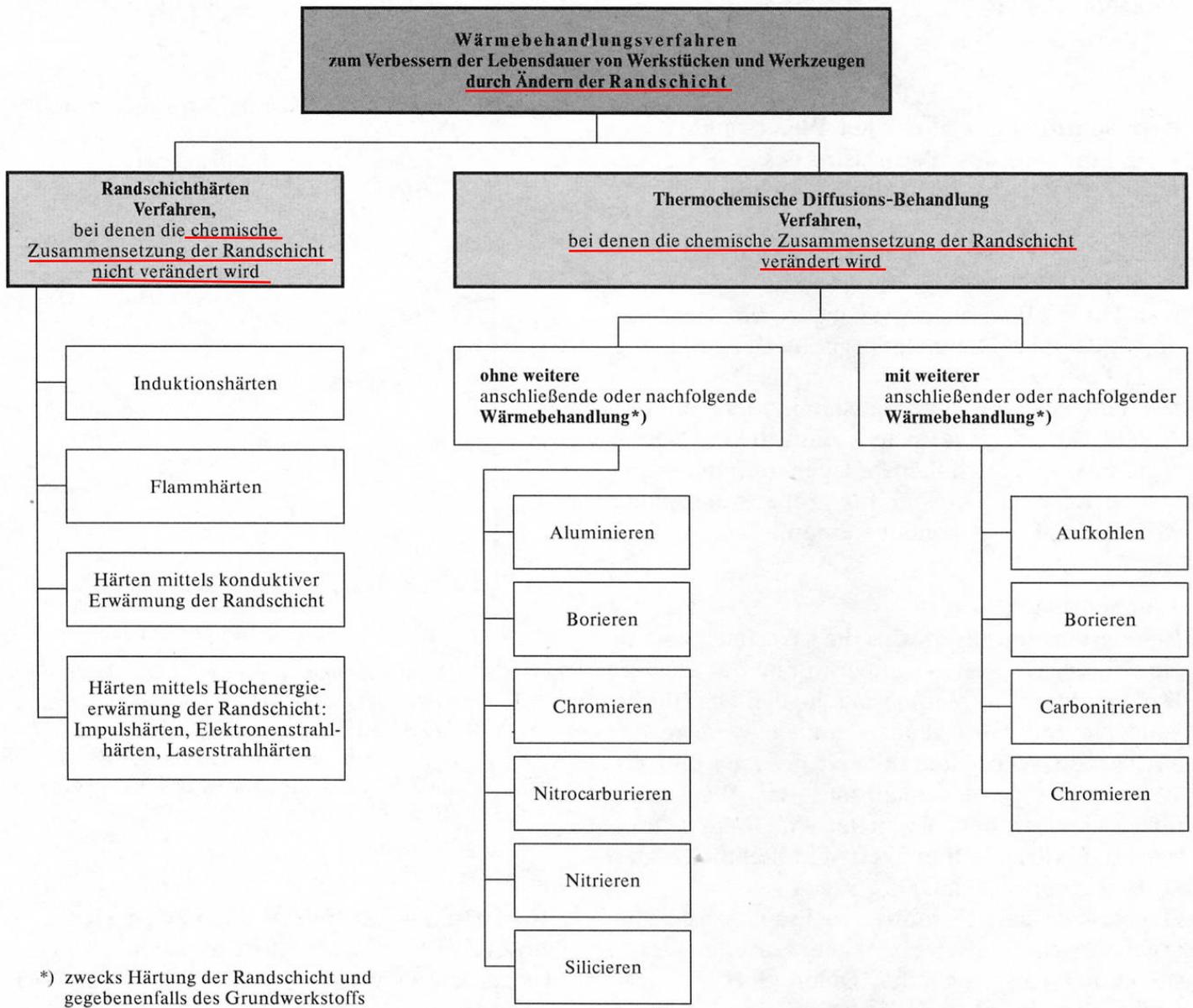


Abb. 131: Randschichthärteverfahren + thermochemische Diffusionsverfahren

6.1 Randschichthärteverfahren

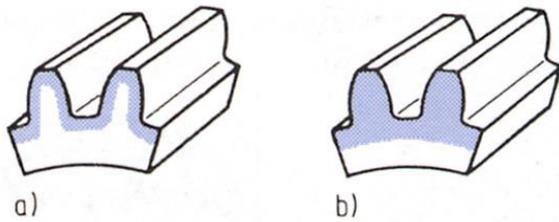


Abb. 132:

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

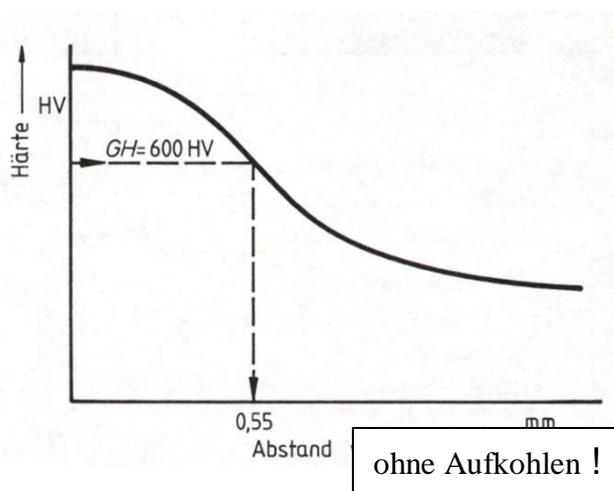


Abb. 133:

Definition der Einhärtetiefe nach einer
Randschichthärtung nach EN 10328

→ Randhärte Rht (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

$$Rht\ 600 = 0,55\ mm$$

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 →

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

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.

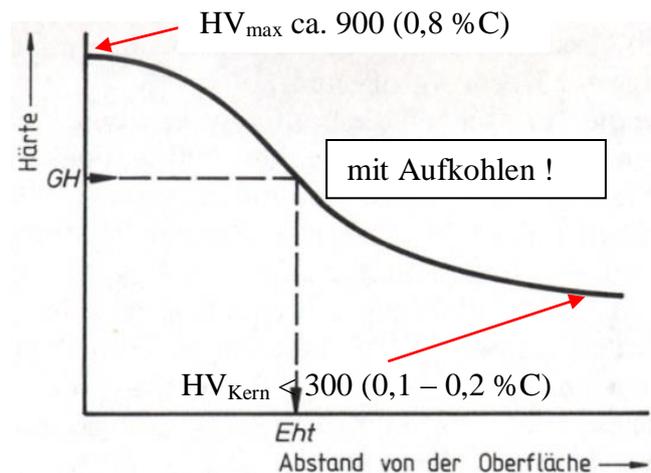
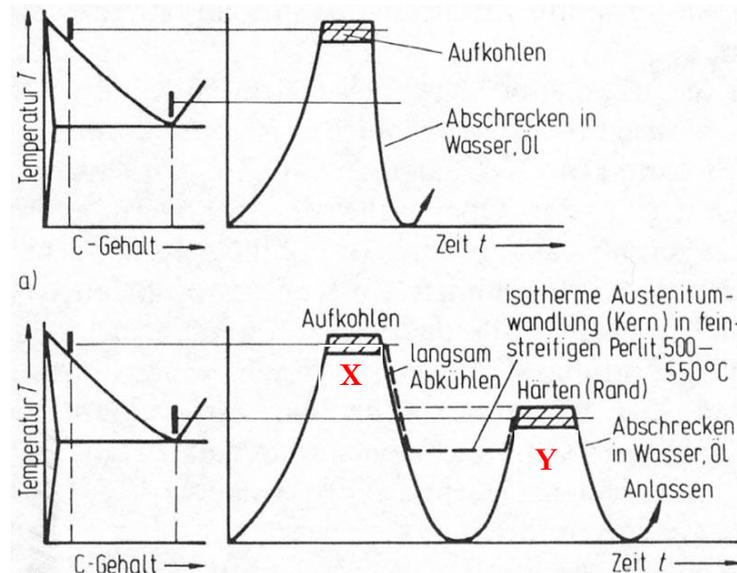


Abb. 134:

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. 135: 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, $500\text{ °C} < T < 600\text{ °C}$

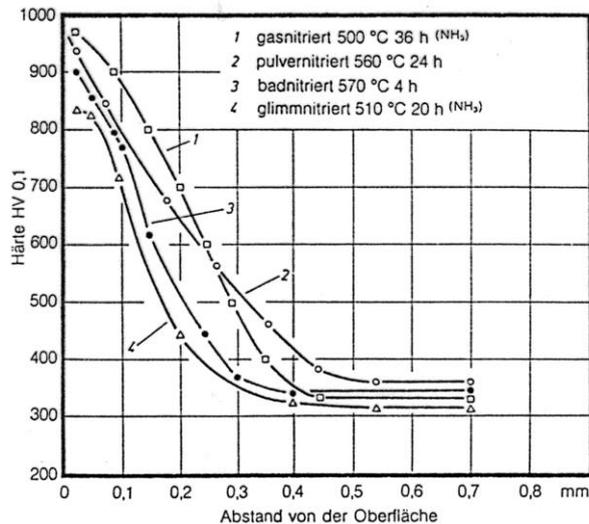


Abb. 136:

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, oder AlCl. Diese bilden sich durch chemische Reaktion aus Aluminium bzw. Al-Legierungen und dem so genannten Aktivator, z. B. NH₄F oder NH₄Cl. Aluminierschichten zeichnen sich durch hohe Haft- und Verschleißfestigkeit sowie hohe thermische Belastbarkeit bis ca. 950 °C aus. Im Unterschied zu Schmelztauschichten 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 °C reagieren. Durch ein nachträgliches Glühen bei 700 bis 800 °C entsteht eine verschleißfeste Al₂O₃-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 °C arbeitet, oft unter H₂- oder Ar-Atmosphäre. Die Dicke der Alitierschicht beträgt 20 bis 100 µm. Alitiert werden Bauteile aus Stählen und hochwarmfeste Legierungen für Gasturbinen. Günstig ist dabei die Ausbildung einer dichten Al₂O₃-Schicht während des Betriebes.

Für Bauteile aus Nickel- bzw. Kobaltlegierungen, die bei Arbeitstemperaturen über 1000 °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 µm, bei niedriglegierten Stählen > 100 µm und bei Nickelwerkstoffen zwischen 25 bis 75 µm. → **Verschleiß- und Oxidationsschutz**

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 Fe₂B-Schicht: d = 10 – 80 µm, HV_{0,2} = 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.

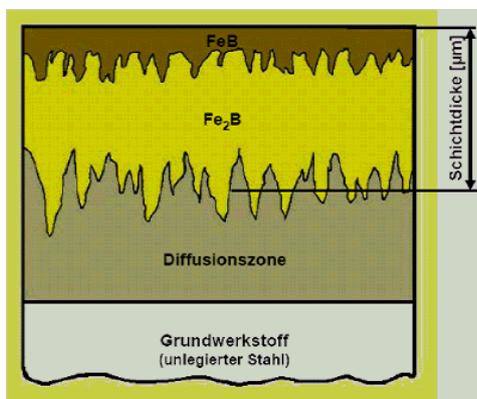


Abb. 137:
Schematischer Aufbau einer zweiphasigen Boridschicht

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Boriermittels, der Boriertemperatur und der Behandlungszeit können einphasige – (nur Fe₂B) oder zweiphasige Schichten (außen FeB, innen Fe₂B) entstehen.

Einphasige Schichten weisen günstigere Eigenschaften auf. Fe₂B ist duktiler und zäher als das sehr harte und spröde FeB. Daher sind Durferrit DURBORID® Produkte so eingestellt, dass unter norma-

len Behandlungsbedingungen einphasige Fe₂B 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

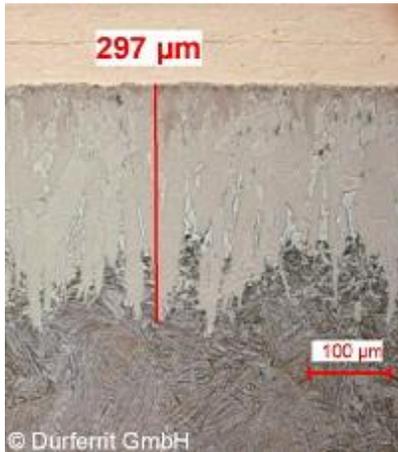


Abb. 139:

Werkstoff: Vanadis 6
10h bei 900° C

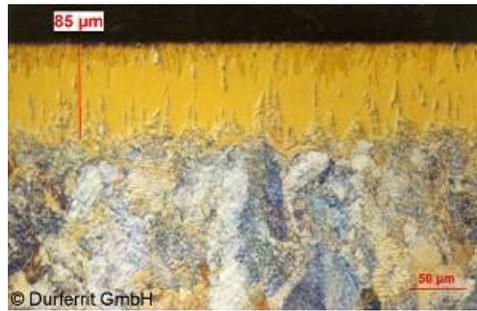


Abb. 138:

Werkstoff: 42CrMo4
2h bei 910 °C

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

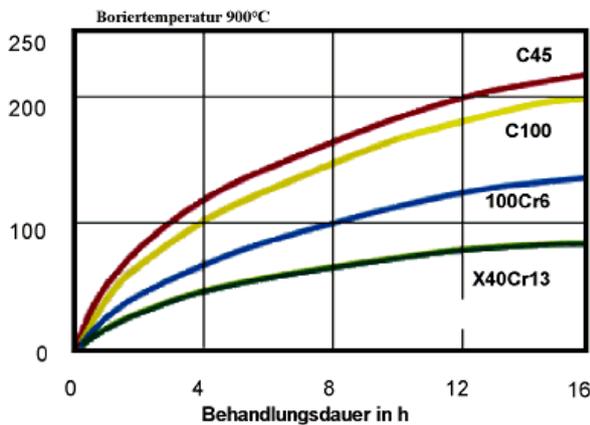


Abb. 140:

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 _x (C,N)	≤ 15	700 ... 1000
Nitrieren	350 ... 550	N (H)	Gas, Plasma	Martensit ε - Fe _x N γ - Fe ₄ N	≤ 50	450 ... 1200
Nitrocarbonieren	350 ... 600	N, C (H ₂ O)	Gas, Plasma, Pulver, Salzbad	ε - Fe _x N (N,C) [γ - Fe ₄ N (N,C)]	≤ 30	450 ... 1200
Oxidieren	150 ... 550	O	Gas, Salzbad	Fe ₃ O ₄ FeO	≤ 5	≈ 400
Sulfonitrieren (Sulfonitrocarburiere)	≤ 600	N,S	Gas (Plasma)	F ₉ S ε - Fe _x N	≤ 20	350 ... 600
Sulfidieren	200	S	Salzbad	γ - Fe ₄ N F ₉ S	≤ 10	400 (Mikrohärte)
Borieren	800 ... 1000	B	Gas, Paste, Plasma, Pulver, Salzbad	Fe ₂ B FeB	10 ... 800	1400 ... 2000
Vanadieren	850 ... 1100	V	Pulver, Salzbad	VC V ₂ C	≤ 20	2500 1800
Chromieren	900 ... 1200	Cr	Gas, Pulver, Salzbad	(Cr,Fe) ₂₃ C ₆	≤ 50	1400 ... 2000
Niobieren	1000 ... 1100	NbC	Pulver	NbC	< 20	2100 ... 2500
Aluminieren (Alitrieren)	≤ 1200	Al	Gas, Pulver, Salzbad	Intermet. Fe-Al-Verbind.	≤ 1000	200 ... 1200
Silizieren	930 ... 1200	Si	Pulver	Intermet. Fe-Si-Verbind.	≤ 250	/.
Stannieren	580	Sn	galv. Überzug	Intermet. Fe-Sn-Verbind.	≤ 30	300 ... 900
Sulfonitrieren	≤ 600	N,S	Gas (Plasma)	F ₉ S ε - Fe _x N	≤ 20	350 ... 600
Manganieren	1000 ... 1100	Mn	Pulver	γ - Fe ₄ N (N,C) γ - Fe (Mn)	/.	200 ... 300

Abb. 141: 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.

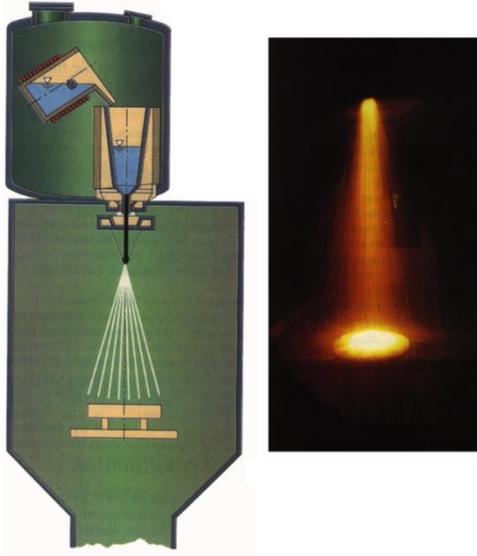


Abb. 142: Sprühkompaktieren: Prinzip

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.

