

Dörken MKS-Systeme GmbH & Co.KG
Evonik Goldschmidt GmbH
Technische Universität Clausthal-Zellerfeld

Abschlussbericht

Aluminiumabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten auf Massenkleinteilen

AZ: 26853-31

gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

S. Böhm, V. Paul, M. Roth/ Dörken MKS-Systeme GmbH & Co. KG
F. Endres/ TU Clausthal-Zellerfeld

Herdecke, März 2012

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung und Hintergrund	3
2. Experimenteller Teil und Ergebnisse	5
2.1 Vorbehandlung/ Reinigung	5
2.2 Abscheideprozess	7
2.3 Charakterisierung der Schichten	9
2.3.1 Haftung	9
2.3.2 Morphologie der Beschichtungen	13
2.3.3 Überbeschichtbarkeit	17
2.4 Korrosionsschutz	18
2.5 Alternative ionische Flüssigkeiten	20
2.6 Betrachtung zur Ökobilanz	23
3. Zusammenfassung	28
4. Ausblick	28
5. Öffentlichkeitsarbeit	29
Anhang	
Anhang A: Abbildungsverzeichnis	30
Anhang B: Verzeichnis der Tabellen	30
Anhang C: Literaturverzeichnis	31

1. Einleitung und Hintergrund

Die Aluminiumabscheidung aus möglichst wasser- und luftstabilen Ionischen Flüssigkeiten bietet eine attraktive Alternative zu den bestehenden Systemen, wobei die heute vorliegenden Forschungsergebnisse mit Karosseriestahl als Basismaterial die prinzipielle Machbarkeit gezeigt haben [1].

Ionische Flüssigkeiten haben keinen Dampfdruck, so dass es zu keinen Emissionen kommt. Zusätzlich sind sie bereits heute im kleinen Maßstab einfach zu reinigen, so dass bei fast verlustfreien Beschichtungsvorgängen ein sehr geringer Bedarf an Elektrolyt zu erwarten ist und dadurch die Vermeidung von umweltschädlichen Prozessabfällen (z.B. Abwasser in der Galvanik) möglich ist. Insbesondere die reversible Prozessführung mit Aluminium-Anoden vermeidet dank der sehr weiten elektrochemischen Fenster jegliche schädliche Nebenreaktion. Bisherige Versuche mit Massenkleinteilen beschäftigen sich schwerpunktmäßig mit der Nutzung von herkömmlichen Galvano-Trommelanlagen ohne Feuchtigkeitsausschluss.

Ziel des Projektes war es, die Technologie der Aluminiumabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten auf Massenkleinteilen in den industriellen Maßstab zu übertragen. Die generelle Machbarkeit der Abscheidung auf Karosseriestahl ist bereits bewiesen worden¹.

Das ausgewählte Teilespektrum zeichnet sich durch eine hohe mechanische Festigkeit aus, es handelt sich um Teile mit den Festigkeitsklassen 8.8, 10.9 und 12.9.

Die ausgewählten Teile umfassen hierbei Schrauben, Muttern, Federbandschellen, etc. Die vom Projektteam ausgewählten Teile finden hauptsächlich Verwendung in der Automobil-, Flugzeug- oder Windkraftindustrie. Als Prototypetestsubstrat wurden im Projekt Schrauben definiert, insbesondere Standardschrauben des Typs M10x80, bzw. M8x45.

Die ausgewählten Festigkeitsklassen stellen eine zusätzliche Herausforderung dar, da sich in der Stahlzusammensetzung der ausgewählten Festigkeitsklassen ein Anteil von bis zu 1,5% Chrom befindet. Dies kann zu Beschichtungsfehlern führen.

Die detaillierte Projektplanung sah eine schnelle Übertragung des Abscheideverfahrens im Labormaßstab vom Karosseriestahl auf die hochfesten Stähle vor. Direkt im Anschluss sollte als Zwischenschritt ein Verfahren zur Aluminiumabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten im Gestellverfahren entwickelt werden. Ziel war es hier, 10 Schrauben gleichzeitig zu beschichten, um statistisch aussagekräftige Werte zur Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung zu generieren.

Das Hauptaugenmerk sollte jedoch auf der Entwicklung eines Trommelbeschichtungsverfahrens liegen, welches es den Projektteilnehmern ermöglichen sollte, Teile im kg-Maßstab im Schüttgutprozeß gleichzeitig zu beschichten. Das Gesamtprojektziel war die Machbarkeit eines Pilotprozesses im Technikumsmaßstab. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Erzielung einer guten Haftung auf den ausgewählten Substraten wurde der Projektschwerpunkt im Laufe des Projektes auf die Vorbehandlung gelegt. Das Ziel der Beschichtung im Massenschüttgutverfahren wurde auf niedrige Priorität gesetzt. Nach unserer Erfahrung ist eine vollständige Entfernung der Oxidschichten in Ionischen Flüssigkeiten grundsätzlich entscheidend, so dass eine ideale Haftfestigkeit erreicht werden kann, wie z.B. für Aluminium auf Karosseriestahl gezeigt werden konnte [2].

Parallel wurden mehrere Ionische Flüssigkeiten auf ihre Eignung zur Abscheidung von Aluminium aus diesen betrachtet. Das erklärte Ziel bei diesem Teil des Projektes war es, eine umweltfreundlichere Ionische Flüssigkeit mit maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften zu finden im Vergleich zum Standardbad aus $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ und AlCl_3 .

Dazu wurden verschiedene Salze hergestellt und mittels Cyclovoltametrie auf ihre Eignung hin untersucht. Aus ausgewählten Bädern lässt sich nanokristallines Aluminium abscheiden. Untersuchungen zum Einfluß der Bad- und Prozeßparameter von nanokristallinen Materialien aus IL werden in [3] und [4] beschrieben.

Im Hinblick auf die Umweltgefährdung wird auch mit AlCl_3 ein sehr sauberer und wirtschaftlicher Prozess erzielt: die Prozessführung mit Aluminium als Gegenelektrode ist vollständig reversibel und emissionsfrei. Im Falle des Zutritts von Luft zu den Bädern würde lediglich Chlorwasserstoff-Gas entstehen, welches mit den in der Galvanik üblichen Filtersystemen leicht und quantitativ absorbiert würde. Eine Explosionsgefahr besteht nicht, so dass die Reaktionsführung sogar unter super-trockener Luft denkbar wird.

Eine konsequente Beschreibung eines Komplettprozesses, bei dem alle Parameter auf die Notwendigkeit des Abscheideprozesses maßgeschneidert wurden, existierte zum Zeitpunkt des Projektstarts nicht.

2. Experimenteller Teil und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Arbeitsergebnisse der Projektgruppe in chronologischer Reihenfolge detailliert dargestellt. Die Projektplanung orientierte sich am bevorzugten Arbeitsablauf. Nach Erarbeitung der optimalen Vorbehandlung sollte die prinzipielle Machbarkeit der Abscheidung auf den hochfesten Stählen nachgewiesen werden. Im Anschluss daran war die Inbetriebnahme eines Beschichtungsgestells geplant, gefolgt von Beschichtungsversuchen in einer Trommel.

Die praktischen Versuche in Bezug auf die Vorbehandlung und die Abscheidung wurden an der TU Clausthal durchgeführt. Die Prüfung der Korrosionsbeständigkeiten sowie die Überbeschichtungsversuche haben im Hause Dörken MKS-Systeme stattgefunden.

2.1 Vorbehandlung und Reinigung

Die Vorbehandlung stellte sich als die größte Herausforderung im Laufe des Projektes heraus. Das Projektziel im Teilprojekt Vorbehandlung sah vor, eine prozesssichere Vorbehandlungsmethode auszuwählen, die es ermöglicht, auf der gesamten Teileoberfläche eine haftfeste Aluminiumschicht abzuscheiden.

Die erarbeitete Vorbehandlungsmethode sollte dazu geeignet sein, alle von uns betrachteten Schrauben für die Aluminiumabscheidung vorzubereiten.

Je nach Stahlherkunft und gewünschter Festigkeitsklasse enthält der Draht zur Schraubenfertigung verschiedene Kohlenstoffkonzentrationen und Legierungszusätze. Einen Eindruck vermittelt die DIN EN ISO 898-1.

Zusätzlich zu den bereits aufgezeigten Unterschieden, die bereits in zwei unterschiedlichen Chargen eines Herstellers auftreten können, kommt die Kontamination der Schraubenoberfläche während des Herstellungsprozesses mit diversen Prozessölen. Im Projektverlauf wurden verschiedene Vorbehandlungsmethoden getestet, darunter heißalkalisch Entfetten, Strahlen der Oberfläche mit diversen Substraten, Beizen. Zusätzlich wurden auch Plasmabehandlungen verschiedener Qualitäten untersucht.

Übersicht über die Entwicklung des Vorbehandlungsprozesses

Vorbehandlungsschritte						
Strahlen in Herdecke	Elektrochemisches Beizen in situ					
Strahlen in Herdecke	Abbürsten der Schraube mit Stahlbürste	Elektrochemisches Beizen in situ (zu Parametern keine Angaben)				
Strahlen in Hedecke	Schrauben abschleifen mit Schleifpapier	verdünnte HCl	Spülen mit H ₂ O	Trocknen mit Papiertuch	Entfetten in Isopropanil mit Ultraschall	Elektrochemisches Beizen bei -0,7 bis -0,9V bei 70/80/90°C zw. 120 und 240sec
Strahlen in Herdecke	verdünnte HCl	Spülen mit H ₂ O	Trocknen mit Papiertuch	Entfetten in Isopropanol mit Ultraschall	Abbürsten mit Stahlbürste in Handschuhbox	Elektrochemisches Beizen bei -0,7 bis -0,9V bei 70/80/90°C zw. 120 und 240sec
Glasstrahlen in Clausthal	Direktes Überführen in Aceton	Ultraschallreinigung in Aceton	Trocknen mit Papiertuch	elektrochemisches Beizen bei 1V in EMImCl/AlCl ₃	Zn aus II als Haftvermittler (abgeschieden aus EMImCl/Zn-salz)	
Glasstrahlen in Clausthal	Direktes Überführen in Aceton	Ultraschallreinigung in Aceton	Trocknen mit Papiertuch	elektrochemisches Beizen bei 1V in EMImCl/AlCl ₃		

Tab.1: Übersicht getesteter Vorbehandlungsprozesse

2.2. Abscheideprozess

Die Machbarkeit der Beschichtung der M10x80 –Schrauben wurde mit nachstehend abgebildetem Aufbau überprüft. Alle weiteren im Projekt verwendeten Schrauben wurden ebenso mit dieser Apparatur beschichtet.

