

Die Wärmebehandlung metallischer Werkstoffe

SS 2013

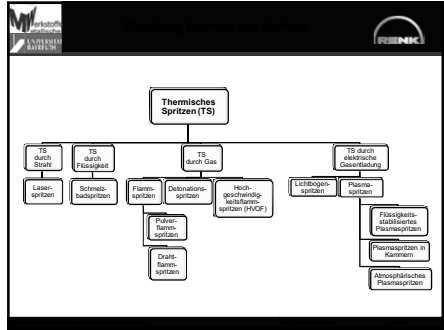
Dr. Dieter Müller
Renk AG, Augsburg

24. Juni 2013

Dr. Dieter Müller
Renk AG, Augsburg

- Beschichten
 - Thermisches Spritzen
 - PVD
 - CVD
- Nasschemische Verfahren
 - Brünieren
 - Phosphatieren

- 
- ```
graph TD; A[Beschichten] --> B[Dickschicht-verfahren]; A --> C[Dunnschicht-verfahren]; A --> D[Nasschemische Verfahren]; B --> B1[Thermisches Spritzen]; B --> B2[Plattieren]; B --> B3[Auftragsschweißen]; B --> B4[Aufpanzern]; C --> C1[PVD]; C --> C2[CVD]; C --> C3[Ionenimplantieren]; D --> D1[elektrochemische Verfahren]; D --> D2[alkalisch wässrige Verfahren];
```
- Das Diagramm zeigt die Klassifizierung von Beschichtungsverfahren. Es beginnt mit der allgemeinen Kategorie 'Beschichten', die in drei Hauptgruppen unterteilt ist: 'Dickschicht-verfahren', 'Dunnschicht-verfahren' und 'Nasschemische Verfahren'. Jede dieser Gruppen enthält spezifische Verfahrenstechniken.
- Beschichten**
    - Dickschicht-verfahren**
      - Thermisches Spritzen
      - Plattieren
      - Auftragsschweißen
      - Aufpanzern
    - Dunnschicht-verfahren**
      - PVD
      - CVD
      - Ionenimplantieren
    - Nasschemische Verfahren**
      - elektrochemische Verfahren
      - alkalisch wässrige Verfahren



Logo: Werkstoffe der Zukunft

Logo: FURNIC

Spritzpistole

Erwärmen und Beschleunigen

Energiequelle

- Flamme
- Lichtbogen
- Plasma

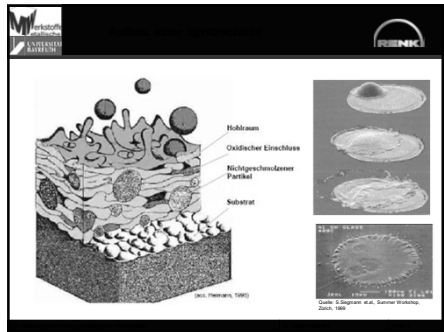
Spritzmaterial

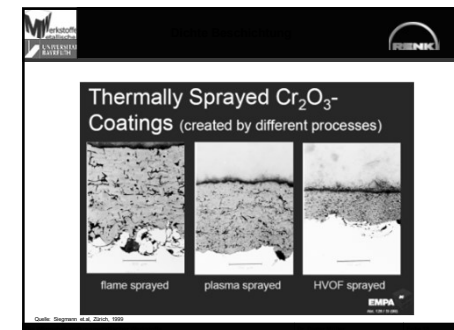
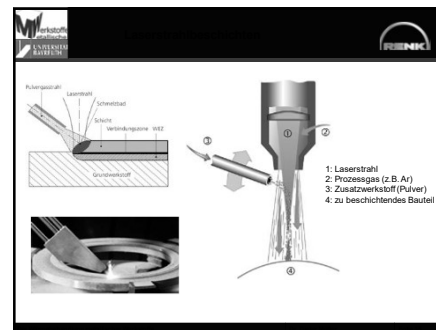
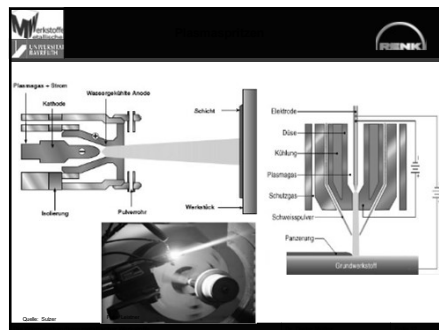
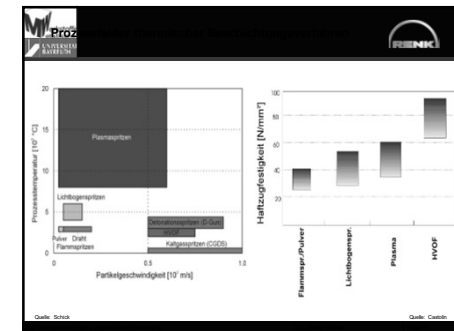
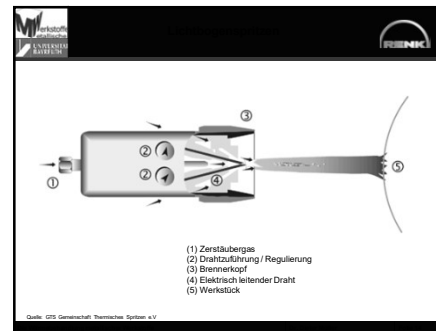
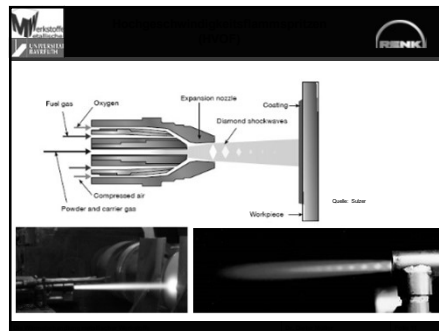
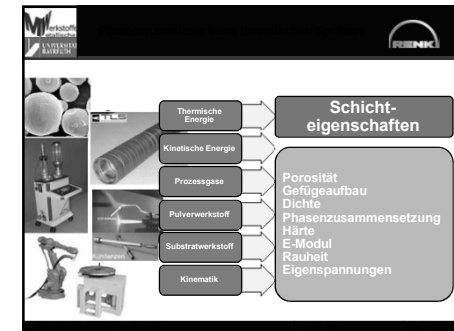
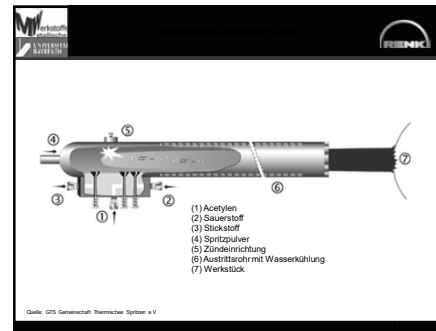
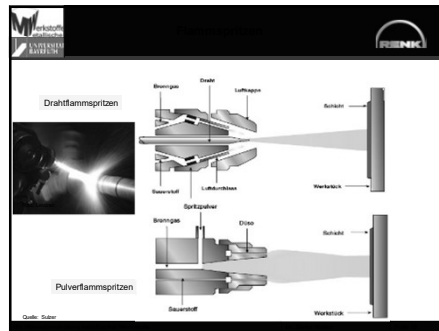
- Pulver
- Drähte
- Stäbe