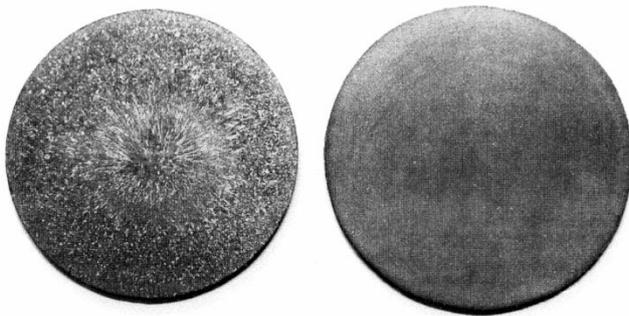


Abb. 143:

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/mm² (Fe, Ni, Co) +
- hoher Wärmeleitfähigkeit (kfz) +
- geringen Dichte,

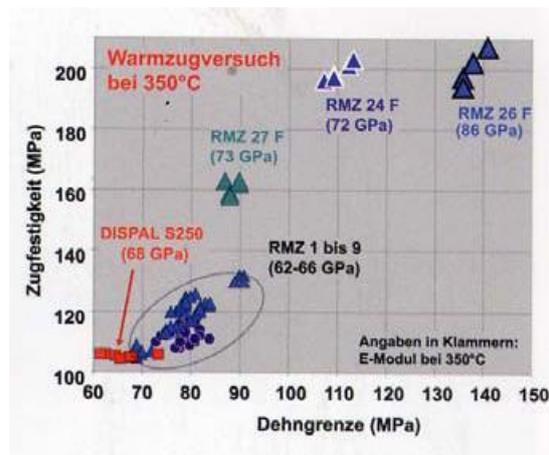


Abb. 144: R_m und ϵ für sprühkompaktierte Al-Legierung

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

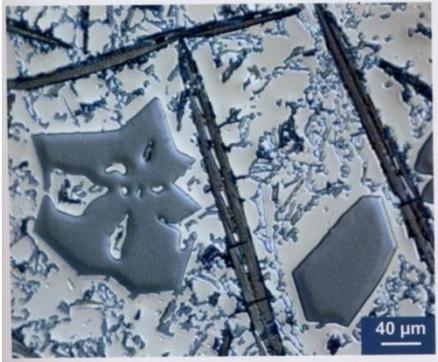


Abb. 145:

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

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

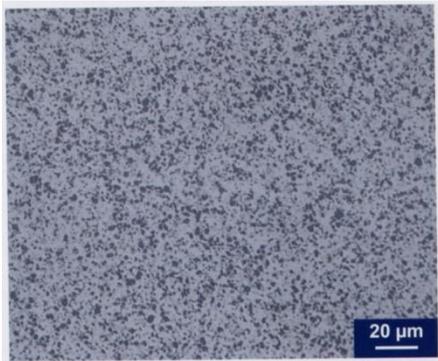


Abb. 146:

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 (N₂). 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. 147:

Links: Kolben, geschmiedet aus AlMg17Si8Cu2

Rechts: Ventile, fließgepresst aus AlSi20Fe5Ni2



Abb. 148: 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.

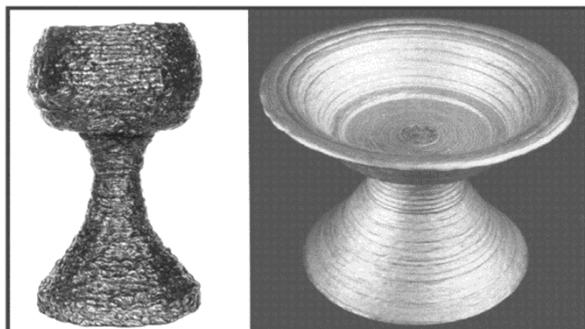


Abb. 149

Trinkbecher aus niedrigleg. Stahl (1936) ???

Blumenschale aus Inconell (1988)

8. Prüfungsmethoden: → in Vorbereitung

9. Tribologie

Tribologie ist die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Sie umfaßt das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung, und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein. (GfT-Arbeitsblatt 7).

In der Praxis beschäftigt sich der Tribologe mit der Optimierung mechanischer Bewegungssysteme in Hinblick auf:

- Verbesserung der Leistung
- Steigerung des Wirkungsgrades
- Reduzierung des Energieverbrauchs durch verringerte Reibung
- Ressourcenschonung durch Verschleißreduzierung
- Erhöhung der Zuverlässigkeit
- Erhöhung der Gebrauchsdauer
- Senkung der Wartungs- und Instandhaltungskosten

Damit dient die Tribologie aktiv dem Umweltschutz, indem sie hilft Energieverbrauch und Verschleiß zu reduzieren und somit wertvolle Rohstoffe und Ressourcen zu schonen.

Durch Reibung und Verschleiß entstehen den jeweiligen Volkswirtschaften der Industrieländer jährliche Verluste in Höhe von etwa 5% des Bruttosozialproduktes; das bedeutet für Deutschland ca. **35 Milliarden EUR/Jahr** [Quelle: Gesellschaft für Tribologie 2009]. Durch Umsetzen des bereits vorhandenen tribologischen Wissens könnten davon 5 Milliarden EUR/Jahr eingespart werden. Durch weitere tribologische Forschung kann dieses Sparpotential noch gesteigert werden.

Tribologie: Lehre von Reibung, Verschleiß (und Schmierung). Beides tritt immer auf bei gegeneinander bewegten Oberflächen.

Tribosystem: Die Gesamtheit der für Verschleiß und Reibung wichtigen Komponenten und Einflussgrößen.

Offene Tribosysteme, z.B. Umformverfahren vor. Werkzeuge, wie z. B. Gesenke, Walzen, Ziehmatrizen, stellen den Grundkörper dar, der wiederholt (durch setes neue) Werkstücke beansprucht wird.

Geschlossenes Tribosystem: z. B ein Wälzlager. Umformtechnik das Werkstück, bringt die Verschleißbeanspruchung auf das Werkzeug

Wirkfuge: Grenzschicht zwischen Grund- und Gegenkörper. Dort erfolgt die Reibung.

9.1 Reibung:

Je nach Kontaktzustand der Reibpartner unterscheidet man:

1. **Festkörperreibung:** Elastische und plastische Verformungen der Oberflächen treten auf, insbesondere beim weicheren Reibpartner. Dabei wird die Oxidschicht zerstört und es kommt lokal zu Verschweißungen bzw. zu Adhäsion.
2. **Grenzreibung:** Dieser Kontaktzustand stellt die Grenze zwischen geschmierter und ungeschmierter (trockener) Reibung dar. Es genügen bereits geringste Fettmengen, damit die Festkörperreibung zur Grenzreibung wird, denn Fettsäuren bilden mit der Oxidschicht Metallseifen, die sehr gute Schmiereigenschaften haben.
3. **Mischreibung:** Grenzreibung und Flüssigkeitsreibung treten in kleinen Bereichen nebeneinander auf.
4. **Flüssigkeitsreibung** (hydrodynamische Schmierung): Die Reibpartner sind durch einen Schmierfilm ganzflächig getrennt.

Optimal (geringster Verschleiß und Energieverlust) → hydrodynamische Schmierung.

Beim Umformen liegt im Allgemeinen Mischreibung vor, gelegentlich auch Grenzreibung (Gesenk-schmieden). Hydrodynamische Schmierung wird z.B. gezielt beim hydrostatischen Fließpressen eingesetzt.

Schlecht: Festkörperreibung. Sollte möglichst vermieden werden. Beim Umformen würden die Werkzeuge schon nach kürzester Zeit unbrauchbar.

Schmierstoffe:

Es gibt eine große Anzahl von Schmierstoffen, die je nach Einsatzbereich angewendet werden, z.B. dutzende Öle und Fette, Graphitsuspensionen, Glasperlen, Holzmehl, MOS_2 -Wasser Suspensionen, (Kern-) Seifenlösungen, Teflonfolien, Kalk-Wasser-Lösungen etc.

Oberflächenbehandlung:

Zur Optimierung der Wirkung der Schmiermittel ist oftmals Schmiermittelträgerschicht (s.u.) auf den Werkstücken nötig. Im Unterschied dazu hat die Oberflächenbehandlung der Werkzeuge in der Regel die Aufgabe, eine verschleißfeste (harte) Werkzeugoberfläche herzustellen.

Oberflächenbehandlung der Werkstücke:

(erfolgt mit Hilfe von im Skript schon beschriebenen Verfahren, hier eine Kurzzusammenfassung)

a) Beizen

Mit dem Beizvorgang werden oxidische Überzüge (Rost, Zunder) entfernt. Beizen dient oft als **Ausgangsbasis für die eigentliche Oberflächenbehandlung**, weil nach dem Beizen die Oberfläche des Rohlings „metallisch rein“ ist. Als Beizmittel verwendet man verdünnte Säuren. Für nicht rostfreien Stahl (Baustahl etc.) z. B. 10 %ige Schwefelsäure (Vol-%). Das Beizen wird bei der Drahtvorbehandlung zum Drahtziehen in großtechnischem Maßstab eingesetzt.

b) Phosphatieren

Wenn man auf einen „metallisch reinen“ (gebeizten) Rohling als Schmiermittel Fett, Öl oder Seife unmittelbar aufbringt, dann hat das Schmiermittel nur geringe Wirkung. Der Schmierfilm wird ab Umformdrücken von ca. 300 N/mm^2 abreißen und es kommt zum Kaltverschweißen. In der Regel ist ein zweiter Arbeitsgang ohne Nachölen nicht möglich. Deshalb ist eine Schmiermittelträgerschicht sehr hilfreich. Hierfür haben sich **Phosphate bewährt**. Mit dem Phosphatieren wird eine nichtmetallische, auf dem Grundwerkstoff **fest haftende, poröse Schmiermittelträgerschicht** auf den Rohling aufgebracht. In diese Poren diffundiert das Schmiermittel ein. Die Schichtdicken des aufgetragenen Phosphates liegen zwischen 5 und 15 μm . Solche Schichten können bis zu **14 mal mehr Schmieröl aufnehmen** als Oberflächen, die nur gebeizt sind. Phosphatschichten dienen auch bei Zwischenlagerungen als (temporärer) Korrosionsschutz und sind eine gute Vorbehandlung für Tauch- und Spritzlackierungen.

c) Oxalatieren

Hochlegierte Stähle werden von Phosphorsäure nur langsam angegriffen. Phosphatieren ist deshalb aus Zeitgründen kein geeignetes Verfahren **für hochlegierte Stähle**. Die Alternative sind Oxalatschichten. Nach dem Umformen können Oxalatschichten durch alkalische Tauchreinigungen entfernt werden. Von der Oxalierung kann man folgende Vorteile erwarten: Höhere Ziehgeschwindigkeiten bei stärkeren Querschnittsreduktionen, erhöhte Werkzeugstandzeiten, geringeren Ausschuss durch Vermeidung von Rattermarken, Riefen und Materialabrissen. Dafür muss allerdings eine verhältnismäßig große Oberflächenrauigkeit des gezogenen Materials (nach der Reinigung sichtbar) in Kauf genommen werden.

Oberflächenbehandlungen der Werkzeuge

(erfolgt mit Hilfe von im Skript schon beschriebenen Verfahren, hier eine Kurzzusammenfassung):

Der Verschleißwiderstand der Werkzeuge wird im Allgemeinen durch Härten dieser Werkzeuge oder durch Oberflächenbehandlungen erzeugt. Auf den Verschleiß wird im folgenden Kapitel eingegangen. Hier sei nur so viel vorweggenommen, dass es sich um ein System von (mindestens) drei Komponenten handelt: Werkzeug, Werkstück und Schmiermittel. **Vergleiche von Verschleißschichten** sind demnach nur sinnvoll, wenn auch die beiden anderen Systemkomponenten (Werkstück, Schmiermittel) mit berücksichtigt werden. Im Folgenden werden die wichtigsten Behandlungsverfahren von Werkzeugen bezüglich der **Verschleißminderung** genannt und gegebenenfalls dazu die typischen Anwendungsbereiche. Für weitergehende Informationen zu den Verfahren empfiehlt sich das Studium der Fachliteratur zur Werkstoffkunde.

a) Randschichthärtung

Hierzu gehören Flamm-, Laser- und Hochfrequenzhärten. Das Härten erfolgt durch Martensitbildung beim Abschrecken. Anwendungen sind bei Maschinenbauteilen gegeben, aber auch im Werkzeugbau, z. B. bei wechselbaren Werkzeugaktivelementen (Ziehringe, Ziehwalze, vgl. Tiefziehen).

b) Thermochemische Oberflächenbehandlung

Die wichtigsten Verfahren sind:

- Carbonitrieren und Nitrieren (gegen Oberflächenzerrüttung),
- Eisenborid bzw. Vanadiumkarbid ($HV_{0,2} > 2200$, gegen abrasiven Verschleiß),
- CVD (chem. Abscheiden aus der Gasphase von TiC, TiN, Eisenkarbiden und Chromkarbiden)
- Ionenimplantieren.

Karbidsschichten werden vor allem für Pressstempel und -matrizen eingesetzt. Sie halten hohen Flächenpressungen auch im Kantenbereich stand (einige kN/mm^2).

c) Auftragschweißen

Auftragsschweißen ist häufig bei Reparaturen an großen Werkzeugen die kostengünstigere Alternative (Karosseriewerkzeuge) zum Einbau neuer Aktivelemente. Auftragsschweißen ist mit MIG-Schweißen und Laserstrahl-Handschiessen möglich.

d) Flamspritzen

Zur Anwendung kommen meist Molybdän oder Aluminid (ein Al-Ni-Gemenge). Sie zeichnen sich durch relativ gute Schichthftung aus und sind geeignet für Reparaturzwecke als Alternative zum Auftragsschweißen, wenn größere Werkzeugflächen aufgefrischt werden müssen.

e) Plasmaspritzen

Es sind höhere Spritztemperaturen als beim Flamspritzen möglich, dadurch können höher schmelzende Überzüge erzeugt werden ($HV_2: 3000$; Karbide und Oxide, z. B. Wolframkarbid). Stanz- und Schneidwerkzeuge werden erfolgreich hiermit beschichtet.

f) Galvanochemische Verfahren

Dies sind die klassischen Beschichtungsverfahren von Werkzeugen. Nickelüberzüge werden nur mit Zusätzen hart, Chrom erreicht Härten bis HV 1900 (Standard HV 900). Während des Beschichtens entweicht Wasserstoff, der die Chromschicht mikrorissig macht. Die Schichthftung ist sehr gut und hält hohen Prägekräften stand. Durch Entchromen und anschließendes erneutes Verchromen lassen sich verschlissene Werkzeuge bis zehnmahl (und öfter) auffrischen.

Die letzten vier genannten Verfahren sind ausgesprochen reparaturfreundlich, d. h. Werkzeuge lassen sich gegebenenfalls mehrfach auffrischen.

9.2 Verschleiß

Verschleißarten

Verschleiß ist Materialabtrag von einem Grundkörper durch den Gegenkörper. Dieser Materialabtrag wird als Verschleißbetrag bezeichnet. In der Umformtechnik wird der Verschleißbetrag von den Werkzeugen untersucht. Es sind vier Mechanismen, die zum Verschleißbetrag beitragen: Adhäsionsverschleiß, Abrasionsverschleiß, Ermüdungverschleiß und tribochemischer Verschleiß:

Adhäsionsverschleiß

Hohe Flächenpressungen erzeugen Mikroverschweißungen, die durch Relativbewegungen wieder aufgetrennt werden. Dabei werden Partikel aus den Oberflächen herausgerissen.

Abrasionsverschleiß

Einer der Reibpartner ist sehr viel härter als der andere, die Flächenpressungen sind geringer als beim Adhäsionsverschleiß. Der harte Reibpartner oder harte Partikel in der Zwischenschicht furchen den weicheren Reibpartner, der dadurch Masse verliert.

Ermüdungverschleiß

Zyklische Oberflächenbeanspruchungen, wie sie typischerweise bei Wälzlagern auftreten, führen zur Grübchenbildung in der Lauffläche der Lager. Man spricht auch von **Oberflächenzerrüttung**.

Tribochemischer Verschleiß

(Elektro-) Chemische Reaktionen zwischen den Reibpartnern und dem Zwischenstoff erzeugen chemische Verbindungen und führen zum Materialauftrag oder -abtrag, je nachdem, ob die chemischen Produkte an den Oberflächen haften oder sich ablösen lassen.

Metallphysikalische, metallchemische und tribomechanische Eigenschaften bestimmen den Verschleißbetrag an den Grenzflächen (von Umformwerkzeugen). Die Oberflächeneigenschaften (z. B. die Rautiefe) und die Maßgenauigkeit der Werkstücke unterliegen damit stetigen Veränderungen, die bis zur Grenze der Toleranzbereiche führen können. Spätestens beim Erreichen der Toleranzgrenzen müssen die Werkzeuge ausgewechselt und gegebenenfalls überarbeitet werden.

→ **Geringerer Verschleißbetrag → höhere Standzeit.**

Verschleißuntersuchungen

Verschleißmessungen können als Originalversuche, Feldversuche und Modellversuche durchgeführt werden.

Bei Originalversuchen werden Werkzeuge während ihrer Arbeitszyklen hinsichtlich des Materialabtrags untersucht, z. B. immer am Schichtende gewogen. Beim Fließpressen und beim Stauchen ist diese Art von Untersuchungen gebräuchlich.

Feldversuche werden ebenfalls mit Originalwerkzeugen durchgeführt, doch werden diese durch den Prüfenieur mit einem festgelegten Beanspruchungskollektiv beaufschlagt. Diese Art von Untersuchungen ist in der Umformtechnik nicht sehr gebräuchlich.

Beim Modellversuch werden das Tribosystem und das Beanspruchungskollektiv durch den Prüfenieur festgelegt. Für die Untersuchungen werden im Allgemeinen einfache Prüfsysteme mit Modellprüfkörpern benutzt, z. B. Stift und rotierende Walze, wie in Abb. 146 zu sehen ist. Um die Wirksamkeit des Verschleißschutzes bei Werkzeugen zu testen, wurde eine Anzahl von Prüfgeräten entwickelt, die man als **Tribometer** bezeichnet. Moderne Tribometer sind voll instrumentiert, d. h., sie ermöglichen die kontinuierliche Messung von Reibungskraft, Verschleißbetrag, Temperatur, Relativgeschwindigkeit und Zeit.