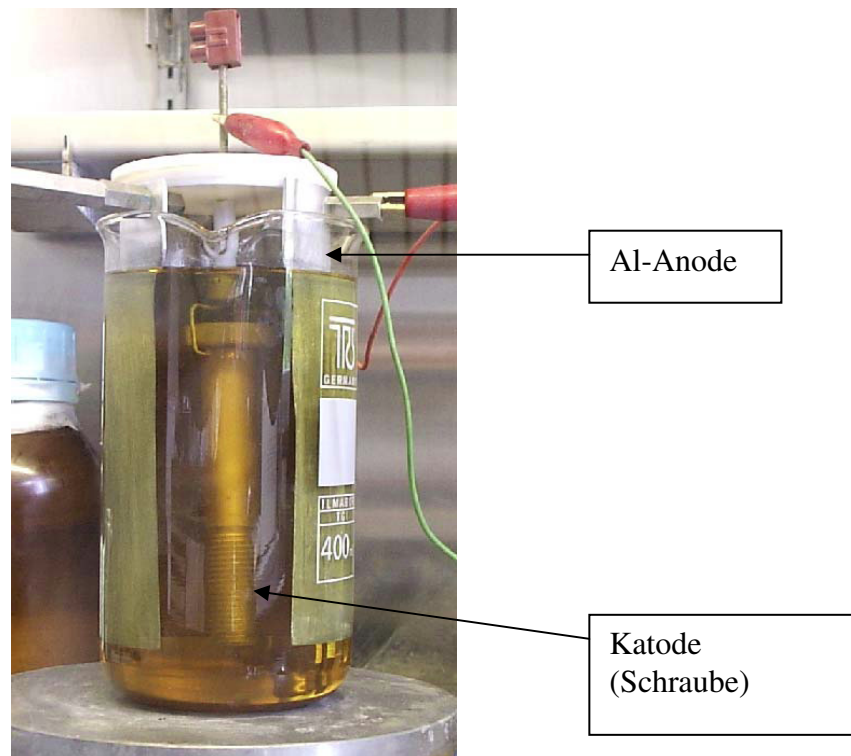


Abb.1: Beschichtungsapparatur für die Schraube

Als geeignete Abscheideparameter haben sich die nachstehenden Werte bestätigt:

Spannung:	-0,5V
Strom:	ca: 130mA
Zeit:	2h
Badtemperatur:	Raumtemperatur (ca.: 23°C)
Atmosphäre:	Handschuhbox, mit Argon gefüllt, c(H ₂ O) ca. 50ppm

Auf die Abscheidung soll hier nicht weiter eingegangen werden. Das Verfahren ist hinlänglich bekannt und die gängigen Abscheideparameter in der Literatur nachzulesen.

Um mehrere Schrauben gleichzeitig beschichten zu können, folgte in der Prozessentwicklung der Aufbau einer Beschichtungsanlage für Gestellbeschichtung.

Diese bietet die Möglichkeit in zwei verschiedenen Becken zu beschichten. Denkbar ist hier zum Beispiel das Aufbringen einer Zwischenschicht als Haftvermittler. Es wurden kurzzeitig Versuche mit Zinkabscheidung aus Ionischer Flüssigkeit und nachfolgender

Aluminiumabscheidung durchgeführt. Diese brachten jedoch nicht den gewünschten Erfolg und der Ansatz wurde nicht weiter verfolgt. Prinzipiell ist jedoch eine weitere Untersuchung zu diesem Verfahrensschritt denkbar.

Mit diesem Gestell wurden sechs Schrauben parallel beschichtet. Die generelle Machbarkeit ist damit bewiesen.

Die Beschichtungsergebnisse waren noch nicht befriedigend. Insbesondere die Haftung und Homogenität der Schichten waren unzureichend. Auf eine weitere Anpassung der Beschichtungsparameter und Anodenanordnung wurde dann jedoch zu Gunsten der Optimierung der Vorbehandlung verzichtet.

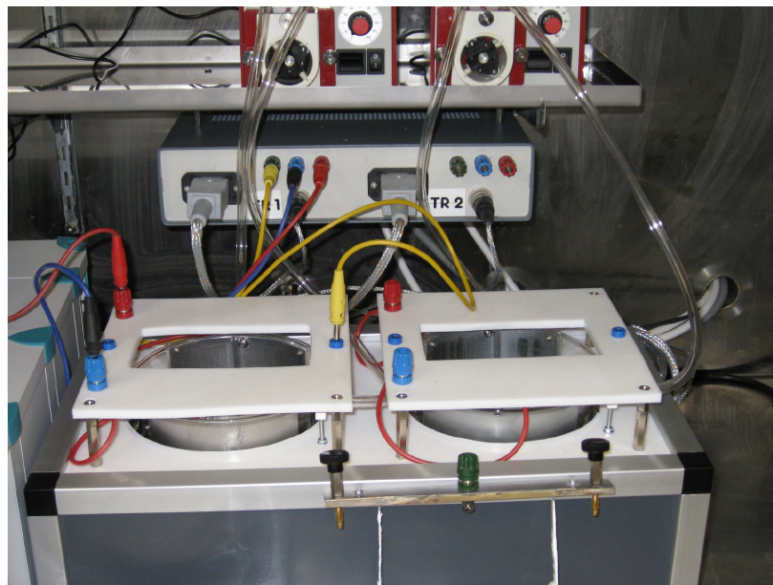


Abb.2 : Beschichtungsapparatur für Gestellverfahren an der TU Clausthal



Abb.3 : Blick in die Handschuhbox mit Gestellbeschichtungsapparatur (rechts) und Plasmagenerator (links) an der TU Clausthal

2.3 Charakterisierung der Schichten

Es wurden verschiedene Schichteigenschaften überprüft, vornehmlich jedoch die anwendungstechnisch relevanten wie:

Haftung,
Morphologie und Porosität.

Im Hinblick auf die Erzielung einer guten Haftung wurde der Projektschwerpunkt auf die Vorbehandlung gelegt. Von der Entwicklung eines Verfahrens zur parallelen Beschichtung von Schraubenstückzahlen > 1 wurde daher abgesehen. Somit wurden alle hier vorgestellten Werte mit Teilen ermittelt, die einzeln beschichtet wurden.

Der Einfluss der Anodengeometrie, der Ausrichtung Werkstück/ Anode sowie die Aufhängung im Bad wurden nicht variiert oder optimiert aufgrund der Priorisierung der Substratvorbehandlung sowie der Badparameter.

Die Werte, welche nur auf der Untersuchung von einzeln beschichteten Schrauben beruhen, sind somit nur orientierende Ergebnisse zu werten, die keine statistische Absicherung beanspruchen können. Die folgenden Daten wurden im Projektverlauf eruiert.

2.3.1 Haftung

Die Haftung des abgeschiedenen Filmes wurde mit Hilfe von Kratztests auf den Schrauben geprüft. Gute Haftung zeigte sich in entstehenden Kratzspuren, schlechte Haftung ließ ganze Aluminiumflocken abplatzen, was bedingt wurde durch eine schlechte Adhäsion der Beschichtung auf der Substratoberfläche.

Zu Beginn des Projektes wurden Schrauben der Festigkeitsklasse 8.8 untersucht. Die in dieser Versuchsreihe untersuchten Schrauben zeigten in Verbindung mit den abgeschiedenen Aluminiumschichten eine gute Haftung. Beim Wechsel der Festigkeitsklasse auf Schrauben des Typs 10.9 zeigten sich allerdings Haftungsprobleme. Diese traten sowohl beim Kratztest als auch beim Anfertigen von Schliffen zur Bestimmung der Schichtdicken auf. Teilweise ließen sich größere Bereiche der Beschichtung folienartig abziehen.

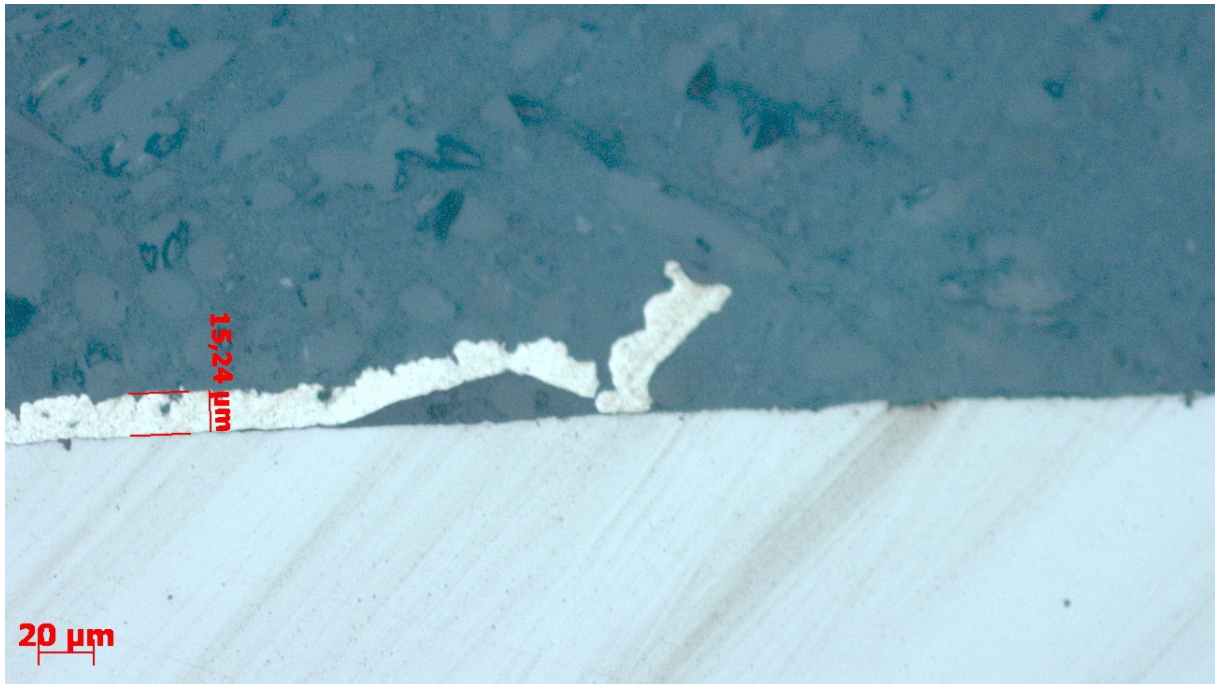


Abb. 4: Schlibbild einer Probe mit Enthftung der Aluminiumschicht

Nachdem die Machbarkeit der Aluminiumabscheidung auf Schrauben des Typs 8.8 und auf Karosseriestahl bewiesen war und die Qualitt der Abscheidebecken berprft war, wurde die unzureichende Vorbehandlung der Schrauben als Ursache fr die Haftungsprobleme identifiziert.

In Ergnzung zu den unter Punkt 2.1 genannten Vorbehandlungsmethoden wurden weitere Lsungsansatze verfolgt. Dabei sind folgende Arbeitspakete zu nennen:

- a) berprfung des Einflusses von organischen Rckstnden aus dem Fertigungsprozess der Teile auf die Haftung,
- b) Zusätzlicher Glühvorgang zur Haftungsverbesserung,
- c) Aufbringung einer Zwischenschicht aus Zn als Haftungsvermittler.

Nachdem die Haftung der Aluminiumschicht sich als der kritische Parameter des Prozesses herauskristallisiert hatte, wurde systematisch nach den technischen Ursachen gesucht. Die Frage nach dem Einfluss der Rckstnde aus der Teileproduktion auf die Haftung lag nahe.

Um diesen Einfluss nher zu charakterisieren, wurden die Teile auf verschiedenste Weisen vorbehandelt. Doch keine der angewandten Methoden stellte eine zu 100% zufrieden stellende Oberflche her. Dies legte den Schluss nahe, dass den Haftungsproblemen ein anderer Auslser zugrunde liegt. Zur weiteren berprfung wurden dann Teile abgedreht und zusätzlich vertikale Schnittflchen geschaffen, so dass gänzlich von Produktionsrckstnden freie Oberflchen geschaffen wurden. Diese Teile wurden dann dem zu diesem Zeitpunkt

bekannten besten Vorbehandlungsverfahren unterzogen. Doch auch hier zeigten sich -zum Beispiel auf der vertikalen Schnittfläche- Haftungsprobleme. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die Produktionsrückstände auf den Teilen keinen Einfluss auf die Haftung haben und die Ursache für die Haftungsproblematik anderswo zu suchen sei. Als mögliche Verursacher sind dort die Stahlzusätze oder auch Verunreinigungen zu sehen. Eine genaue Charakterisierung ist jedoch sehr schwer, da die Stahlzusammensetzung je nach Charge variiert und zudem vom Hersteller der Teile abhängig ist. Von einer weiteren Ursachensuche wurde dann abgesehen und die Projektpartner konzentrierten sich auf die Problemlösung.

