

Institut für Fertigungstechnik / Lehrstuhl für Laser- und Oberflächentechnik

VORLESUNG FERTIGUNGSTECHNIK I

Prof. Dr. Frank Brückner,
Dresden, 25. Januar 2019

Prof. Dr. Eckhard Beyer

Vorlesungsplan FT I / Oberflächen- und Schichttechnik

25.01. Wiederholung / Fragen

chemische Verfahren / Galvanik

- Korrosion
- Lackieren
- Galvanisieren
- Verzinken
- Eloxieren
- Emaillieren



Spanen mit
geometr.
unbestimm.
Schneide

Abtragen

Reinigen

Verfestigen
durch
Umformen

Thermo-
mechan.
Behandeln

Wärme-
behandeln

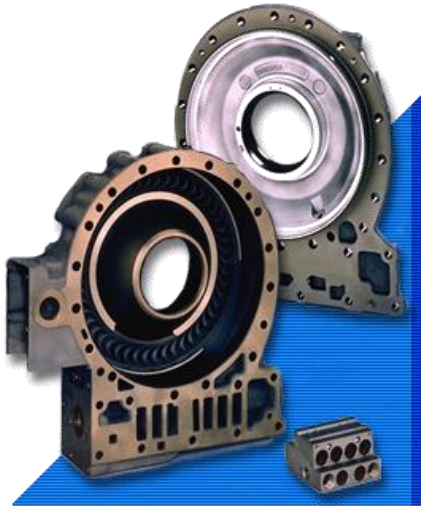
Beschichten
aus dem
flüssigen
Zustand

Beschichten
aus d. breiig-
pastenförm.
Zustand

Beschichten
aus d. gas-
od. dampff.
Zustand



Übersicht



Anodisch oxidierte Teile
<http://www.anox.nl>

Korrosionsschutz	Verschleißschutz
elektrolytisches / galvanisches Metallabscheiden	elektrolytisches Metallabscheiden
chemisches Metallabscheiden	chemisches Metallabscheiden
Anstrichbeschichten -Tauchen, Spritzen	phys. Abscheiden aus der Dampfphase (PVD)
Plastbeschichten -Wirbelsintern, elektrostatisch	chem. Abscheiden aus der Dampfphase (CVD)
Thermisches Spritzmetallisieren - Metallspritzen; Lichtbogen-, Plasmaspritzen	thermisches Spritzen
Feuermetallisieren - Schmelztauchen	Auftragschweißen
Emaillieren	Ionenplattieren

Korrosion und Korrosionsschutz

Die DIN 50 900 Teil 1 definiert Korrosion als:

„**Reaktion** eines metallischen Bauteiles mit seiner **Umgebung**, die eine **messbare Veränderung** des Werkstoffes erwirkt und zu einer **Beeinträchtigung der Funktion** eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann“.

Ursache der Korrosion von Metallen

elektrochemische Korrosion

chemische Korrosion

Gegenmaßnahmen

aktiver Korrosionsschutz

passiver Korrosionsschutz

Voraussetzung/Triebkräfte:

Inhomogenitäten in Zusetzung, Heterogenitäten,
Potentialunterschiede

→ Elektronenaustausch, Stattfinden einer Redoxreaktion

stimulierend:

H₂O, O₂, CO₂, Abgase, Staub,... → „Belüftungselement“

Korrosionsmechanismen



Trinkwasserrohr aus verzinktem Stahl
<http://www.korrosion-online.de>

- elektrochemische Korrosion an Oberflächen von Metallen
elektrochemische Metallkorrosion
- Fe: Rost = **hydratisierte Eisenoxide** wie FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4
- chemische Korrosion (chem. u./o. phys. Vorgänge)
→ **chemische Metallkorrosion** als
 - **Hochtemperaturkorrosion** von Metallen
 - **Umwandlung u. Auflösung** von Metallen
 - Korrosion durch **Mikroorganismen**
- Auflösung silikatischer Werkstoffe
- Abbau organischer Hochpolymere

Voraussetzung/Triebkräfte:

Inhomogenitäten in Zusetzung, Heterogenitäten,
Potentialunterschiede

→ Elektronenaustausch, Stattfinden einer Redoxreaktion

stimulierend:

H_2O , O_2 , CO_2 , Abgase, Staub,... → „Belüftungselement“

Wichtige Erscheinungsformen der Korrosion nach DIN 50900 sind:



interkristalline Korrosion

- liegt vor, wenn im **Gefüge der Metalle an Korngrenzen** infolge elektrochemischer Einflüsse Materialzersetzung auftritt und damit Verminderung der Festigkeit verursacht wird



Flächenkorrosion

- liegt vor, wenn metallischer Werkstoff **von der Oberfläche annähernd gleichförmig abgetragen** wird
- diese Form ist auch Grundlage für Berechnung des Massenverlustes bei der Ermittlung der **Korrosionsgeschwindigkeit**



Lochfraßkorrosion

- liegt vor, wenn **kraterförmige**, die Oberfläche unterhöhle oder **nagelstichartige** Vertiefungen auftreten
- Tiefe der Lochfraßstellen ist meist größer als ihr Durchmesser

Übersicht, Teil II

Korrosionsschutz	Verschleißschutz
artfremd	
elektrolytisches / galvanisches Metallabscheiden	elektrolytisches Metallabscheiden
chem. Metallabscheiden	chem. Metallabscheiden
Anstrichbeschichten - Tauchen, Spritzen	phys. Abscheiden aus der Dampfphase (PVD)
Plastbeschichten - Wirbelsintern, elektrostatisch	chem. Abscheiden aus der Dampfphase (CVD)
thermisches Spritzmetallisieren - Metallspritzen; Lichtbogen-, Plasmaspritzen	thermisches Spritzen
Feuermetallisieren - Schmelztauchen	Auftragschweißen
Emaillieren	Ionenplattieren

Arten von Lacken

Pulverlacke
Klarlacke + Bindemittel
Nasslacke
Wasser- und Elektrotauchlacke

Verarbeitung von Lacken



Wirbelgesinterte Rohrbögen
<http://www.sit-salzgitter.de/>

- lösungsmittelhaltig:
 - Handpistole (airless, Druckluft, elektrostatisch)
 - Automatikpistole (airless-elektrostatik, Luft-elektrostatik)
 - Turbo-Automatikdüse
 - Sprühglocke, Sprühscheibe, Sprühspalt
- wasserhaltig:
 - Wasserlacke; Verarbeitung wie lösungsmittelhaltige Lacke
 - Elektrotauchlacke; anaphoretisches und kataphor. Tauchlackieren
- Pulverlacke:
 - Sprühtechnik, Wirbelsintern, Flammgespritzen

Moderne Pulverbeschichtungsanlagen



Korrosionsschutz	Verschleißschutz
artfremd	
elektrolytisches / galvanisches Metallabscheiden	elektrolytisches Metallabscheiden
chemisches Metallabscheiden	chemisches Metallabscheiden
Anstrichbeschichten - Tauchen, Spritzen	phys. Abscheiden aus der Dampfphase (PVD)
Plastbeschichten - Wirbelsintern, elektrostatisch	chem. Abscheiden aus der Dampfphase (CVD)
thermisches Spritzmetallisieren - Metallspritzen; Lichtbogen-, Plasmaspritzen	thermisches Spritzen
Feuermetallisieren - Schmelztauchen	Auftragschweißen
Emaillieren	Ionenplattieren

Galvanotechnik

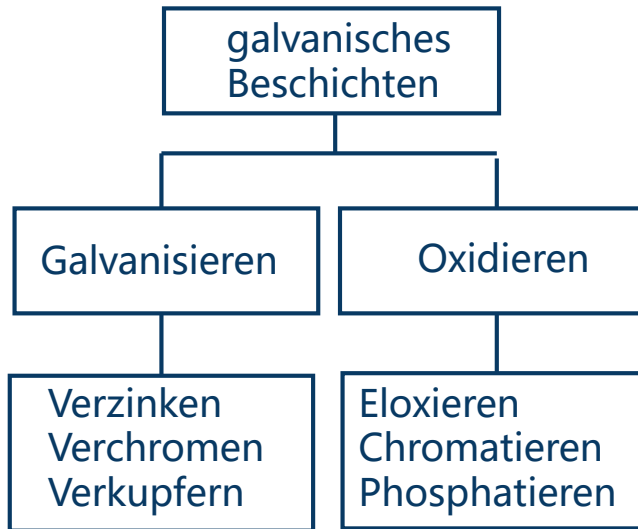
Galvanotechnik ist in Oberflächen- und Schichttechnik ein **Überbegriff**

- beinhaltet im eigentlichen Sinne die **elektrochemischen**,
- im erweiterten Sinne jedoch auch die **chemischen Verfahren** der

Metallabscheidung und Umwandlung von Metalloberflächen, inclusive Vor- und Nachbehandlung

Hierzu gehören:

- Metallabscheidung **ohne** Stromquelle
- Metallabscheidung **mit** Stromquelle
- anodische Oxidation
- chemische Abscheidung



Stromlos abgeschiedene Schichten - Merkmale

Abscheidung **ohne äußeren Strom**, mit Hilfe chemischen *Reduktionspartner aus wässrigen Metallsalzlösungen*
→ Hauptbestandteil: Salz des schichtbildenden Metalls
→ Vorteil: Werkstück muss nicht metallisch sein!

Schichtwerkstoffe

Ni, Cu, Ag, Sn,
Schichtverbunde Ni-P, Ni-B Dispersionsschichten

Hauptverfahren:

chemisch Vernickeln: Verschleiß- und Korrosionsschutz

chemisch Verkupfern: Leitschichten

Merkmale

- Ausbildung eines **galvanischen Elementes aus Elektrolytlösung (Metall-Kationen)**
- **Redoxreaktion; heterogene Katalyse**
- **gleichmäßige und konturentreue** Beschichtung, Toleranz $\pm 1 \mu\text{m}$
- jedoch komplizierte **Badführung** und
- geringere **Vielfalt** als beim elektrolytischen Abscheiden

Elektrochemische Spannungsreihe [Bearbeiten]

(Standardpotenziale bei 25 °C und 101,3 kPa)

Element im Redox-
Paar,

dessen Oxidationsstufe

sich ändert

	Ox	+ z e ⁻	□ Red	Standardp
Sauerstoff (O)	S ₂ O ₈ ²⁻	+ 2e ⁻	□ 2 SO ₄ ²⁻	+2,00 V
Sauerstoff (O)	H ₂ O ₂ + 2 H ₃ O ⁺	+ 2e ⁻	□ 4 H ₂ O	+1,78 V
Gold (Au)	Au ⁺	+ e ⁻	□ Au	+1,69 V
Gold (Au)	Au ³⁺	+ 3e ⁻	□ Au	+1,42 V
Chlor (Cl)	Cl ₂	+ 2e ⁻	□ 2Cl ⁻	+1,36 V
Sauerstoff (O)	O ₂ + 4 H ₃ O ⁺	+ 4e ⁻	□ 6 H ₂ O	+1,23 V
Platin (Pt)	Pt ²⁺	+ 2e ⁻	□ Pt	+1,20 V
Quecksilber (Hg)	Hg ²⁺	+ 2e ⁻	□ Hg	+0,85 V
Silber (Ag)	Ag ⁺	+ e ⁻	□ Ag	+0,80 V
Eisen (Fe)	Fe ³⁺	+ e ⁻	□ Fe ²⁺	+0,77 V
Kupfer (Cu)	Cu ⁺	+ e ⁻	□ Cu	+0,52 V
Schwefel (S)	S	+ 2e ⁻	□ S ²⁻	+0,48 V
Eisen (Fe)	[Fe(CN) ₆] ³⁻	+ e ⁻	□ [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	+0,361 V
Kupfer (Cu)	Cu ²⁺	+ 2e ⁻	□ Cu	+0,34 V
Kupfer (Cu)	Cu ²⁺	+ e ⁻	□ Cu ⁺	+0,16 V
Zinn (Sn)	Sn ⁴⁺	+ 2e ⁻	□ Sn ²⁺	+0,15 V
Wasserstoff (H₂)	2H⁺	+ 2e⁻	□ H₂	0
Eisen (Fe)	Fe ³⁺	+ 3e ⁻	□ Fe	-0,04 V

Zinn (Sn)	Sn ⁴⁺	+ 2e ⁻	□ Sn ²⁺	+0,15 V
Wasserstoff (H₂)	2H⁺	+ 2e⁻	□ H₂	0
Eisen (Fe)	Fe ³⁺	+ 3e ⁻	□ Fe	-0,04 V
Blei (Pb)	Pb ²⁺	+ 2e ⁻	□ Pb	-0,13 V
Zinn (Sn)	Sn ²⁺	+ 2e ⁻	□ Sn	-0,14 V
Nickel (Ni)	Ni ²⁺	+ 2e ⁻	□ Ni	-0,23 V
Cadmium (Cd)	Cd ²⁺	+ 2e ⁻	□ Cd	-0,40 V
Eisen (Fe)	Fe ²⁺	+ 2e ⁻	□ Fe	-0,41 V
Nickel (Ni)	NiO ₂ + 2 H ₂ O	+ 2e ⁻	□ Ni(OH) ₂ + 2 OH ⁻	-0,49 V
Zink (Zn)	Zn ²⁺	+ 2e ⁻	□ Zn	-0,76 V
Wasserstoff	2 H ₂ O	+ 2e ⁻	□ H ₂ + 2 OH ⁻	-0,83 V
Chrom (Cr)	Cr ²⁺	+ 2e ⁻	□ Cr	-0,91 V
Mangan (Mn)	Mn ²⁺	+ 2e ⁻	□ Mn	-1,18 V
Titan (Ti)	Ti ³⁺	+ 3e ⁻	□ Ti	-1,21 V
Aluminium (Al)	Al ³⁺	+ 3e ⁻	□ Al	-1,66 V
Titan (Ti)	Ti ²⁺	+ 2e ⁻	□ Ti	-1,77 V
Magnesium (Mg)	Mg ²⁺	+ 2e ⁻	□ Mg	-2,38 V