Substrat

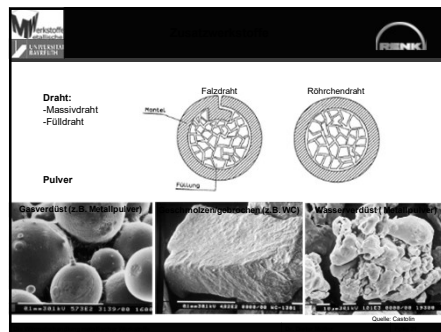
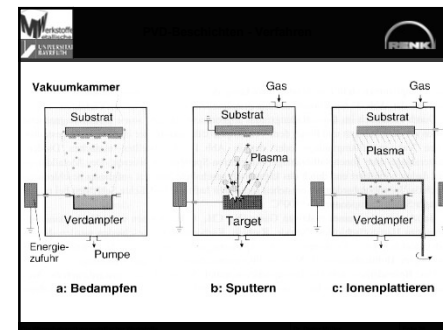
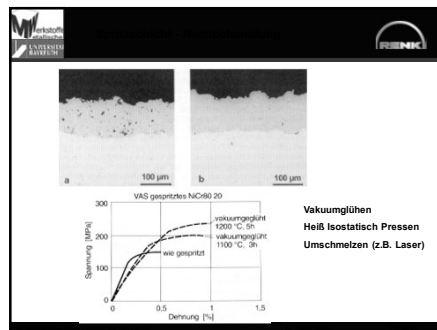
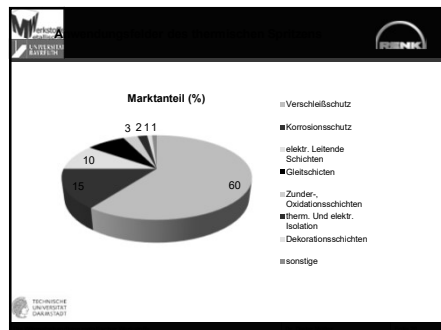
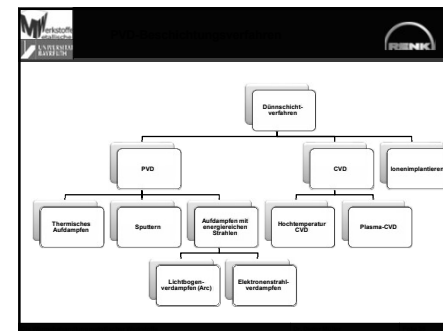
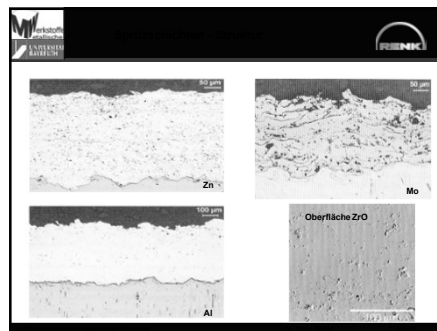


Das Diagramm zeigt die Temperaturprofile für verschiedene Beschichtungsverfahren. Die Y-Achse stellt die **Badtemperatur / °C** dar, mit Markierungen bei 0, 250, 400, 600, 800 und 1000. Die X-Achse ist mit **Beschichtungswerkstoff** beschriftet und unterteilt in fünf Bereiche: **Schmelze**, **Schmelztropfen**, **aus Elektrolyt**, **Dampfphase** und **Dampfphase**. Unter diesen Bereichen sind die Verfahren **Auftrags-schweißen**, **Thermisches Spritzen**, **Galvanik**, **PVD** und **CVD** aufgeführt. Über jedem Bereich befindet sich ein grauer Balken, der das Temperaturprofil darstellt. Die Profile zeigen, dass die Temperatur in der Schmelze- und Schmelztropfenphase am höchsten ist (bis zu 1000°C), während sie in der Dampfphase deutlich niedriger liegt (unter 250°C).