Dazu wurde im nächsten Schritt versucht, eine intermetallische Phase zwischen dem Schraubenstahl und der Aluminiumschicht herzustellen. Zu diesem Zweck wurden mehrere Schrauben bei verschiedenen Temperaturen geglüht.

Als Glühtemperaturen wurden 400°C und 600°C ausgewählt. Zu Beginn der Glühversuche fanden diese in einem Glühofen an der Technischen Universität in Clausthal-Zellerfeld statt. Später hat es auch Versuche zum Induktionsglühen bei der Evonik in Essen gegeben.

Den Projektpartnern ist es gelungen, eine intermetallische Phase zwischen dem Aluminium und dem Stahl zu erzeugen, wie auf dem unten dargestellten Schlibfbild deutlich zu erkennen ist. Aufgrund der hohen Temperaturbelastung geht den Teilen jedoch nach dem Glühen die Eigenschaft der Hochfestigkeit verloren. Dieses Verfahren ist also nicht in die Praxis umzusetzen. Ein Effekt auf die Korrosionsstandzeit konnte nicht beobachtet werden.

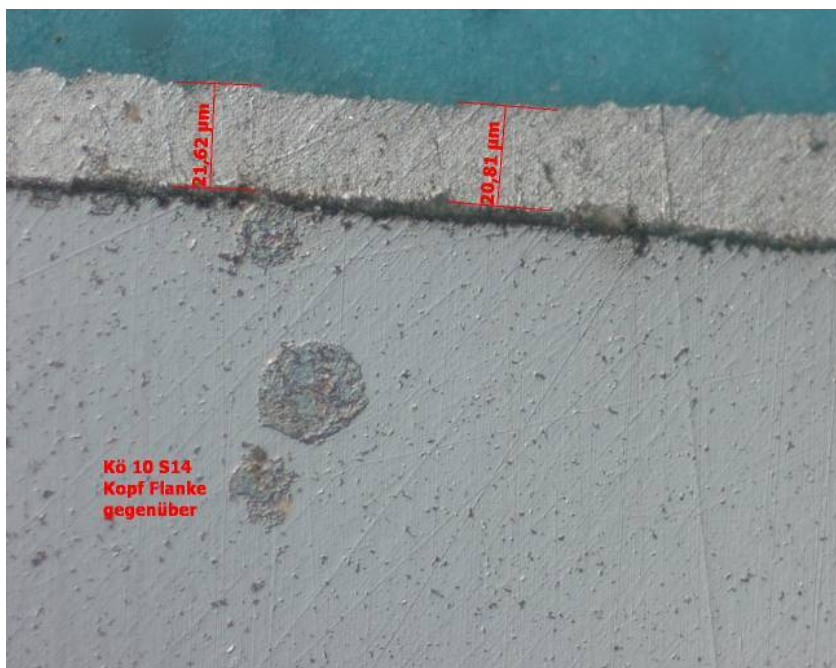


Abb. 5: Schlibfbild mit Substrat/intermetallischer Zwischenschicht und Aluminiumschicht

Als nächster Schritt wurde die Aufbringung einer Zwischenschicht aus Zink diskutiert. Die Abscheidung erfolgte in zwei getrennten Abscheidenzellen. Zwischen den Abscheidenvorgängen wurden die Teile mit Isopropanol gespült und mit Plasma 5 min. gereinigt.

Die gemessene mittlere Schichtdicke des Zinkfilmes betrug ca. 3 μm .

Besonderes Augenmerk sollte jedoch auf die Spannungsfreiheit zwischen den einzelnen Metallschichten gelegt werden, da es andernfalls zur kompletten Enthftung kommt.

Zusätzlich wurde das Zink in den Versuchen nicht gleichmäßig abgeschieden und führte zudem zu schlechteren Schichteigenschaften der Aluminiumschicht. Die fehlerhafte Aluminiumschicht mit Poren bis auf die Zinkschicht ist im untenstehenden Bild erkennbar.

Die Aufbringung einer Zwischenschicht war somit nicht zielführend und wurde nicht weiter untersucht

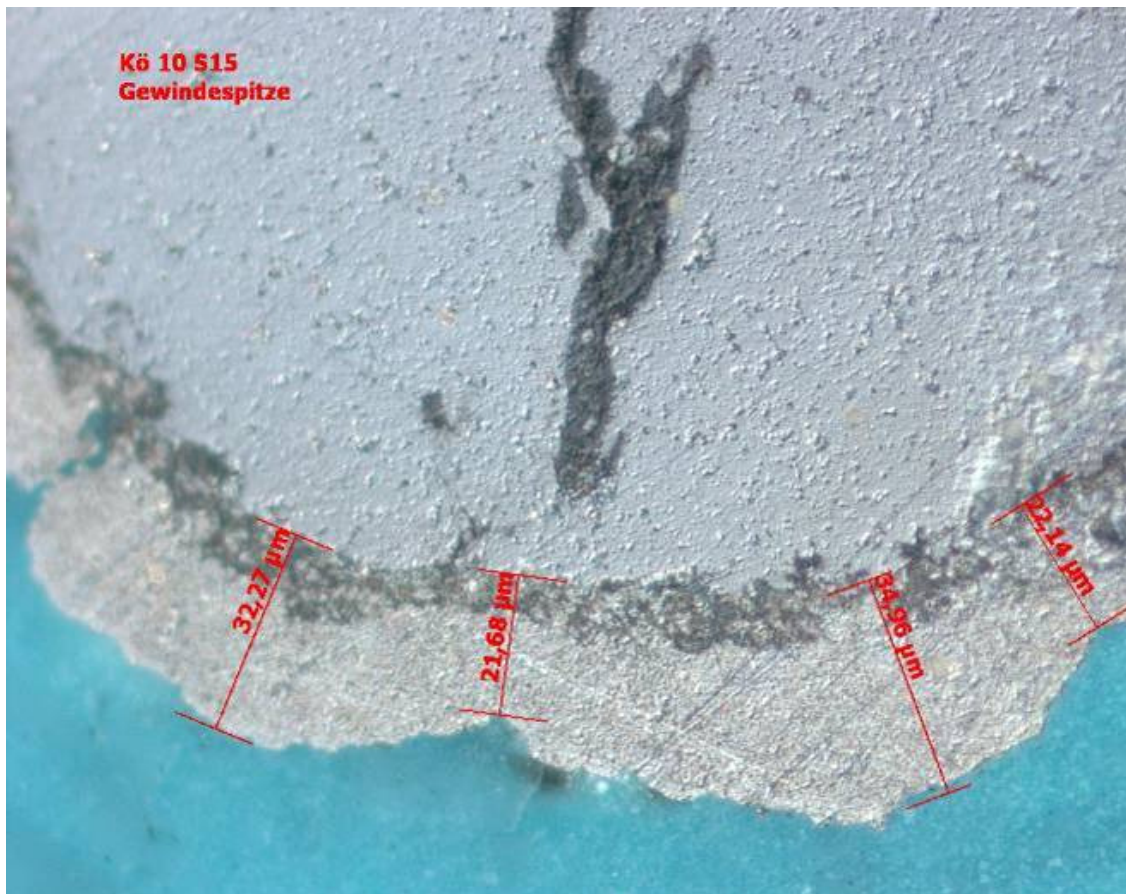


Abb. 6: Schliffbild mit Zwischenschicht aus Zink und fehlerhafter Al-Schicht

2.3.2 Morphologie der Beschichtungen

Die Morphologie und Gleichmäßigkeit des abgeschiedenen Films wurde im Projekt mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen an Schliffen der Schrauben untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Verteilung über die gesamte Schraube ungleichmäßig ist und es an verschiedenen Stellen Beschichtungsstörungen gibt. Die erste Überlegung dazu war, dass es sich bei den schlecht beschichtbaren Stellen ebenfalls um mangelhaft gereinigte Stellen handelt. Dies widerlegen jedoch die Bilder der Schraube mit der errechneten Schichtdicke von 20µm (Abb.6). Dort ist besonders die Kopf flanken gleichmäßig wohingegen der leicht zu reinigende Schaft ein sehr unregelmäßiges Abscheidebild zeigt. Eine weitere Vermutung ist, dass es Probleme mit der Keimbildung gibt. Die Bilder legen die Vermutung nahe, dass sich zu wenige Keime auf der Fläche bilden. Die wenigen Keime wachsen dann kreisförmig und in den Zwischenräumen bleibt der Untergrund unbeschichtet.

Die folgende Tabelle vermittelt einen Eindruck, wie ungleichmäßig die reale Schichtdicke an den einzelnen Messpunkten und über die gesamte Schraube verteilt, ist.

Folgende Werte wurden ermittelt:

Schraubenteil	Errechnete Schichtdicke 13µm	Errechnete Schichtdicke 20µm
Kopf Oberkante	7-11µm	18-24µm
Kopf Flanke	17µm	25-33µm
Kopf Unterkante	9-22µm	8-30µm
Schaft	13µm	10-29µm
Gewindespitze	4-13µm	14-32µm
Gewindetal	8µm	10-18µm

Tab. 2: Übersicht mittels Schliffbildern ermittelter Schichtdicken von beschichteten Schrauben

Auf den nächsten Seiten finden sich die Schliffbilder der Schrauben.