Verschleiß an Umformwerkzeugen

Mit Tribometern werden vor allem vergleichende Untersuchungen von Verschleißschutzschichten durchgeführt. In den Abb. 143 +144 werden die Ergebnisse von zwei Versuchen vorgestellt:

1. Originalversuch Prüfsystem mit Aktivelementen von Umformwerkzeugen: **Aktivelemente** sind die Werkzeugteile, die beim Umformen mit dem Werkstoff in Kontakt kommen. An einfach ausbaubaren Aktivteilen (Werkzeugteilen) kann während des Produktionsbetriebes der Verschleiß bzw. die Standmenge ermittelt werden. Die Abb. 1 zeigt die Ergebnisse einer Standmengenuntersuchung an Fließpressstempeln, die unterschiedlich beschichtet waren. Im Versuch 3 war die Beschichtung bezüglich des Abriebes (abrasiver Verschleiß) optimiert worden. Die Umformkräfte wurden in jedem Versuch vom Grundwerkstoff aufgenommen. Die Standzeit ist durch die optimierte Beschichtung der Werkzeuge um den Faktor 10 höher als ohne Beschichtung.

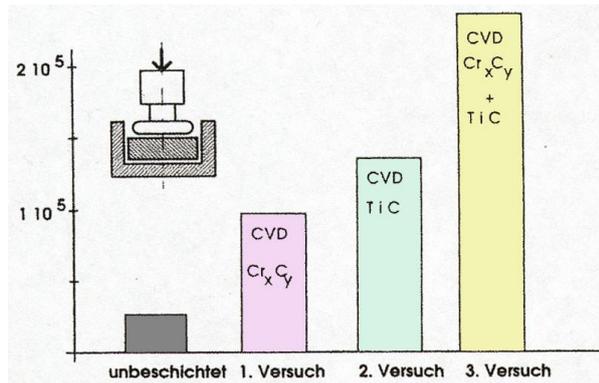


Abb. 150:

Standmengenuntersuchung an Fließpressstempeln

2. Prüfsysteme mit Modellprüfkörper: Die Ergebnisse der Abb. 2 wurden in einem Modellversuch ermittelt. Variiert wurde die Relativgeschwindigkeit und die Anpresskraft. Gemessen wurde der Verschleißbetrag m_w (Massenabtrag in 30 Minuten). Der Verschleißbetrag nimmt bei der kleineren Relativgeschwindigkeit erwartungsgemäß mit zunehmender Presskraft zu, bei der mittleren Relativgeschwindigkeit scheint der Verschleißbetrag unabhängig von der Presskraft zu sein und bei der großen Relativgeschwindigkeit wird der Verschleißbetrag mit zunehmender Presskraft sogar geringer. Ursache hierfür sind chemische Reaktionen in der Wirkfuge (tribochemischer Verschleiß). Unter Wärme einwirkung entstehen Oxide, die das Verschleißverhalten nachhaltig verändern.

Der Verschleiß an Umformwerkzeugen ist überwiegend durch Adhäsionsverschleiß bestimmt (z. B. Fließpressen). Werden die Flächenpressungen geringer und die Relativgeschwindigkeiten größer (z. B. Tiefziehen), kommen Anteile von Abrasionsverschleiß hinzu. Wie die Ergebnisse in Abb. 144 zeigen, kann auch tribochemischer Verschleiß auftreten. So wird deutlich, dass Tribosysteme in ihrer Gesamtheit betrachtet werden müssen.

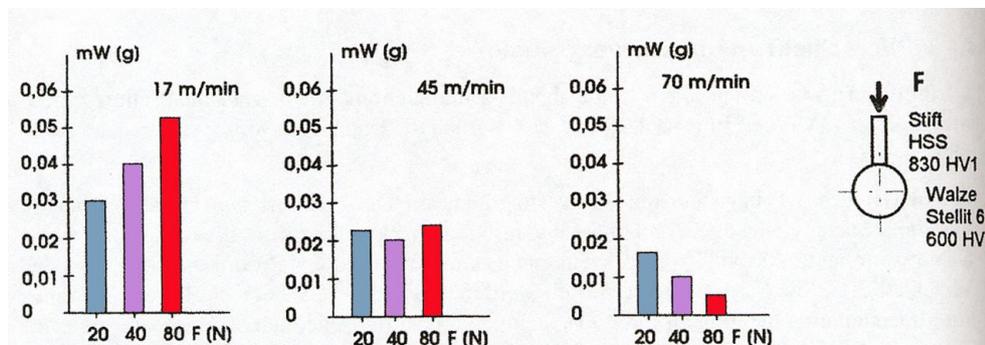


Abb. 151:

Verschleißbetrag m_w (Massenabtrag in 30 Minuten) als f (Prüfkraft) und Relativ- v .

Einen Vortrag eines der führenden deutschen Wissenschaftler auf dem Gebiet der Tribologie über deren aktuellen Stand finden Sie auf den nächsten Seiten.

Übersicht über ein interdisziplinäres Wissenschafts-und Technikgebiet

Plenarvortrag auf der Fachtagung Tribologie 2009 von Horst Czichos, Berlin Göttingen, 22. September 2009

Ausgehend von einer Betrachtung der heutigen Technik wird eine Übersicht über die Tribologie gegeben

1. Technik und Tribologie
2. Definition und Aufgaben der Tribologie
3. Systemmethodik in der Tribologie
4. Funktion und Struktur tribologischer Systeme
5. Dimensionen der Tribologie
 - 5.1 Nanotribologie
 - 5.2 Mikrotribologie.
 - 5.3 Makrotribologie
6. Methodik zur Reibungs-und Verschleißanalyse
7. Reibung
8. Verschleiß
9. Schmierung
10. Tribokorrosion
11. Tribologische Mess-und Prüftechnik
12. Mikrotechnik und Tribologie
13. Reibungs-und Verschleißdaten

Die Übersicht basiert auf dem *Tribologie-Handbuch* von H. Czichos und K.-H. Habig, Vieweg+Teubner Verlag, das 2010 mit folgendem Untertitel neu erscheint: *Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*

1. Technik und Tribologie

Die Tribologie ist eine interdisziplinäre Ingenieurwissenschaft, die für zahlreiche Bereiche der Technik von Bedeutung ist.

Die Dimensionen der heutigen Technik umfassen mehr als zehn Größenordnungen und sind in exemplarischer Form in Abb. 147 illustriert. Die Übersicht zeigt, dass – ausgehend vom klassischen Urmeter – das Größenverhältnis Meter/Nanometer vergleichbar ist mit dem Größenverhältnis des Erddurchmessers zum Durchmesser einer Haselnuss.

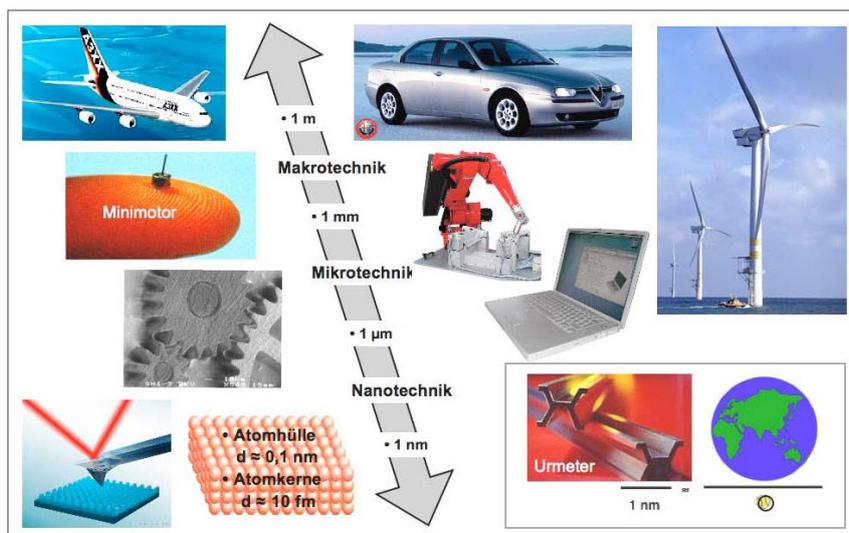


Abb. 152:
Dimensionen der heutigen
Technik:

*Makrotechnik,
Mikrotechnik,
Nanotechnik*

Dimensionen der heutigen Technik: *Makrotechnik, Mikrotechnik, Nanotechnik*

- *Makrotechnik* ist die Technik der Maschinen, Apparate, Geräte und technischen Anlagen.
- *Mikrotechnik* mit mm/µm-Bauteilabmessungen ist das Gebiet der Feinwerktechnik und

Mikrosystemtechnik. Ein Mikrosystem vereint mit Mikro-Fertigungstechnik und miniaturisierter Aufbau- und Verbindungstechnik Funktionalitäten aus Mikromechanik, Mikrofluidik, Mikrooptik, Mikromagnetik, Mikroelektronik.

- **Nanotechnik**, begründet durch Richrd P. Feynman, Physik-Nobelpreisträger 1965, nutzt nanoskalige Effekte der Physik und Materialwissenschaft. Ein Beispiel der nanotechnischen Gerätetechnik ist das mit seinem Prinzip in Abb. 147 unten links illustrierte Rasterkraftmikroskop.

Das Rasterkraftmikroskop ermöglicht durch mechatronische Piezo-Aktorik die Darstellung von Materialoberflächen im atomaren Maßstab und die Bestimmung kleinster Kräfte.

Die Aufgabenfelder der Technik lassen sich durch den *Produktionszyklus* illustrieren, siehe Abb. 148. Er kennzeichnet als *Materialkreislauf* die für den Weg der Rohstoffe und Werkstoffe zu Produkten und technischen Systemen erforderlichen Technologien:

- Rohstoff/Werkstoff-Technologien zur Erzeugung von Werkstoffen und Halbzeugen,
- Konstruktionsmethoden und Fertigungstechnologien für Entwicklung, Design und Produktion von Bauteilen und technischen Systemen,
- Betriebs-, Wartungs- und Reparaturtechnologien zur Gewährleistung von Funktionalität, Sicherheit und Wirtschaftlichkeit einschließlich Qualitätsmanagement,
- Recycling (notfalls Deponierung) zur ökologischen Schließung des Stoffkreislaufs.

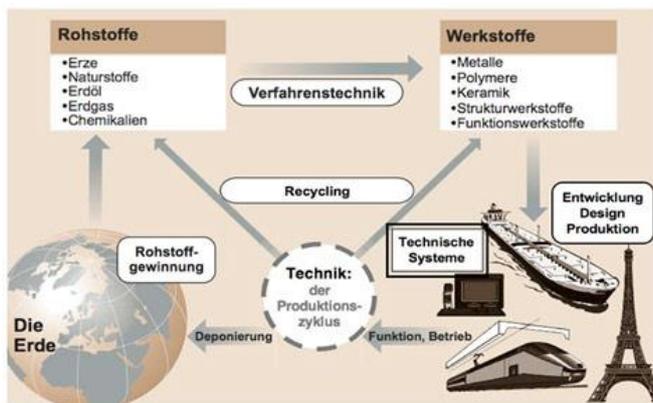


Abb. 153:

Technologien für die Produktion technischer Erzeugnisse → der Produktionszyklus

In ökonomischer Hinsicht ist der Produktionskreislauf – der von den erforderlichen Produktionsfaktoren sowie Energie-, Informations- und Kapitalflüssen begleitet sein muss – als wirtschaftliche *Wertschöpfungskette* zu betrachten (HÜTTE Das Ingenieurwissen, 2008).

2. Definition und Aufgaben der Tribologie

Obwohl die heutige Technik sich in ihren Produkten und in ihren Dimensionen deutlich von der Technik früherer Zeiten unterscheidet, wurden ihre elementaren Begriffe bereits durch Aristoteles in seiner *Physica* geprägt. Abb. 149 gibt dazu eine kurze Übersicht. Der Begriff Tribologie (griechisch tribein: reiben) bedeutet wörtlich Reibungslehre.

Technik: Gesamtheit der Verfahren und Produkte, die durch Nutzung von Naturgesetzen und Stoffen geschaffen werden; Technikwissen wird als *Technologie* bezeichnet.

– **Grundbegriffe** (Physica, Aristoteles, * 384 v. Chr.):
 Durch *techné* (Kunst, Technik) geschaffene Objekte werden gekennzeichnet durch:
 • *Raum* • *Zeit* • *Bewegung (Veränderung)*
 • *Vier-Kategorien-Schema des Ursächlichen*

Raum Bewegung Zeit

Bewirkendes → Objekt
Stoff
Form → Zweck

Kategorie	Erläuterung	Beispiel: Rad
Stoff (causa materialis)	Material eines Objekts	Holz, Eisen
Form (causa formalis)	Gestalt eines Objekts	Ring/Speichen-Struktur
Bewirkendes (causa efficiens)	Anlass einer Veränderung	Muskelkraft
Zweck (causa finalis)	Ziel, Nutzen des Objekts	Transport

Abb. 154:

Grundbegriffe der Technik nach Aristoteles

Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen der Reibung im Hinblick auf technische Anwendungen wurden von Leonardo da Vinci und Coulomb vorgenommen.

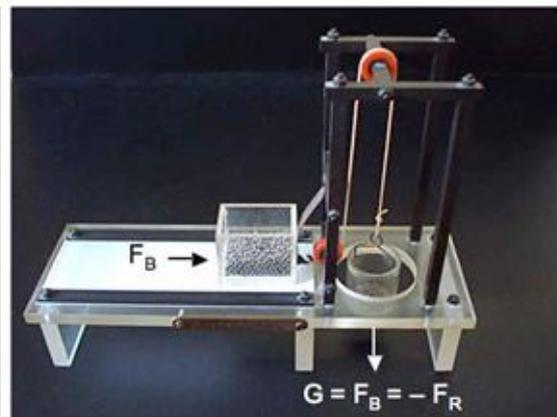
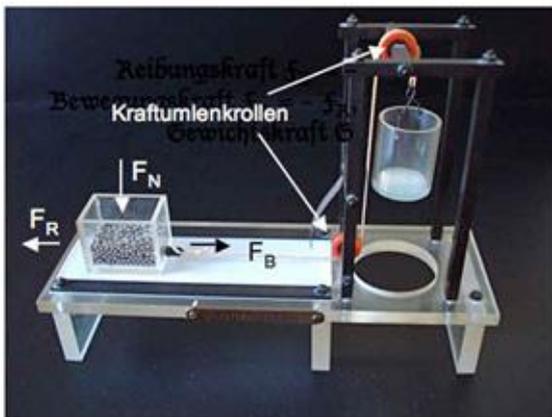
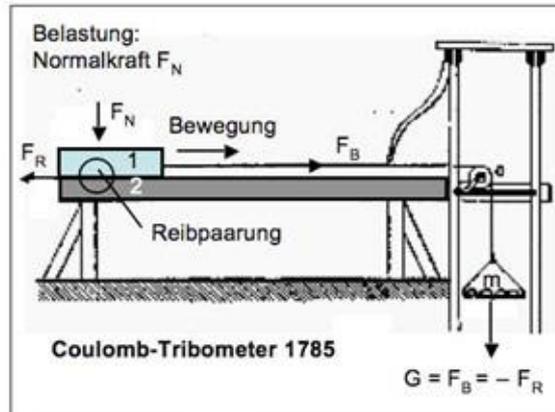
- Reibungsuntersuchungen von Leonardo da Vinci: *Der Reibungswiderstand fester Körper verändert*

sich entsprechend der Beschaffenheit der sich berührenden Flächen. Er ist abhängig von der Glätte der Flächen, jedoch unabhängig von der Größe der berührenden Flächen und nimmt proportional zur Last zu. Die Reibung kann durch zwischengeschobene Rollen oder Schmiermittel verringert werden (Leonardo da Vinci, Codex Madrid I, 1492).

- Reibungsexperimente von Coulomb: Zur Bewegung eines festen Körpers ist die Überwindung einer Reibungskraft F_R erforderlich. Die Reibungskraft F_R kann experimentell durch eine gleich große Gewichtskraft G bestimmt werden $\rightarrow |F_R| = |G|$. Die Reibungskraft ist von der Größe der Kontaktfläche unabhängig und der Belastungs-Normalkraft proportional: $F_R = f \cdot F_N$; f wird als Reibungszahl bezeichnet

Abb. 155:

Coulomb-Tribometer zur experimentellen Bestimmung der Reibung zwischen festen Körpern und Modell-Nachbau (M. Gienau, Labor für Tribometrie und Tribophysik, BAM Berlin, 1987)



Das heutige Wissenschafts- und Technikgebiet Tribologie wurde Mitte des 20. Jahrhunderts nach einer umfassenden Studie zur volkswirtschaftlichen Bedeutung von Reibung und Verschleiß (Jost-Report, 1966) mit folgender Originaldefinition begründet:

- Tribology is the science and technology of interacting surfaces in relative motion and of related subjects and practices.

Im deutschen Sprachgebrauch kann die Wortkombination *interacting surfaces* durch den in der Konstruktionstechnik für „funktionelle Oberflächen“ gebräuchlichen Begriff *Wirkflächen* übersetzt werden, womit die Tribologie-Definition wie folgt lautet:

- Tribologie ist die Wissenschaft und Technik von Wirkflächen in Relativbewegung und zugehöriger Technologien und Verfahren.

Als Ingenieurwissenschaft kann die Tribologie auch wie folgt definiert werden:

- Die Tribologie ist ein interdisziplinäres Fachgebiet zur Optimierung mechanischer Technologien durch Verminderung reibungs- und verschleißbedingter Energie- und Stoffverluste.

Durch die Einführung des Begriffes Tribologie wurde der Rahmen zur integrierten Bearbeitung von Reibungs- und Verschleißproblemen unter Berücksichtigung des interdisziplinären Zusammenwirkens von Physik, Chemie, Werkstoffwissenschaften und Ingenieurdisziplinen geschaffen (Göttner, 1970; Zum Gahr, 1985; Fleischer, 1989). In jüngerer Zeit haben neue wissenschaftliche Erkenntnisse, messtechnische Instrumentarien und Anwendungen der Computertechnik zu einer Erweiterung der Tribologie bis hin zur Nanotechnik geführt (Singer, 1992; Bhushan, 1997). Während in der Vergangenheit sich die einzelnen Teilgebiete separat entwickelt hatten, erfordert die Tribologie als interdisziplinäre Ingenieurwissenschaft eine vereinheitlichende Terminologie und eine entsprechende Bearbeitungsmethodik unter Anwendung systemanalytischer und systemtechnischer Methoden (Wahl,

1948; Fleischer, 1970; Salomon, 1974; Czichos, 1974). Die Aufgaben der Tribologie können wie folgt gekennzeichnet werden:

- □ **Tribologie:** Wissenschaft und Technik der mit Bewegungsvorgängen zusammenhängenden Reibungs- und verschleißbedingten energetischen und stofflichen Prozesse und Optimierung von technischen Systemen, deren Funktionen *Wirkflächen in Relativbewegung* erfordern.