Bedingungen

1. **Potentialunterschied vorhanden**
2. **Elektronenaustausch möglich**
3. **Gesamter Prozess katalysierbar**

Metallsubstrate

elektrochemisch **unedler** als der Schichtstoff

→ **Ionenaustauschverfahren**

elektrochemisch **edler** als der Schichtstoff

→ **Reduktionsverfahren** (am häufigsten)

→ Kontaktverfahren

→ kurzer kathodischer Stromstoß

Nichtmetallsubstrate

Ionogenes Aktivieren

→ Erzeugung leitfähiger Schichten durch „**Bekeimen**“ mit Edelmetalllösungen
z.B. Palladiumchlorid PdCl_4

= aktiver Bereich, in dem **Reduktion von Me-Kationen** möglich ist

Kolloidales Aktivieren

→ dispergierte Edelmetallkolloide werden adsorbiert

= aktiver Bereich

Elektrolytisch abgeschiedene Schichten - Merkmale

Schichten werden

- in meist **wässrigen Metallsalzlösungen** („Elektrolyte“) unter Zuhilfenahme einer
- **äußeren Stromquelle** erzeugt, das
- **Bauteil** ist als **Katode** gepolt, **Anode** enthält **Schichtwerkstoff**
- **Ionenbewegung** in der Lösung ist mit **Materialtransport** verbunden
- **Entladung** bei Auftreffen auf Elektrode → **Abscheiden** des Metalls

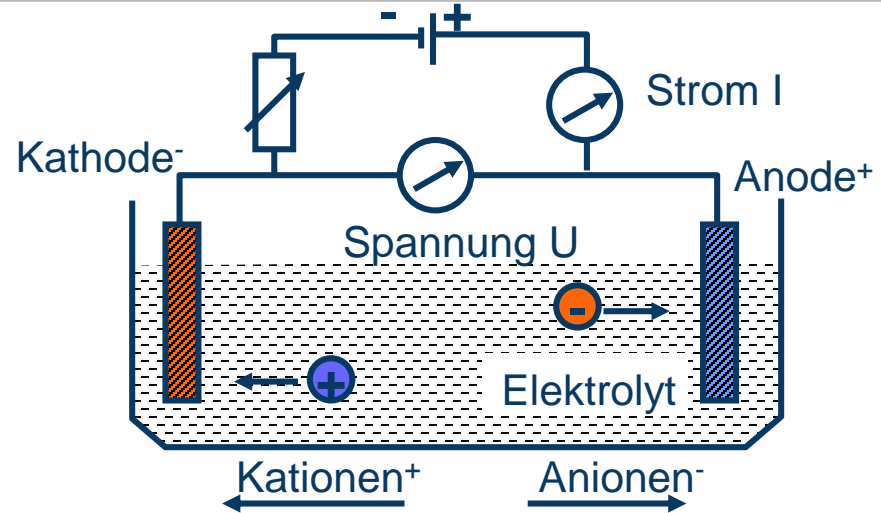
Schichtwerkstoffe

Metalle: Cr / Ni / Fe / Co / Cu / Al / Ag / Cd / Sn / Pb

Legierungen: binär Messing, Bronze, Blei-Zinn
ternär Cu-Cr-Ni, Cu-Sn-Zn, Sn-Cu-Pb

Dispersionsschichten: Hartstoffe oder Gleitstoffe im Metall
z.B. Ni+SiC, Co+Cr₃C₂

Galvanisch - elektrolytisches Metallabscheiden

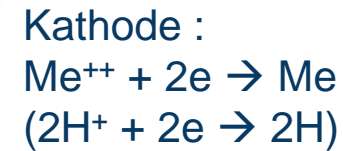
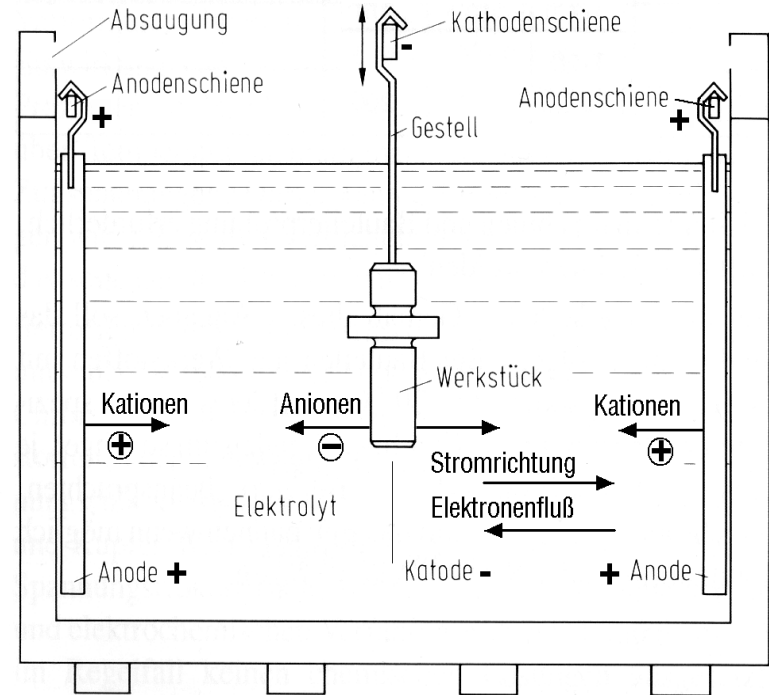
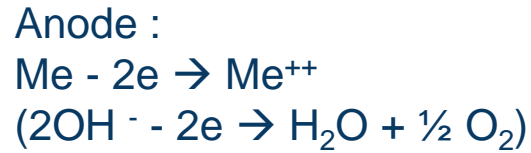


Wanderungs- und Anlagerungsbewegung von Kationen in wässriger Lösung

Quelle der Kationen:

- **Anode**, die **in Lösung** geht
- **ionisierter Elektrolyt**
- angelegte Spannung bewirkt **Wanderung** der Kationen
- **Niederschlag** der Kationen auf der Kathode
- Bedingung: Werkstücke sind **metallisch leitend oder metallisiert**
- theoretisch: jedes Metall abscheidbar
- praktisch: nicht jedes Metall auf jedem abscheidbar (edel / unedel)
- **Zwischenschichten** erforderlich

Galvanisches Bad



Galvanische Elektrolyte

Grundbestandteile

- Metallträger
 - Lösungsmittel
 - Komplexbildner
 - Salze zur Verbesserung der Anodenlöslichkeit
 - Puffersubstanzen
 - Substanzen zur Erhöhung der Leitfähigkeit
 - Glanzbildner
 - Einebner
 - Substanzen zur Verringerung der inneren Spannungen
 - Netzmittel (Tenside)
-
- ungewollter Einbau von Wasserstoff führt zu Werkstoffversprödung!
 - Schichten an Spitzen und Kanten dicker als auf Fläche

zu beachten

Quelle: Buch V. Schmidt

Spannungsverluste in Elektrolyten

Zur Gewährleistung eines hohen Stromflusses durch den Reaktor sollte die **Wanderungsgeschwindigkeit** der Ladungsträger **hoch**, also der **Widerstand des Elektrolyten R_{EI}** möglichst gering sein.

→ stoffspezifische Größe zur Charakterisierung der Ionenbeweglichkeit:

ionische Leitfähigkeit κ (Werte 0,05 ...4,5 S/cm bzw. Ω^{-1}/cm für Flüssigkeiten)

→ für zwei Elektroden mit der **Fläche A** und dem **Abstand d** , an die von außen eine Spannung U angelegt wird, gilt:

$$\kappa = \frac{d}{A} \cdot L \quad \text{mit } L \text{ als Leitwert eines Leiters bzw. Kehrwert des Widerstandes } R_{EI}$$

$$L = \frac{1}{R_{EI}} = \kappa(T, c) \cdot \frac{A}{d}$$

(κ ist zusätzlich von Temperatur T und Konzentration c des Elektrolyten abhängig)

- Stromfluss durch einen Elektrolyten verursacht wegen begrenzter ionischer Leitfähigkeit einen **Spannungsverlust ΔU_{IR}** in Zelle bzw. Reaktor \rightarrow auch als **Überspannung η_{IR}** bezeichnet

$$\Delta U_{IR} = \eta_{IR} = I \cdot R_{EI}$$

$$\Delta U_{IR} = \eta_{IR} = \frac{I \cdot d}{A \cdot \kappa(T,C)} = \frac{j \cdot d}{\kappa(T,C)} : \text{wichtige Ausgangsgleichung für die Konstruktion eines}$$

elektrochemischen Reaktors – Spannungsverluste geringer, wenn spezifische Leitfähigkeit mögl. hoch und Elektrodenabstand mögl. gering sind

- Praxis:
- Säuren oder Laugen hoher Konzentration
 - Betriebstemperaturen bei 20-80°C
 - Elektrodenabstand oft < 1cm

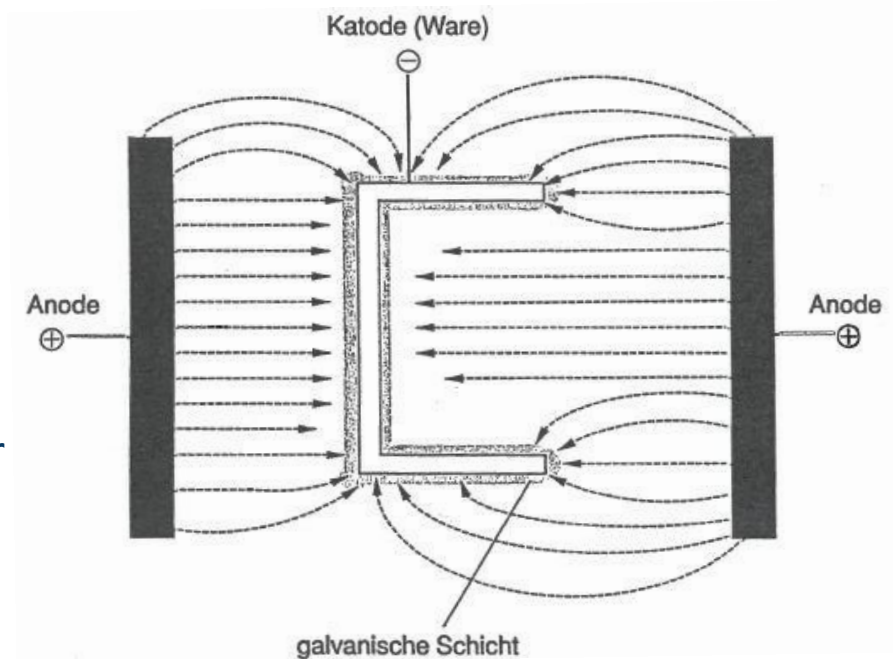


Galvanik Leiterbildaufbau

die im Fotoresist frei entwickelten Leiterbahnen und Pads werden in den galvanischen Kupferbädern auf ca. 35µm aufgekupfert und mit einer ca. 6µm -10µm dicken Zinnschicht versehen, die beim anschließenden Ätzen die Leiterbahnen und Pads schützt



- auf realer Werkstückoberfläche scheidet sich Metallschicht **nicht gleichmäßig** ab
 - Schichtdickenunterschiede sind umso ausgeprägter, je stärker Gegenstand **profiliert** ist, Kanten weisen hohe Schichtstärke auf, Hohlräume werden nicht beschichtet (siehe Anforderungen an Elektrolyten)
 - Ursache: **Stromdichteverteilung** auf der Werkstückoberfläche
- **Kanten: hohe Stromdichte**
 → **Hohlraum: Abschirmung**



Anforderungen an den Elektrolyten (wässrige Lösungen)

Hauptanforderungen „Metallverteilung“

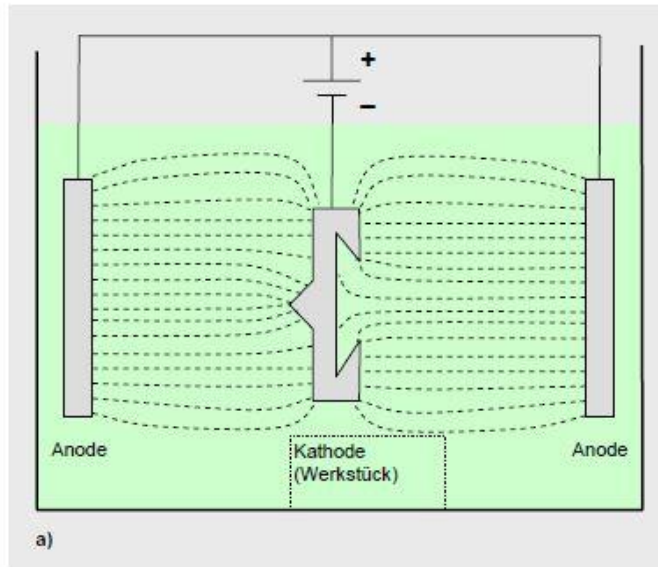
1. **Streifähigkeit** – Eigenschaft, die Abscheidung des Metalls unabhängig vom Abstand zur Anode bzw. von der lokalen Stromdichte gleichmäßig erfolgen zu lassen
2. **Deckfähigkeit** - Vermögen, bei geringer lokaler Stromdichte noch zu beschichten; eine Metallabscheidung auch in Bohrungen u. ä. zu ermöglichen
3. **Einebnung** –Vermögen, bestehende Oberflächenrauigkeiten vermindern bzw. Mirkorauhigkeiten einebnen zu können

weitere Faktoren:

Glanzgrad; Duktilität des Überzugs, Härte, Spannungen, Porigkeit, elektrische Oberflächenleitfähigkeit, Haftfestigkeit, Mikrorissaufreten,...