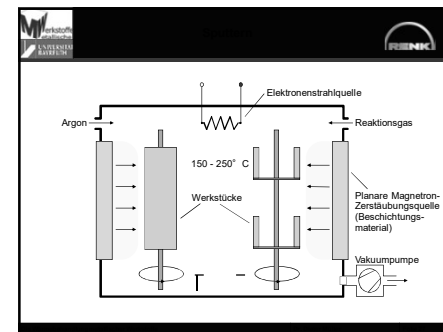


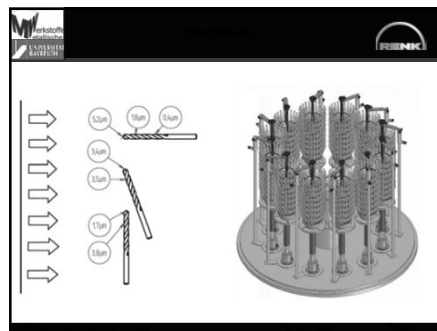
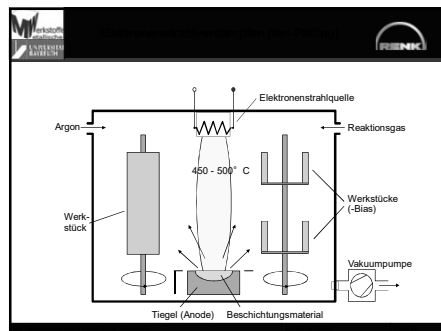


| Metalle | Legierungen     | Oxide                                                          | Karbide (umhüllte)                 | gemischte Pulver                             |
|---------|-----------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|
| Sn      | NIAl            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | WC-Co                              | NiCrBSi+Mo                                   |
| Zn      | NiCr            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>               | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Ni | NiCrBSi+(WC-Co)                              |
| Al      | NiCrFe          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiC-Co                             | NiCrBSi+WC                                   |
| Cu      | NiCuMo          | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | TiC-Ni                             | NiCrBSi+(WC-Ni)                              |
| Fe      | NiCuMoW         | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>               |                                    | NiCrBSi+(Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Ni) |
| Ni      | unleg. Stähle   | TiO <sub>2</sub>                                               |                                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ni-Al        |
| Mo      | legierte Stähle | BaO+TiO <sub>2</sub>                                           |                                    | ZrO <sub>2</sub> MgO+(Ni-Al)                 |
| W       | CaAl            | ZrO <sub>2</sub>                                               |                                    | ZrO <sub>2</sub> CaO+Mo                      |
| Ag      | CaSn            | ZrO <sub>2</sub> +MgO                                          |                                    | ZrO <sub>2</sub> MgO+NiCr                    |
| Pt      | CaZn            | ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                |                                    |                                              |
|         | NiBSi           | ZrO <sub>2</sub> +CoO <sub>2</sub>                             |                                    |                                              |
|         | NiCrBSi         | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>               |                                    |                                              |
|         | NiCrBSi+Co      | +SiO <sub>2</sub>                                              |                                    |                                              |
|         | CoCrBSiC        |                                                                |                                    |                                              |
|         | CoCrBSiCW       |                                                                |                                    |                                              |

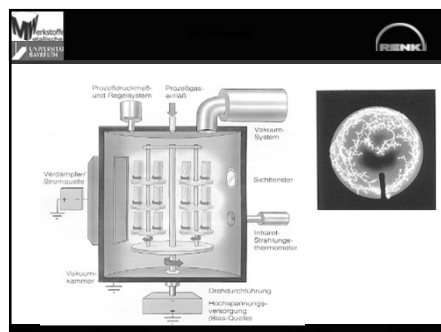


**PVD-BESCHICHTEN**

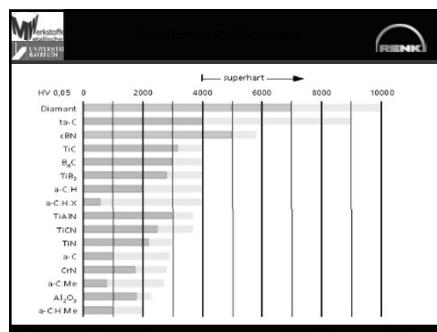
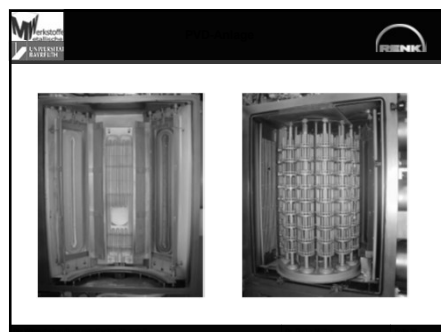
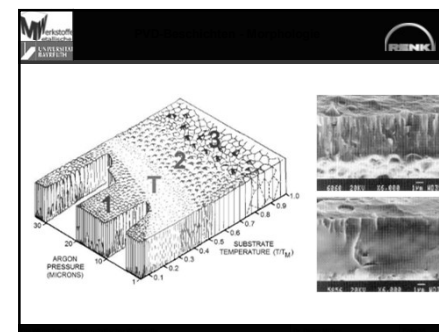




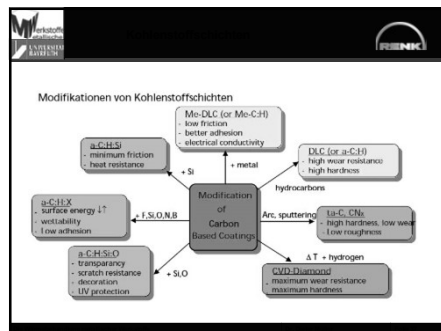
|                 | Carbon based |          |          |          | Nitriles |         | Sulfides         |                      |
|-----------------|--------------|----------|----------|----------|----------|---------|------------------|----------------------|
|                 | Me-CH        | DLC      | a-C      | a-C:Me   | CN       | Y.N     | MoS <sub>2</sub> | MoS <sub>2</sub> /Me |
| Technology      | PVD/PACVD    | PACVD    | PVD      | PVD      | PVD      | PVD     | PVD              | PVD                  |
| Hardness [GPa]  | 8-22         | 15-40    | 20-40    | 15-25    | 12-24    | 20-25   | 5                | 5-16                 |
| C.O.F.          | 0.1-0.2      | 0.02-0.1 | 0.02-0.1 | 0.05-0.1 | 0.4-0.5  | 0.5-0.7 | 0.05             | 0.1-0.2              |
| Thickness [µm]  | 1-10         | 0.5-3    | 1-3      | 1-5      | 1-50     | 1-8     | 1-10             | 1-5                  |
| Max. temp. [°C] | 350          | 400      | 400      | 450      | 750      | 500     | 400              | 400                  |
| TRI experience  | +++          | +        | -        | -        | +++      | +++     | +                | +                    |