3. Systemmethodik in der Tribologie

Die einleitende Übersicht hat deutlich gemacht, dass in der Technik zahlreiche Funktionen – von der Bewegungsmechanik bis zur Produktionstechnik – nur durch Wirkflächen in Relativbewegung realisiert werden können. Dies ist stets mit Reibung sowie häufig mit Verschleiß der betreffenden Werkstoffe, Bauteile und Konstruktionen verbunden. Reibung und Verschleiß sind keine Materialeigenschaften und können nicht durch einfache Werkstoffkennwerte (wie etwa Härte oder Elastizitätsmodul) gekennzeichnet werden. Reibung und Verschleiß sind „Systemeigenschaften“. Sie erfordern stets die Analyse und Berücksichtigung der vielfältigen Parameter und Einflussgrößen des betreffenden tribologischen Systems. Die systemtechnische Methodik kombiniert Methoden aus Biologie, Kybernetik und Informationstheorie (begründet von Ludwig von Bertalanffy, Norbert Wiener und Claude Shannon) und wendet sie auf die Technik an.

Technische Systeme sind allgemein durch die Funktion gekennzeichnet, Energie, Stoffe (Materie) und/oder Information umzuwandeln, zu transportieren und/oder zu speichern, sie gliedern sich traditionell in – Maschinen als primär energieumsetzende technische Gebilde

- Apparate als primär stoff- oder materieumsetzende technische Gebilde
- Geräte als primär signalumsetzende technische Gebilde.

Die systemtechnische Methodik hat das Ziel ein Fachgebiet der Technik in seiner „Ganzheit“ zu behandeln. Der Begriff „Ganzheit“ hat als methodischer Begriff im 20. Jahrhundert in vielen Wissenschaften Eingang gefunden. Ganzheit ist etwas, das nicht durch einzelne Eigenschaften seiner Bestandteile, sondern erst durch deren gefügte Zusammenhang (Struktur) bestimmt ist. Die Ganzheit ist mehr als die Summe der Teile, die selbst nur aus dem Ganzen heraus zu verstehen sind. Zentrale Begriffe der systemtechnischen Methodik sind die Systemfunktion und die Systemstruktur, siehe Abb. 151.

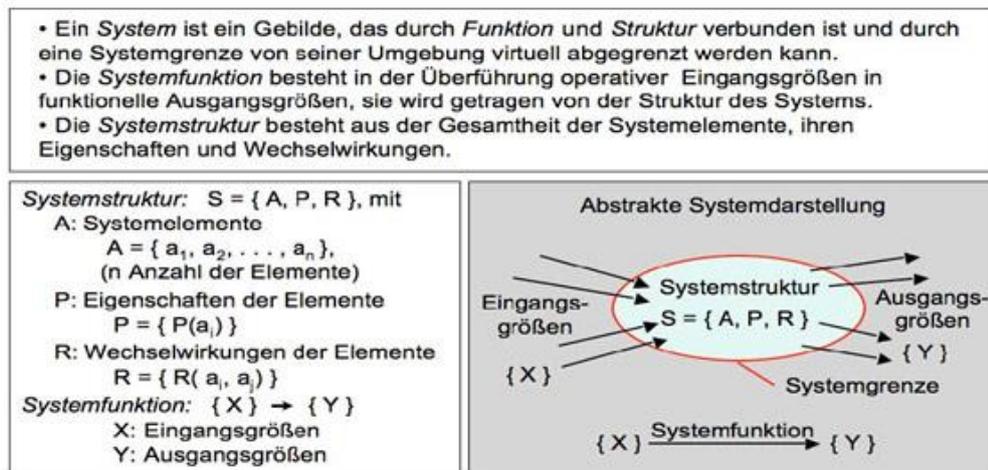


Abb. 156:
Die systemtechnische Methodik in Stichworten

Die Kennzeichen technischer Systeme können vereinfacht wie folgt beschrieben werden:

- Jedes System besteht aus interaktiven Elementen (Komponenten).
- Die Systemelemente lassen sich durch eine zweckmäßig definierte virtuelle Systemgrenze von der Umgebung (oder anderen Systemen) abgrenzen, um sie modellhaft isoliert betrachten zu können.
- Die in das System eintretenden Eingangsgrößen (Inputs) werden als „Prozessgrößen“ über die Systemelemente in Ausgangsgrößen (Outputs) überführt.
- Die Funktion eines Systems wird beschrieben durch Input/Output-Beziehungen zwischen operativen Eingangsgrößen und funktionellen Ausgangsgrößen; sie kann beeinflusst werden durch Störgrößen und Dissipationseffekte.
- Jeder Input und Output kann den kybernetischen Grundkategorien Energie, Stoffe (Materie), Information zugeordnet werden.
- Die bestimmungsgemäße Systemfunktion bildet die Rahmenbedingung für die zu gestaltende

Systemstruktur mit ihren Elementen, Eigenschaften und Wechselwirkungen.
Für Entwicklung und Design technischer Systeme gilt die Regel *structure follows function*,
d. h.: 1. Systemfunktion definieren, 2. Systemstruktur realisieren.

4. Funktion und Struktur tribologischer Systeme

Funktion von Tribosystemen

Tribologische Systeme, oder kurz Tribosysteme, können nach ihrer funktionellen Aufgabe

– Umsetzung von mechanischer Energie, Stoffen, Information mittels bewegter Wirkflächen –gemäß der kybernetischen Grundkategorien *Energie, Stoff, Information* in Funktionsklassen von primär energie-, stoff- und informationsdeterminierten Systemen eingeteilt werden.

□ □ *Energie*-determinierte tribologische Systeme → □ Maschinenbau, Feinwerktechnik

→ □ Bewegungsübertragung ↔ □ Führungen, Gelenke, Lager

→ □ Bewegungshemmung ↔ □ Bremsen

→ □ Kraftübertragung ↔ □ Kupplungen

→ □ Energieübertragung ↔ □ Getriebe

□ □ *Stoff*-determinierte tribologische Systeme → □ Produktionstechnik, Transportwesen

→ □ Urformen ↔ □ Gieß-, Press-, Extrudierwerkzeuge

→ □ Umformen ↔ □ Biege, Walz-, Schmiede-, Ziehwerkzeuge

→ □ Trennen ↔ □ Bohr-, Dreh-, Fräs-, Schleifwerkzeuge

→ □ Fügen ↔ □ Passungen, Reibschweißen

→ □ Beschichten ↔ □ Oberflächentechnologien

→ □ Stoffeigenschaftsändern ↔ □ Erodierverfahren, Lithografie

→ □ Stoffabdichtung ↔ □ Dichtungen, Ventile, Kolben/Zylinder

→ □ Stofftransport ↔ □ Fördersysteme, Pipeline, Fluidik

→ □ Gütertransport ↔ □ Reifen/Strasse, Rad/Schiene

□ □ *Informations*-determinierte tribologische Systeme → □ Informationstechnik

→ □ Speichertechnologien ↔ □ Computer-Festplattenlaufwerk, CD, DVD

→ □ Signalübertragung ↔ □ Nocken/Stößel-Systeme, Schaltrelais

→ □ Signalausgabe ↔ □ Typenraddrucker, Tintenstrahldrucker

Struktur von Tribosystemen

Tribosysteme erfordern, wie alle technischen Systeme, für ihre bestimmungsgemäßen Systemfunktionen geeignete Systemstrukturen. Abb. 152 zeigt mit Beispielen aus dem Maschinenbau, dass Tribosysteme stets Strukturen mit vier Strukturelementen (Bauteile und Fluide) haben: (1)/(2) Wirkflächenpaar, (3) Zwischenstoff (z.B. Schmierstoff), (4) Umgebungsmedium.

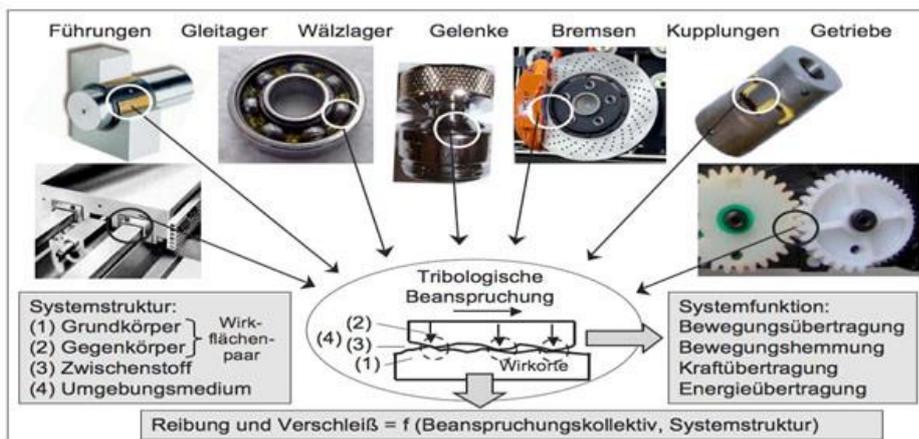


Abb. 157:

Struktur von Tribosystemen, Beispiele aus dem Maschinenbau

Bei der Struktur von Tribosystemen kann zwischen *geschlossenen* und *offenen* Systemstrukturen unterschieden werden. Geschlossene Systemstrukturen dienen funktionell hauptsächlich der Bewegungs-, Kraft-, Energie- oder Signalübertragung. Ihre Systemelemente unterliegen an den Wirkorten dauernd oder intermittierend den tribologischen Beanspruchungen.

Tribosysteme mit offenen Systemstrukturen (z. B. Fördersysteme, Fertigungssysteme) sind primär stoffdeterminiert, d. h. bei ihnen findet ein ständiger „Stofffluss“ in das System hinein und aus ihm heraus statt.

Die Funktion von Tribosystemen wird über *Wirkflächen* realisiert. Diese sind durch die funktionellen Kräfte und Relativbewegungen *tribologischen Beanspruchungen* ausgesetzt.

Die Stellen, an denen das physikalische Geschehen zur Wirkung kommt, werden nach der Terminologie der Konstruktionslehre als *Wirkorte* bezeichnet (DUBBEL, 2007). Reibung und Verschleiß resultieren aus Dissipationseffekten in örtlich und zeitlich stochastisch verteilten Mikrokontakten innerhalb der geometrischen Kontaktfläche in Abhängigkeit vom Beanspruchungskollektiv (Kräfte, Geschwindigkeit, Beanspruchungsdauer, Temperatur) und der Systemstruktur – in symbolischer Kennzeichnung:

$$\text{Reibung, Verschleiß} = f(\text{Beanspruchungskollektiv, Systemstruktur})$$

5. Dimensionen der Tribologie

Die Dimensionsbereiche tribologischer Systeme und Prozesse sind in Abb. 153 illustriert. Für die Ingenieurwissenschaften sind die Funktionen und Strukturen von Tribosystemen im Mikrometer- bis Meterbereich von Interesse, während sich die Materialwissenschaften, Physik und Chemie mehr mit den mikro- und nanoskalierten tribologischen Prozessen beschäftigen (Williams and Le, 2006).

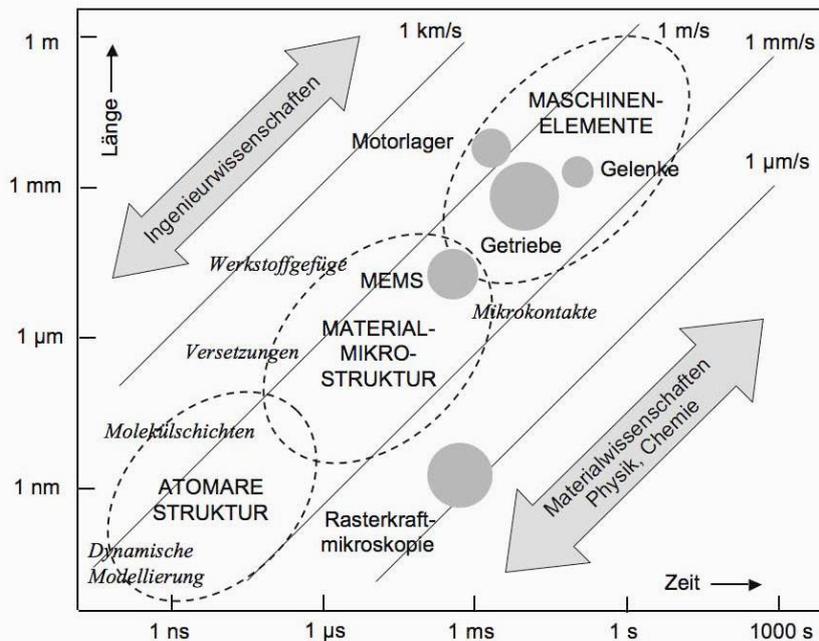


Abb. 158:

Charakteristische Dimensionsbereiche tribologischer Systeme und Prozesse

Reibung und Verschleiß in Tribosystemen resultieren aus tribologischen Prozessen in den Wirkflächen kontaktierender Triboelemente. Sie reichen von dissipativen, einer „in-situ-Beobachtung“ nicht zugänglichen *Nano/Mikro-Effekten* in submikroskopischen Wirkorten bis in den Makrobereich der Triboelemente mit messbaren Kräften, Geschwindigkeiten und den Dämpfung-Masse-Feder-Charakteristika der Triboelemente, siehe Abb. 154. Die folgenden Abschnitte geben kurze Übersichten zur *Nano-, Mikro-, Makrotribologie* (Czichos, 2001).

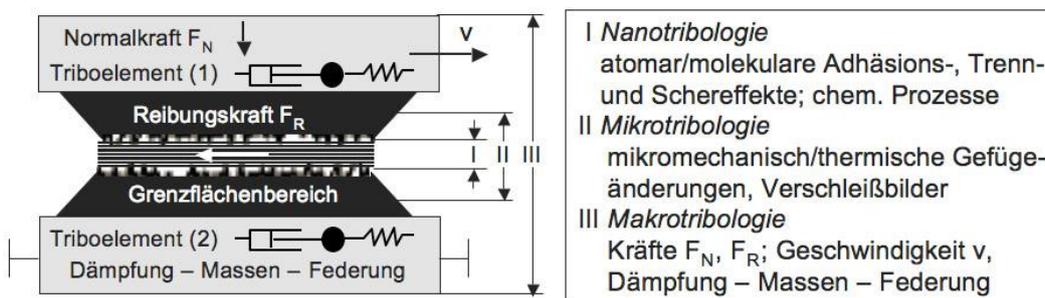


Abb. 159:

Dimensionsbereiche tribologischer Prozesse, schematische Darstellung

5.1 Nanotribologie

Die Nanowissenschaft wurde von dem Physik-Nobelpreisträger Feynman begründet (Feynman, 1960). Die Ursachen der Reibung auf der Nanoskala erklärt Feynman – in Anlehnung an eine erste „atomare Theorie der Reibung“ (Tomlinson, 1929) – in seinen berühmten *Feynman Lectures on Physics* (1963, deutsch 2007):

Beim Gleiten eines festen Körpers auf einem anderen wird eine Kraft benötigt, um die Bewegung aufrechtzuerhalten. Diese wird Reibungskraft genannt, und ihre Ursache ist sehr kompliziert.

Beide Kontaktflächen sind in atomarer Dimension unregelmäßig.

Es gibt Kontaktpunkte, an denen die Atome aneinanderhaften und wenn der Gleitkörper entlang gezogen wird, werden die Atome getrennt und es entstehen Schwingungen. Der Mechanismus des Leistungsverlustes ist, dass beim Bewegen des Gleitkörpers die atomaren Potentialschwelle deformiert werden, wodurch Wellen und atomare Bewegungen erzeugt werden, was sich nach einer Weile in beiden Körpern als Wärme äußert

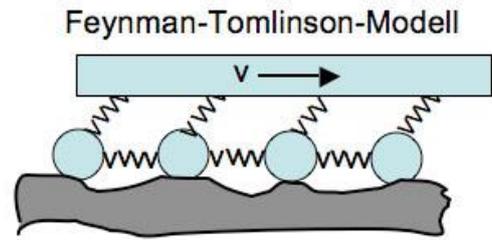


Abb. 160 Feynman-Tomlinson-Modell

Die Nanotribologie untersucht heute nanoskalige Reibungs- und Verschleißphänomene mit experimentellen Hilfsmitteln wie Elektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie (Gnecco and Meyer, 2007).

Ein Beispiel nanoskaliger Verschleißphänomene, wie sie bei Laboruntersuchungen an Bremsmaterialien festgestellt wurden, zeigt Abb. 156. Die in der Querschnittsdarstellung des Bremsmaterials beobachteten Effekte – plastische Deformation, Rissentstehung, Nanopartikelbildung – konnten auch im Nano-Maßstab modelliert werden (Österle et al., 2007).