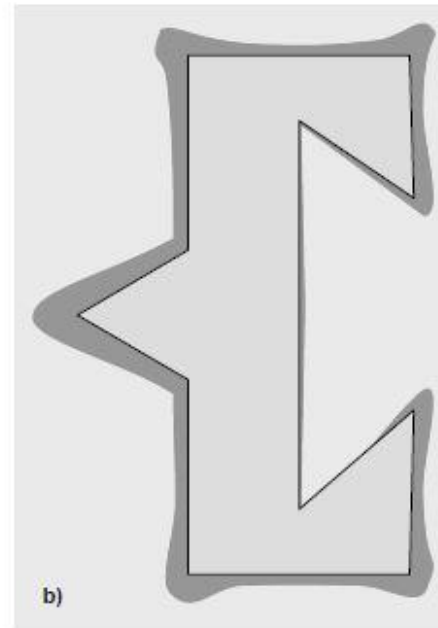
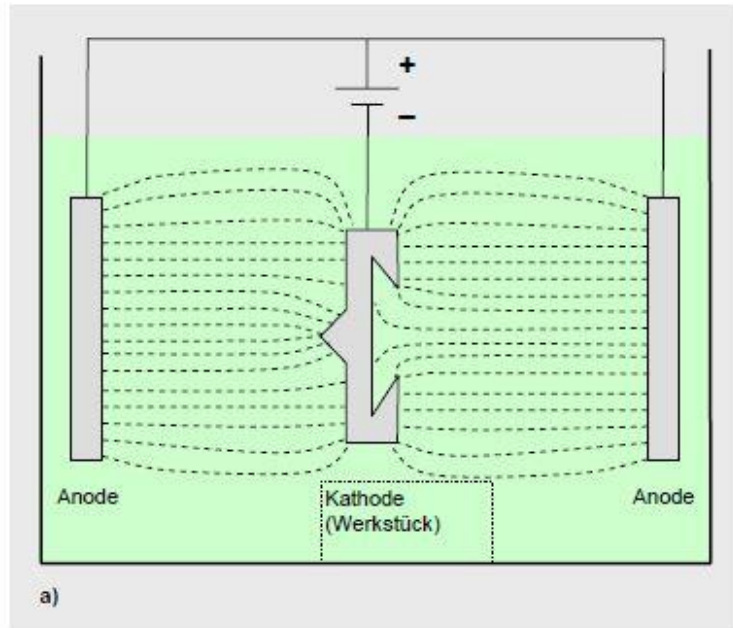
- die für galvanische Bäder einzusetzenden Elektrolyte werden im allgemeinen bei **Fachfirmen chemisch komponiert**
- dabei spielt die mit hohem Aufwand verbundene **analytische Überwachung** der Bäder eine große Rolle

- auf einer realen Werkstückoberfläche scheidet sich Metallschicht nicht gleichmäßig ab
- Schichtdickenunterschiede sind umso ausgeprägter, je stärker der Gegenstand profiliert ist, Kanten weisen eine hohe Schichtstärke auf, Hohlräume werden nicht beschichtet (siehe Anforderungen an Elektrolyten)
- Ursache: Stromdichteverteilung auf der Werkstückoberfläche



a) Stromlinienverlauf im Elektrolyten

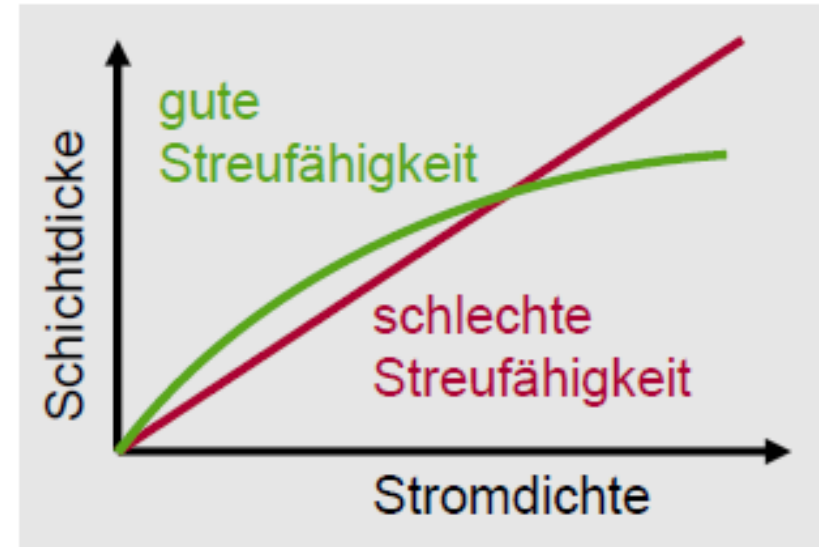
- auf einer realen Werkstückoberfläche scheidet sich Metallschicht nicht gleichmäßig ab
- Schichtdickenunterschiede sind umso ausgeprägter, je stärker der Gegenstand profiliert ist, Kanten weisen eine hohe Schichtstärke auf, Hohlräume werden nicht beschichtet (siehe Anforderungen an Elektrolyten)
- Ursache: Stromdichteverteilung auf der Werkstückoberfläche



- a) Stromlinienverlauf im Elektrolyten
b) **Metallverteilung nach dem Galvanisieren**

Vorteile guter Streufähigkeit

- **Materialeinsparung** durch Vermeiden zu hoher Schichtdicken an exponierten Stellen
- Gewährleistung der **Maßhaltigkeit**
- **gute Verformbarkeit** der Bauteile
- **keine Fehlstellen** durch Rücklösung beim Passivieren
- **kürzere Expositionszeit** zur Erzielung einer Mindestschichtdicke
- zu hohe Schichtdicken führen zu **spröden** Schichten



Steuerung der Kathodenpolarisation beim galvanischen Verzinken

- Erhöhung der Diffusionsüberspannung
- durch Herabsetzen der Zink-Konzentration
- durch Erniedrigung der Temperatur

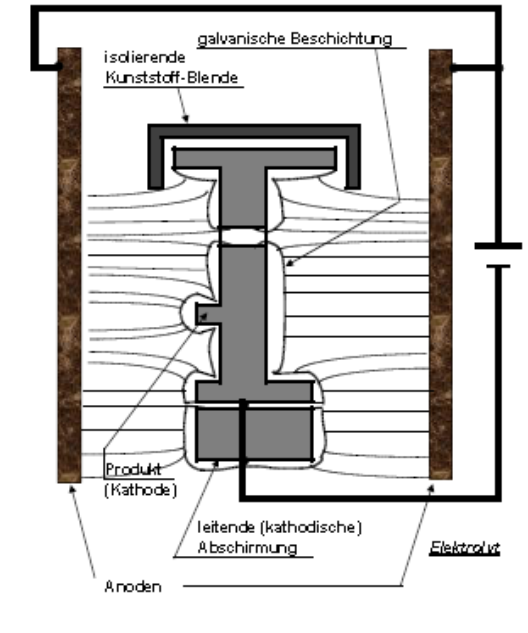
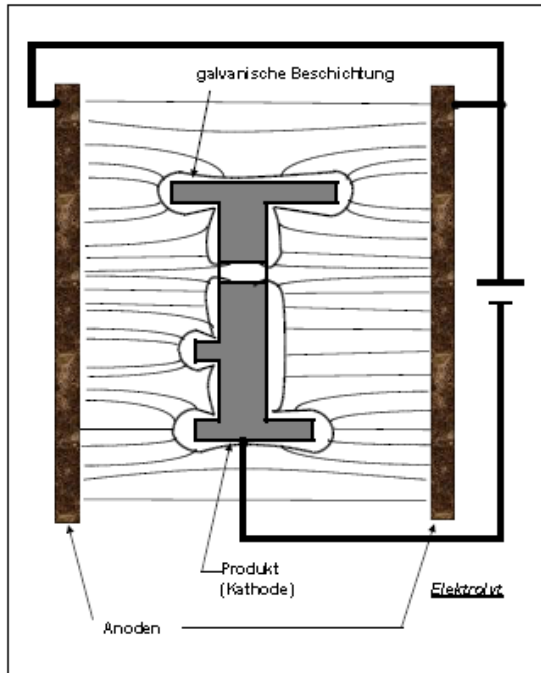
Organische Additive zur Erhöhung der **Streufähigkeit** in alkalischen Zinkelektrolyten

- Bildung eines Deckfilmes auf der Kathodenoberfläche, der die Polarisation erhöht
→ Hemmung der Durchtrittsreaktion

geeignete **organische Additive (kationische Polymere)** wirken bevorzugt im Bereich hoher Stromdichte → daher wird der Wirkungsgrad nicht wesentlich beeinträchtigt

Minderung des Kanteneffektes

- entsprechende **Anordnung der Beschichtungsteile** im Bad
- zusätzliche **Abschirmungen und Blenden**, die das elektrische Feld entspr. beeinflussen



Quelle: P. Winkel, Zeitschrift
Metalloberfläche



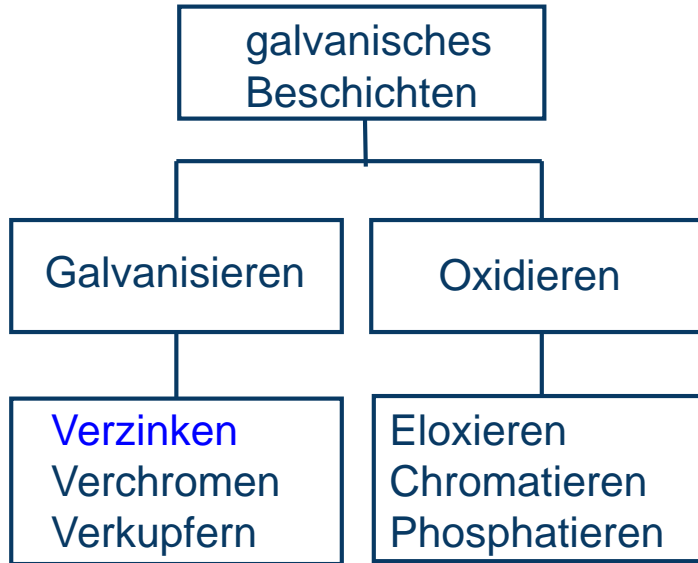
Abschirmvorrichtungen im Siemens-Schaltwerk zur partiellen Versilberung von Kontaktrohren

Elektrolytische Abscheidung gegenüber stromloser Abscheidung

- + höhere Abscheidungsrate
- + wesentlich größere Auswahl an Abscheidungsmetallen und -legierungen
- + Lebensdauer der Elektrolytlösungen viel höher
- + Prozess über Stromdichte **steuerbar** → Eigenschaften beeinflussbar (z.B. **Schichtdicke, Strukturierung**)
- + kleine Kerben **einebenbar** → Vorbehandlung weniger aufwändig
- geringere **Streufähigkeit** → Gleichmaß an ungleichmäßigen Geometrien schlechter möglich
- bevorzugt Zugeigenspannungen → **Rissanfälligkeit**
- keine **amorph-feinkristallinen** Schichten → Eigenschaften schlechter
- **keine nichtmetallischen** Substrate

beide Verfahren ergänzen sich in Vor- und Nachteilen und sind etwa gleichwertig

Galvanotechnik



Galvanotechnik gehört zur Oberflächen- und Schichttechnik und beinhaltet

- die elektrochemischen und
- die chemischen Verfahren

der Metallabscheidung und Umwandlung von Metalloberflächen, inklusive der Vor- und Nachbehandlung

hierzu gehören die

- Metallabscheidung ohne Stromquelle
- Metallabscheidung mit Stromquelle
- anodische Oxidation
- chemische Oxidation
- Phosphatieren



Begriffsgleichheit:

Feuermetallisieren / Schmelztauchen
Metall wird in Schmelze getaucht

Werkstoffe

Zn, Al, Sn, Pb (alle niedrigschmelzend)