| Material                | Mikrohärtigkeit (HV 0,05) | Reibwert (breitstreifen Stahl) | Maximale Anwendungstemperatur (°C) | Farbe        |
|-------------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------|
| TiN                     | 3300                      | 0,4                            | 600                                | gold gelb    |
| AlCrN-based             | 3300                      | 0,35 - 0,40                    | >1100                              | blau grau    |
| TiCN                    | 3000                      | 0,4                            | 400                                | blau grau    |
| CrN + a-C:H/W           | 1000 / 1500               | 0,1-0,20/0,1-0,2               | 300                                | anstrich     |
| WC/C (a-C:H/W)          | 1500 / 2000               | 0,1 - 0,2                      | 300                                | anstrich     |
| CrN                     | 2750                      | 0,5                            | 700                                | silber grau  |
| Crystalline diamond     | 10000                     | —                              | 400                                | grün         |
| Nanocrystalline diamond | 10000                     | —                              | 600                                | grün         |
| CrN + a-C:H             | > 2000                    | 0,1 - 0,2                      | 350                                | schwarz      |
| a-C:H                   | > 2000                    | 0,1 - 0,2                      | 350                                | schwarz      |
| TAiN                    | 3300                      | 0,30 - 0,35                    | 900                                | violett grau |
| ta-C                    | 5000                      | 0,15                           | 500                                | schwarz      |
| TAiN + WC/C (a-C:H/W)   | 3000                      | 0,15 - 0,20                    | 800                                | schwarz      |
| TAiN-based              | 3300                      | 0,35                           | 1000                               | schwarz      |
| ATiN                    | 3300                      | 0,4                            | 900                                | blau grau    |
| TiCN                    | 2100                      | 0,5                            | 700                                | schwarz      |



|                    | Diamond-like-carbon (DLC) films |                 |                 |                                  |                 |                                    | Kristalline C-Schichten<br>crystalline carbon films |       |
|--------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------|
|                    | hydrogen free                   |                 |                 | hydrogen containing              |                 |                                    | Diamantschichten                                    |       |
| Doping elements    |                                 |                 |                 |                                  |                 |                                    | undoped                                             | doped |
| Structure          | sp <sup>2</sup>                 | sp <sup>3</sup> | sp <sup>2</sup> | sp <sup>2</sup> /sp <sup>3</sup> | sp <sup>3</sup> | sp <sup>3</sup>                    |                                                     |       |
| Shortcut           | a-C                             | ta-C            | a-C:Me          | a-C:H                            | ta-C:H          | a-C:H:Me<br>(Me = Al, Ti, N, F, B) | -                                                   | -     |
| Other designations | DLC                             | DLC             | DLC             | DLC                              | DLC             | DLC                                | Pd, Pt, CVD-diamond                                 |       |
| Deposition process | PVD                             | PVD             | PACVD           | PACVD                            | PACVD           | PACVD                              | activated CVD                                       |       |



**Abscheidung von Diamant-Schichten: CVD**

C - Quelle:  
gasförmige Kohlenwasserstoffe ( $C_nH_m$ )  
meist Methan ( $CH_4$ ), Acetylen ( $C_2H_2$ )

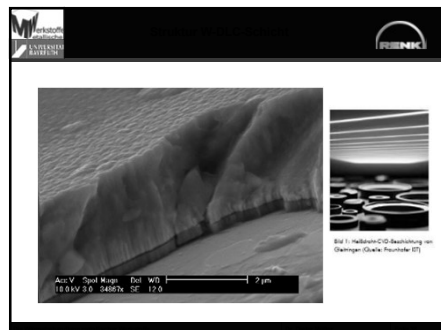
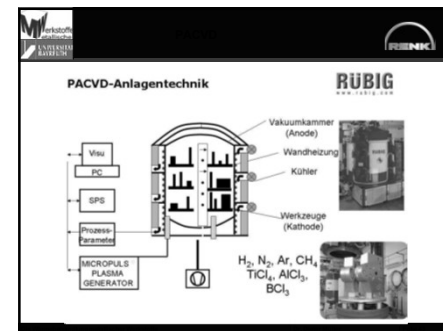
Druck  $H_2 + C_nH_m$ : 1 ... 100 kPa (= 1 bar)  
Konzentration  $C_nH_m$ : < 5 %,  $H_2$  > 95 %

Beschichtungsprozess:  
Dissoziation von  $H_2$  zu atomarem Wasserstoff H  
Zersetzung des KW zu Methylradikalen  $CH_3$

Beschichtungstemperatur:  $\approx 900^\circ C$

Schicht:  
grob- bis nanokristallin  
Härte 50 – 100 GPa

Quelle: Dr. Dörmann



**Structure of diamond films**

| Material | Lattice constant | Surface Energy           |
|----------|------------------|--------------------------|
| Diamond  | 3,5657 Å         | ca. 6,0 J/m <sup>2</sup> |
| a-BN     | 3,612 Å          | 4,8 J/m <sup>2</sup>     |
| Si       | 3,5657 Å         | 1,5 J/m <sup>2</sup>     |

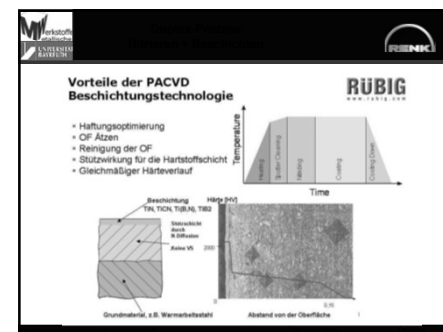
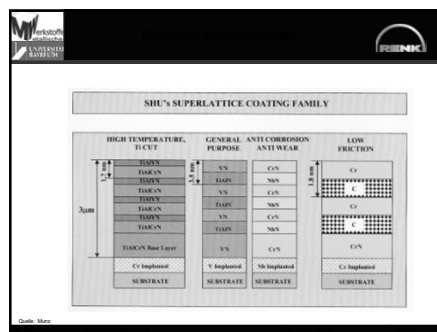
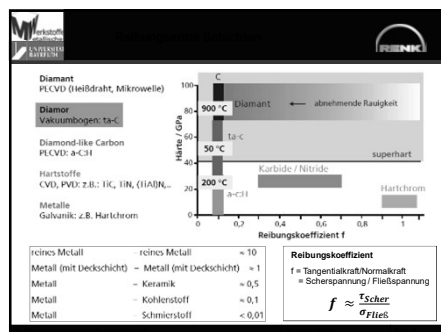
Quelle: Dr. Dörmann