Positionen der Bilder

Kopf Unterkante

Kopf Oberkante

Kopf Flanke

Schaft

Gewindetal/spitz

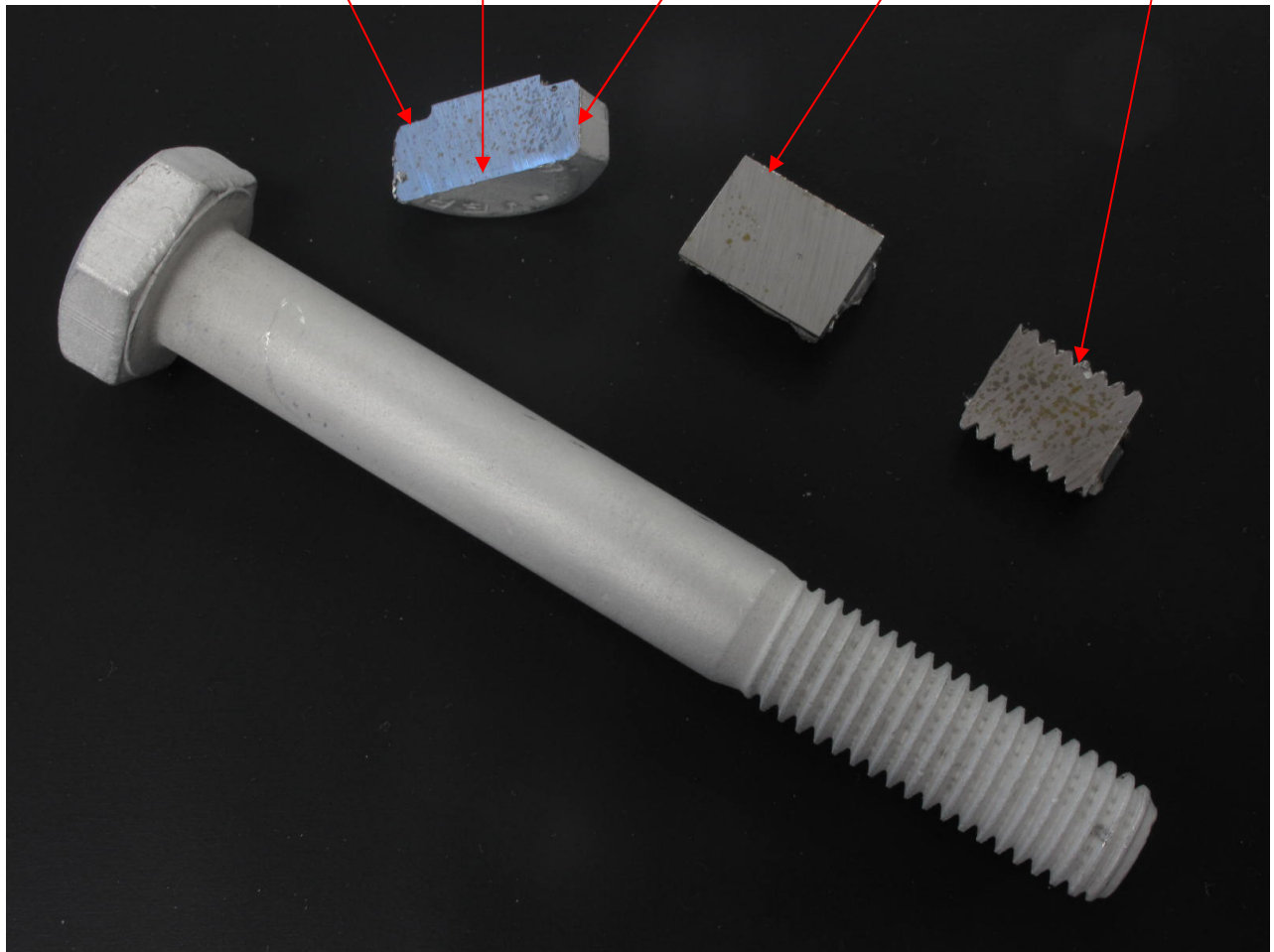


Abb.7 : Übersicht über Positionen der angefertigten Schliffe

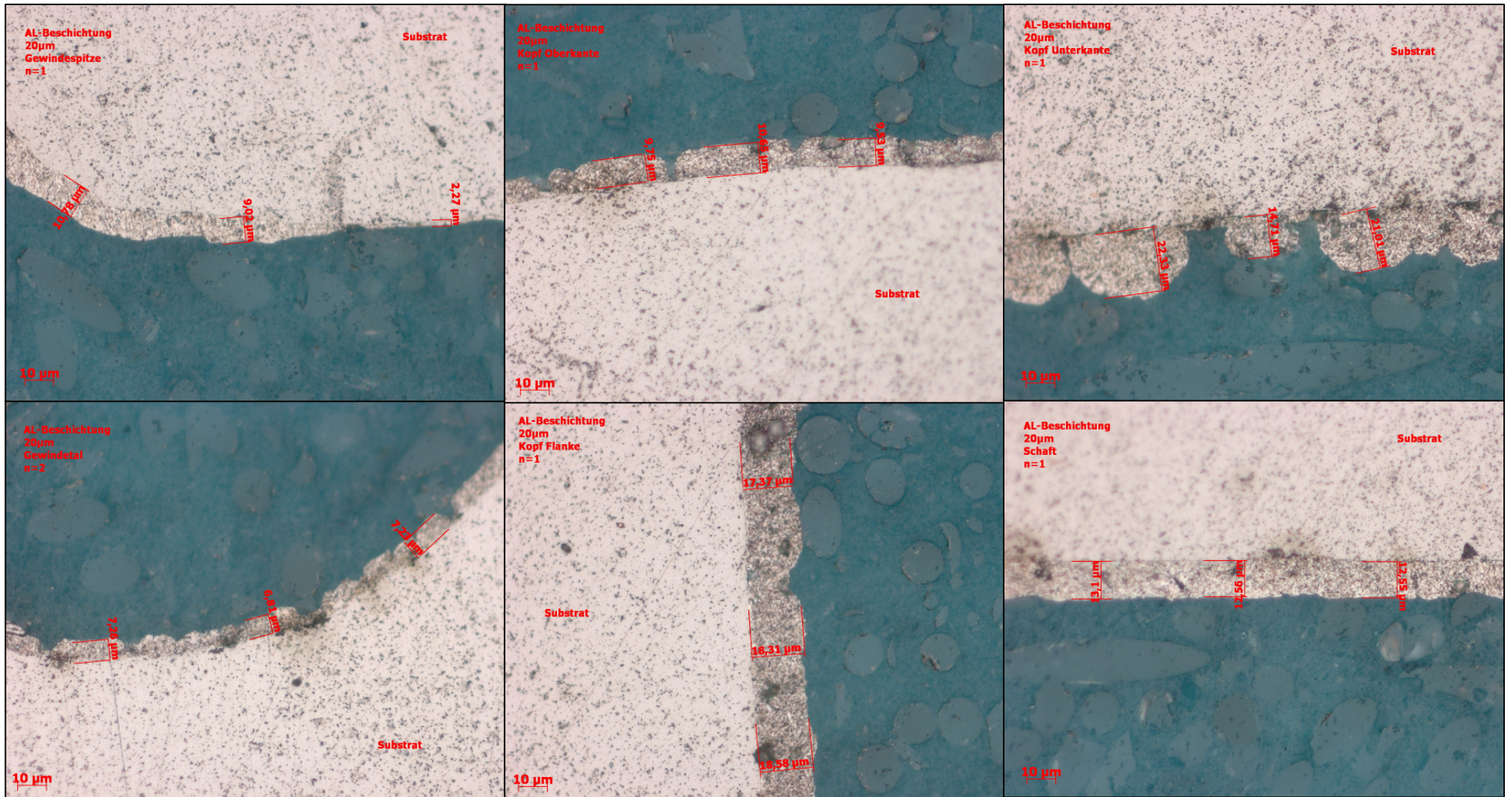


Abb.8: Schlibfbilder einer Schraube mit der errechneten Schichtdicke von 13µm

Schliffbilder einer Schraube mit der errechneten Schichtdicke von 20µm

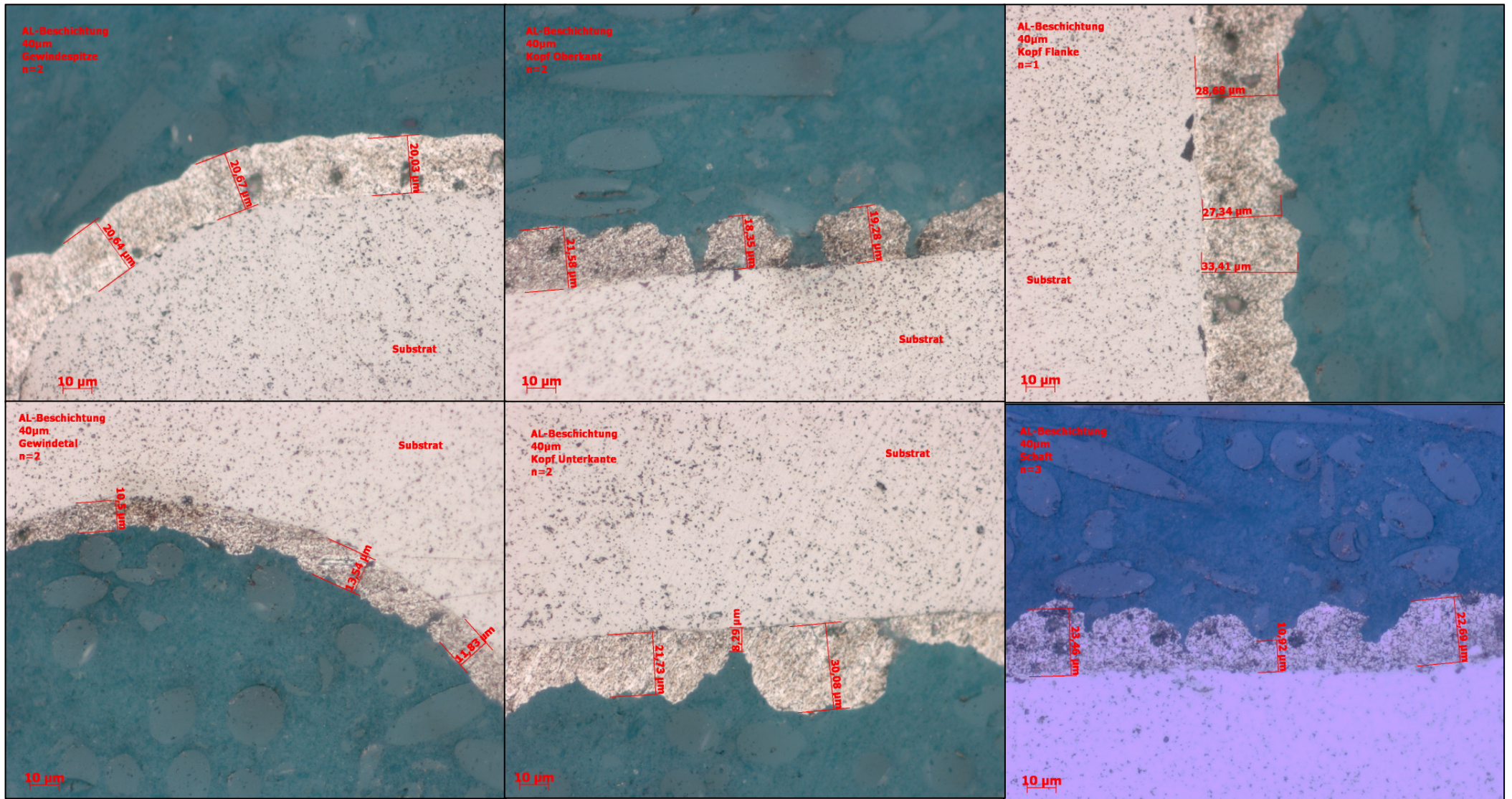


Abb.9 : Schliffbilder einer Schraube mit der errechneten Schichtdicke von 20µm

2.3.3 Überbeschichtbarkeit

Die Überbeschichtbarkeit von Aluminiumschichten ist heute bereits Stand der Technik, ebenso die etablierte Methode des Eloxierens. Die Projektgruppe hat sich als Ziel gesetzt, Massenkleinteile aus hochfesten Stählen mit Aluminium zu beschichten. Wie oben bereits erwähnt finden diese Teile zum Beispiel in der Automobilindustrie oder der Luftfahrt ihre Anwendung. Damit ist die Überbeschichtbarkeit eine maßgebliche Voraussetzung für die Anwendung in den erwähnten Marktsegmenten. Die maximal zulässige Gesamtschichtdicke eines Beschichtungsaufbaus beträgt hier je nach Teileart nur 30µm.

Das ausgewählte Beschichtungssystem soll oft zusätzlich zu den hervorragenden Korrosionsschutzeigenschaften auch noch andere Eigenschaften erfüllen, wie etwa Reibungseigenschaften. Folgende Topcoatssysteme aus dem bereits bestehenden Produktportfolio wurden getestet:

VH 381, VH 301, Delta-Seal-silber.

Bei den Musterteilen handelte es sich um Schrauben des Typs M8x45, der Festigkeitsklasse 10.9. Die Aluminiumabscheidung erfolgte nach den oben bereits erwähnten Standardparametern. Als Zwischenbehandlung wurde der Verfahrensschritt Glühen unter Argongas bei 400°C für eine Stunde eingefügt. Die Topcoatbeschichtung erfolgte nach den Angaben der technischen Merkblätter der Firma Dörken MKS-Systeme in einem Tauch/Schleuderverfahren. Nachstehend aufgeführt sind ausgewählte Ergebnisse aus einer neutralen Salzsprühstreihe. Bewertet wurde die Zeit bis zur Bildung des ersten Rotrostes.