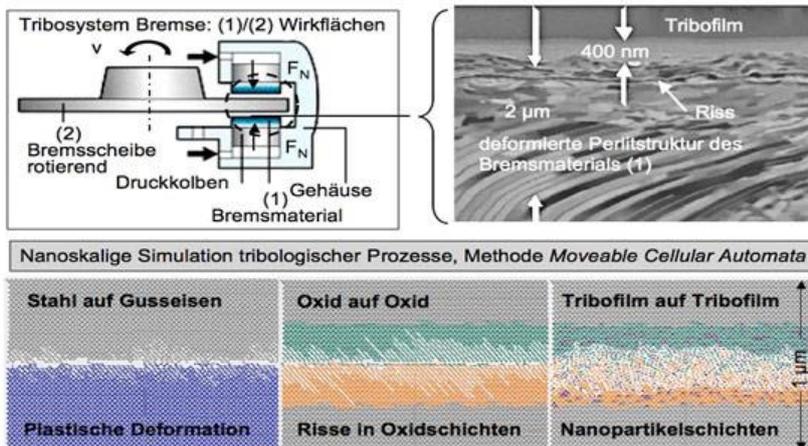


Abb. 161:

Nanoskalige Triboprozesse, experimentell beobachtet und theoretisch modelliert

5.2 Mikrotribologie

Die Mikrotribologie untersucht und beschreibt tribologische Prozesse im sub-mm Bereich, den Dimensionen der Werkstoffmikrostruktur technischer Oberflächen. Abb. 157 zeigt eine Übersicht über ihre metallphysikalischen Merkmale; sie können alle einen Einfluss auf die tribologischen Prozesse in den Mikrokontakten von Wirkflächenpaaren haben.

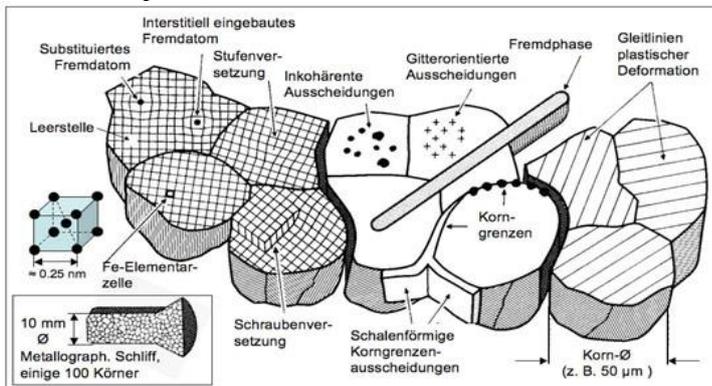


Abb. 162:

Übersicht über metallphysikalische Charakteristika der Werkstoff-Mikrostruktur

Mikro-Verschleißerscheinungsbilder konnten ab Mitte der 1960 Jahre mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit mehr als 10000facher Vergrößerung bei gleichzeitig hoher Schärfentiefe abgebildet und die grundlegenden Verschleißmechanismen kategorisiert werden. Abb. 158 zeigt Erscheinungsbilder der elementaren Verschleißmechanismen.

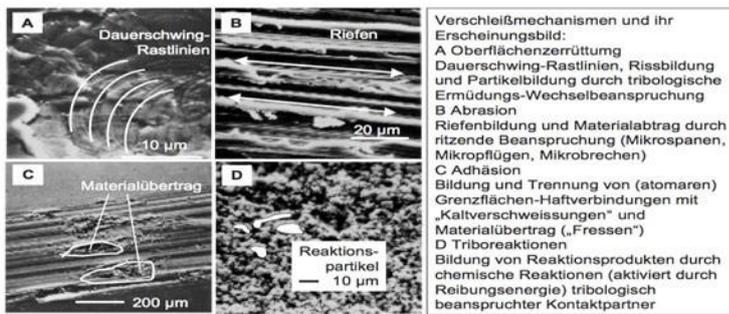


Abb. 163:

Erscheinungsbilder der grundlegenden Verschleißmechanismen

5.3 Makrotribologie

Während die Nano- und Mikrotribologie Dissipationseffekte im mikroskopischen Maßstab untersucht, hat die Makrotribologie die Aufgabe, in der Technik benötigte Funktionen der Kraft/Energieübertragung mittels geeigneter Wirkflächen zu realisieren und zur Verminderung reibungs- und verschleißbedingter Energie- und Materialverluste beizutragen, siehe Abb. 159.

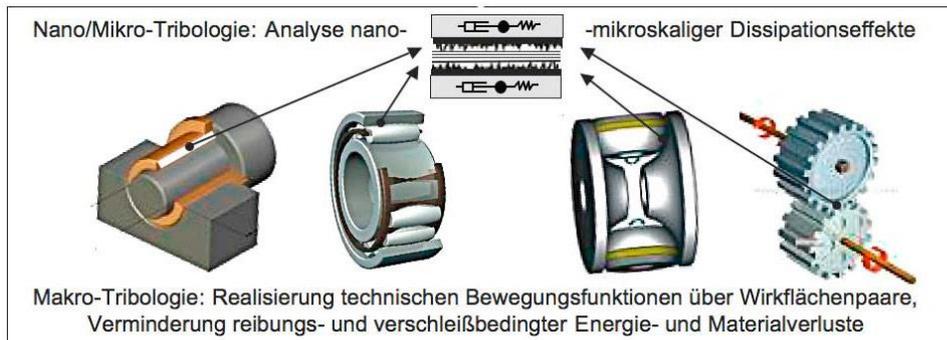


Abb. 164:

Zusammenwirken von Makro/Mikro/NanoTribologie zur Optimierung technischer Systeme

Die Makro-Tribosysteme der Technik sind außerordentlich vielfältig. Abb. 160 gibt dazu eine Übersicht mit kennzeichnenden Bereichen von Flächenpressungen und Geschwindigkeiten.

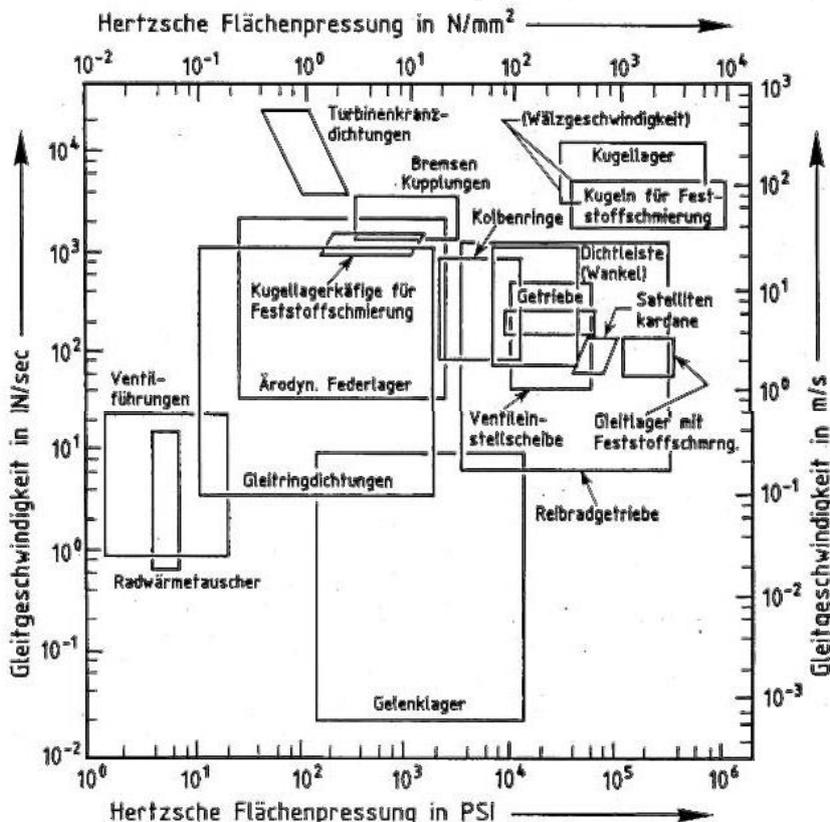


Abb. 165:

Tribotechnische Systeme mit kennzeichnenden Bereichen operativer Größen

Die mit ihren operativen Funktionsbereichen von Flächenpressung und Geschwindigkeitsbereichen in Abb. 160 gekennzeichneten Tribosysteme lassen sich wie folgt kategorisieren:

- Führungen, Gelenke, Lager → □ Bewegungsübertragung
- Bremsen → □ Bewegungshemmung
- Kupplungen → □ Kraftübertragung
- Getriebe → □ Energieübertragung

Die genannten Tribosysteme haben „geschlossene“ Systemstrukturen. Sie sind damit Bewegungssysteme, die zusammen mit Belastung und Antrieb Masse-Feder-Dämpfer-Kombinationen bilden. Abb. 150 zeigt dazu ein einfaches Beispiel. Die dynamischen Eigenschaften können – insbesondere durch reibungsangeregte Schwingungen (*stick-slip*) – das Verhalten gesamter Tribosysteme entscheidend beeinflussen.

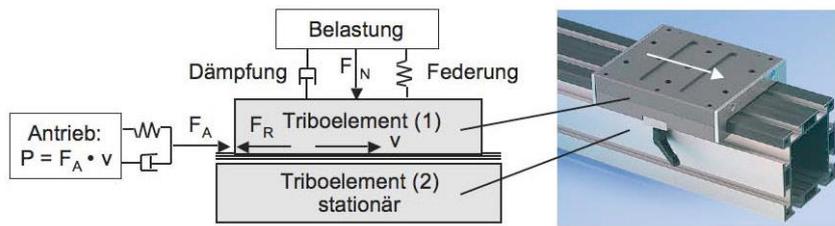
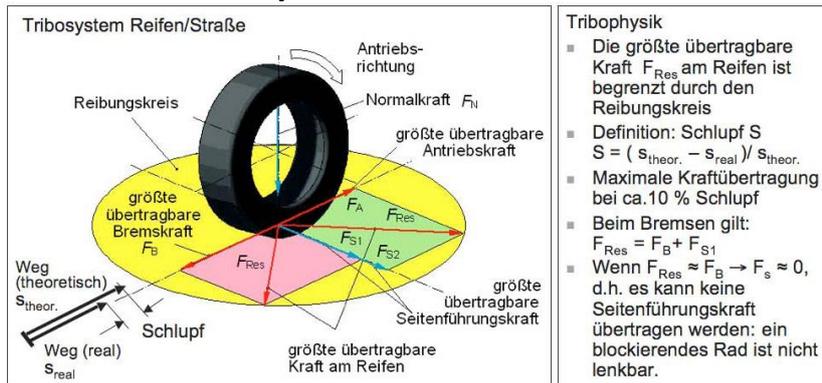


Abb. 166:

Makrotribologie eines Tribosystems mit geschlossener Systemstruktur, Beispiel Gleitführung

Bei tribologischen Systemen mit „offenen“ Systemstrukturen ist zusätzlich zu beachten, dass häufig nur ein Triboelement (mit einer rotierenden Wirkfläche) permanent am tribologischen Wirkort ist und das andere Triboelement (unter Beeinflussung durch das Umgebungsmedium) kurzzeitig den Wirkort durchläuft. Abb. 162 illustriert dies am Tribosystem Reifen/Straße.

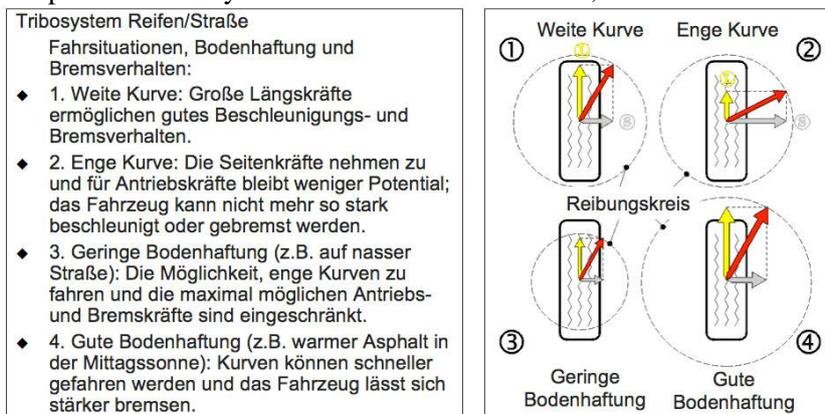


- Tribophysik**
- Die größte übertragbare Kraft F_{Res} am Reifen ist begrenzt durch den Reibungskreis
 - Definition: Schlupf $S = (s_{theor.} - s_{real}) / s_{theor.}$
 - Maximale Kraftübertragung bei ca. 10 % Schlupf
 - Beim Bremsen gilt: $F_{Res} = F_B + F_{S1}$
 - Wenn $F_{Res} \approx F_B \rightarrow F_S \approx 0$, d.h. es kann keine Seitenführungskraft übertragen werden: ein blockierendes Rad ist nicht lenkbar.

Abb. 167:

Makrotribologie eines Tribosystems mit offener Systemstruktur, Beispiel Reifen/Straße

Bei Tribosystemen mit offener Systemstruktur sind die „Umgebungsbedingungen“ besonders wichtig, wie am Beispiel des Tribosystems Reifen/Straße illustriert, siehe Abb. 163.



- Tribosystem Reifen/Straße**
- Fahrsituationen, Bodenhaftung und Bremsverhalten:
- 1. Weite Kurve: Große Längskräfte ermöglichen gutes Beschleunigungs- und Bremsverhalten.
 - 2. Enge Kurve: Die Seitenkräfte nehmen zu und für Antriebskräfte bleibt weniger Potential; das Fahrzeug kann nicht mehr so stark beschleunigt oder gebremst werden.
 - 3. Geringe Bodenhaftung (z.B. auf nasser Straße): Die Möglichkeit, enge Kurven zu fahren und die maximal möglichen Antriebs- und Bremskräfte sind eingeschränkt.
 - 4. Gute Bodenhaftung (z.B. warmer Asphalt in der Mittagssonne): Kurven können schneller gefahren werden und das Fahrzeug lässt sich stärker bremsen.

Abb. 168:

Einfluss der Umgebungsbedingungen auf die Tribophysik des Reifen/Straße-Systems

Tribosysteme können heute durch Mechatronik – Kombination von *Mechanik-Elektronik-Informatik* mit Steuerungs- und Regelungstechnik mittels *Sensorik-Prozessorik-Aktorik* – optimiert werden (Czichos, 2008). Als Beispiel zeigt Abb. 164 die Bremsoptimierung durch ABS, einer mechatronischen „Stotterbremse“. Drehzahlsensoren erfassen ständig Drehgeschwindigkeit v und Schlupf S der Räder. Bei einer Rad-Blockiertendenz ergehen von Prozessor und Regler Stellbefehle an einen Aktor, der den Bremsdruck senkt, die Bremswirkung reduziert und die Lauffunktion jeden Rades einzeln optimiert.

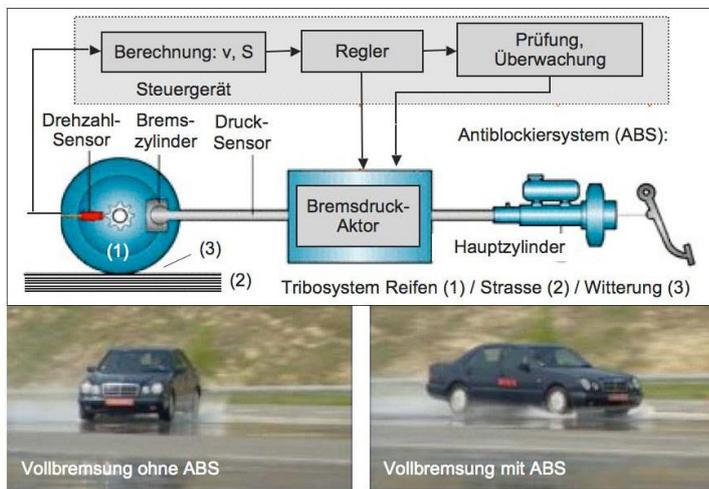


Abb. 169:

ABS, Beispiel der Optimierung des Tribosystems Reifen/Straße durch Mechatronik

6. Methodik zur Reibungs- und Verschleißanalyse

Durch Anwendung der Systemanalyse auf die Tribologie können die Parameter und Einflussgrößen tribologischer Systeme systematisch geordnet werden, siehe Abb. 165.

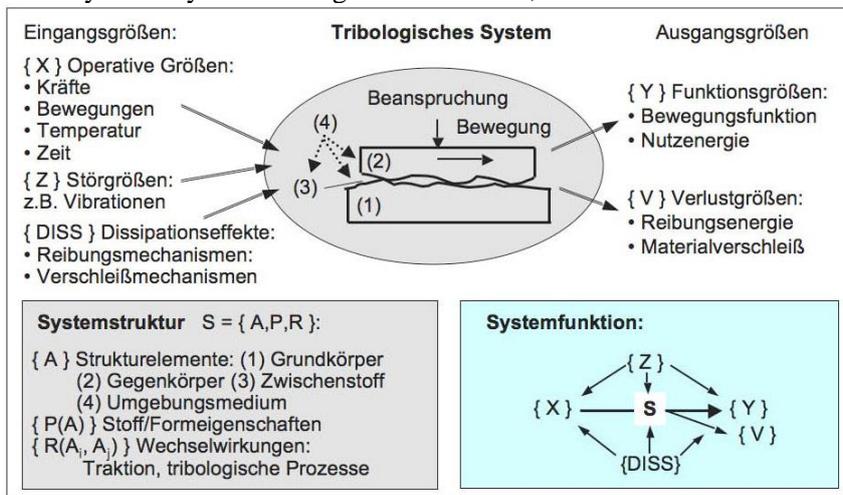


Abb. 170:

Allgemeine systemanalytische Darstellung eines tribologischen Systems

In erweiterter Analogie zur Festigkeitslehre ermöglicht die Systemanalyse die Charakterisierung von Reibung und Verschleiß als „Systemkenngrößen“ (Czichos, (1978):

- *Festigkeitslehre*: Beanspruchung (Zug, Druck, etc.) →

Werkstoff

Festigkeitswerte □ □ □

Materialkennwerte

- *Tribologie*: Beanspruchungskollektiv {X} □ □

Systemstruktur

→ □ Reibung, Verschleiß {V} Systemkennwerte

Die systemtechnische Methodik zur Reibungs- und Verschleißanalyse von Werkstoffen, Bauteilen und Konstruktionen ist in Abb. 166 übersichtsmäßig dargestellt.