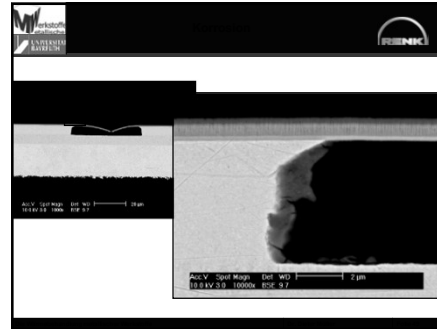
**PACVD - Beschichtungsdesign - Ti-B-N**

**RUBIG**  
www.rubig.com

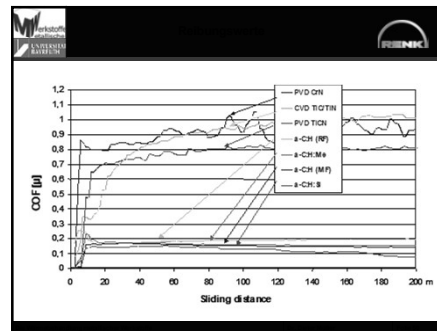
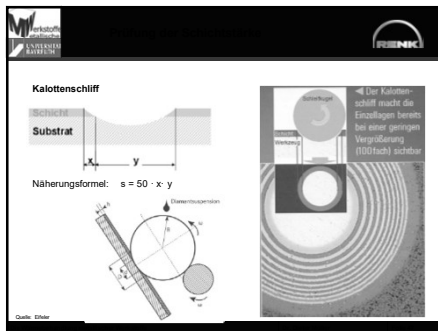
**ZIEL: funktionale Schichten und verbesserte mechanische Eigenschaften durch:**

- Reduzierte Korngröße**
  - Abscheidung von mehrphasigen Systemen**
    - TiN kubisch (elastische Phase)
    - TiB<sub>2</sub> hexagonal (harte Phase)
    - keine homogene Matrix
    - TiN in TiB<sub>2</sub>-Matrix oder TiB<sub>2</sub> in TiN-Matrix
    - Geringere Korngröße
- Multilayer Schichttechnologie**
  - Abwechselnde Abscheidung von unterschiedlichen Schichten/Phasen
  - Einzelgeschichtsdicke von Abscheiderate und Dosis abhängig
  - ... ist die Grenze für minimale Schichtdicke





# CVD-BESCHICHTEN

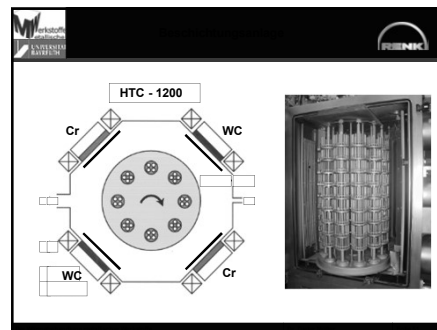
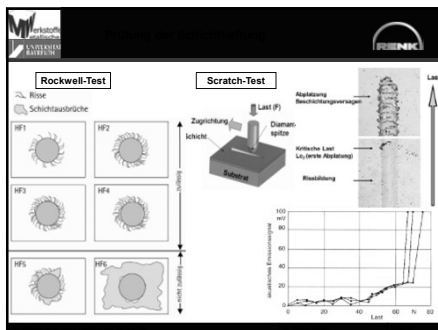


**CVD: Chemical Vapour Deposition**  
Chemische Abscheidung aus der Dampfphase

z.B. TIC-Herstellung  
 $TiCl_4 + CH_4 \rightarrow TiC + 4HCl$

**Energiequellen:**

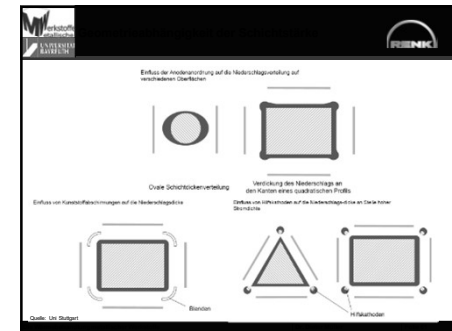
- Thermisch
- Widerstands- oder Induktionsheizung
- Wolfram Glühfaden
- Optisch
- UV
- Laser
- Plasma (PACVD)



| Schicht                        | Reaktionstemperatur<br>°C | Reaktanten<br>(Siedetemperatur)          |
|--------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|
| TiC                            | 1050                      | $CH_4, H_2, TiCl_4$ (160° C)             |
| VC                             | 1050                      | $CH_4, H_2, VOCl_3$ (1650° C)            |
| SiC                            | 800                       | $CH_4, H_2, SiH_4$ (g)                   |
| wc                             | 600                       | $C_2H_6, H_2, WF_6$ (30° C)              |
| TiN                            | 950                       | $N_2, H_2, TiCl_4$ (30° C)               |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 1200                      | $NH_3, H_2, SiCl_4$ (g)                  |
| HN                             | 1000                      | $N_2, H_2, HfCl_4$ (250° C)              |
| TiB <sub>2</sub>               | 1000                      | $BCl_3, H_2, TiCl_4$ (30° C)             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1000                      | $CO_2, H_2, AlCl_3$ (150° C)             |
| Si                             | 1100                      | $H_2, SiHCl_3$ (g)                       |
| Cr                             | 850                       | $H_2, CrCl_3$ (900)                      |
| W                              | 900                       | $H_2, WF_6$ (30° C)                      |
| C                              | 1400                      | $C_2H_6$ oder $C_2H_4$ oder $C_2H_2$ (g) |
| GaAsP                          | 800                       | $As, H_2, P, GaCl_3$ (150° C)            |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 900                       | $H_2, NbCl_5$ (300° C), $GaCl_3$ (16° C) |