Technolog. Besonderheit

Verwendung eines Flussmittels, welches die Oberfläche aktiviert

Lebensdauer ~ Schichtdicke (Anstrich: $t_L \sim d^2$)

am Ende Lagerung in O₂-freier Atmosphäre
→ Bildung von Passivschichten

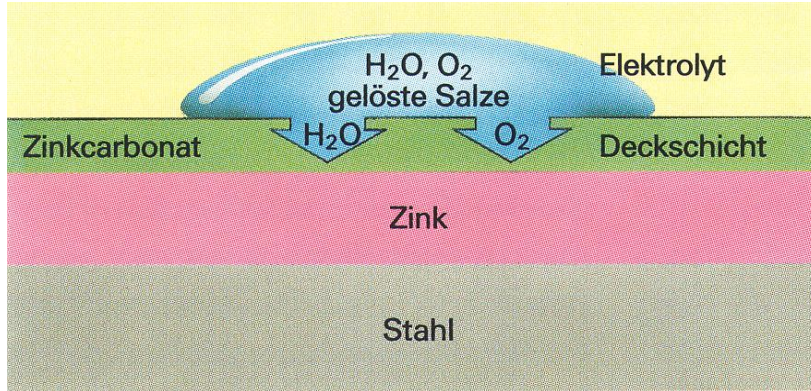
Grundwerkstoffe

un- und niedriglegierter Stahl (hauptsächlich)
Gusseisen
hochlegierter Stahl
Cu, Al (Messing, Bronze)

Anwendung

außerordentlich häufig: mehrere Millionen Tonnen/Jahr
weltweit
> 90% davon verzinkt
Aluminium: Tendenz steigend

Korrosionsschutzwirkung



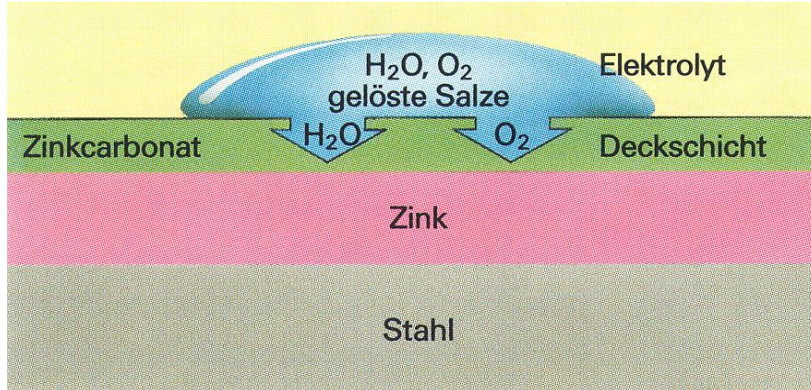
1. Ausbildung einer **Carbonat-Passivschicht** an der Atmosphäre

frühes Stadium des korrosiven Angriffs

← **Penetration der Deckschicht** durch Cl⁻-haltigen Elektrolyt

← **Barrierewirkung** des Zn-Überzugs

Korrosionsschutzwirkung

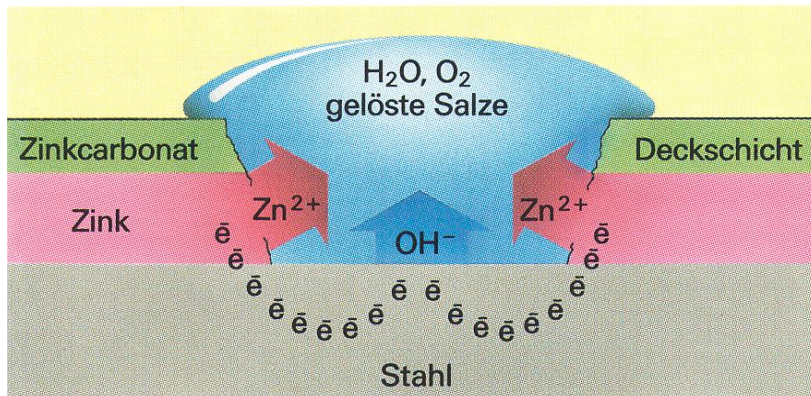


1. Ausbildung einer Carbonat-Passivschicht an der Atmosphäre

frühes Stadium des korrosiven Angriffs

Penetration der Deckschicht durch Cl⁻-haltigen Elektrolyt

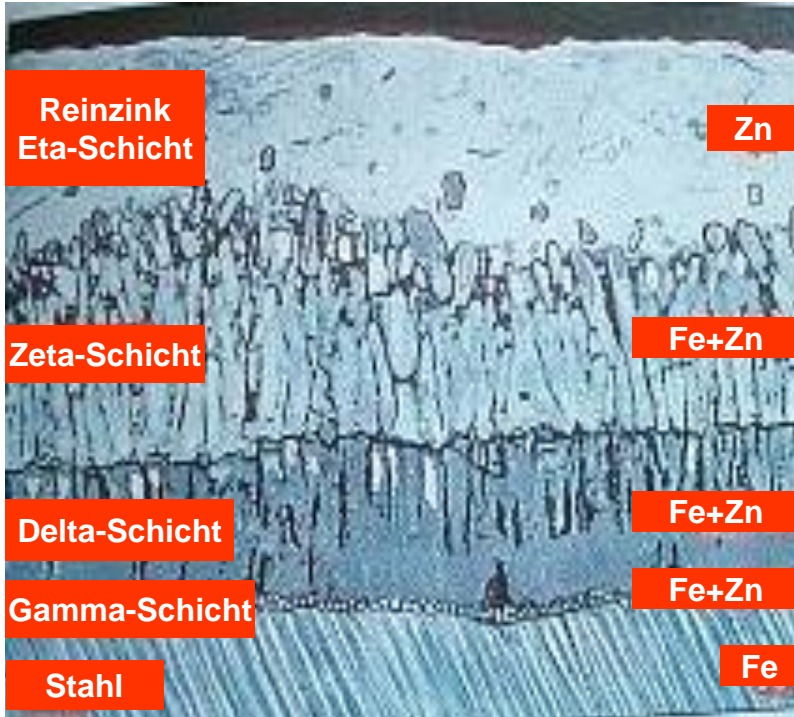
Barrierewirkung des Zn-Überzugs



spätes Stadium des korrosiven Angriffs

2. Wirkung des Zn-Überzugs als Opferanode

kathodischer Schutz des Stahls



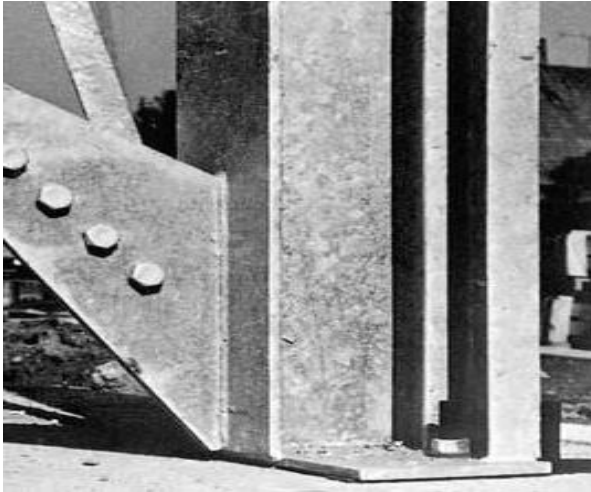
Metallurgische Vorgänge bei der Feuerverzinkung

- Feuerverzinkung erfolgt üblicherweise **bei 450°C**
- bei dieser Temperatur bilden sich beginnend auf der Stahloberfläche die **Zink-Eisen-Legierungsschichten Gamma, Delta und Zeta**
- Gammaschicht ist sehr dünn und wäre bei korrektem Maßstab in der Abbildung nicht zu erkennen
- auf der **Außenseite** in der Regel eine **Reinzinkschicht** vorhanden



Schicht	Eta	Zeta	Delta	Gamma
Bezeichnung	Reinzinkschicht	Legierungsschicht	Palisadenschicht	Haftschicht
Zusammensetzung	Zn	FeZn_{13}	FeZn_7	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$
Eisengehalt in %	-	5,8 – 6,2	7 - 12	21 – 28
Kristallstruktur	hexagonal	monoklin	hexagonal	kubisch
Dicke in μm	8 - 12	7 - 20	30 - 40	1 - 2
Eigenschaften	zäh	hart, spröde	hart, spröde	starke Adhäsion

Metallurgische Vorgänge bei der Feuerverzinkung



typ. Zinkblumenstruktur (Außenpfeiler Lagerhalle)

Phänomen beim Feuerverzinken:

- die einzelnen Kristalle der Eisen-Zink-Legierungsschichten wachsen **senkrecht** zur Stahloberfläche
- an **Ecken und Kanten** öffnen sich Legierungsschichten deshalb fächerförmig, und **Zwischenräume** füllen sich mit Zink
- durch Stückverzinken hergestellte Zinküberzüge sind deshalb im Regelfall an Ecken und Kanten mindestens ebenso dick wie auf den angrenzenden Flächen, bei reaktionsfreudigen Stahlsorten sind sie dort häufig sogar dicker

Kristallisation:

- abhängig von Schmelze, Abkühlung, mechan. Nachbehandlung
- Ziel: „zinkblumen“-frei
- Schmelzzusätze von Spurenelementen: Pb, Bi, Sn, Al, Cu, Sb
- Anblasen mit Wasserdampf, Luft, Wasser → hohe Keimzahl
- Nachwalzen der Schicht

Einteilung nach Form

a) **Stückgutverzinken:**

Schichtdicken 40 – 140 μm

b) **Blech- bzw. Bandverzinken:** Schichtdicken 20 – 30 μm ,
da Zn-Schicht mit **verformungsfähig** sein muss

Einteilung nach Technologie

Trockenverzinkung

Nassverzinkung

Sendzimirverfahren



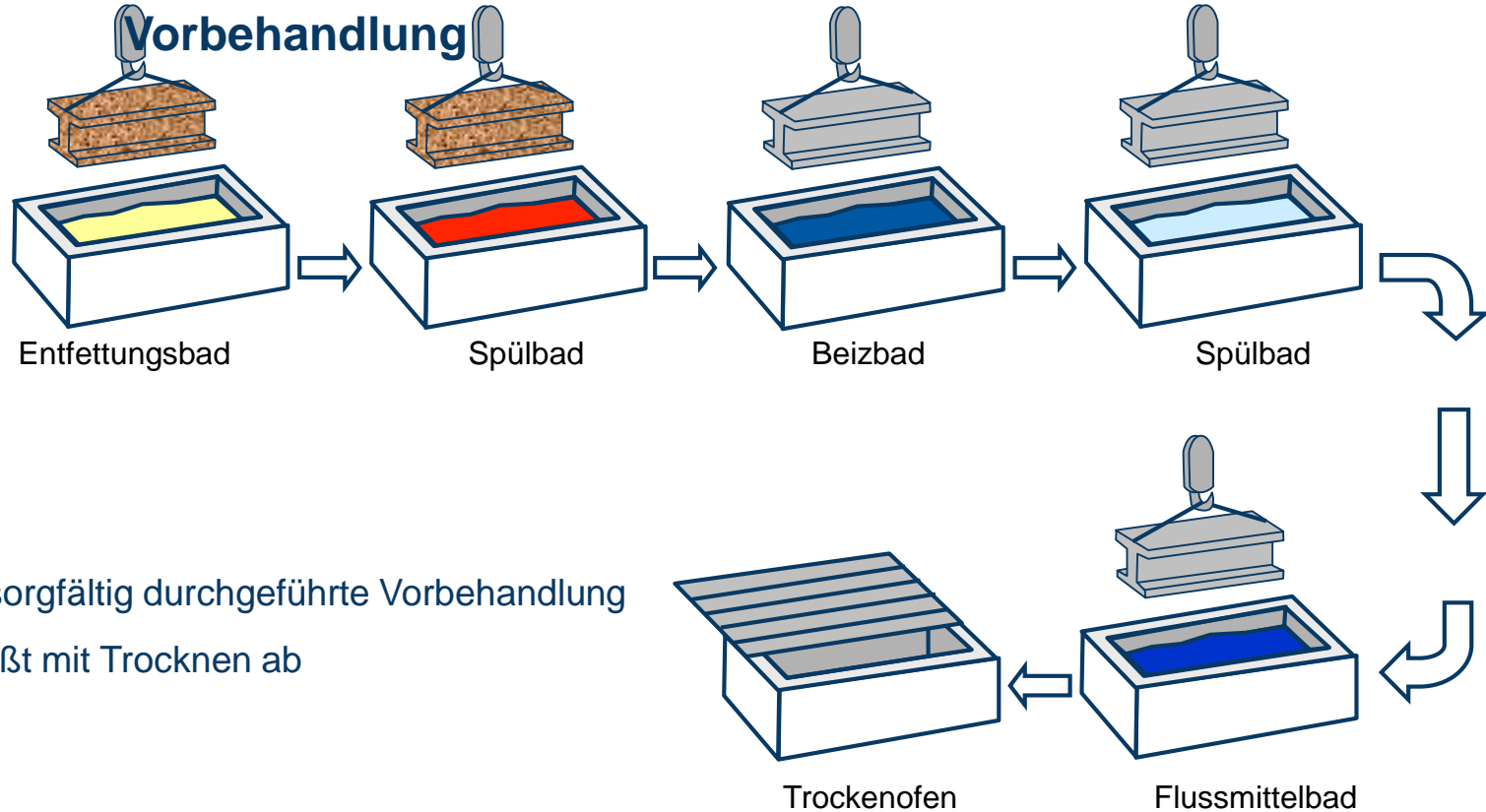
Feuerverzinken von Stückgut 1921



Kontinuierliche feuZn-Anlage für Stückgut 1951



Verfahrensschritte beim Stückverzinken:



Trocknen

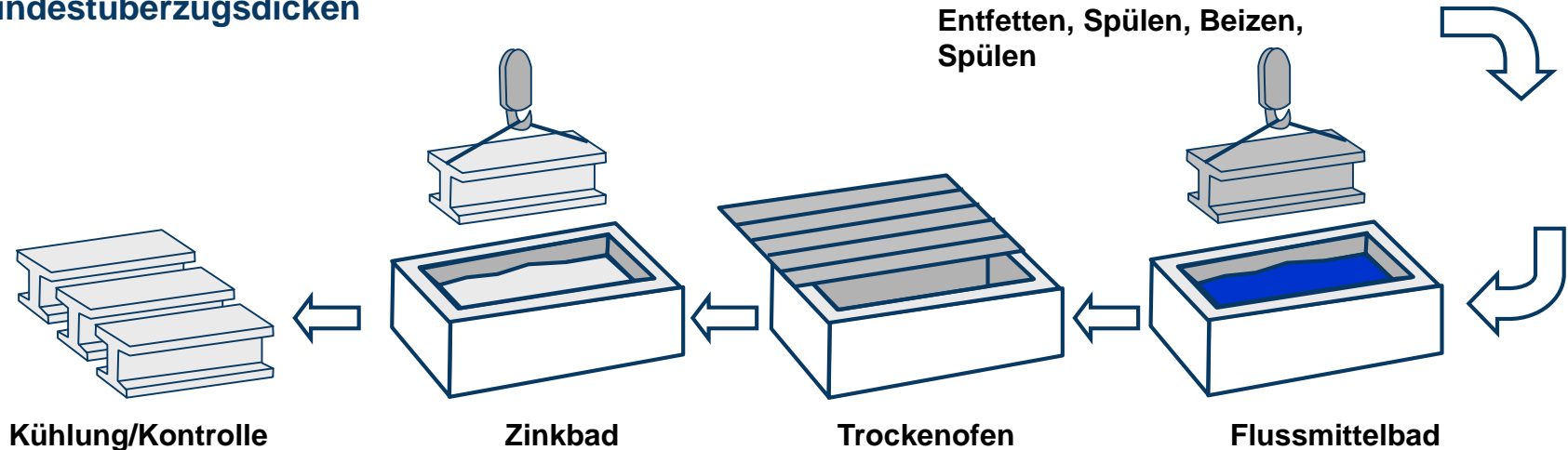
- eine sorgfältig durchgeführte Vorbehandlung schließt mit Trocknen ab

Verfahrensschritte beim Stückverzinken

Feuerverzinken

- Tauchen des Verzinkungsgutes in die flüssige Zinkschmelze
- Betriebstemperatur eines Verzinkungsbades: **440°C bis 460 °C**
- nach dem vollständigen Eintauchen des Verzinkungsgutes verbleiben Teile im Zinkbad mindestens so lange, bis sie die **Temperatur des flüssigen Zinks angenommen** haben
- Tauchzeit abhängig der **Konstruktion und der Materialdicke** des Werkstückes
- Herausziehen des Verzinkungsgutes aus der Zinkschmelze
- die Zinkschichtdicke abhängig von der Stahlsorte, der Badtemperatur und der Tauchzeit DIN 50976:

Mindestüberzugsdicken



Zusatzbehandlungen

Zn korrodiert selbst sehr langsam, aber Ausbildung einer dichten, fest haftenden, dunkelgrauen Deckschicht (Zinkpatina) notwendig.

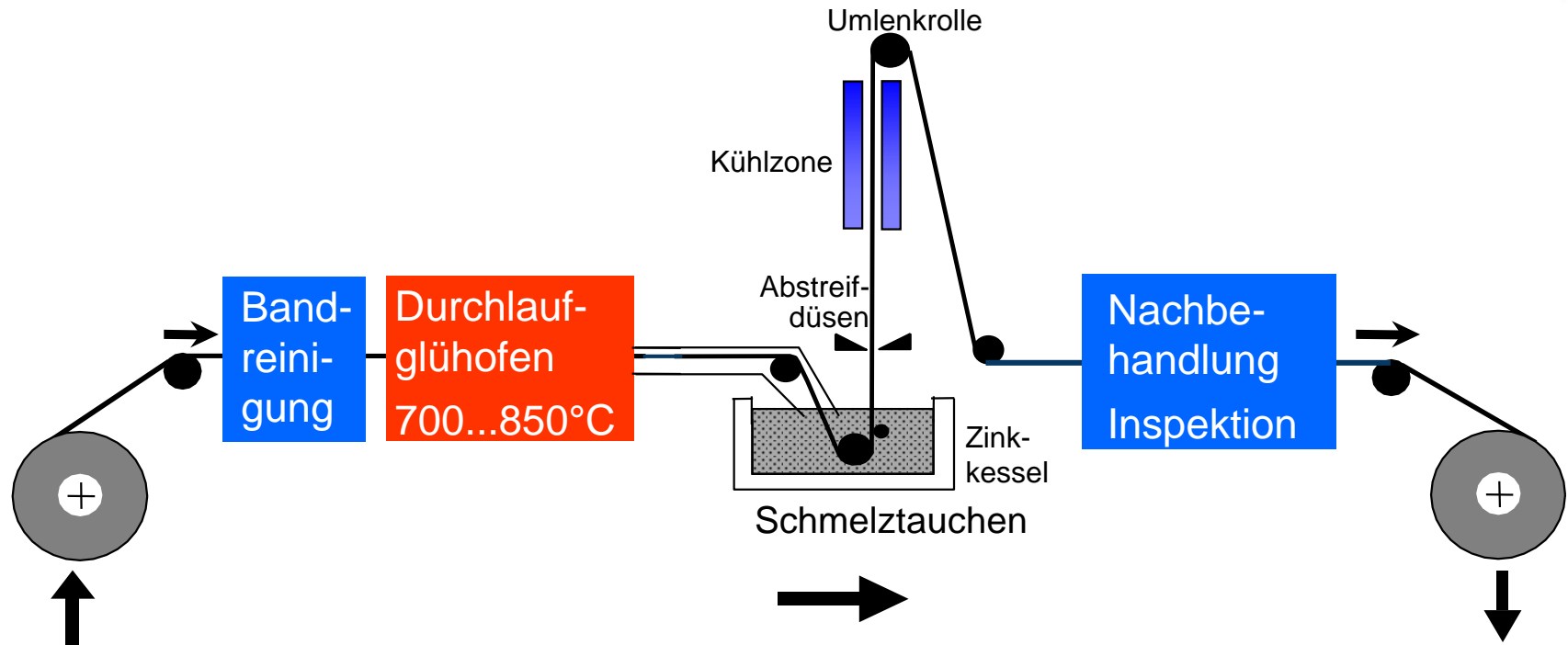
→ Zinkcarbonat

durch einfaches Verzinken Schutz bei Kratzern und an Schnittflächen

zur weiteren Steigerung des Korrosionsschutzes zusätzlich:

- **organische Deckschicht 10-15 μ m**
- **erhöhte Zinkschichtdicke**
- **Überzug aus einer Al-Zn-Legierung (55%Al) → erhöhter Schutz vor Bewitterung**
- **Chromatieren der Oberfläche**

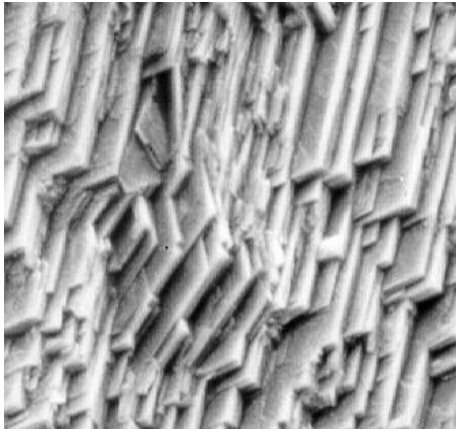
Schmelztauchverfahren: Bandbeschichten



Schmelztauchverfahren: Bandbeschichten

Feuerverzinktes Feinblech

- Barrierewirkung
- kathodische Schutzwirkung



REM-Aufnahme von
elektrolytisch erzeugter
Zn-Schicht



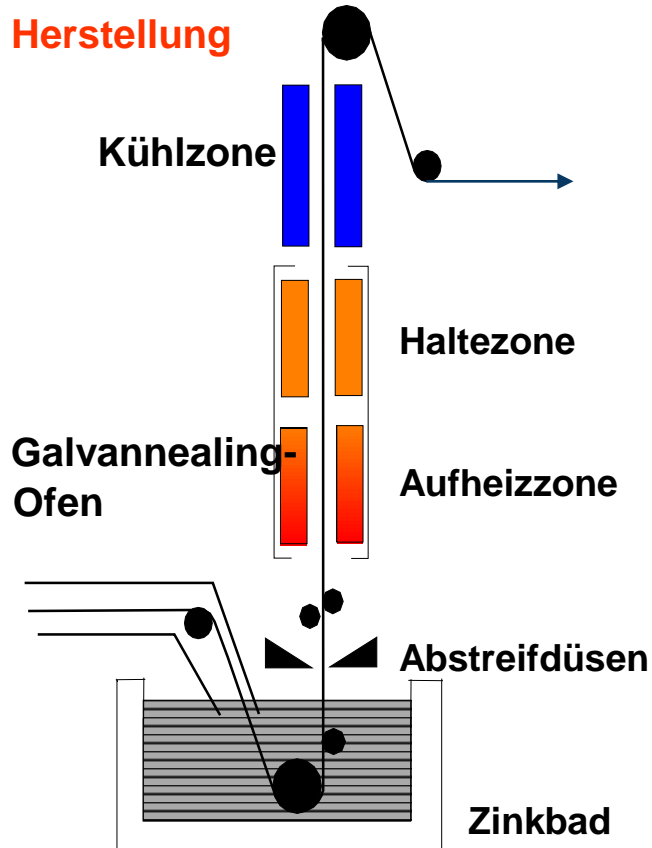
Zusammensetzung des Überzuges:

min. 99 mass.-% Zn
0,1 - 0,25 mass.-% Al
0,001 - 0,3 mass.-% Pb

Al₅Fe₂-Zwischenschicht (Dicke: einige 10 nm bis 300 nm)

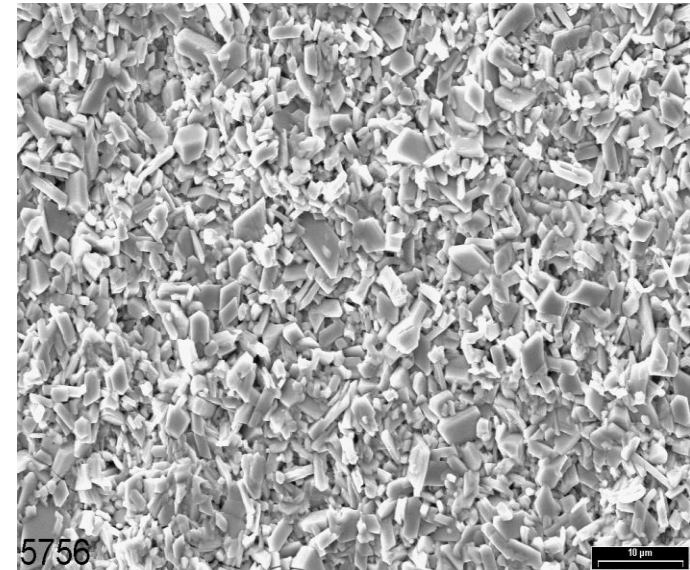
Galvanealed Feinblech

Herstellung



- durch nachträgliche Verlängerung der Diffusionszeit wird eine einheitliche Zn/Fe-Schicht mit 7-12% Fe erzeugt

Oberfläche



- gleichförmiger, feinkristalliner Zn-Fe-Überzug mit ca. 8 - 11 mass.-% Fe

Verzinken von Stahl- Feinblechband



Produktion

Stahlband	1 t Stahl entspricht 150 m ² Feinblech TKS: ca. 5 Mio t beschichtetes Feinblech/a = 750 Mio m ² /a
Verfahren	Zn (+X): Schmelztauchen, Galvanik organische Deckschicht: „Chem-Coating“
Anlagenparameter	Bandbreite 1,5 m Bandgeschwindigkeit ≈ 3 m/s Flächengeschwindigkeit ≈ 4 m ² /s
Zn-Beschichtung	Schichtdicke ≈ 10 μ m Zinkverbrauch/Anlage ≈ 4000 t/a

Bandbeschichtungs-Pilotanlage mit modularem Aufbau

im Dortmunder Oberflächen Centrum (DOC) bei Thyssen Krupp Stahl AG

Bandstahl:

Korrosionsschutz-Beschichtung
mittels (aktiviertem) Aufdampfen
und Atmosphärendruck-CVD

Bandbreite: 300 mm
Banddicke: max. 0,7 mm
Bandgeschw.: max. 1 m/s
Anlagenlänge: ca. 80 m



Bandbeschichtungs-Pilotanlage mit modularem Aufbau

im Dortmunder Oberflächen Centrum (DOC)

PVD

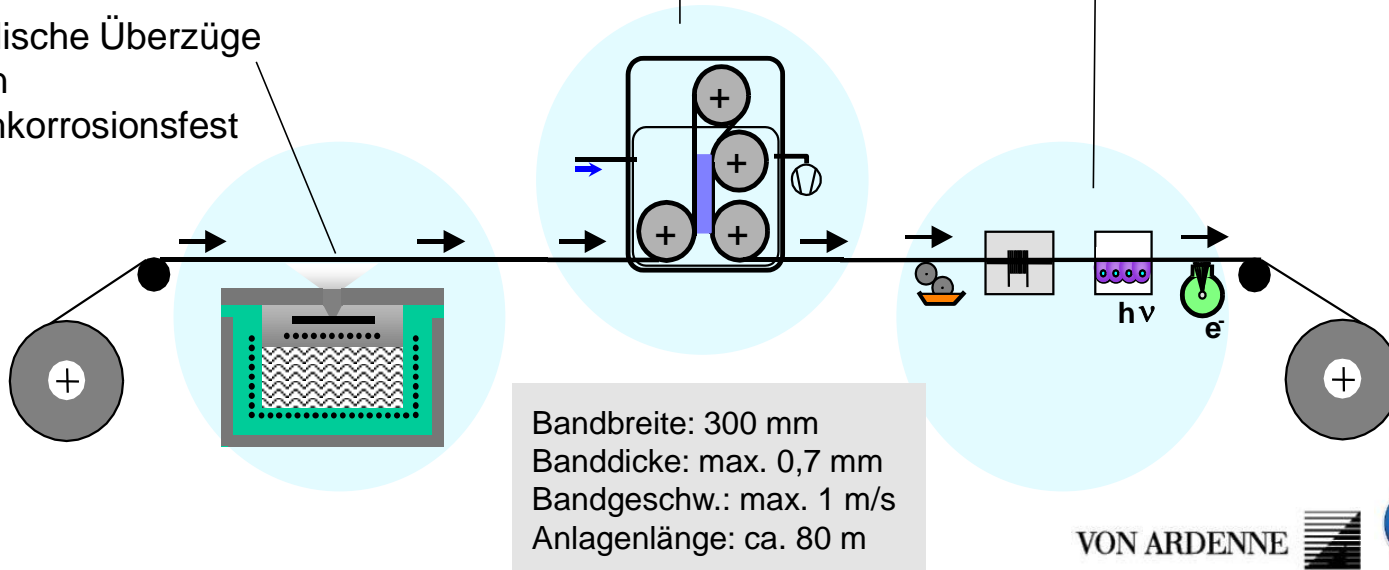
metallische Überzüge
- dünn
- hochkorrosionsfest

CVD

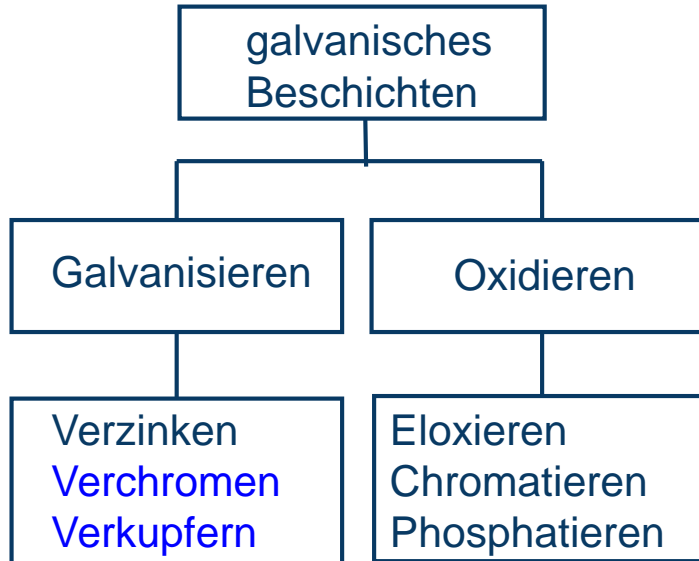
maßgeschneiderte
Zwischenbehandlungen

UV/ESH

strahlenhärtende Beschichtungen
- niedrige Vernetzungstemperatur
- Kratzfestigkeit



Galvanotechnik



Die Galvanotechnik gehört zur Oberflächen- und Schichttechnik und beinhaltet

- die elektrochemischen und
- die chemischen Verfahren

der Metallabscheidung und Umwandlung von Metalloberflächen, inklusive Vor- und Nachbehandlung

Hierzu gehören die

- Metallabscheidung ohne Stromquelle
- Metallabscheidung mit Stromquelle
- anodische Oxidation
- chemische Oxidation
- Phosphatieren

Galvanisches Verchromen

- **Korrosionsschutz** (bes. bei höheren Schichtdicken)
- **Dekorationsschichten**
- **Reparaturschichten** zum Auf-Maß-Bringen von Bauteilen
- **Verschleißschutz** als Alternative zum Einsatzhärten oder Nitrieren
 - **Hartverchromung** (800 – 1200 HV)

Schichtaufbau/ Rissbildung

- dekorative Cr-Schichten bis 0,5µm Schichtdicke rissfrei
- 0,5 - 2,5µm Mikrorisse durch Zugspannungen
- oberhalb 2,5µm Makrorisse bis zum Grundmaterial
- oberhalb 20µm Risse durch neue Cr-Schicht wieder gedeckt

Wetzstahl



Fertigungstechnik I



Folie 52

Korrosionsschutz



Basis: **Ausbildung eines fest haftenden, passivierenden Oxidfilms**

jedoch:

Einfache Hartchromschichten wg. **Rissnetzwerks** ungeeignet

→ Hartchrom- auf **Ni-Schicht** (Bsp. Schutz vor Meersalzkorrosion)

oder:

→ Schichtdicke mind. 25-50 μm , da Schicht sich aus **einzelnen Lagen** mit jeweils **eigenem Rissnetzwerk** ausbildet - bei **300 μm** Schichtdicke Korrosionsbeständigkeit wie bei Cr-Ni-Stahl

Oxidfilm

- verhindert außerdem **Adhäsion**
- vermindert den **Reibungskoeffizienten**
- minimiert **Benetzbarkeit** mit Öl und
- ist **selbstregenerierend**
- wird bei $T < 320^\circ\text{C}$ dunkler und dicker
- verfärbt sich bei noch höheren T grünschwarz bis schwarz



Grillplatte verchromt

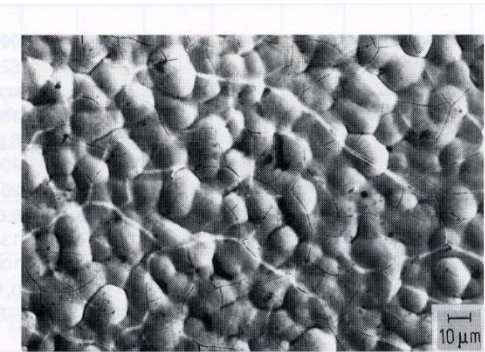
Eigenschaften von Hartchromschichten

- Härte **800 – 1200 HV**, Abfall ab 400°C
- Schichtdicken bis zu 1mm, **zunehmend spröde**
- beste Haftfestigkeit auf Stahl
- Einsatz bis 450 °C, ab 600°C rasche Oxidation
- optimaler **Verschleißschutz bis 300°C**, danach Verringerung
- bei hochfesten Stählen Gefahr der Wasserstoffversprödung
Gegenmaßnahmen: vorher entspannen, nachher ausgasen
- Cr-Schicht kann **Bauteilfestigkeit** vermindern
Gegenmaßnahmen: Verdichtungsstrahlen oder
Wärmebehandlung bei 400°C

Beschichtungsbedingungen → mögl. Erscheinungsform

- Zusammensetzung des Elektrolyts
- Stromdichte
- Beschichtungstemperatur

- glänzend und hart
- grau-matt, spröde
- milchig-glatt, weich



Chromschicht (REM)



Schlossgehäuse aus ABS-Kunststoff 10-15 μm verkupfert, 5-10 μm velours vernickelt



Schlossgehäuse aus PA-Kunststoff 10 - 15 μm vernickelt und verchromt - 10 - 15 μm verkupfert



Schlossgehäuse aus Zinkdruckguss verkupfert 5-10 μm glanz und vernickelt 3-5 μm



Schaltscheibe aus PA für Elektrogeräte. PA-Kunststoff mit 30% GF 20-25 μm verkupfert, matt vernickelt und verchromt

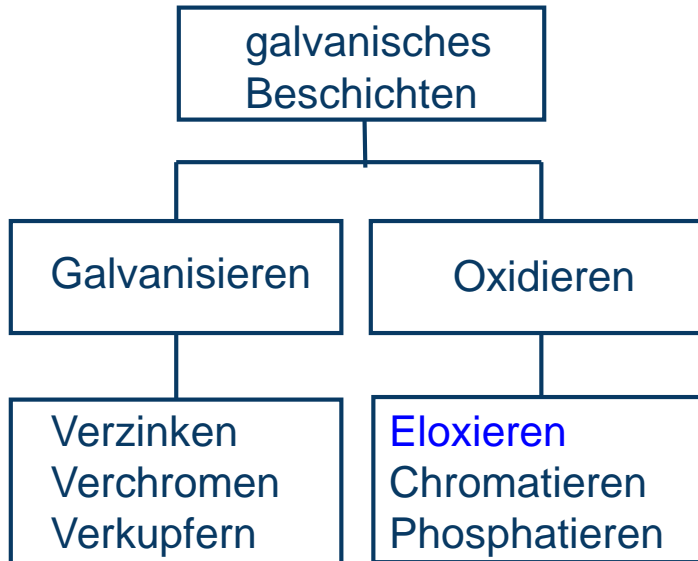


Feststellmutter für Brause aus ABS-Kunststoff. 10-15 μm Cu, 10-15 μm Ni und verchromt

<http://www.simongruppe.de>

Korrosionsschutz	Verschleißschutz
artfremd	
elektrolytisches / galvanisches Metallabscheiden	Elektrolytisches Metallabscheiden
chemisches Metallabscheiden	chemisches Metallabscheiden
Anstrichbeschichten -Tauchen, Spritzen	phys. Abscheiden aus der Dampfphase (PVD)
Plastbeschichten -Wirbelsintern, elektrostatisch	chem. Abscheiden aus der Dampfphase (CVD)
thermisches Spritzmetallisieren - Metallspritzen; Lichtbogen-, Plasmaspritzen	thermisches Spritzen
Feuermetallisieren - Schmelztauchen	Auftragschweißen
Emaillieren	Ionenplattieren

Galvanotechnik



Die Galvanotechnik gehört zur Oberflächen- und Schichttechnik und beinhaltet

- die elektrochemischen und
- die chemischen Verfahren

der Metallabscheidung und Umwandlung von Metalloberflächen, inklusive Vor- und Nachbehandlung

Hierzu gehören die

- Metallabscheidung ohne Stromquelle
- Metallabscheidung mit Stromquelle
- anodische Oxidation
- chemische Oxidation
- Phosphatieren

Chemische und anodische Oxidbildung bei Aluminium

- Aluminiumwerkstoffe werden durch **Ausbildung einer Oxidschicht** vor Korrosion geschützt
- **dickere Oxidschichten** dienen als **Dielektrikum** bei elektrischen Kondensatoren
- Aluminiumoxidschichten lassen sich **ohne Lackanwendung einfärben**



Der Begriff ‚**Eloxal**‘ oder ‚eloxieren‘ ist ein Akronym aus ‚**Elektrolytische Oxidation des Aluminiums**‘, also ein aus den Anfangsbuchstaben mehrerer Worte gebildetes Kurzwort.