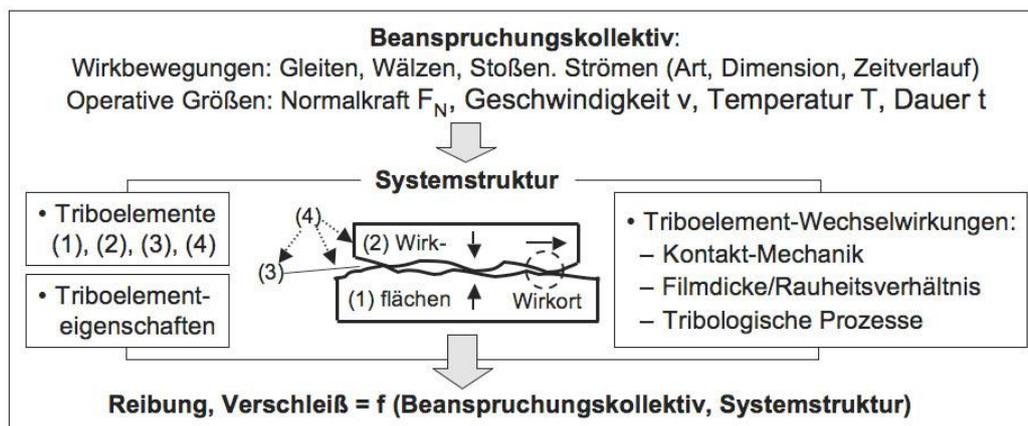


Abb. 171:

Systemmethodik zur Reibungs- und Verschleißanalyse

7. Reibung

Reibung ist ein *Bewegungswiderstand*. Er äußert sich als Widerstandskraft sich berührender Körper gegen die Einleitung einer Relativbewegung (Ruhreibung, statische Reibung) oder deren Aufrechterhaltung (Bewegungsreibung, dynamische Reibung). Die Reibung eines tribologischen Systems wird durch Reibungsbegriffe beschrieben, (siehe Abb. 156), die mittels der Stribeckkurve eingeteilt und auch zur Klassifikation des Verschleißes und der Schmierung (s.u.) verwendet werden:

- Festkörperreibung: Reibung beim unmittelbaren Kontakt fester Körper
- Grenzreibung / Grenzschichtreibung: Festkörperreibung, bei der die Oberflächen der Reibpartner mit einem molekularen Grenzschichtfilm, bedeckt sind
- Flüssigkeitsreibung: Reibung in einem die Reibpartner lückenlos trennenden flüssigen Film, der hydrostatisch oder hydrodynamisch erzeugt werden kann
- Gasreibung: Reibung in einem die Reibpartner lückenlos trennenden gasförmigen Film, der aerostatisch oder aerodynamisch erzeugt werden kann
- Mischreibung: Reibung, bei Koexistenz von Festkörperreibung und Flüssigkeitsreibung

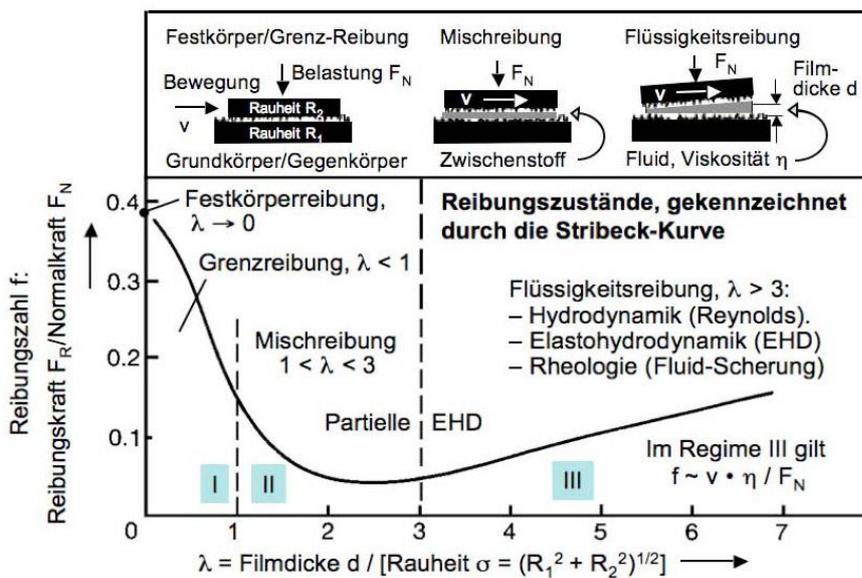


Abb. 172:

Reibungszustände und Reibungsbegriffe eines tribologischen Systems

Reibungsmechanismen

Jeder Reibungsvorgang erfordert einen Energieaufwand. Aus physikalischer Sicht kann für die Festkörperreibung eine Energiebilanz zur Übersicht über die vielfältigen Einzelprozesse der Reibung vorgenommen werden (Czichos, 1971):

I. Energieeinleitung

- Berührung technischer Oberflächen
- Bildung der wahren Kontaktfläche
- Mikrokontaktflächenvergrößerung („junction growth“)
- Delamination von Oberflächen-Deckschichten
- Grenzflächenbindung und Grenzflächenenergie

II. Energieumsetzung

- Deformationsprozesse (mikroskopisch/atomar und makroskopisch)
- Adhäsionsprozesse (führt erst bei Bewegung zur Energieumsetzung und damit auch zur Deformation)
- Furchungsprozesse (Deformation)

III. Energiedissipation

- Thermische Prozesse (makroskopisch)
 - Erzeugung von Wärme (mechanisches Wärmeäquivalent)
- Energieabsorption
 - Phononen-/Elektronenanregungen
 - Elastische Hysterese
 - Gitterdeformationen

- Erzeugung und Wanderung von Punktfehlern und Versetzungen
- Ausbildung von Eigenspannungen
- Mikro-Bruchvorgänge
- Phasentransformationen
- Tribochemische Reaktionen

(c) Energieemission

- Wärmeleitung
- Wärmestrahlung
- Schwingungsausbreitung/Phononenemission
- Schallemission
- Photonenemission (Tribolumineszenz)
- Elektronen- und Ionenemission

Alle in der Energiebilanz der Reibung stichwortartig genannten Phänomene sind experimentell festgestellt worden und können an der makroskopisch beobachteten Reibung beteiligt sein.

Die Phasen der Energiebilanz eines Reibungsvorgangs sind in Abb. 168 in einer vereinfachten Darstellung illustriert:

- Die „Energieeinleitung“ (I) erfolgt bei einem tribotechnischen System durch die jeweils vorliegende tribologische Beanspruchung.
- Die „Energieumsetzung“ (II) bei der Reibung wird durch *Reibungsmechanismen* verursacht, womit die im Kontaktbereich eines tribologischen Systems auftretenden bewegungshemmenden, energiedissipierenden Elementarprozesse der Reibung bezeichnet werden. Sie gehen von den im Kontaktbereich örtlich und zeitlich stochastisch verteilten Mikrokontakten aus.
- Die „Energiedissipation“ (III) erfolgt meist durch die Entstehung von „Reibungswärme“ in den Kontaktpartnern, kann aber auch mit „Energieemissionsprozessen“ verbunden sein. Die Reibungsmechanismen können nach der Darstellung von Abb. 168 eingeteilt werden in
 - Adhäsion und Scheren
 - Plastische Deformation
 - Furchung
 - Elastische Hysterese und Dämpfung

Sämtliche Prozesse sind dynamisch und sind – wie in Abschnitt 6 erläutert – von der jeweiligen Systemstruktur und dem jeweiligen Beanspruchungskollektiv abhängig.

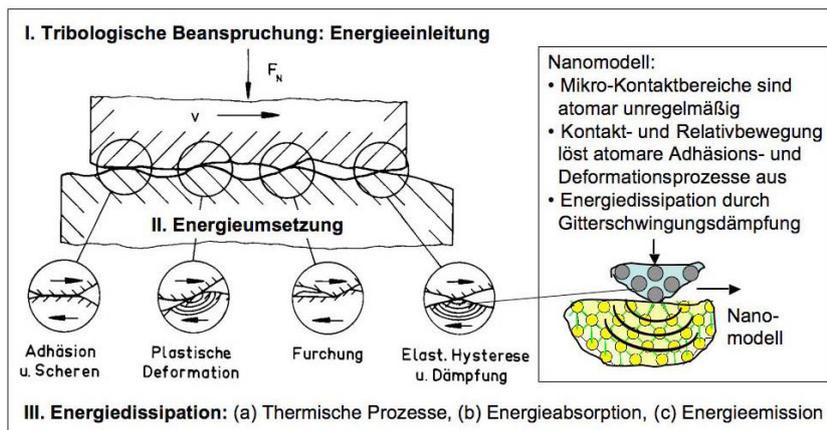


Abb. 173:

Energiebilanz der Reibung in einer schematisch vereinfachten Übersichtsdarstellung

Nach der Kontaktmechanik (Popov, 2009) nimmt bei Festkörperkontakt die Anzahl der Mikrokontakte etwa linear mit der Normalkraft F_N zu. Geht man davon aus, dass jeder Mikrokontakt einen elementaren Bewegungswiderstand darstellt, so ergibt sich für die makroskopische Reibungskraft näherungsweise der folgende Ansatz: Reibungskraft $F_R \sim$ Anzahl der Mikrokontakte \sim Normalkraft F_N . Hieraus resultiert für die Festkörperreibung die makroskopisch-empirische Reibungsregel nach Amontons-Coulomb (1699, 1785): $F_R = f \cdot F_N$.

8. Verschleiß

Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers (Grundkörper), hervorgerufen durch tribologische Beanspruchungen, d. h. Kontakt- und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers. Das mögliche *Verschleißspektrum* eines tribologisch beanspruchten Grundkörpers – gekennzeichnet durch das Verschleißvolumen W_V dividiert durch Normalkraft F_N und Weg s – in den verschiedenen Reibungszuständen eines tribologischen Systems zeigt Abb. 169.

Als Grenze zwischen „schwerem Verschleiß“ (*severe wear*) bei Festkörperreibung und „mildem Verschleiß“ (*mild wear*) bei Grenz- und Mischreibung gilt nach einer Konvention der International Research Group on Wear of Engineering Materials (IRG-OECD) ein Verschleißkoeffizient von $W_V = 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$.

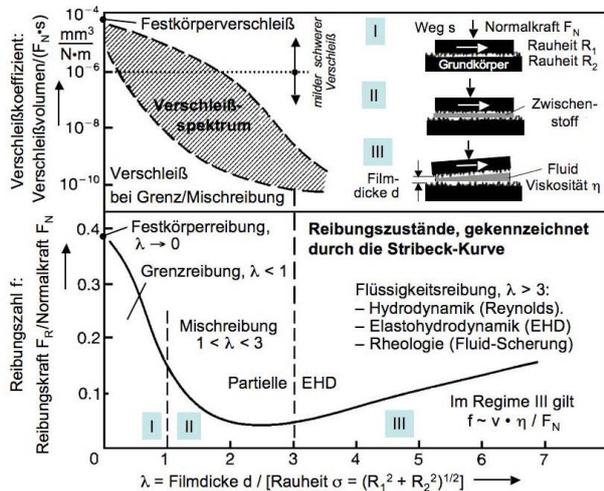


Abb. 174:

Das mögliche Verschleißspektrum für die Reibungszustände tribologischer Systeme

In der Technik wird das Verschleißgebiet in Abhängigkeit von der Struktur des tribologischen Systems und der Kinematik der tribologischen Beanspruchung nach *Verschleißarten*, z. B. *Gleitverschleiß*, *Wälzverschleiß*, *Stoßverschleiß*, gegliedert.

Verschleißmechanismen

Als Verschleißmechanismen werden die im Kontaktbereich eines tribologischen Systems ablaufenden physikalischen und chemischen Wechselwirkungen bezeichnet. Diese lösen dissipative Elementarprozesse aus und führen schließlich zu Stoff- und Formänderungen.

Verschleißprozesse gehen von den im Kontaktbereich örtlich und zeitlich stochastisch verteilten Mikrokontakten aus und ihr Beitrag zum Verschleiß ist sowohl von der Struktur des tribologischen Systems als auch vom Beanspruchungskollektiv abhängig.

Die zu Verschleiß führenden elementaren Wechselwirkungen kontaktierender Werkstoffekönnen vereinfacht wie folgt eingeteilt werden:

- Kräftemäßige, spannungsmäßige oder energetische Wechselwirkungen, die zu Rissvorgängen und Stoffabtrennungen der kontaktierenden Partner führen und zusammenfassend durch die Verschleißmechanismen „**Oberflächenzerrüttung**“ und „**Abrasion**“ gekennzeichnet werden
- Atomare und molekulare Wechselwirkungen, die auf das Auftreten chemischer Bindungen im Kontaktbereich kontaktierender Werkstoffe oder Bauteile zurückgeführt werden können und die unter Mitwirkung des Umgebungsmediums und unter Beteiligung von Materialabtrennprozessen zusammenfassend durch die Verschleißmechanismen „**Adhäsion**“ und „**Tribochemische Reaktionen**“ beschrieben werden.

Vereinfachte Illustrationen der elementaren Verschleißmechanismen sind in Abb. 170 wiedergegeben.

Der mittlere Teil von Abb. 170 zeigt skizzenmäßig mikrotribologische Erscheinungsbilder, sie werden ergänzt durch nanoskalige Darstellungen, wie sie mit den heutigen Methoden des „Molecular Dynamic Modelling“ MD und der „Moveable Cellular Automata“ MCA möglich sind:

- Oberflächenzerrüttung: Rissdarstellung durch MCA-Simulation (Österle et al., 2007)
- Abrasion: Nanomodellierung mit MD (Bhushan, 2007)
- Adhäsion: Nanomodellierung mit MD (Bhushan, 2007)
- Triboreaktionen: Partikeldarstellung durch MCA-Simulation (Österle et al., 2007).

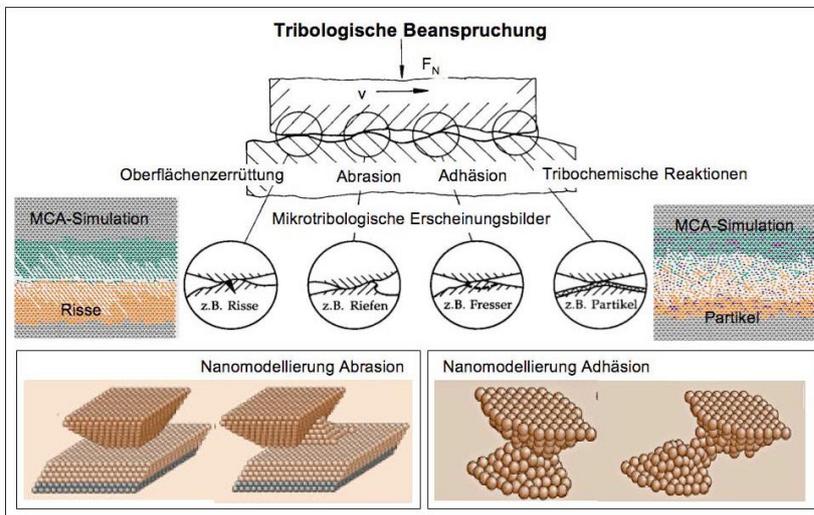


Abb. 175:

Vereinfachte Illustration der grundlegenden Verschleißmechanismen

9. Schmierung

Durch die Anwendung von Schmierstoffen können Reibung und Verschleiß stark vermindert werden, indem der unmittelbare Kontakt von Grund- und Gegenkörper unterbrochen wird. In Abhängigkeit von der geometrischen Gestaltung und Anordnung der Kontaktpartner, ihrer Oberflächenrauheit, der Schmierstoffviskosität, der Geschwindigkeit und der Belastung werden unterschiedliche Reibungs- bzw. Schmierungszustände durchlaufen, die mit der Stribeck-Kurve (vgl. Abb. 169 + 171) in Abhängigkeit vom Verhältnis der Filmdicke d zum Rauheitswert σ der relativ zueinander bewegten Triboelemente gekennzeichnet werden können, siehe Abb. 171.

Festkörperreibung \rightarrow Grenzreibung \rightarrow Mischreibung \rightarrow EHD \rightarrow Hydrodynamik

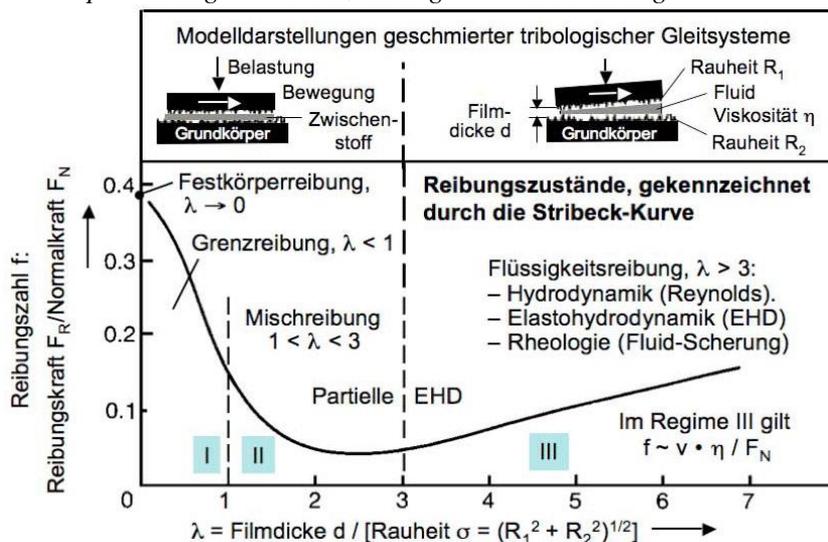


Abb. 176:

Reibungs- und Schmierungszustände, gekennzeichnet durch die Stribeck-Kurve

- Die Grenzreibung ist als ein Sonderfall der Festkörperreibung anzusehen, bei der die tribologisch beanspruchten Oberflächen mit einer Adsorptionsschicht aus Schmierstoffmolekülen bedeckt sind. Die Belastung wird von den kontaktierenden Rauheitshügeln der Kontaktpartner aufgenommen, während bei der Relativbewegung die Scherung überwiegend in den adsorbierten Schmierstoffmolekülen erfolgt.
- Bei der Mischreibung wird ein Teil der Belastung vom Schmierfilm, der elastohydrodynamisch oder hydrodynamisch erzeugt werden kann, und ein anderer Teil von den kontaktierenden Rauheitshügeln aufgenommen.
- Die elastohydrodynamische Schmierung ist eine Folge der elastischen Deformation der Kontaktpartner und der Zunahme der Ölviskosität mit steigendem Druck. Die Schmierfilmdicke ist in der Regel gering. Wenn die Anordnung der Kontaktpartner die Bildung eines sich in Strömungsrichtung des Öles verengenden Spaltes zulässt, werden die Kontaktpartner durch einen dickeren, hydrodynamisch gebildeten Schmierfilm voneinander getrennt.