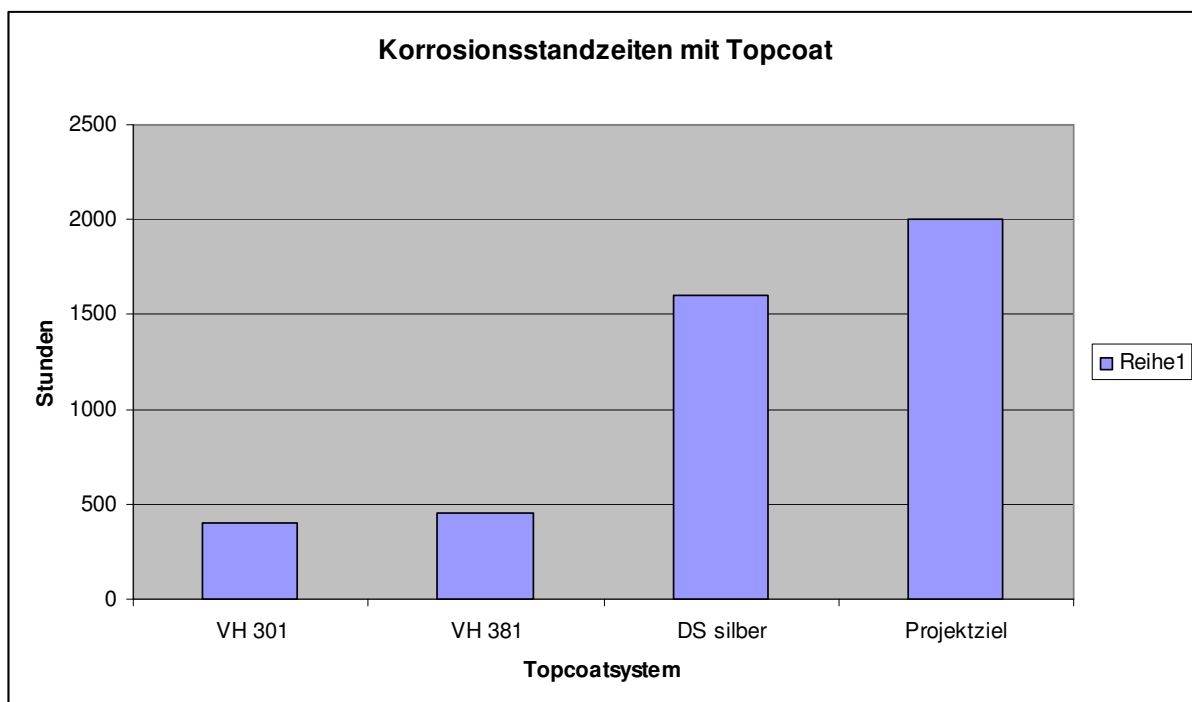


Abb. 10: Zeit bis zur Bildung des ersten Rotrostes beim Einsatz von Decklackierungen

Zu Beginn des Projekts war geplant nach einer kurzen Untersuchung der bereits vorhandenen Beschichtungssysteme einen optimal angepassten Topcoat zu entwickeln. Aufgrund der Zielverschiebung im Projektverlauf wurde auf diese Problematik nicht weiter eingegangen.

2.4. Korrosionsschutz

Die vorliegenden Ergebnisse deuten alle darauf hin, dass die abgeschiedene Aluminiumschicht hochreaktiv ist.

Eine Korrosionsstandzeit von etwa 300 Stunden hat sich mit einer 30µm dicken Aluminiumschicht mehrfach reproduzieren lassen. Kocht man die neu entstandene Aluminiumschicht eine Stunde in Wasser werden verbesserte, aber bislang nicht zuverlässig quantifizierbar erhöhte Standzeiten erreicht.

Eine drastische Erhöhung der Aluminiumschichtdicke auf über 50µm würde die Korrosionsstandzeit erhöhen. Die Funktion der Teile wäre dann allerdings aufgrund der Toleranzgrenzen der Abmessungen/ Gewindegeometrien eingeschränkt.

Nur eine in Richtung Homogenität und Filmdichtigkeit optimierte Aluminiumschicht kann die notwendigen Höchstleistungen im Korrosionsschutz bringen, die nötig sind, um zum Beispiel im Flugzeugbau eingesetzt zu werden. Auch die Möglichkeit die Kristallitgröße zu variieren, ist nicht als alleinige Lösung zu betrachten. Wie unsere Versuche gezeigt haben, hat eine nanokristalline Aluminiumschicht keinen Korrosionsschutz.



Abb.11: Bilder von aluminiumbeschichteten Schrauben nach 330h Salzsprühtest

Mit geeigneten Vorbehandlungsmethoden können die Standzeiten im SST signifikant erhöht werden, wie folgende Tabelle zeigt. Es zeigte sich allerdings auch, dass die Plasmavorbehandlung keinen erkennbaren Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit zu haben scheint.

Probe	Beschreibung	SST Ende
1	1 mit Plasma 29µm 30.05.2011	<u>792</u>
2	2 mit Plasma 29µm 30.05.2011	<u>504</u>
3	mit Plasma 26µm 26.05.2011	<u>984</u>
4	mit Plasma 27µm 27.05.2011	<u>672</u>
5	mit Plasma 29µm 31.05.2011	<u>1008</u>
6	1 ohne Plasma 27µm 24.05.2011	<u>816</u>
7	1 ohne Plasma 29µm 23.05.2011	<u>1008</u>
8	2 ohne Plasma 29µm 23.05.2011	<u>960</u>
9	2 ohne Plasma 29µm 24.05.2011	<u>642</u>
10	ohne Plasma 30µm 25.05.2011	<u>792</u>

Tab. 3: neutraler Salzsprühstest mit verschiedenen Beschichtungen (mit und ohne Plasmabehandlung)

2.5 Alternative ionische Flüssigkeiten

Parallel zu diesen Arbeiten wurden verschiedene Systeme der EVONIK im Hinblick auf die Aluminiumabscheidung untersucht. Es gibt einige Publikationen in der Literatur, die zeigen, dass Flüssigkeiten mit dem Dicyanamid-Anion recht niederviskos sind, aber elektrochemisch ausreichend stabil, um die Abscheidung von Aluminium zu ermöglichen. Als problematisch erwies sich, dass alle untersuchten Flüssigkeiten Wassergehalte im Prozentbereich aufwiesen. Bei der Zugabe von AlCl_3 hydrolysiert dieses unter Raumentwicklung in der Handschuhbox. Die Beschädigung unseres Wassersensors war leider eine unvermeidbare Folge. Mit Vakuumtrocknen wurde die beigestellten Flüssigkeiten auf ca. 100 ppm Wassergehalt getrocknet. Abbildung 12 zeigt die elektrochemischen Fenster von 1-Methoxyethyl-3-methylimidazolium dicyanamid auf 3 verschiedenen Substraten.

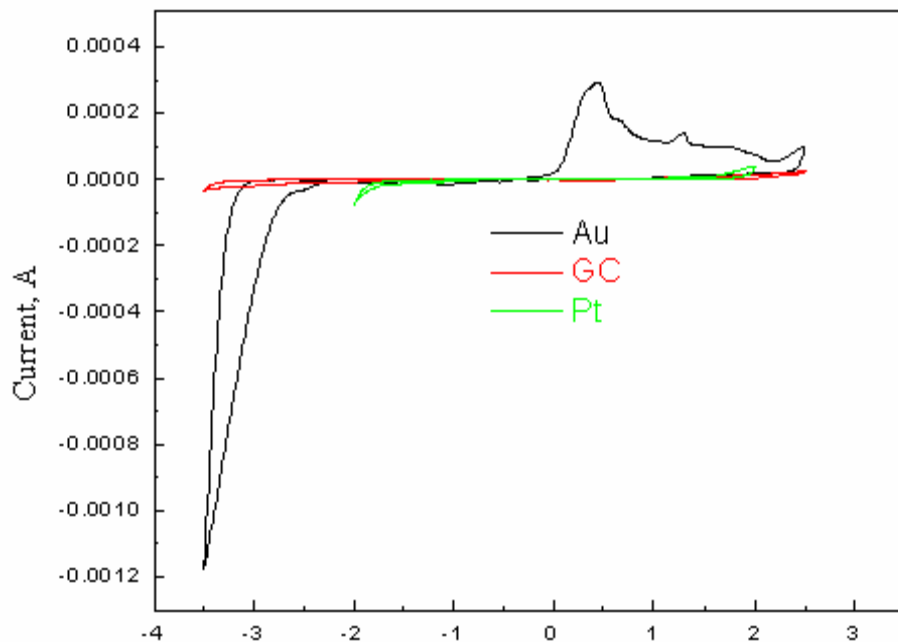


Abb. 12: Strom/Spannungskurve 1-Methoxyethyl-3-methylimidazolium dicyanamid

Auf den ersten Blick scheint das elektrochemische Fenster auf glasartigem Kohlenstoff (GC) 6 Volt zu betragen. Eine genauere Analyse mit Gold und Platin als Arbeitslektrode zeigt jedoch, dass eine nennenswerte Zersetzung schon bei sehr viel weniger negativen Elektrodenpotentialen erfolgen kann. Die mögliche Ursache ist, dass auf Kohlenstoff für das Rest-Wasser eine hohe kathodische Überspannung resultiert, nicht jedoch auf Platin. Fügt man dieser Flüssigkeit AlCl_3 in einer Konzentration von 0.2 mol/l zu, ergeben sich nachstehend aufgeführten Zyklovoltammogramme.

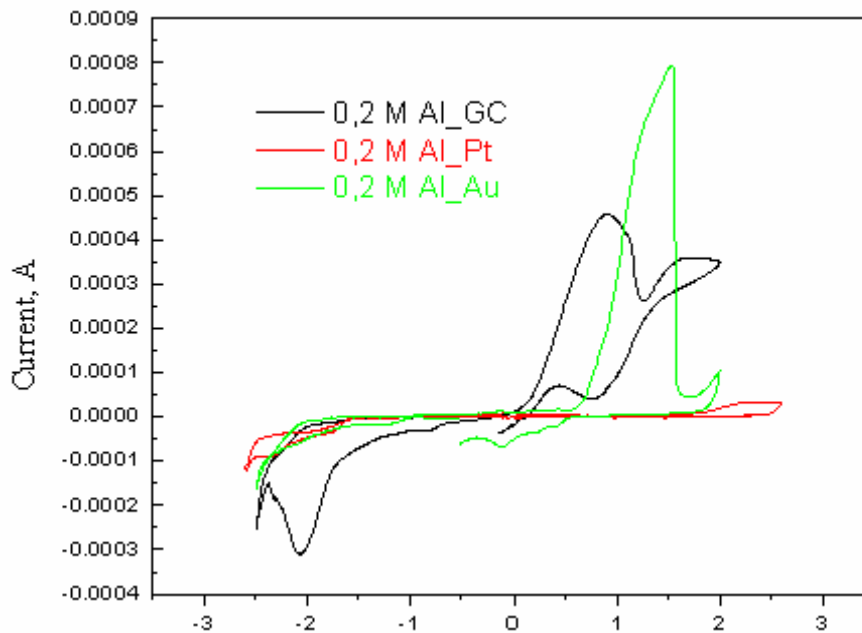


Abb. 13: Zyklovoltammogramme der Aluminiumabscheidung aus AlCl_3 in 1-Methoxyethyl-3-methylimidazolium dicyanamid

Zunächst kann festgehalten werden, dass die reversible Aluminiumabscheidung auf allen 3 Substraten möglich ist. Bei Platin resultiert eine Oberflächenpassivierung, welche die Aluminiumabscheidung massiv stört. Vermutlich wird die empfindliche Platinoberfläche mit Hydrolyseprodukten des AlCl_3 kontaminiert, ferner kann Aluminium mit Platin legieren und so die Oberfläche weiter stören. Allerdings zeigte sich auf Gold und auf Kohlenstoff keine befriedigende Qualität der Aluminiumschicht, teilweise wurden graue bis schwarze Schichten erhalten. Das kann zum einen Folge von Hydrolyseprodukten sein, zum anderen ist es möglich, dass sich das Dicyanamid zersetzt und zu grenzflächenaktiven Zersetzungsprodukten führt. Aus diesen Beobachtungen leiteten wir ab, dass Flüssigkeiten mit dem Dicyanamid-Ion zumindest mit diesem Kation für die Aluminiumabscheidung weniger gut geeignet sind. In Absprache mit der EVONIK wurde basierend auf diesen Ergebnissen versucht, aus Flüssigkeiten mit diesen Kationen (aber als Chlorid-Salz) und AlCl_3 Aluminium abzuscheiden. Die folgenden Salze (in technischer Qualität) wurden von der Evonik bereitgestellt:

1-Methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium chlorid (MMoe POL Cl),
 1-Ethoxyethyl-1-methylpyrrolidinium chlorid (MEoe POL Cl),
 1,3-Dimethoxyethylimidazolium chlorid (2Moe Im Cl),
 1-Ethoxymethyl-3-methoxyethylimidazolium chlorid (Moe Eoe Im Cl).