# NASSCHEMISCHE VERFAHREN

| Metall      | Redoxsystem                                                 | Normalpotential [V] |
|-------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|
| Aluminium   | $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ | -1,69               |
| Zink        | $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0,763              |
| Chrom       | $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$ | -0,71               |
| Eisen       | $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0,44               |
| Nickel      | $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0,253              |
| Zinn        | $\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$ | -0,16               |
| Wasserstoff | $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$   | $\pm 0,00$          |
| Kupfer      | $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ | +0,35               |
| Kupfer      | $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{e}^-$     | +0,52               |
| Silber      | $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$     | +0,799              |
| Gold        | $\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$ | +1,36               |
| Gold        | $\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{e}^-$     | +1,68               |



## Galvanotechnik

Die Galvanotechnik ist in der Oberflächen- und Schichttechnik ein Oberbegriff und beinhaltet im eigentlichen Sinne:

- die **elektrochemischen**,

im erweiterten Sinne jedoch auch:

- die **chemischen Verfahren** der

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

Hierzu gehören die:

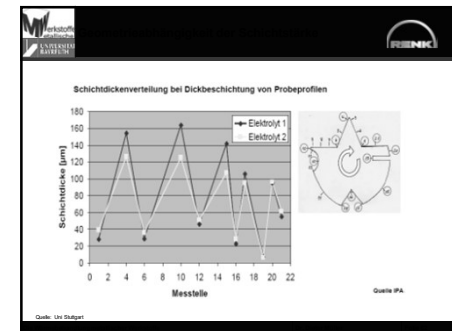
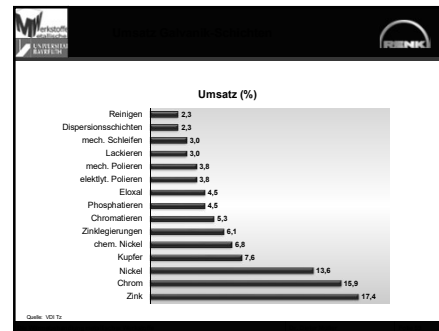
- Metallabscheidung ohne Stromquelle
- Metallabscheidung mit Stromquelle
- anodische Oxidation
- chemische Abscheidung

**Elektrochemisches Beschichten**

- Verzinken
- Versilbern
- Vernickeln
- Chromieren

**Oxidieren**

- Chromieren
- Passivieren
- Phosphatieren
- Eluieren



## Froschenkel-Versuch Galvani

Galvani entdeckte durch Experimente mit Froschenkeln die Korrelation von Muskel, wenn diese mit Kupfer und Eisen in Berührung kamen, wobei auch Kupfer und Eisen verbunden sein mussten. Galvani stellte also unwillkürlich einen Stromkreis her, bestehend aus zwei verschiedenen Metallen, einem Elektrolyten (Salzwasser im Froschenkel) und einem Stromanzeiger (Muskel).

## Stromerzeugung durch Chemische Reaktion Batterie

## Eisennagel in CuSO<sub>4</sub>-Lösung Beschichten

## Galvanische / elektrolytische Metallabscheidung

**Kathode:**

- Metallabscheidung:  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$
- Wasserstoffentwicklung:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

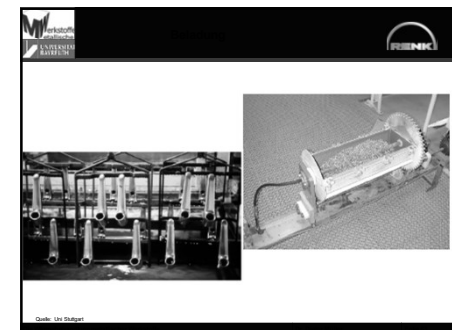
**Anode:**

- Sauerstoffentwicklung:  $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$
- Metallauflösung:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Galvanische / elektrolytische Metallabscheidung

- Anode geht als Kationen in Lösung in einem ionisierten Elektrolyt
- Angelegte Spannung bewirkt Wanderung der Kationen zur Kathode
- Aufnahme von Elektronen von der Kathode und Abscheidung auf der Kathode
- Bedingung: Werkstücke sind metallisch leitend oder metallisiert
- Theoretisch jedes Metall abscheidbar
- Praktisch nicht jedes auf jedem (edel/unedel)
- Zwischenschichten erforderlich

Quelle: FVA Münster



**Galvanisches Verchromen**

- Korrosionsschutz (bes. bei höheren Schichtdicken)
- Dekorationschichten
- Reparaturschichten zum Auf-Maß-Bringen von Bauteilen
- Verschleißschutz als Alternative zum Einsatzhartem oder Nitrieren

→ **Hartverchromung** (800 – 1200 HV)

**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



Feintragungschicht II – Chemische Verfahren (Seite 10)

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik LÖT (Seite 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100)

**Elektrolytisches Vernickeln**

Merkmale: kaum innere Spannungen in Schichten

Anwendungen: Reparaturschichten

- Basisschicht bei Lötungen zur Verbesserung der Benetzbarkeit
- bei größeren Dicken: Korrosionsschutz (bei Einsatz T > 220°C oder bei Bauteilkontakt mit Ti)
- Verschleiß- und Oxidationsschutz mäßig
- Einsatz bis zu 500°C
- Verminderung der Bauteil-Dauerfestigkeit bei Einsatz unter T > 400°C



**stromloses Vernickeln**

Merkmale: Konstruktiv → Korrosion- und Verschleißschutz

- bei innenbeschichteten Bauteilen oder
- gezieltem Ausschließen von Nacharbeit
- Reparaturschichten bzw. nachträgliche „Auf-Maß-Bringen“
- Basisschicht bei Lötungen zur Verbesserung der Benetzbarkeit
- Einsatz bis zu 500°C
- Verminderung der Bauteil-Dauerfestigkeit bei Einsatz unter T > 400°C



Feintragungschicht II – Chemische Verfahren (Seite 15)

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik LÖT (Seite 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100)