Beispiel: Sportfußrasten der Motorradindustrie

Materialien	AlCuMgPb (geschmiedet)
Ausführung	ungebeizt mit Sonderverfahren für Cu-Gehalt >1,5% eloxiert und anschließend mit unterschiedlichen Clariant- Pigmenten eingefärbt

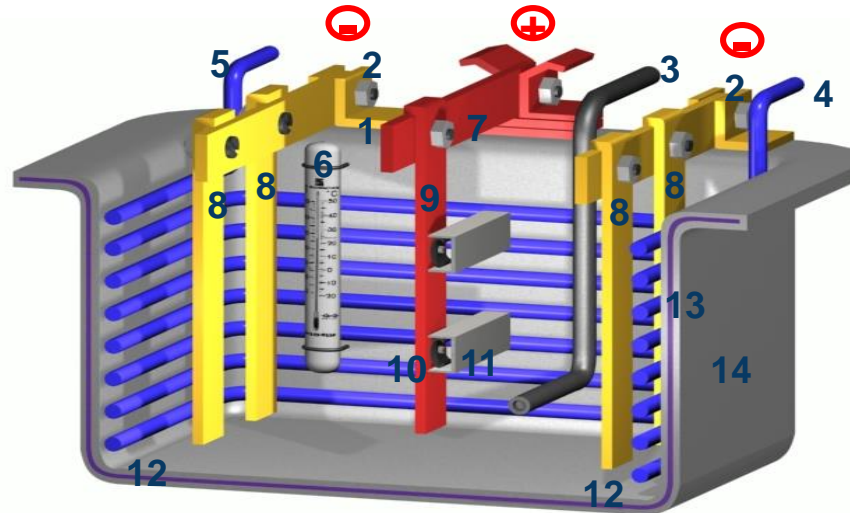
Verfahren

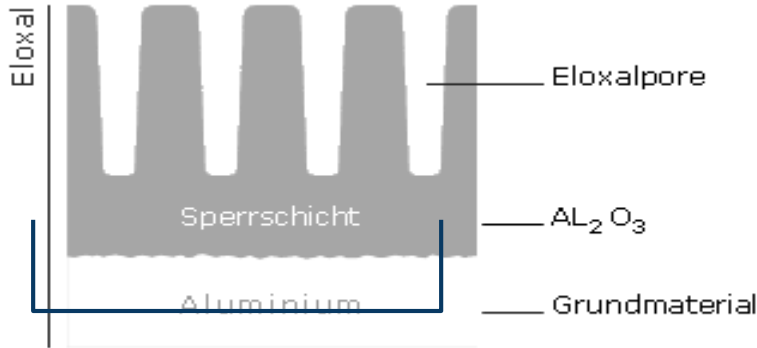
- **Al-Werkstück** in gekühltem Bad als **Anode** geschalten
- beidseitig gegenüber stehen Katoden
- **Oxidation beginnt punktwise → flächig → Kanalstruktur**
- Schichtbildung endet, wenn **el. Widerstand der Schicht nicht mehr überwunden** werden kann

Schematische Darstellung einer Anodisierzelle

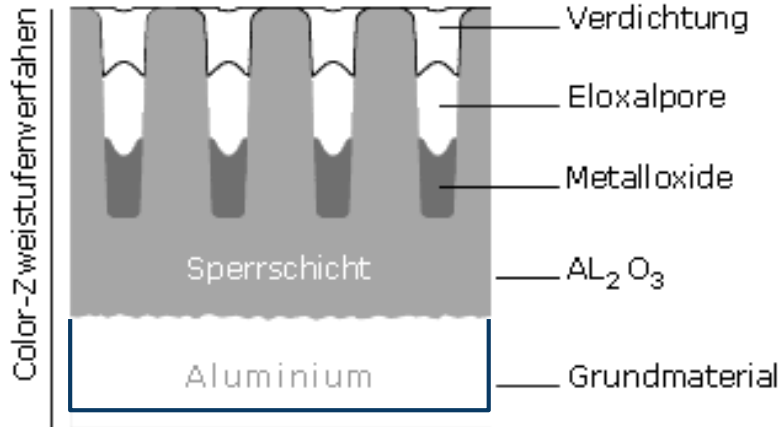
- 1 Anodenklemme;
- 2 Kathodenstange;
- 3 Luftzufuhr;
- 4 Kühlwassereintritt;
- 5 Kühlwasseraustritt;
- 6 Badthermometer;
- 7 Bauteilhalter (Anode);
- 8 Kathode;
- 9 Halterung;
- 10 Halteklemmen;
- 11 Aluminiumbauteile;
- 12 Kühlrohre;
- 13 Isolierung;
- 14 Stahlwanne

Quelle: Aluminium-Verlag





- auf Aluminium entsteht beim anodischen Oxidieren (Eloxieren) eine **Duplexschicht**
- bei anodischer Oxidation bildet sich zuerst eine eher dünne geschlossene **Sperrschicht**
- mit zunehmender Verweildauer des Bauteiles im Bad wächst Schicht weiter an, es entstehen **kapillarähnliche Poren**
- **zunächst** sind anodisch erzeugte Oxidschichten **transparent**, d.h. größte Teil des einfallenden Lichts wird nicht an Oberfläche der Oxidschicht, sondern an Grenzfläche zum Metall reflektiert, wodurch das metallische Aussehen beim Eloxieren erhalten bleibt



Einfärben

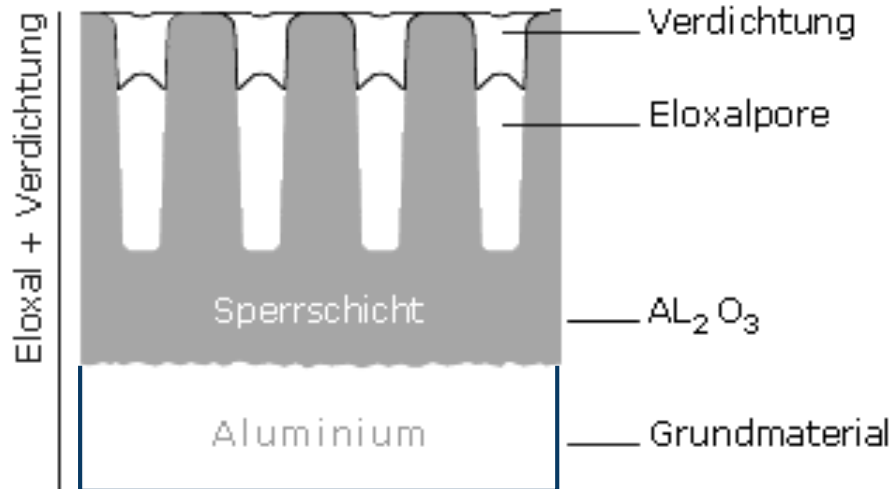
- in **offenporige Eloxalschicht** können **Metalloxyde eingelagert** werden, sie ergeben lichtbeständige Farbtöne, die in ihrer Helligkeit von hellbeige über bronze bis schwarz abgestuft werden können
- Farbwirkung entsteht nicht auf Oberfläche der Eloxalschicht, sondern **völlig geschützt gegen Umwelteinflüsse am Porengrund der Eloxalschicht**, geschützt durch eine Verdichtung

$PbCrO_4$	gelb
Sb_2S_3	orange
$Cu_3[Fe(CN)_6]$	rotbraun
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	blau
CoS	schwarz

ausgewählte Beispiele

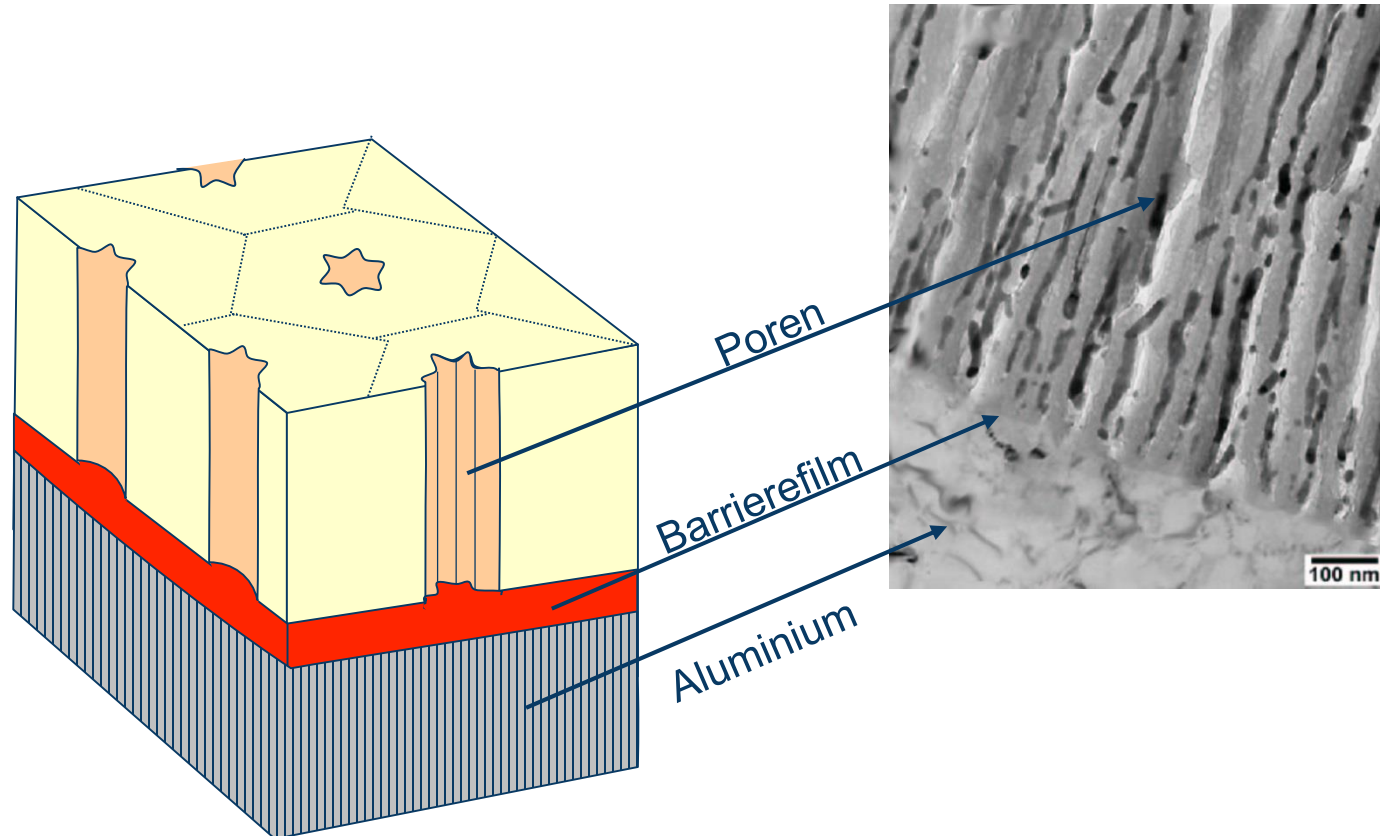
Verdichten

- im Anschluss an diese farblose Oxidation lassen sich in einer zweiten Stufe die offenen **Poren verschließen**

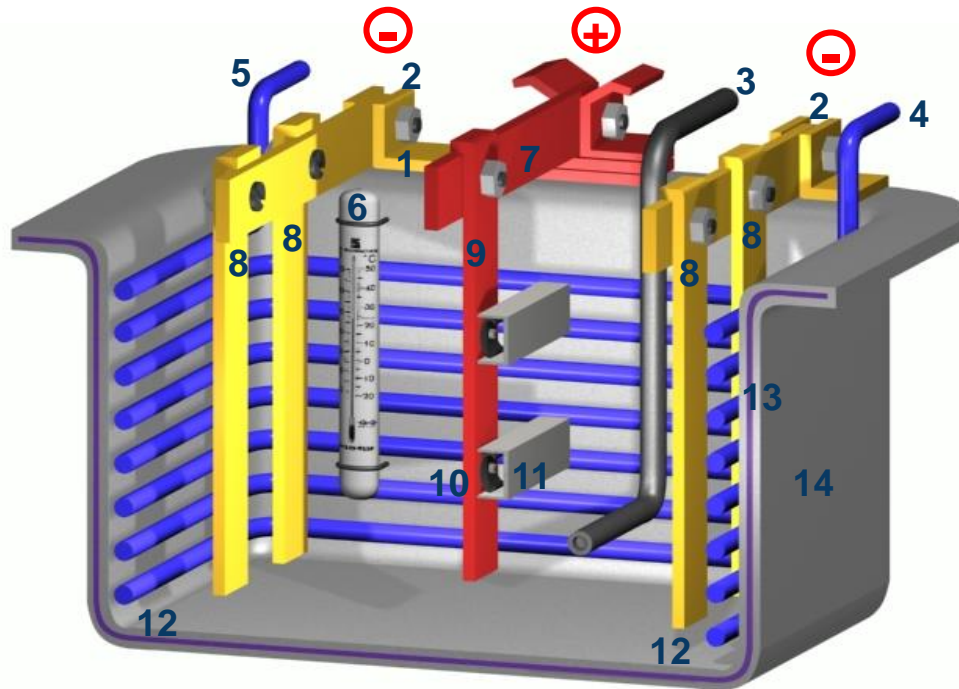


- diesen Vorgang nennt man Verdichtung oder Sealing
- Verdichtung ist stets der abschließende Schritt des Eloxalverfahrens und für die Witterungs- / Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums entscheidend