10 Tribokorrosion

Während die Grundlagen von Reibung und Verschleiß in den Abschnitten 7 und 8 und die Wirkung eines „Zwischenstoffs“ im Abschnitt 9 „Schmierung“ dargestellt wurden, werden in diesem Abschnitt die chemischen und korrosiven Einflüsse des Umgebungsmediums betrachtet. Das Umgebungsmedium ist das „Strukturelement (4)“ jedes Tribosystems. (Eine Ausnahme bildet die „Vakuumtribologie“). Das im Allgemeinen gasförmige Umgebungsmedium kann – wie durch die Pfeile (4) → □(1), (2) und (4) → □(3) symbolisch gekennzeichnet – sowohl Grund- und Gegenkörper chemisch beeinflussen (z. B. durch Oxidation, Deckschichtbildung, etc.) als auch den Zwischenstoff verändern (z. B. durch Diffusion in einen Schmierstoff).

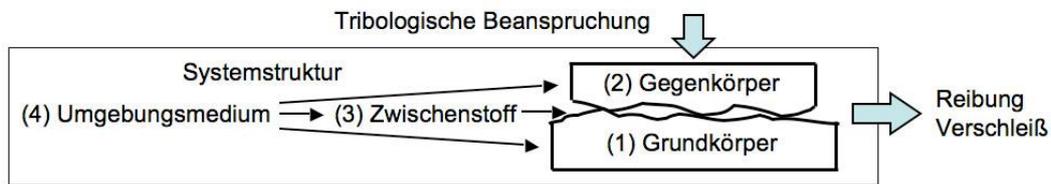


Abb. 177:
Prinzipdarstellung tribologischer Systeme mit den vier Strukturelementen

Für den Fall der Festkörper-Gleitreibung, modelliert durch ein Stift-Scheibe-Tribometer, ist der prinzipielle Einfluss des Umgebungsmediums in Abb. 173 dargestellt.

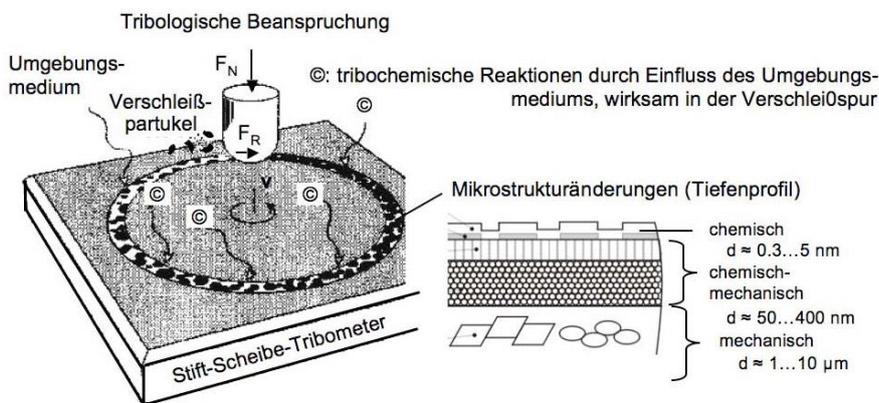


Abb. 178:
Einfluss des Umgebungsmediums auf tribologische Prozesse (Modelldarstellung)

Abb. 173 illustriert, dass die tribologische Beanspruchung mechanisch und thermisch „stationär“ primär auf den Stift (Eingriffsverhältnis $\epsilon = 1$) und „zyklisch“ auf die Kontakt-Flächenelemente der rotierenden Verschleißspur ($\epsilon \ll 1$) wirkt. Das Umgebungsmedium kann die sich nicht im Kontakt befindenden Flächenelemente der rotierenden Verschleißspur unterschiedlich chemisch beeinflussen:

- Deckschichtbildung (z. B. Oxidation), „Ausheilen“ von lokalen Verschleißschäden.
- Reibungsminderung bei tribochemisch erzeugten Deckschichten geringer Scherfestigkeit („Festschmierstoffeffekt“)
- Chemische Reaktionsschichtbildung durch den Verschleißmechanismus „Tribochemische Reaktionen“ und Abrieb als lose Verschleißpartikel bei Durchlaufen der Kontaktfläche.
- Auftreten von „Tribokorrosion“, wenn das Umgebungsmedium einen korrosiven Einfluss auf (metallische) Triboelemente hat.

Im rechten Teil von Abb. 173 sind die Mikrostrukturänderungen – chemisch, chemisch mechanisch, mechanisch – in einem vereinfachten „Tiefenprofil“ dargestellt. Bei der Tribokorrosion sind die „mechanisch-tribologischen“ und die „elektro-chemischen“ Prozesse nicht unabhängig voneinander. Sie können durch synergistische Effekte – aktiviert durch die Reibungsenergie – zu speziellen tribokorrosiven Verschleißerscheinungen führen.

11 Tribologische Mess- und Prüftechnik

Die tribologische Mess- und Prüftechnik, kurz als *Tribometrie* bezeichnet, reicht von Untersuchungen an kompletten technischen Systemen unter realen Betriebsbedingungen bis zu labormäßigen Modellprüfungen mit einfachen Probekörpern. Sie betrifft – entsprechend den in Abb. 147 illustrierten Dimensionsbereichen der heutigen Technik – die Makrotechnik die Mikrotechnik und die Nanotechnik. Die metrologisch-systemtechnischen Grundlagen der Tribometrie werden im Abschnitt 13 „Reibungs- und Verschleißdaten“ dargestellt. Inhalt dieses Abschnittes sind mess- und prüftechnischen *Prinzipien, Methoden, Instrumentarien*.

Unter Berücksichtigung dieser Ziele und der Funktion und Struktur tribotechnischer Systeme und Bauteile

lässt sich die tribologische Prüftechnik – speziell die Verschleißprüfung – in sechs unterschiedliche Kategorien einteilen, siehe Abb. 174. Hierbei bedeutet eine höhere Kategorie jeweils eine Vereinfachung des Systems bezüglich des Beanspruchungskollektivs und/oder der Struktur des betreffenden Systems gegenüber der vorhergehenden Kategorie:

- I. Betriebsversuch: Prüfung und Untersuchung originaler kompletter tribotechnischer Systeme unter originalen Betriebs- und Beanspruchungsbedingungen („Feldversuch“)
- II. Prüfstand-Versuch: Prüfung und Untersuchung originaler kompletter tribotechnischer Systeme unter praxisnahen Betriebsbedingungen auf einem Prüfstand
- III. Aggregat-Versuch: Prüfung und Untersuchung originaler Einzelaggregate unter praxisnahen Bedingungen
- IV. Bauteil-Versuch: Bauteiluntersuchungen (Original-Bauteile oder vereinfachte Bauteile) unter praxisnahen Betriebsbedingungen
- V. Probekörper-Versuch: Beanspruchungsähnlicher Versuch mit bauteilähnlichen Probekörpern
- VI. Modell-Versuch: Grundlagenorientierte Untersuchung von Reibungs- und Verschleißprozessen mit speziellen Probekörpern unter beliebigen, aber definierten Beanspruchungen.

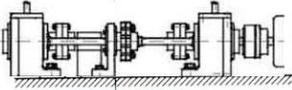
Kategorie	Art des Versuchs		Beispiel: System, Baugruppe, Modell
I	Betriebsversuche und betriebsähnliche Versuche	Betriebsversuch „Feldversuch“	
II		Prüfstandsversuch Gesamtsystem	
III		Prüfstandsversuch: Baugruppe	
IV	Modell Versuche	Bauteilversuch: original oder verkleinert	
V		Probekörperversuch, beanspruchungsähnlich	
VI		Modellversuch, einfache Probekörper	

Abb. 179:

Kategorien der tribologischen Prüftechnik

Die generellen Kennzeichen der Kategorien der tribologischen Prüftechnik sind, dass von Kategorie I. bis zur Kategorie III. die Systemstruktur des zu prüfenden originalen tribologischen Aggregates erhalten bleibt und nur das betreffende Beanspruchungskollektiv vereinfacht wird. Eventuell wird noch der Einfluss von Umgebungsmedien, wie z.B. Staub, vernachlässigt.

Vorteil bei den Kategorien II. und III. gegenüber der Kategorie I. ist das reproduzierbare Beanspruchungskollektiv.

Ab Kategorie IV. bis hinunter zur Kategorie VI. wird auch die Systemstruktur des Prüfsystems immer stärker verändert mit dem Nachteil sinkender Sicherheit der Übertragbarkeit der Prüfergebnisse auf vergleichbare praktische tribotechnische Systeme.

Vorteile der Prüfkategorien IV. bis VI. sind der messtechnisch immer besser zugängliche Tribokontakt, die geringeren Prüfkosten und die kürzeren Prüfzeiten.

Die Vorteile der einzelnen Prüfkategorien macht man sich zunutze, wenn man tribologische Messungen und Prüfungen in einer sogenannten „Prüfkette“ durchführt (Heinke, 1975). Abb. 175 illustriert eine derartige Prüfkette für das Beispiel der Untersuchung von Schwingungverschleiß (SV) in Verstelllagern für PKW-Anwendungen (Heinz, 1982). Die Prüfkette umfasst sowohl werkstoffbezogene Modelluntersuchungen und schmierstoff- bzw. konstruktionsbezogene Bauteilprüfungen als auch Funktionsprüfungen von Erzeugnissen im Dauerlauf mit dem Ziel der Beurteilung der Betriebslebensdauer im Feldeinsatz.

Innerhalb einer Prüfkette müssen beim Übergang von einer Kategorie zur anderen u.a. folgende Korrelationsprüfungen durchgeführt werden:

- Vergleich der Verschleißerscheinungsformen bzw. Verschleißmechanismen
- Vergleich von Verschleißraten

– Vergleich von Bewährungsfolgen von Werkstoffen, Schmierstoffen, konstruktiven Varianten.

Die Prüfkette muss für den jeweiligen Feldeinsatz tribotechnischer Erzeugnisse individuell entwickelt und durch geeignete Korrelationsprüfungen abgesichert werden.

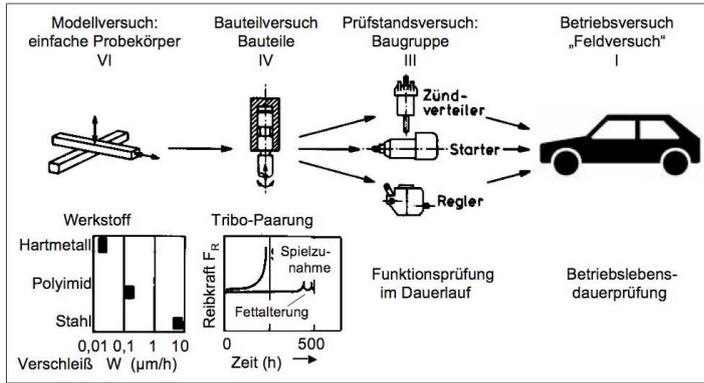


Abb. 180:

Tribologische Prüfkette, dargestellt am Beispiel der Untersuchung von Schwingungverschleiß in Verstellagern für PKW-Anwendungen

12. Mikrotechnik und Tribologie

Die heutige Technik ist durch einen stetigen Trend zur Miniaturisierung gekennzeichnet. Aus der Elektrotechnik wurde durch die Beherrschung kleiner elektrischer Spannungen und Ströme für die Ausführung immer komplexerer Funktionen die Mikroelektronik.

Dieser technische Fortschritt ermöglichte nicht nur neue elektronische Funktionen, sondern führte auch zur Entwicklung einer allgemeinen „Mikrotechnik“. Sie vereint mit Bauteilabmessungen im mm/µm-Bereich Funktionalitäten aus Mikromechanik, Mikrofluidik, Mikroelektronik, Mikromagnetik, Mikrooptik.

Die Mikrotechnik nutzt Effekte, die erst durch Miniaturisierung möglich werden – z. B. geringere thermische Trägheit, veränderte Volumen/Oberflächen-Relationen – und integriert unterschiedliche Funktionsmodule zu kompletten technischen Systemen.

Mikro-elektromechanische Systeme (MEMS) dienen der Realisierung von Mikro-Bewegungsfunktionen mittels elektrostatischer Kräfte (Elektro-Aktoren), siehe Abb. 176 (Czichos, 2008).

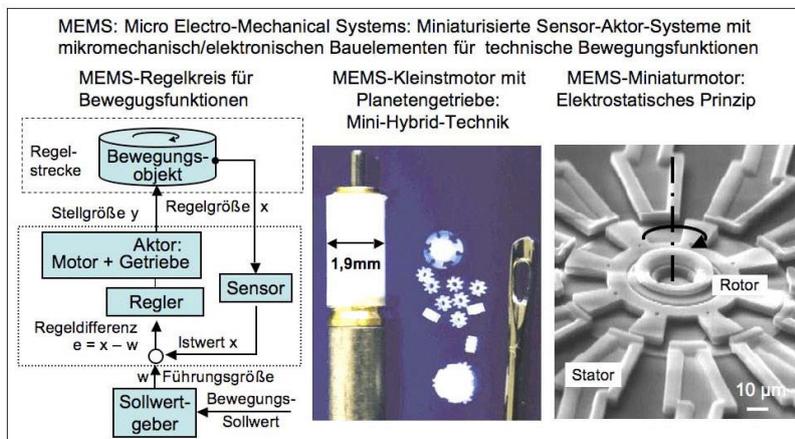


Abb. 181:

Definition und Beispiele von MEMS

Wie alle technischen Systeme benötigen auch MEMS Triboelemente zur Realisierung von Bewegungsfunktionen, hier allerdings in miniaturisierten Dimensionen. Als Beispiel sind in Abb. 177 Erscheinungsbilder eines einfachen mikromechanischen Festkörper-Gleitlagers vor und nach einer tribologischen Beanspruchung wiedergegeben. Außerdem sind elementare Zusammenhänge zwischen Verschleiß und Beanspruchungsparametern; zusammengestellt (Williams and Le, 2006).

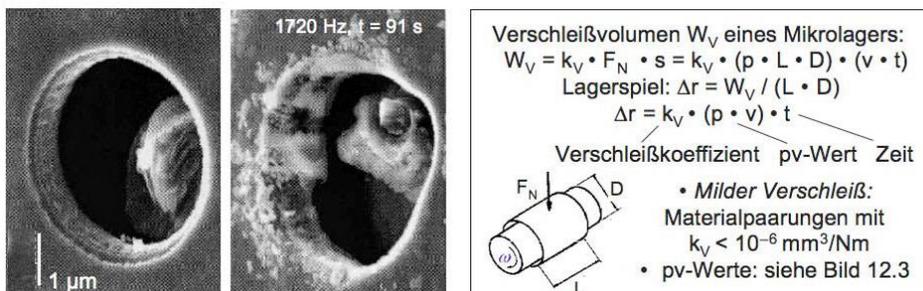


Abb. 182:

MEMS-Beispiel: Gleitlager

Für Mikrotechnik-Gleitlager ist das Lagerspiel Δr ein wichtiger tribologischer Funktionsparameter. Es lässt sich aus dem Verschleißvolumen W_v und den Lagerabmaßen D und L nominell berechnen und ist abhängig vom Verschleißkoeffizient k_v der Lagerpaarung, dem p_v -Wert und der Beanspruchungszeit t , siehe Abb. 177, rechts.

Die Bereiche von nomineller Flächenpressung p und Gleitgeschwindigkeit v , die den p_v -Bereich mikrotechnischer Systeme kennzeichnen, sind in Abb. 178 eingezeichnet. Außerdem sind die p_v -Grenzkurven bewährter Trockengleitlagermaterialien der Makrotechnik und der p_v -Bereich von Mikrolagern eingetragen (Williams and Le, 2006)..

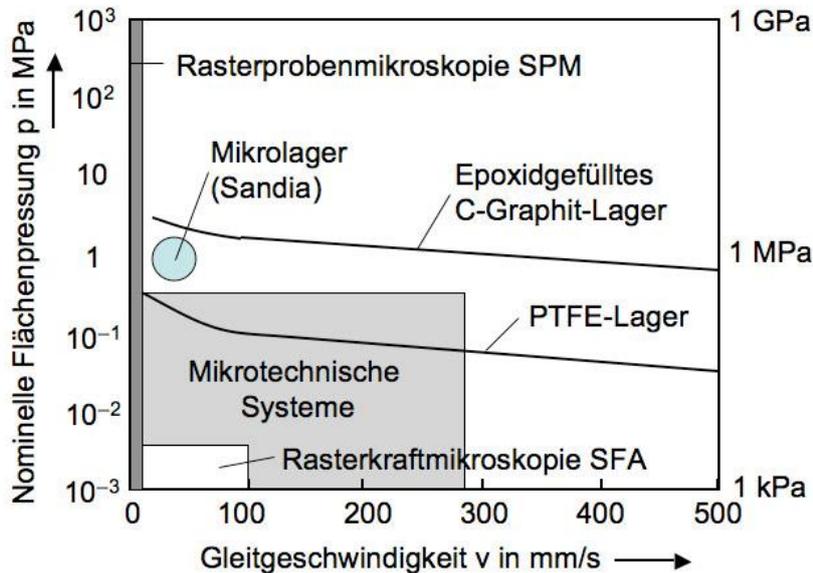


Abb. 183:

Arbeitsbereiche von mikrotechnischen Systemen, Lagerwerkstoffen und mikrotechnischen Prüfmethoden im p_v -Diagramm

Tribologische Beanspruchungen wirken natürlich auch bei der Mikro-Kontaktmechanik von Zahnradpaarungen, wie sie in der MEMS-Technik für eine Translations/Rotations-Bewegungsumwandlung oder für Drehmoment- und Drehzahl-Übersetzungen, bzw. -Untersetzungen, auch im Mikromaßstab erforderlich sind. Abb. 179 zeigt dazu Beispiele, im Teilbild rechts sind auch submikroskopische Verschleißpartikel erkennbar.