**BESCHICHTEN**

- Übersicht
- Dickschichttechnik – Thermisches Spritzen
- Dünnschichttechnik
  - PVD
  - CVD
  - Kohlenstoffschichten
  - Plasma-CVD
  - Prüfung dünner Schichten
- NASSCHEMISCHE VERFAHREN (GALVANOTECHNIK)
  - Galvanische Beschichtungen
  - KONVERSIONSSCHICHTEN
  - Eloxieren

**Korrosionsschutz**

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

Jedoch:

- Einfache Hartchromschichten wg. Rostnetzwerk ungeeignet
- Hartchrom auf Ni-Schicht (Bsp. Schutz vor Meeressatzkorrosion) oder:
- Schichtdicke mind. 25-50 µm, da Schicht sich aus einzelnen Lagen mit jeweils eigenem Rostnetzwerk ausbildet
- bei 300µm 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°C dunkler und dicker
- verfärbt sich bei noch höheren T grünschwarz bis schwarz



Feintragungschicht II – Chemische Verfahren (Seite 10)

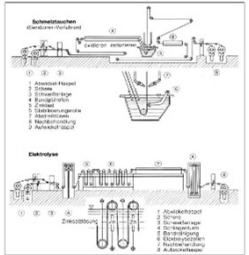
Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik LÖT (Seite 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100)

**Schichtarten**

1. Hartchrom  
2. Hartchrom auf Ni-Schicht  
3. Hartchrom auf Cr-Schicht  
4. Hartchrom auf Cr-Ni-Schicht  
5. Hartchrom auf Cr-Ni-Schicht mit Zink

**Elektrolyse**

1. Hartchrom  
2. Hartchrom auf Ni-Schicht  
3. Hartchrom auf Cr-Schicht  
4. Hartchrom auf Cr-Ni-Schicht  
5. Hartchrom auf Cr-Ni-Schicht mit Zink



**Konversionschichten**

- Brünieren
- Phosphatieren
- Elektrolytische Oxidation
- Passivierung

**Eigenschaften von Hartchromschichten**

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

**Beschichtungsbedingungen** → mögliche Erscheinungsform

- Zusammensetzung des Elektrolyts
- Schichtdicke
- Beschichtungs Temperatur

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



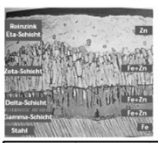
Feintragungschicht II – Chemische Verfahren (Seite 11)

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik LÖT (Seite 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100)

**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
- Gamma ist sehr dünn und wäre bei korrektem Maßstab in der Abbildung nicht zu erkennen
- auf der Außenseite ist in der Regel eine Reinzinkschicht vorhanden

| Schicht              | Eisen           | Zeta                            | Delta                           | Gamma                           |
|----------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Bezeichnung          | Reinzinkschicht | Legierungsschicht               | Fe <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> | Hartschicht                     |
| Zusammensetzung      | Zn              | Fe <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> | Fe <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> | Fe <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> |
| Zusammensetzung in % | 100             | 58-62                           | 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                    | starker Adhäsion                |



Feintragungschicht II – Chemische Verfahren (Seite 12)

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik LÖT (Seite 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100)

**Chromatieren**

- Verfahren der chemischen Metallumwandlung
- Korrosionsschutzmethode zwischen „artrein“ und „artremt“
- Vorzugsweise für Aluminium- und Zinkwerkstoffe zur Vermeidung von Kontaktkorrosion
- je nach Farbe der gebildeten Schicht unterscheidet man
- Gelbchromatierung
- Grünchromatierung
- Blauschwarzchromatierung
- Schwarzchromatierung
- Transparenzchromatierung



Beispiel Gelbchromatierung von Aluminium:

$$2 \text{ Al} + 3 \text{ CrO}_3 + 5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Al(OH)}_3 + \text{Cr(OH)}_3 + \text{Cr(OH)CO}_3$$


Feintragungschicht II – Chemische Verfahren (Seite 13)

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik LÖT (Seite 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100)

**Gelb- und Transparentchromatierung**

Behandlung der Al- oder Zn-Werkstoffe mit Chromsäure (bei pH 1,5-2,5)

- Erzeugung gelb irisierender, anorg. Chromschichten, die sich beim Trocknen verfestigen
- Ursache für Erscheinungsbild: Interferenzerscheinungen durch Reflexion des Lichtes auf Substratmetall, da Schichtdicke (0,1 - 1µm) im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes
- Zusatz von Natriid zum Chromsäuregelbst: Schichten dünner (0,01µm) und farblos → Transparentchromatierung (Korroschutz geringer)

**Verfahren**

- einfacher Tauchprozess mit alkalischer Beize und Dekupierung bei -40 ... 70 °C 5-12 min lang
- Versatz auf Reinigen und Beizen bei frisch verzinkten Oberflächen
- verzinkter Bandstahl: Chromatierung durch
  - Boiler-Coat mit Auftragswalzen
  - Spritzen
  - Kombibehandlung aus Spritzen und Rollenverteilung

Verfahrenstechnik II - Chemische Verfahren Seite 30

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik IOT

**Phosphatierschichten**

→ vorw. aus Zink-Eisen-Phosphat oder Mangan-Eisen-Phosphat. → 2 - 15 µm Dicke

- hauptsächlich Korrosionsschutzschicht unter Lack (Dampfsperre)
- Gleichschicht vorwiegend für unlackierte Stähle
- beim Kaltverformen (Schmiermittelträger)

**Eigenschaften**

- besonders gute Haftung durch Aufwachsen auf dem Substrat-Kristallgitter
- Nistauflageigenschaften
- Tausalstandig bis max. 300°C
- Gefahr der Vergröberung bei hochfesten Stählen

**Substratmaterial**

- niedrig- und unlackierte Stähle
- Zink- und verzinktes Material
- Einige Al-Legierungen

Verfahrenstechnik II - Chemische Verfahren Seite 31

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik IOT

**Beizangriff:**

$$2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Fe} \longrightarrow 2 \text{HPO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$$