Die Abkürzungen wurden so von der Evonik übernommen.

Für die teilweise tiefbraunen Salze wurden Wassergehalte um 2000 ppm bestimmt, die durch Trocknung nur unwesentlich verringert werden konnten. Die Lewis-sauren Mischungen mit AlCl_3 enthielten daher unvermeidlicherweise Hydrolyseprodukte. Die folgenden Zyklovoltammogramme für die Aluminiumabscheidung wurden aufgrund der hohen Viskosität der Flüssigkeiten bei 100 °C durchgeführt. Vergleichend haben wir auch die Abscheidung von Aluminium in Mischungen mit $[\text{EMIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ und in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium chlorid ($[\text{Py}_{1,4}]\text{Cl}$) mit AlCl_3 untersucht. Abbildung 6 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Diese Ergebnisse wurden bis Ende Mai 2010 erarbeitet:

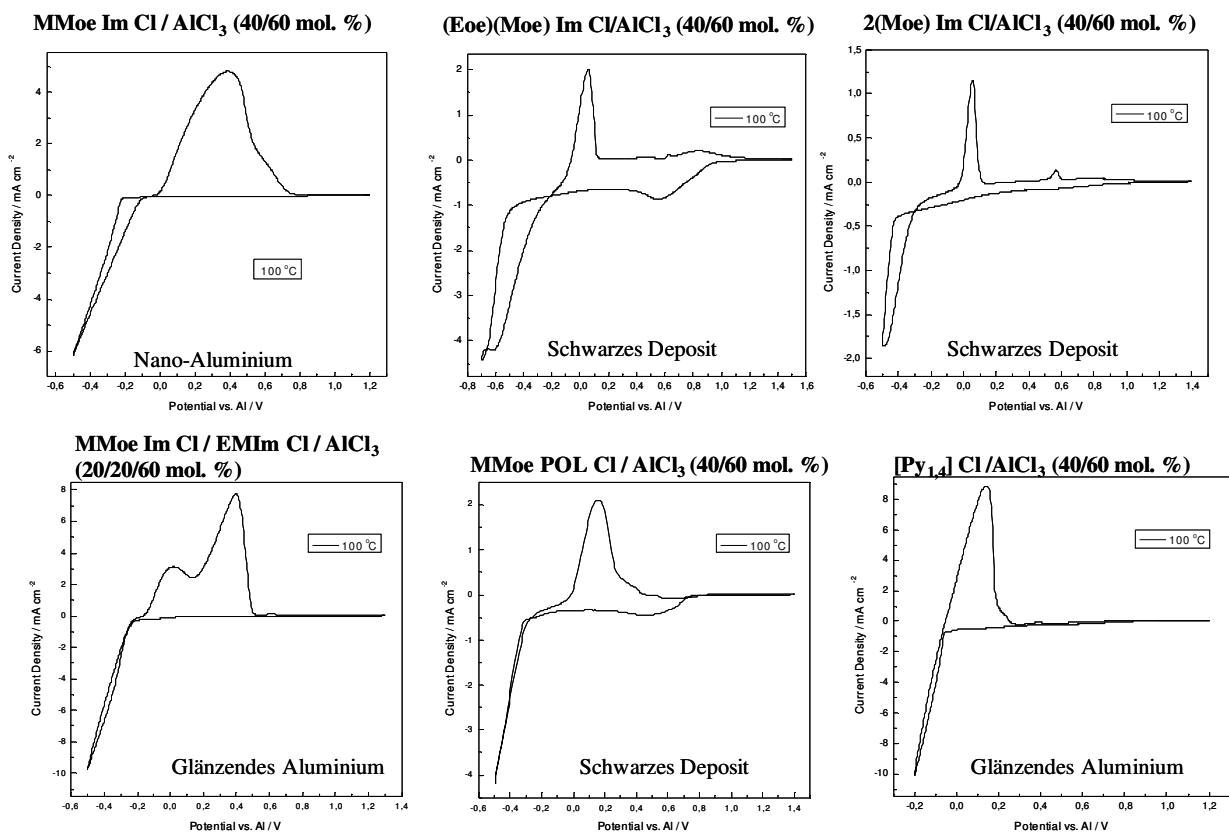


Abb. 14: Zyklovoltammogramme (10 mV/s) der Aluminiumabscheidung in verschiedenen Flüssigkeiten

Die Abscheidung von Aluminium ist bei 100 °C in allen untersuchten Flüssigkeiten möglich. Allerdings zeigt sich, dass die Abscheidung durchaus unterschiedliche Ergebnisse zur Folge

hat. Wir haben sowohl glänzende Aluminiumschichten erhalten (in einem Fall sind die Schichten nanokristallin, weitere Untersuchungen stehen an) als auch kaum haftende schwarze Deposite. Eine eindeutige Systematik ist gegenwärtig zwar noch nicht erkennbar, jedoch darf zweifelsfrei gefolgert werden, dass die von der EVONIK beigestellten Flüssigkeiten eine Aluminiumabscheidung ermöglichen. Eine der beigestellten Flüssigkeiten (1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium chloride ([MoeMIm]Cl)) haben wir im Hinblick auf die Aluminiumabscheidung genauer untersucht, verblüffenderweise erhalten wir nanokristallines Aluminium. Es ist sehr überraschend, dass die Einführung einer Ethergruppe in die Seitenkette eines Imidazolium-Ions die Abscheidung derart drastisch beeinflusst, dass im Gegensatz zur üblichen mikrokristallinen Abscheidung nanokristalline Deposite erhalten wurden. Diese Ergebnisse wurden von der angesehenen Zeitschrift ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS (Impact factor > 4) zur Publikation angenommen, die noch unkorrigierte Druckfahne ist Teil dieses Berichtes und hängt an.

Unsere Sicht alternativer Flüssigkeiten ist die folgende:

Die Aluminiumabscheidung ist aus Flüssigkeiten mit dem Dicyanamid möglich, allerdings stören die Wassergehalte, ferner scheint die elektrochemische Stabilität von Dicyanamid bei der Aluminiumabscheidung in den untersuchten Flüssigkeiten nicht sehr hoch zu sein. Dicyanamide sehen wir eher als problematisch an. Sie könnten sich aber als preisgünstige Spülflüssigkeiten bewähren. In AlCl₃-basierten Flüssigkeiten mit Ether-substituierten Seitenketten in Pyrrolidinium- oder Imidazolium-Ionen ist die Abscheidung von Aluminium möglich. Aus unserer Sicht haben selbst die untersuchten eher technischen Qualitäten dieser Halogenide Potential für die Aluminiumabscheidung.

2.6 Betrachtung zur Ökobilanz

Um eine aussagekräftige Einschätzung über die Umweltauswirkungen des neuen Prozesses zu erhalten, wurde unter anderem eine Ökobilanz für den zu erwartenden Prozess erstellt. Diese Ökobilanz wurde von der Firma LCS Life Cycle Simulation GmbH aus Backnang durchgeführt.

Verglichen wurde der potentielle Abscheideprozess des Aluminiums mit einem wässrigen Galvanikprozess zur Abscheidung eines Zink-Nickel-Films. Wir haben zum Vergleich bewusst diesen wässrigen Prozess herangezogen, um eine realistische Betrachtung der Abscheidetechnologie aus Ionischen Flüssigkeiten zu bekommen. Gegen den

Aluminalprozess verglichen wäre unserer Meinung nach keine objektive Betrachtung möglich.

Aufgrund der Tatsache, dass besonders die Ökobilanz Grund zur Diskussion gegeben hat soll auf die Ergebnisse dieses Gutachtens vertieft eingegangen werden. Im Anschluß finden sich Ausschnitte aus dem erstellten Gutachten.

Einen Überblick über die Funktionsweise der Ökobilanz sollen die ersten zwei Abbildungen geben. Die von uns beauftragte Ökobilanz ist kein starres Gutachten, sondern bietet die Möglichkeit in einem Modell die von uns als relevant erklärten Parameter zu variieren. Dies trifft z.B. auf die Abscheidezeit, Stromdichte, Spannung, Vorbehandlungsarten zu..

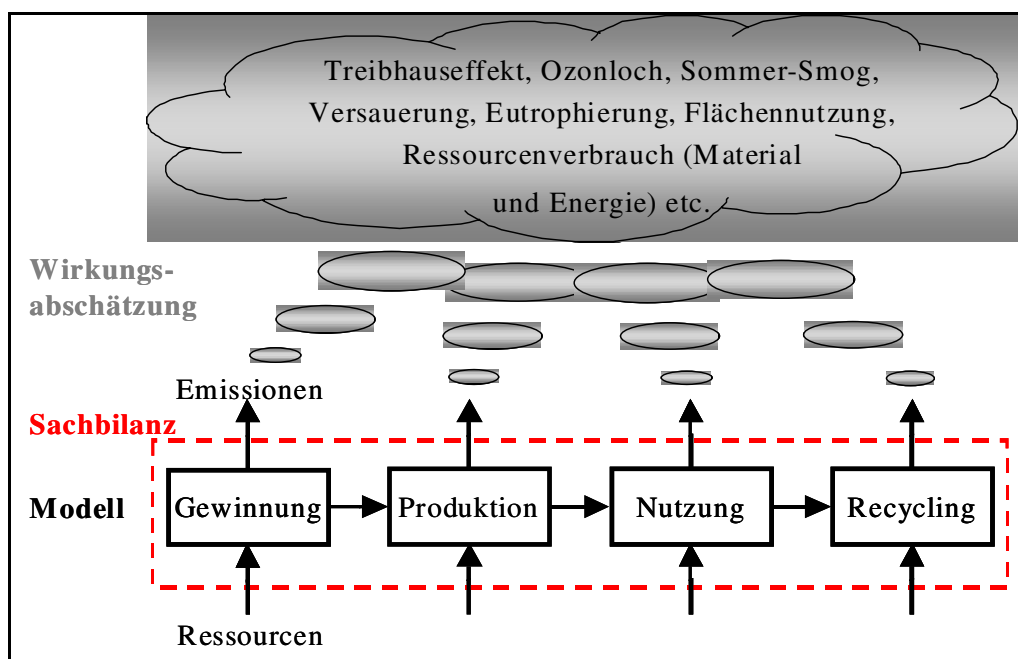


Abb.15: Grundgedanke einer Ökobilanz

Die festgelegten Systemgrenzen sind in der nächsten Abbildung deutlich zu erkennen.