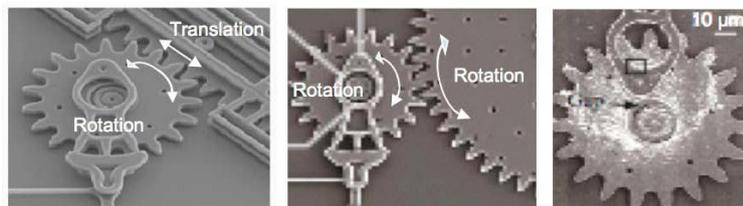


Abb. 184:

Beispiele von Triboelementen in MEMS: Zahnräder

Wie für alle tribologisch beanspruchten technischen Systeme gilt auch für die Tribologie von MEMS, dass *die Elementarprozesse von Reibung und Verschleiß als dissipative, nichtlineare, dynamisch-stochastische Vorgänge in zeitlich und örtlich verteilten Mikrokontakten innerhalb der makroskopischen Wirkflächen ablaufen*. Daher müssen bei der Reibungs- und Verschleißanalyse von MEMS die Verhältnisse der Mikro-Kontaktmechanik genau betrachtet werden, siehe Abb. 179.

Für die mikroskopische Betrachtung der Kontaktgeometrie und Kontaktmechanik bei tribologischer Beanspruchung gilt:

– die Gesamtzahl n der Mikrokontakte ist etwa der Normalkraft F_N proportional, – die Größe der wahren Kontaktfläche A_r , d. h. die Flächensumme der Mikrokontakte, ist näherungsweise der Normalkraft proportional: $A_r \approx \text{konst.} \cdot F_N$.

Die mikroskopische Betrachtung tribologischer Kontakte wurde von Williams 2008 auf die Kontaktmechanik von MEMS angewendet, Abb. 180 illustriert modellmäßig den exemplarischen Vergleich von „Makro“ und „Mikro“.

- Vergleichsgröße*, die als Bezugswert rückführbar (traceable) auf eine Einheit des metrologischen SI-Einheitensystems (*Systeme International d' Unites*) oder einer daraus abgeleiteten Größe sein muss

II. Metrologische Methodik zur Bestimmung physikalischer Daten:

- Prinzip
- Verfahren

III. Dokumentation der Messwerte

- Darstellung als Produkt aus Zahlenwert und Einheit.

Die Darstellung von Reibungs- und Verschleißdaten erfordert – in einer erweiterten Analogiebetrachtung zu physikalischen Größen – das folgende methodische Vorgehen:

I. Systemtechnische Definition der

- tribologischen Messgrößen

– Reibungszahl $f = F_R / F_N$, bezogen auf ein Triboelement-Paar (1)/(2)

– Verschleißkoeffizient $k = \frac{W_v}{F_N} \cdot s$ bezogen auf die Triboelemente (1) und (2)

mit F_R : Reibungskraft, F_N : Normalkraft, W_v : Verschleißvolumen, s : = Gleitweg

- Vergleichsgrößen

Reibungs- und Verschleißgrößen beziehen sich auf Triboelemente, deren Stoff- und Formeigenschaften für Vergleichs- und Bezugszwecke genau zu spezifizieren sind. Dies kann z. B. in Analogie zur Kennzeichnung von Referenzmaterialien erfolgen:

Referenzmaterialien sind Materialien oder Materialkombinationen, bei denen ein oder mehrere Merkmalwerte so genau festgelegt sind, dass sie zur Kalibrierung von Messgeräten, zur Beurteilung von Messverfahren oder zur Zuweisung von stoff- oder stoffkombinationsbezogenen Daten verwendet werden können (ISO Guide 30, 1992).

II. Systemtechnische Methodik zur Bestimmung von Reibungs- und Verschleißdaten

- Prinzip

Reibung Verschleiß	= f (Beanspruchungskollektiv; Systemstruktur)
-----------------------	---

- Verfahren

Die Verfahren der tribologischen Mess- und Prüftechnik zur Bestimmung von Reibungs- und Verschleißdaten sind vielfältig. Sie reichen von Betriebsversuchen und Prüfstandsprüfungen bis zu modellmäßigen Tribometerverfahren und der Messtechnik der Mikro- und Nanoskala. Tribometerverfahren können als „Referenzverfahren“ angesehen werden, wenn sie der dafür gültigen Definition entsprechen :

Referenzverfahren: Eingehend charakterisiertes und nachweislich beherrschtes Prüf-, Mess- oder Analyseverfahren zur

- *Qualitätsbewertung anderer Verfahren für vergleichbare Aufgaben,*
- *Charakterisierung von Referenzmaterialien und Referenzobjekten,*
- *Bestimmung von Referenzwerten.*

Die Ergebnisunsicherheit eines Referenzverfahrens muss angemessen abgeschätzt und dem Verwendungszweck entsprechend beschaffen sein.

III. Dokumentation von Reibungs- und Verschleißdaten in technisch nutzbarer Form.

Tribometrisches Referenzverfahren, Beispiel: Stift-Scheibe System

Ein Beispiel des methodischen Vorgehens zur Gewinnung und Darstellung von Reibungs- und Verschleißdaten für definierte Stahlpaarungen zeigt Abb. 170. Aufgeführt sind die operativen Daten des Beanspruchungskollektivs sowie die Merkmale der Systemstruktur.

Während die Triboelemente und die Triboelementeigenschaften sich numerisch kennzeichnen lassen, sind Triboelement-Wechselwirkungen komplex und haben unterschiedliche Einflüsse auf das statinäre Triboelement (1) und das rotierende Triboelement (2), vgl. dazu Abb. 181.

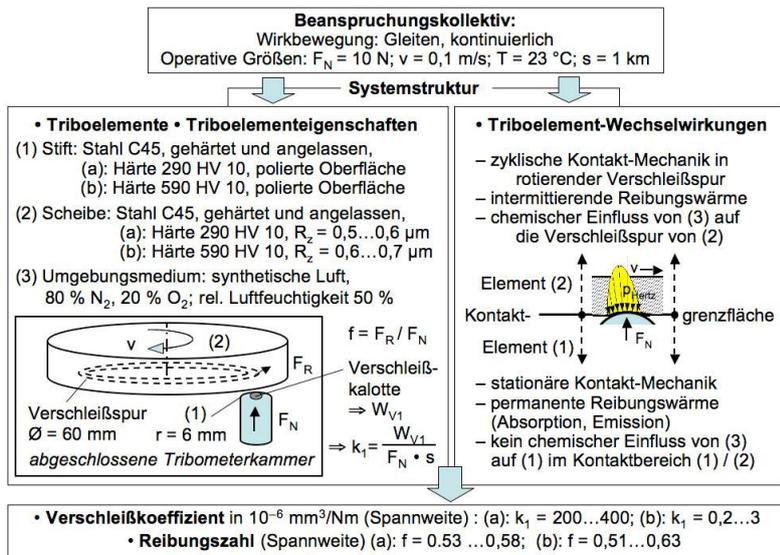


Abb. 186:
Beispiel eines tribometrischen Referenzverfahrens

Das angewendete Tribometerverfahren kann auf Grund der Erfassung aller relevanten Parameter gemäß der obigen Definition als „tribometrisches Referenzverfahren“ bezeichnet werden.

Tribologische Datenbank für Reibungs- und Verschleißdaten

Die Computertechnologie bietet heute die Möglichkeit, Reibungs- und Verschleißdaten mit den relevanten Systemdaten zu speichern und für technische Anwendungen nutzbar zu machen. Ein Beispiel ist die tribologische Datenbank TRIBOCOLLECT. In dieser Datenbank sind Reibungs- und Verschleißdaten zusammengestellt, die in der Fachgruppe *Tribologie und Verschleißschutz* der BAM seit Ende der 1960er Jahre, d. h. unmittelbar nach Begründung des interdisziplinären Fachgebiets der Tribologie, an vielfältigen Materialpaarungen unter definierten Versuchsbedingungen bestimmt und stetig aktualisiert und erweitert werden. Die Datenbank ermöglicht die vergleichende Betrachtung des tribologischen Verhaltens von Werkstoffen. Sie ist ein Rechercheninstrument zur Auswahl von Kandidatwerkstoffen für technische Anwendungen und umfasst gegenwärtig mehr als 15000 Datensätze. In Abb. 182 sind die Systemparameter eines Datensatzes zusammengestellt.

Bezeichnung des Tribosystems		01	
Struktur des Tribosystems	WERKSTOFFPAARUNG	Grundkörper	Gegenkörper
	Bezeichnung	02	03
	Abmessungen	04	05
	Werkstoff	06	07
	Rauheiten	08 R_a, R_z	09 R_a, R_z
		Zwischenstoff	Umgebungsmedium
	Bezeichnung	10	11
	Aggregatzustand	12 fest/flüssig/gasförmig	13 flüssig/gasförmig
Beanspruchungskollektiv	Reibungszustand	14 Festkörper-/Flüssigkeits-/Gas-/Misch-/Grenzreibung	
	Bewegungsart	15 gleiten/wälzen/bohren/stoßen	17 oszillierend 17 a Frequenz 17 b Amplitude
	Bewegungsablauf	16 kont./intermittierend/repetierend	
	Normalkraft N	18 18 a typisch 18 b Verschleißbeginn	
	Pressung N/mm^2	19 19 a geometrisch 19 b Hertzsche Pressung	
	Geschwindigkeit m/s	20 20 a min. 20 b mittlere 20 c max.	
	Betriebstemperatur $^{\circ}\text{C}$	21 21 a min. 21 b typische 21 c max.	
	Beanspruchungsdauer h	22	
RV-Daten	Reibungszahl	23 23 a min. 23 b max.	
	zul. Verschleißlänge μm	24 a (Grundkörper)	24 b (Gegenkörper)
	zul. Verschleißvolumen mm^3	25 a (Grundkörper) 25 b (Gegenkörper)	

Abb. 187:
Datenblatt der Kenngrößen tribotechnischer Systeme: Grundlage für die Analyse, die Dokumentation und das Retrieval von Reibungs- und Verschleißdaten

Bei einer Recherche werden gewünschte Werte für Reibung und Verschleiß in die Datenbank eingegeben und es wird nach tribologischen Systemen gefragt, die diese Werte aufweisen. Folgende „Erwartungswerte“ sind als „Vorgaben“ in die Datenbank einzugeben:

- Verschleißkoeffizient Grundkörper (Eingriffsverhältnis = 100 %),
- Verschleißkoeffizient Gegenkörper (Eingriffsverhältnis < 100 %),
- Endreibungszahl

- Proben temperatur
- Gleitgeschwindigkeit
- Zwischenmedium.

Mit einem Rechercheprogramm werden in der Datenbank Datensätze ermittelt, die diesen Vorgaben entsprechen. Es werden Attribute ausgegeben, die zu den Vorgaben passen und die ein Tribosystem gemäß der Systembeschreibung von Bild 6.2 kennzeichnen:

Eine Übersicht über das gesamte Spektrum der in der Datenbank gespeicherten Daten des Verschleißkoeffizienten (Summe der Verschleißkoeffizienten von Grund- und Gegenkörper) und der Endreibungszahl gibt Bild 13.3.

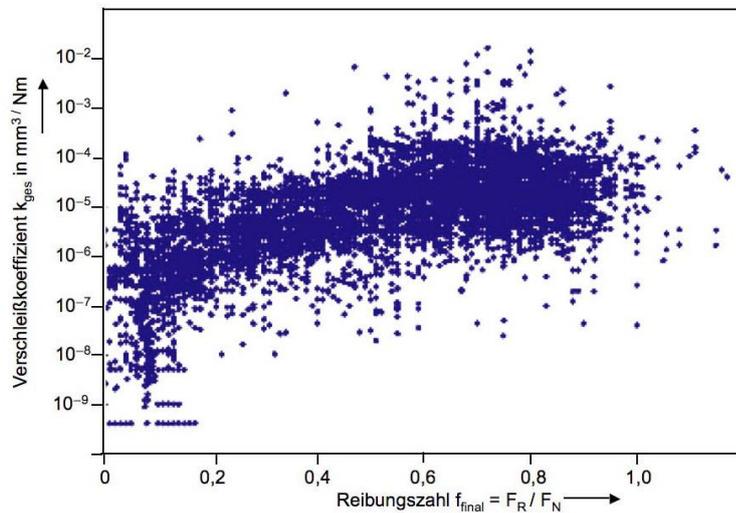


Abb. 188:

Darstellung des Spektrums von Reibungs- und Verschleißdaten (8737 Datensätze)

Für jeden der in Bild Abb. 183 gezeigten Reibungs- und Verschleiß-Datenpunkte sind die relevanten tribologischen Parameter gemäß Abb. 182 in der Datenbank hinterlegt. Als Ergebnis einer Recherche werden für einen vorgegebenen Datenpunkt folgende Informationen ausgegeben:

- a: Struktur des Tribosystems,*
- b: Beanspruchungskollektiv,*
- c: Reibungs- und Verschleißdaten*

Diese Daten bilden eine fundierte Grundlage für die Auswahl potentiellen Tribomaterialien für tribotechnische Anwendungen. Detaillierte Informationen über die tribologische Datenbank und die Recherchemöglichkeiten sowie Beispiele technischer Anwendungen sind über das Internet erhältlich: www.bam.de → Datenbanken → TRIBOCOLLECT.

Literatur

- Amontons, G.: De la Resistance Causée dans les Machines. Histoire Acad. Roy. Sci. Paris 12(1699) 206.
- Bhushan, Bh. (Editor): Micro/Nanotribology and Its Applications. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1997).
- Bhushan, B. (ed.): Springer Handbook of Nanotechnology, Berlin Heidelberg, Springer 2004.
- Buckley, D. H.: Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication. Amsterdam:Elsevier, 1981, p. 389, 322.
- Coulomb, E.: Théorie des machines simples. Mem. Math. Phys. Paris 10 (1785) 161.
- Czichos, H.: Festkörperreibung – Teilgebiet der Tribologie. Umschau 98 (1971) 116.
- Czichos, H.: The principles of systems analysis and their application to tribology. ASLE Trans. 17 (1974) 300.
- Czichos, H.: Tribology and its many Facets: From Macroscopic to Microscopic and Nanoscale Phenomena. Meccanica 36 (2001) 605.
- Czichos, H.: Mechatronik Grundlagen und Anwendungen technischer Systeme. Wiesbaden:Vieweg +Teubner, 2008.
- DUBBEL, Taschenbuch für den Maschinenbau (Grote, K.-H.; Feldhusen, J., Hrsg.), Teil F
Grundlagen der Konstruktionstechnik. Berlin: Springer 2007, F7.
- Feynman, R. P.: There is plenty of room at the bottom. Engineering and Science, (1960) 20. (Dt. Übersetzung in: Kultur und Technik, 1/2000, S. 1-8).
- Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M.: The Feynman Lectures on Physics. Reading: Addison-Wesley, 1963. (Dt. Übersetzung, Band 1, Oldenburg-Verlag München, 2007, S. 166 f.).
- Fleischer, G.: Systembetrachtungen zur Tribologie. Wiss. Z. TH Magdeburg 14 (1970) 415.
- Fleischer, G.: Tribologie und Schlüsseltechnologien. Schmierungstechnik 20 (1989) 4.
- Gnecco, E.; Meyer, F. (Eds.): Fundamentals of Friction and Wear at the Nanoscale. Berlin:Springer, 2007.
- Göttner, G. H.: Tribologie – Begriff, Wesen, Bedeutung. Schmiert. Tribol. 17 (1970) 285.
- Heinke, G.: Verschleiß – eine Systemeigenschaft. Auswirkungen auf die Verschleißprüfung. Z. Werkstofftech. 6 (1975) 164.
- Heinz, R.: Betriebs- und Laborprüftechniken für reibungs- und verschleißbeanspruchte Bauteile, in: Reibung und Verschleiß von Werkstoffen, Bauteilen und Konstruktionen
(Czichos, H., Federführender Autor). Grafenau: Expert-Verlag, 1982, S. 169.
- HÜTTE Das Ingenieurwissen, 33. Auflage. Berlin und Heidelberg: Springer, 2008, S. D1.
- Jost, H. P. (Chairman): Lubrication (Tribology) Education and Research – A report on the present position and industry's needs. London: Her Majesty's Stationery Office, 1966.
- Österle, W. et al.: Friction Control during Automotive Braking. Wear, 263 (2007) 1189.
- Salomon, G.: Application of systems thinking to tribology. ASLE Trans. 17 (1974) 295.
- Singer, I.L. and Pollock, H.M.: Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes. NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
- Tomlinson, G. A.: A molecular theory of friction. Phil. Mag. 7 (1929) 905.
- Wahl, H.: Allgemeine Verschleißfragen. Technik 3 (1948) 193.
- Williams, J. A. and Le, H.R.: Tribology and MEMS. J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006)R201.
- Zum Gahr, K. H.: Tribologie: Reibung – Verschleiß – Schmierung. Naturwissenschaften 72 (1985) 260.