auf Aluminium entsteht beim anodischen Oxidieren (Eloxieren) eine Duplexschicht



Tauchbad zum Anodisieren von Aluminiumbauteilen

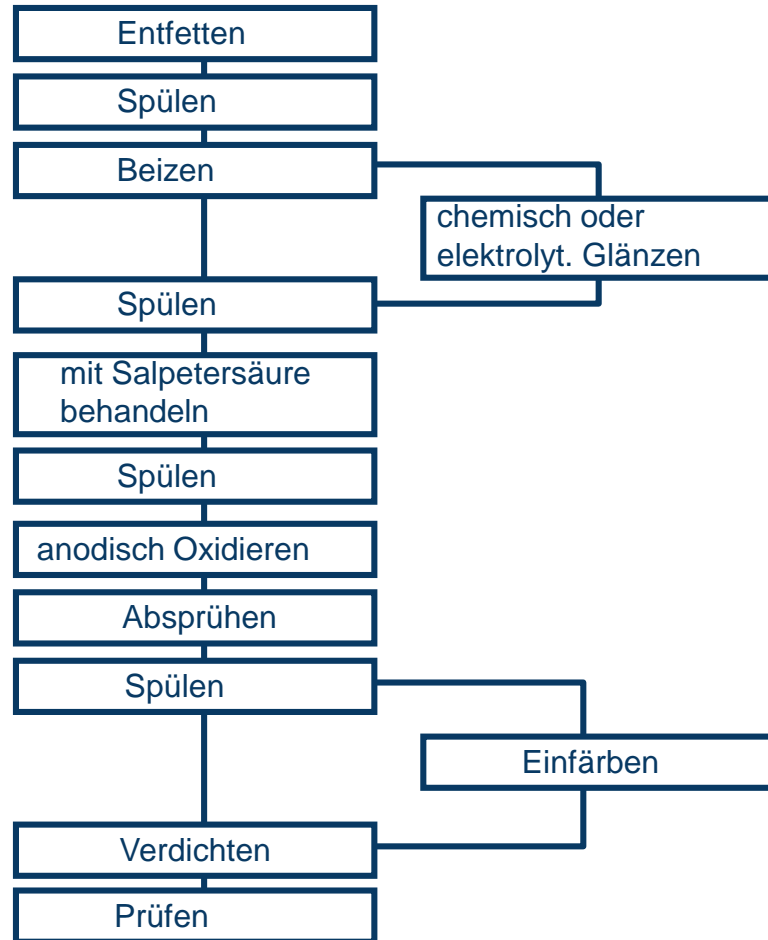


Schematische Darstellung einer Anodisierzelle



Video

Fertigungsablauf



Tauchbad zum Anodisieren von Aluminiumbauteilen



Eloxieren Beispiele



Verwendung	Profi-Teleobjektiv
Hersteller	Carl Zeiss (Endkunde Hasselblad)
Materialien	AlMg5
Ausführung	glasperlgestrahlt, E6-gebeizt, eloxiert und mit Clariant-Farbpigmenten Typ HLN gefärbt



Verwendung	Teile der optischen Industrie
Materialien	AlMgSiX, AlZnMgCu1,5
Ausführung	(1), (2), (3) ungebeizt und schwarz eloxiert(4) glasperlgestrahlt, chemisch gegläntzt, eloxiert und schwarz-HBL gefärbt

Korrosionsschutz	Verschleißschutz
artfremd	
elektrolytisches / galvanisches Metallabscheiden	elektrolytisches Metallabscheiden
chemisches Metallabscheiden	chemisches Metallabscheiden
Anstrichbeschichten -Tauchen, Spritzen	phys. Abscheiden aus der Dampfphase (PVD, Vorl. 13)
Plastbeschichten -Wirbelsintern, elektrostatisch	chem. Abscheiden aus der Dampfphase (CVD, Vorl. 12)
thermisches Spritzmetallisieren - Metallspritzen; Lichtbogen-, Plasmaspritzen	thermisches Spritzen
Feuermetallisieren - Schmelztauchen	Auftragschweißen
Emaillieren	Ionenplattieren

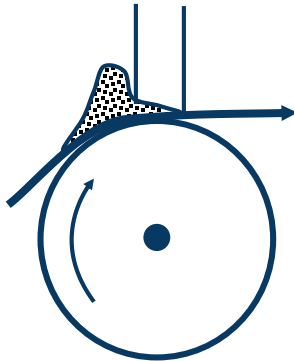
Emaillieren



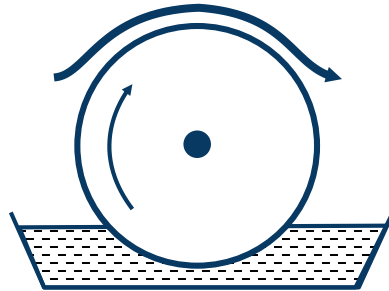
- Aufbringen eines Emails auf ein festes Substrat (meist Stahlblech) zur Erhöhung der
 - Härte
 - Abriebfestigkeit
 - Korrosionsbeständigkeit
- Email ist ein nichtkristallines, glasartiges Material
- die Gerüstmoleküle sind u.a.
 - Silikate und Borate
 - miteinander polymerisiert
 - polymeres Anionengerüst
- in Gerüstlücken sind Kationen aus dem Bereich der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder Schwermetalle eingebaut

Emaillierverfahren

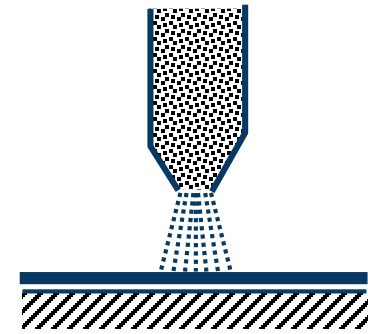
- beim Nassemailauftrag wird die Emailsicht in Form eines Schlickers (Dispersion) aufgetragen
- Verfahren: Tauchen
Spritzen
Rollcoater für Bänder
- Schichtdicken: $> 50 \mu\text{m}$



Rakeln

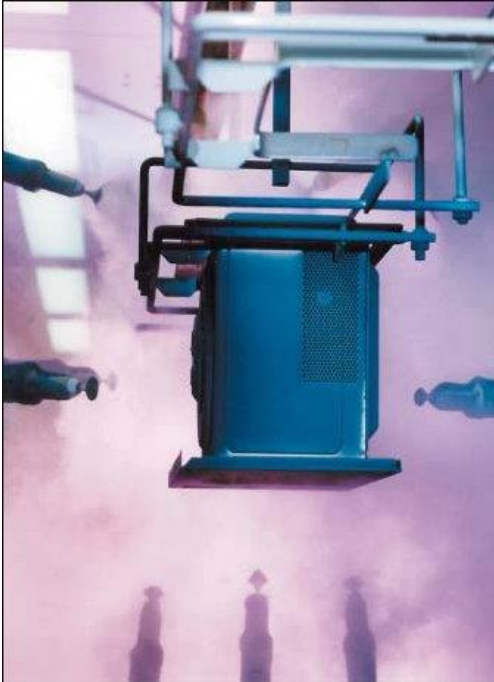


Walzenauftrag



Sprühen, Spritzen

Emailierverfahren



Elektrostatischer Pulverauftrag

www.emailverbund.de

- beim Pulveremalaufrag werden in der Regel Koronapistolen eingesetzt
- Schichtdicken: 20 - 50 mm Grundschicht
100 - 250 mm Deckschicht
- Emaileinbrand erfolgt bei Temperaturen von 800-900 °C

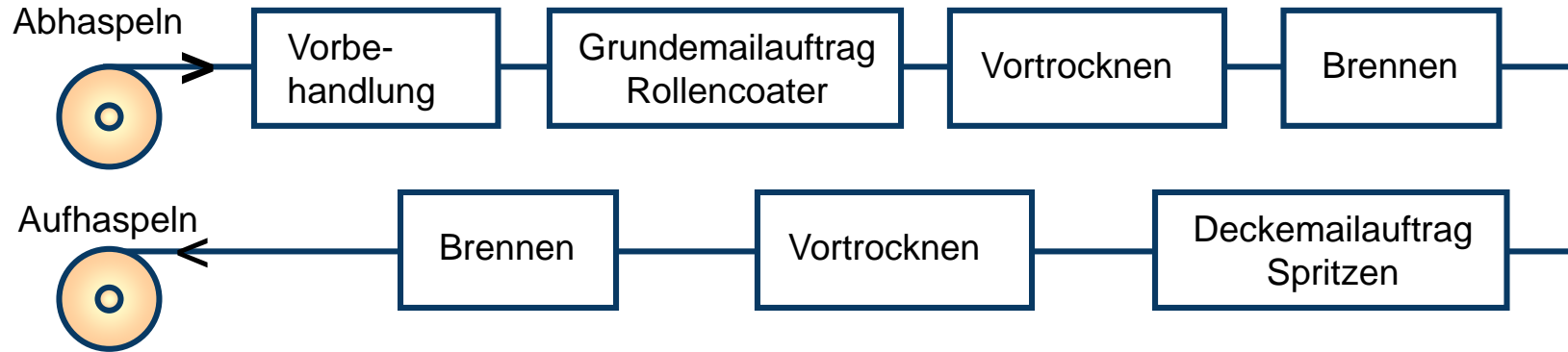
Haftung

- intensive, druckknopfartige Verzahnung, die beim Brennprozess geschaffen wird
- begünstigt durch Druckspannungen

Beispiel: Emallieren von Küchenspülen ... vom Rohstoff zum fertigen Produkt



Bandstahl-Emailierverfahren, Alliance Ceramicsteel, Genk



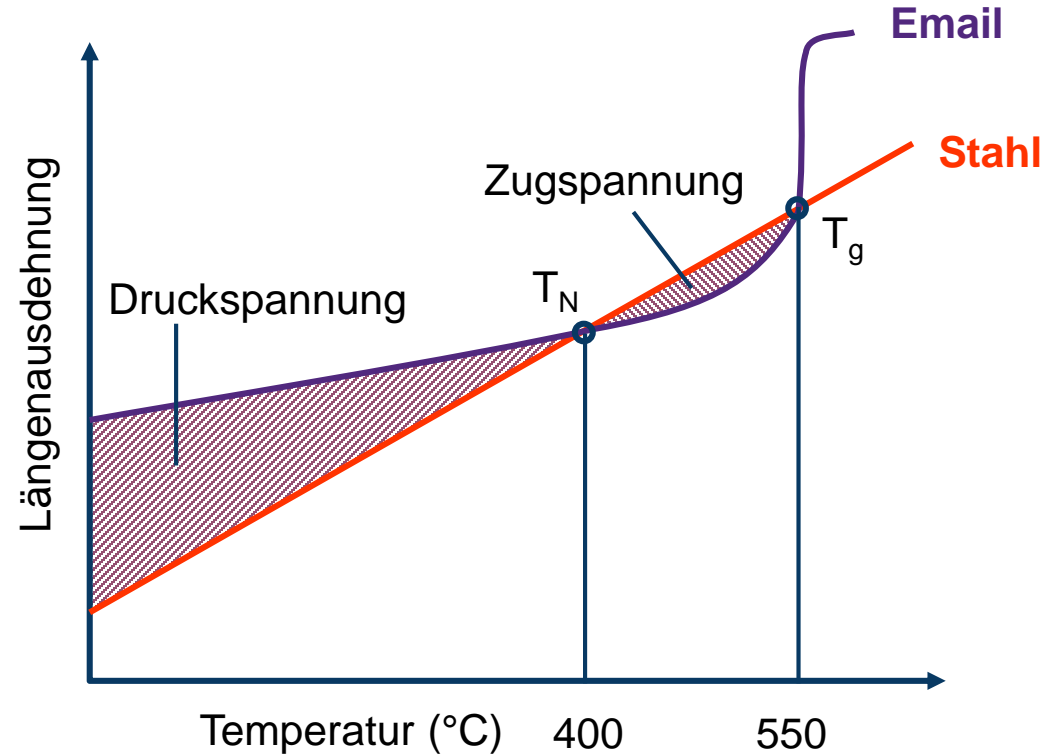
Anwendungsbereiche:

- Verkleiden von Fassaden, Häusern, Hallen, Flughäfen, U-Bahnstationen, Büroräumen, etc.
- Straßenbegrenzungen, Hausdächer
Karosserieblech für S- und U-Bahn
- Wandtafeln für Schulen, Universitäten, etc.

Vorteile: kratzfest, - korrosionsfest, - biegsam, - farbenfreudig

Wärmeausdehnung von Email und Stahl

T_g oberer
Transformationspunkt
 T_n Neutralpunkt



- Email schrumpft beim Abkühlen weniger als Basismaterial
- durch entstehende Druckspannungen gewinnt der Verbund Substrat - Emailschrift an Festigkeit

Eigenschaften nichtmetallischer Schichten



- ++ sehr gut
- + gut
- +- befriedigend
- schlecht geeignet
- unbefriedigend

	Ölanstrich	Einbrennlack	Silikonharz	Stahlemail
Verbrennungs- temperatur (°C) dauer (min)	30 1000	150 60	220 30	840 5
hitzebeständig bis (°C)	60	120	250	450
Härte	--	-	+-	++
Abriebfestigkeit	--	-	+-	++
Witterungs- beständigkeit	-	+-	+-	++
Schlagfestigkeit	+	+	+	-
Beständigkeit geg. Säuren u. Basen Heißwasser und Dampf	--	- bis +	+-	++
	--	-	+ - bis +	+



Trennen

Stoffeigen-
schaften ändern

Beschichten

Spanen mit
geometr.
unbestimmt.
Schneide

Abtragen

Reinigen

Verfestigen
durch
Umformen

Thermo-
mechan.
Behandeln

Wärme-
behandeln

Beschichten
aus dem
flüssigen
Zustand

Beschichten
aus d. breig-
pastenförm.
Zustand

Beschichten
aus d. gas-
od. dampff.
Zustand



Beschichtung aus der flüssigen Phase

Galvanik, Schmelztauchen /
Emaillieren

Ende der Vorlesung