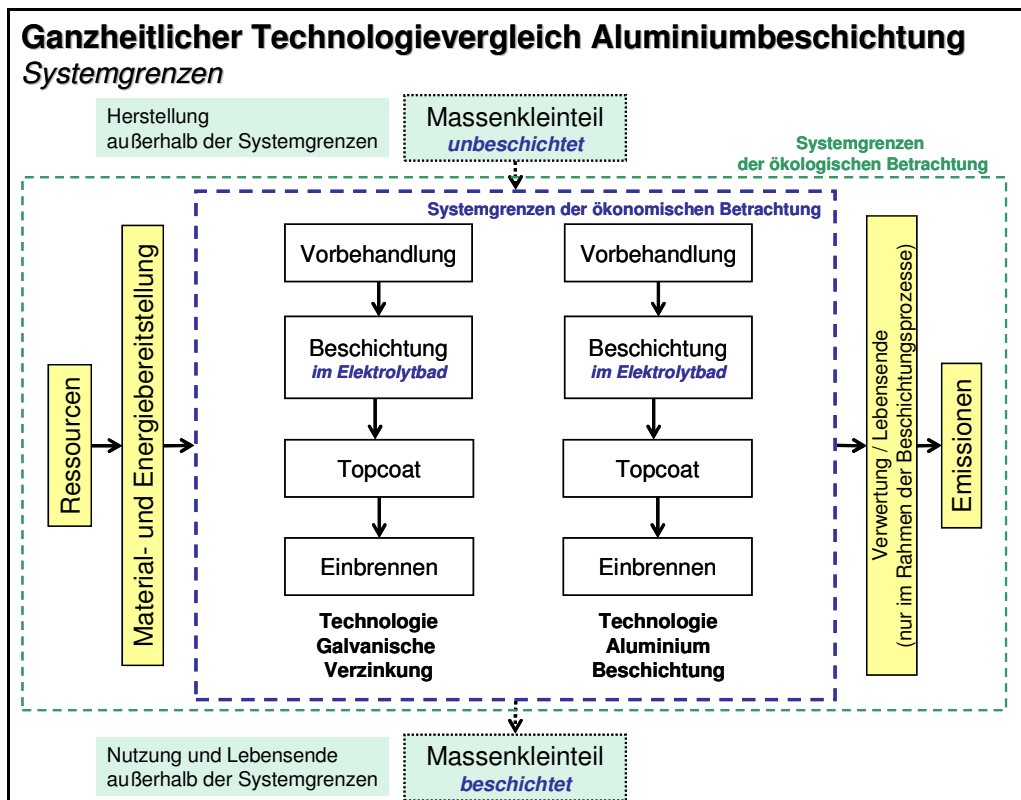


Abb.16: Systemgrenzen der Ökobilanz

Rahmenbedingungen Aluminiumabscheidung aus IL:

Randbedingungen	Deutschland, 2009
Funktionelle Einheit	100kg Schrauben (ca.: 7m ² Oberfläche)
Vorbereitung	wie oben beschrieben
Elektrolytbad	[EMIm]CL/AlCl ₃
Anode	Reinst-Aluminium-Blech
Spannung	-0,5V
Stromdichte	20mA/cm ²
Abscheidezeit	2h
Angestrebte Schichtdicke	10µm

Tab. 4: Standardparameter der Aluminiumabscheidung aus IL auf Schrauben

Diese hier beschriebenen Parameter wurden für die nachfolgenden Ergebnisse zugrunde gelegt und durchliefen das Verfahren wie im Fließbild dargestellt.

Hierbei ist zu beachten, dass wir die Parameter von den kleinen Laborversuchen für die Berechnung der Ökobilanz auf die 100kg-Charge übernommen haben, ohne Versuche mit den vorne genannten Mengen durchgeführt zu haben.

Ganzheitlicher Technologievergleich Aluminiumbeschichtung Verfahrensfließbild Aluminium

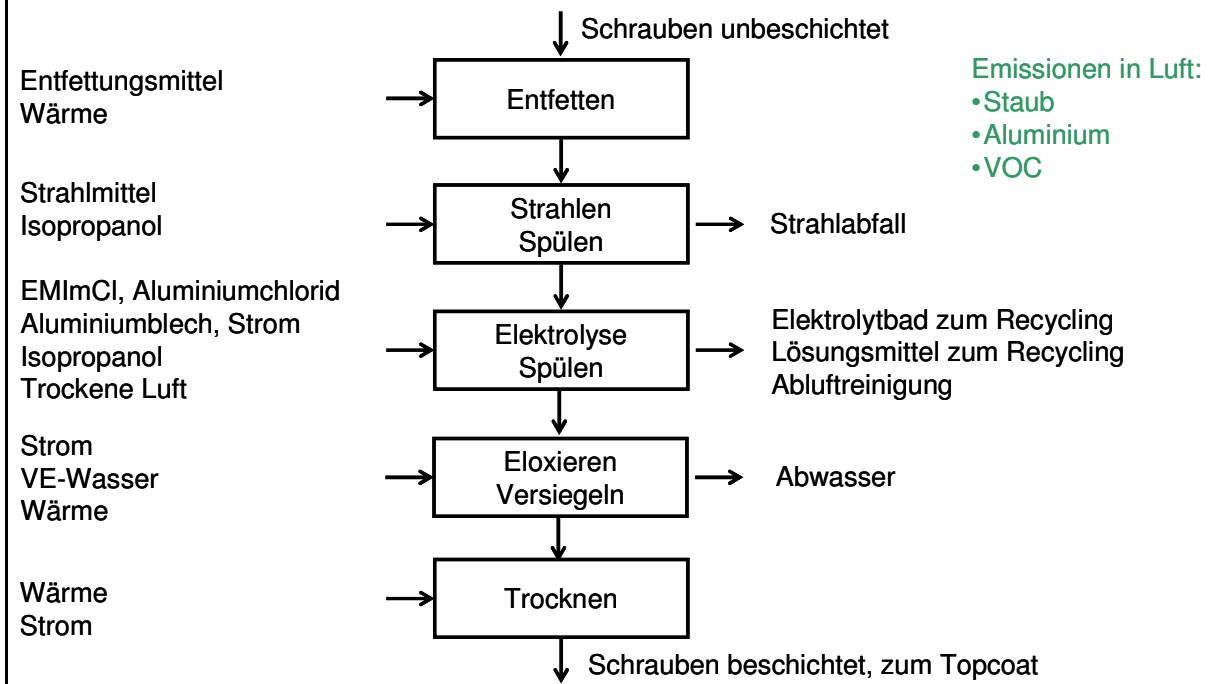


Abb.17: Verfahrensfließbild Aluminiumabscheidung ohne Topcoat

Folgende Ergebnisse erhält man bei Betrachtung des Prozesses:

Ganzheitlicher Technologievergleich Aluminiumbeschichtung Ergebnis Wirkkategorien normiert auf Einwohnerkennwerte Deutschland

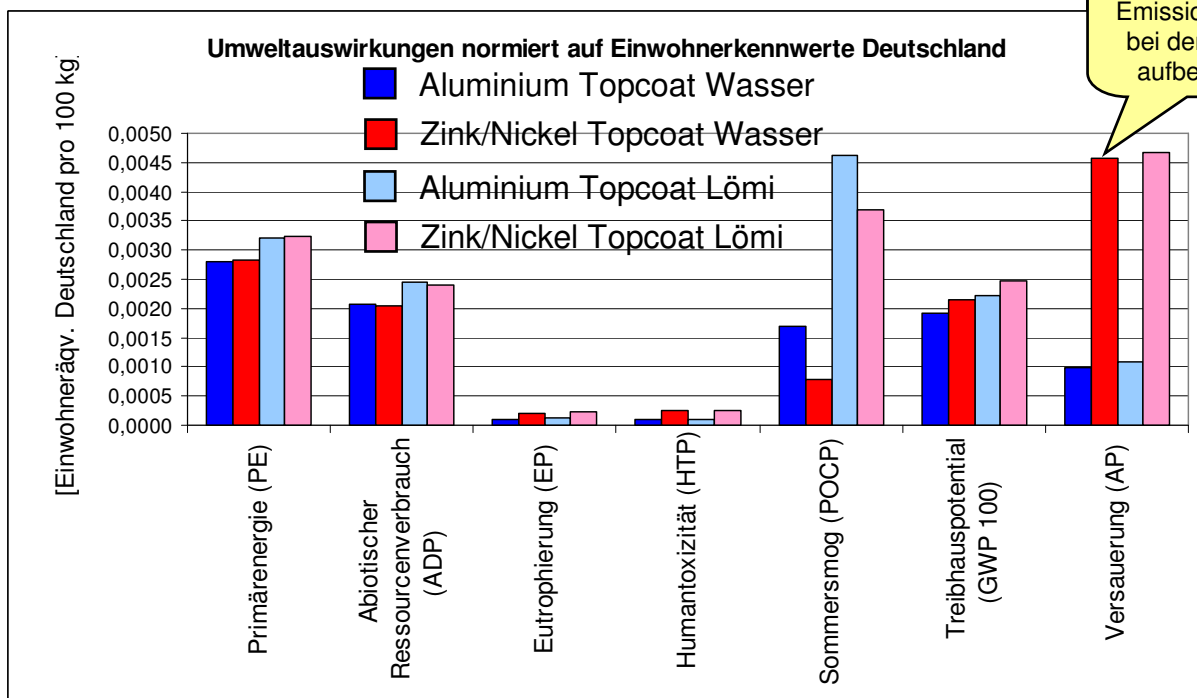


Abb.18: Umweltauswirkungen normiert auf Einwohnerkennwerte Deutschland

Betrachtet man nun die Punkte Sommersmog und Treibhauseffekt im Detail für die Aluminiumabscheidung sehen die Diagramme folgendermaßen aus:

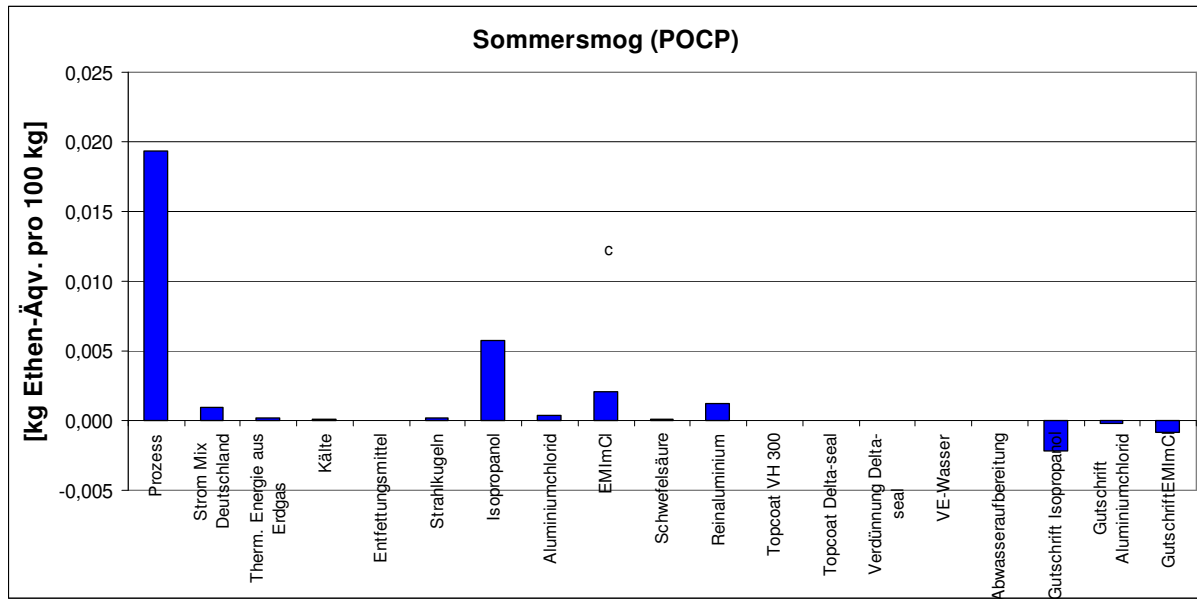


Abb.19: Auswirkungen Aluminiumabscheidung aus II auf Sommersmog

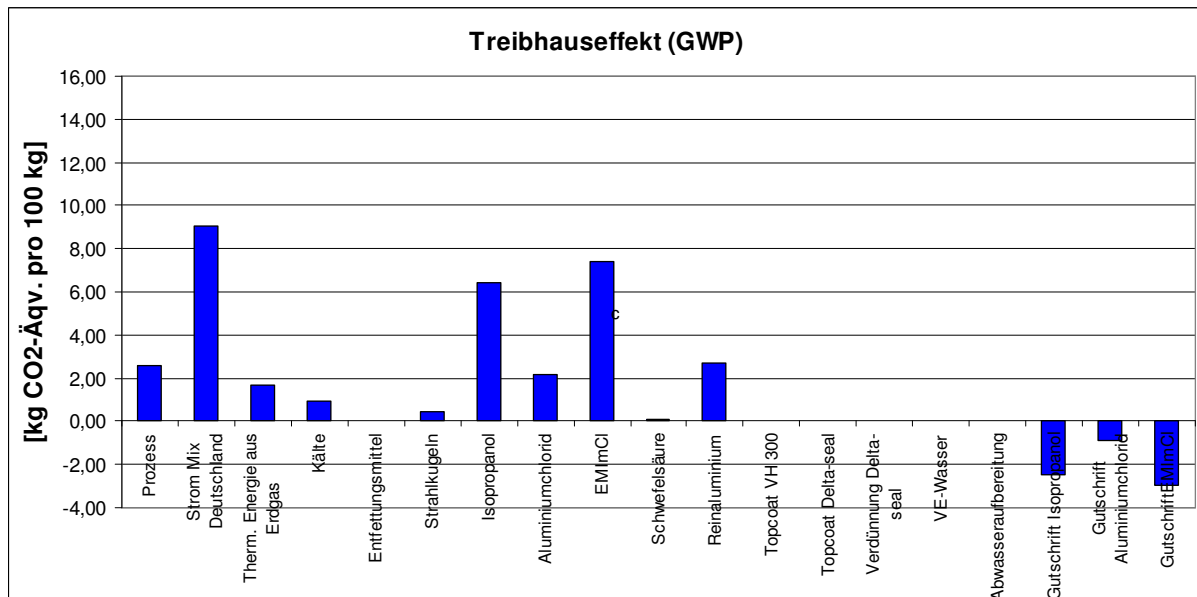


Abb.20: Auswirkungen Aluminiumabscheidung aus II auf den Treibhauseffekt

Bei beiden Diagrammen fällt auf, dass das Isopropanol aus dem Spülprozess deutlich die Ergebnisse beeinflusst. Zusätzlich zeigt das EMImCl beim Treibhauseffekt eine deutliche Wirkung.

3. Zusammenfassung

Die Ergebnisse des Projektes sind zum Teil vielversprechend, besonders die Überlegungen zum Einsatz alternativer Ionischer Flüssigkeiten zur Abscheidung haben viel Entwicklungspotential gezeigt.

Die Erarbeitung eines großtechnischen und wirtschaftlich tragbaren Prozesses hat sich als Herausforderung erwiesen, so dass noch weiterer Entwicklungsbedarf auf diesem Gebiet besteht.

Die Vorbehandlung ist noch immer nicht zufriedenstellend gelöst und stellt eine der Hürden auf dem Weg zur großtechnischen Machbarkeit dar. Die Projektziele, die zum Thema Abscheidvorgang gesetzt waren, sind in Bezug auf die Abscheidemöglichkeit im Gestellverfahren erreicht worden, die grundsätzliche Machbarkeit ist nachgewiesen. Es waren jedoch recht lange Beschichtungszeiten von ca. zwei Stunden notwendig. Zusätzlich sind verschiedene Prozessparameter noch nicht geklärt und müssen weiter untersucht und dann optimiert werden. In Langzeittests muß noch überprüft werden, ob sich einzelne Legierungsbestandteile der Schraubenstähle in dem Beschichtungsbad anreichern. Besonderes Augenmerk sollte hier auf eine Anreicherung von Chrom gelegt werden als mögliches Badgift. Auch über die Standzeit eines Beschichtungsbad im Dauerbetrieb können heute noch keine Aussagen getroffen werden.

4. Ausblick

Aluminium aus Ionischen Flüssigkeiten auf hochfesten Stahlteilen abzuscheiden, ist ein reizvoller Gedanke, der für zahlreiche Anwendungsfälle interessant erscheint.

Wie die Ökobilanz gezeigt hat, sollte bei weiteren Entwicklungen ein Fokus auf den Spülvorgang und den Einsatz von Lösemitteln bzw. deren Vermeidung gesetzt werden.

Im Labormaßstab konnte gezeigt werden, dass eine Spülkaskade mit Dicyanamid-ILs eine Alternative darstellt. Hierbei wird an dieser Stelle nicht weiter auf die wirtschaftliche Umsetzbarkeit einer solchen Spülkaskade eingegangen werden. Bezüglich der Anschaffungskosten und der vermutlichen Lebensdauer der ILs in einer solchen Spülkaskade kann heute -ohne großtechnische Versuche zur Standzeit unter Dauerbelastung- keine Aussage getroffen werden. Dies gilt ebenso für die Ergebnisse einer Ökobilanz. Der Verbrauch Ionischer Flüssigkeiten im Prozess schlägt sich deutlich auf die Ökobilanz nieder und bringt ein „grünes System“ schnell zum „kippen“.

Des Weiteren muss die Rückgewinnung der IL aus dem Prozess und das abschließende Wiederaufbereiten des Bades zur erneuten Nutzung im Fokus stehen.

Für eine bessere Filmqualität ist es ebenso unumgänglich, sich weiter mit der Zusammensetzung des Beschichtungsbades zu beschäftigen. Für eine optimale Performance der Aluminiumschicht muss eine dichte und homogene Aluminiumschicht abgeschieden werden.

Die Nachbehandlung und Überbeschichtung der Aluminiumschicht bedarf ebenso einer weiteren Untersuchung. Wichtig ist hier, den Fokus auf ein lösemittelfreies Verfahren zu legen.

All diese Untersuchungen setzen jedoch voraus, dass ein prozesssicheres Vorbehandlungsverfahren gefunden wird, mit dem es möglich ist, Stahl bis zur Festigkeitsklasse 12.9 so vorzubereiten, dass haftfest Aluminium abgeschieden werden kann.

Den Ansatz, der im Projekt gefunden wurde, ist vielversprechend. Doch auch hier ist die Umsetzung im Labor noch weit von einer praxisnahen Anwendung entfernt. Viele Probleme, die durch die örtlichen Gegebenheiten in den Laboren bedingt sind, würden sich in einer Prototypanlage nicht finden. So gäbe es z.B. zwischen den einzelnen Vorbehandlungsschritten keinen erneuten Sauerstoffkontakt. Trotzdem kann heute nicht mit Gewissheit gesagt werden, dass die Vorbehandlung dann reibungslos funktioniert.

Auch die Frage nach Versprödung der hochfesten Teile durch die intensive Plasmabehandlung und insbesondere der Einfluss einer solch ausgiebigen Vorbehandlung auf die Ökobilanz sind noch nicht untersucht worden.

Ziel muss es bleiben, einen Prozess zu entwickeln, der ohne jeglichen Einsatz von Lösungsmitteln bleibt und der wirtschaftlich umsetzbar ist, so dass der Einsatz nicht nur in Nischenbereichen möglich ist.

5. Öffentlichkeitsarbeit

Im Rahmen des Projektes wurden 2 wissenschaftliche Veröffentlichungen in Fachzeitschriften publiziert [5], [6].

Anhang A: Abbildungsverzeichnis

Abb.1 : Beschichtungsapparatur für die Schraube.....	7
Abb.2: Beschichtungsapparatur für Gestellverfahren an der TU Clausthal.....	8
Abb.3 : Blick in die Handschuhbox mit Gestellbeschichtungsapparatur (rechts) und Plasmagenerator (links) an der TU Clausthal.....	8
Abb. 4: Schliffbild einer Probe mit Enthftung der Aluminiumschicht.....	10
Abb. 5: Schliffbild mit Substrat/intermetallischer Zwischenschicht und Aluminiumschicht..	11
Abb. 6: Schliffbild mit Zwischenschicht aus Zink und fehlerhafter Al-Schicht.....	12
Abb.7 : Übersicht über Positionen der angefertigten Schliffe	14
Abb.8: Schliffbilder einer Schraube mit der errechneten Schichtdicke von 13µm.....	15
Abb.9 : Schliffbilder einer Schraube mit der errechneten Schichtdicke von 20µm.....	16
Abb. 10: Zeit bis zur Bildung des ersten Rotrostes beim Einsatz von Decklackierungen.....	17
Abb.11: Bilder von aluminiumbeschichteten Schrauben nach 330h Salzsprühetest.....	18
Abb. 12: Strom/Spannungskurve 1-Methoxyethyl-3-methylimidazolium dicyanamid.....	20
Abb. 13: Zykelvoltageammogramme der Aluminiumabscheidung aus AlCl ₃ in 1-Methoxyethyl- 3-methylimidazolium dicyanamid.....	21
Abb. 14: Zykelvoltageammogramme (10 mV/s) der Aluminiumabscheidung in verschiedenen Flüssigkeiten.....	22
Abb.15: Grundgedanke einer Ökobilanz.....	24
Abb.16: Systemgrenzen der Ökobilanz.....	25
Abb.17: Verfahrensfließbild Aluminiumabscheidung ohne Topcoat.....	26
Abb.18: Umweltauswirkungen normiert auf Einwohnerkennwerte Deutschland.....	18
Abb.19: Auswirkungen Aluminiumabscheidung aus II auf Sommersmog.....	27
Abb.20: Auswirkungen Aluminiumabscheidung aus II auf den Treibhauseffekt.....	27

Anhang B: Verzeichnis der Tabellen

Tab.1: Übersicht getesteter Vorbehandlungsprozesse.....	6
---	---

Tab. 2: Übersicht mittels Schlifffbildern ermittelter Schichtdicken von beschichteten Schrauben.....	13
Tab. 3: neutraler Salzsprühtest mit verschiedenen Beschichtungen (mit und ohne Plasmabehandlung).....	19
Tab. 4: Standardparameter Aluminiumabscheidung aus IL auf Schrauben.....	25

Anhang C: Literaturverzeichnis

- [1] F. Endres, A. P. Abbott, D. MacFarlane, Electrodeposition from Ionic Liquids, 88ff., Wiley-VCH; 2008
- [2] Q.X. Liu, S. Zein El Abedin 1, F. Endres, Surface and Coatings Technology 201 (2006) 1352
- [3] E.M. Moustafa, S. Zein El Abedin, H. Natter, R. Hempelmann, F. Endres, ChemPhysChem 7 (2006) 1535
- [4] E.M. Moustafa, S. Zein El Abedin, A. Shkurankov, E. Zschippang, A. Bund, A.Y. Saad, F. Endres, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 4693
- [5] S. Zein El Abedin, P. Giridhar, P. Schwab, F. Endres, Electrochemistry Communications, Electrodeposition of nanocrystalline aluminium from a chloroaluminate ionic liquid, 2010, 1084-1086
- [6] F. Endres, CHEMIE INGENIEUR TECHNIK, Ionische Flüssigkeiten in der elektrochemischen Abscheidung – Potenzial und Herausforderungen, Volume: 83 Issue: 9, Special Issue: SI Pages: 1485-1492,