**Schichtbildung:**

|                                                                                                                                                                       |                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{FePO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$                                       | Eisenphosphatierung           |
| $\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2 \text{H}^+$                                       |                               |
| $3 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4 \text{H}^+$                                                     | Zn-Phosphatierung             |
| $2 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Fe}^{2+} \cdot \text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}_2(\text{Mn,Fe})(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4 \text{H}^+$ | Zn-Trikationen-Phosphatierung |
| $2 \text{Mn}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_3 \downarrow + 4 \text{H}^+$                           | Hopkit                        |
| $5 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Mn}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \downarrow + 6 \text{H}^+$                                           | Triaktionen-Phosphatierung    |
| $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4 \text{H}^+$                                  | Mn-Phosphatierung             |
|                                                                                                                                                                       | Hopkit-Struktur               |
|                                                                                                                                                                       | Mn-Phosphatierung             |
|                                                                                                                                                                       | Hopkit-Struktur               |
|                                                                                                                                                                       | Zn/Ca-Phosphatierung          |
|                                                                                                                                                                       | Schicht                       |

**Bei Anwesenheit von Nickel:**

$$3 \text{Ni}^{2+} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4 \text{H}^+$$

**Blauschromatierung**

- ähnlich Gelbchromatierung
- nur auf verzinkten Werkstoffen
- Schichtdicke ca. 0,05µm, mit geringer Korrosionsschutzwert
- Präparate enthalten Chrom VI oder Chrom III Verbindungen
- Achtung: Chrom-VI-Verbindungen gesundheitsschädlich, EU-weites Verbot 2006/67 geplant

**Grün- oder Olivchromatierung**

- Bildung gemischter Aluminium- und Chromphosphate auf Al oder Zn
- Schichtdicke auf Al 2,5 - 10µm; auf Zn ca. 1,25µm, gute Korrosionswerte
- Beschichtung bei 18...50°C, 1...5min Tauchzeit oder 20% Spritzzeit

**Schwarzchromatierung**

- ähnlich Grundchromatierung; zusätzlich Einlagerung von Fremdstoffen wie Silber- oder Kupfer-Ionen → schwarz- oder dunkelbraune Färbung
- Schichtdicke und Korrosionsschutzwert wie bei Grünchromat

Verfahrenstechnik II - Chemische Verfahren Seite 32

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik IOT

**Verfahren**

vorbehandelte Teile werden in Lösungen saurer Zink- oder Manganphosphate getaucht

→ Schichtbildung erfolgt bei ca. 70 °C in 2-5 min

$$\text{Zn} + \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{ZnH}_2\text{PO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

**Schichtbildung**

- anfäng. Beizreaktion (mit Beschleuniger) : saurer Beizangriff auf die Werkstoffoberfläche
- hierbei: Metallionen (z.B. Eisen-Ionen) in Lösung gebracht:  $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$
- anschließend eigentliche spezifische Phosphatreaktion
- Eisen-, Mangan- oder Zinkphosphatierung
- Zink-Eisen-, Zink-Kalzium- oder Zink-Manganphosphatierung

**Zinkphosphatierung**

- kristalline Schichten
- qualitativ weit bessere Lackverbehandlungen
- kostengünstiger als Fe-Pb
- Einsatz im Außen- und Feuchtraumbereich

Verfahrenstechnik II - Chemische Verfahren Seite 33

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik IOT

**Zinkphosphatierung - Kristallstruktur: SurTec 610**

**Zn-Ca Phosphatierung Kristallstruktur: SurTec 614**

**Mangan Phosphatierung Kristallstruktur Sur Tec 615**

Verfahrenstechnik II - Chemische Verfahren Seite 34

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik IOT

Unter Brünieren versteht man die Erzeugung von schwarzen Überzügen auf Stahl und Gußeisen. Hierbei handelt es sich um Oxidschichten zur Verbesserung der Optik und Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit (geringer Effekt).

Die Herstellung erfolgt durch Tauchen der Teile in alkalisch-oxidierende Bäder. Dabei entstehen Mischoxide aus FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Verfahren**

- als einzige nicht kristalline, sondern amorph
- rel. dünn, produktspezifischer Grenzwert der Schichtdicke
- nur für trockene Innenräume
- sehr preiswert

**Beispiele:** Zinkphosphatierung und pulverbeschichtet

**Endbenutzer:** Outdoorgehäuse, Zaun-Rundpfosten, "Streuemaschine" (→ Rattern)

Verfahrenstechnik II - Chemische Verfahren Seite 35

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik IOT

**Zinkphosphatierung**

**Verfahren**

- Kristallkeime auf der Oberfläche durch
- heterogene Keimbildung innerhalb des Bades oder
- mit anderer chem. Zus.setzung durch vorgeschaltete Bäder
- Prozessierung durch Aluminium-Ionen → vermeiden
- Prozessierung durch zu viele Eisen-Ionen → Zugabe von
- Oxidationsmitteln: beschleunigen auch Beizvorgang, bilden jedoch FePO<sub>4</sub>-Schlämme

**Besonderheiten der Eisenphosphatierung**

- als einzige nicht kristalline, sondern amorph
- rel. dünn, produktspezifischer Grenzwert der Schichtdicke
- nur für trockene Innenräume
- sehr preiswert

**Beispiele:** Zinkphosphatierung und pulverbeschichtet

**Endbenutzer:** Outdoorgehäuse, Zaun-Rundpfosten, "Streuemaschine" (→ Rattern)

Verfahrenstechnik II - Chemische Verfahren Seite 36

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik IOT

**Relevante Norm DIN EN 12 476 (ehemals DIN 50 942)**

**Beispiel:**

EN 12 476 - Fe / Znph / r / 3 / T 2 / T 1

Norm

r = Halbwertung und/oder Korrosionsschutz

z = Erleichterung der Kaltumformung

g = Verminderung der Reibung

o = elektrische Isolation

T1 = Farbe, Lacke, Pulverbeschichtung

T2 = anorg. oder org. Versiegelungen

T3 = Färben

T4 = Farbe, Öle, Schmiermittel

T5 = Wachsen

T6 = Selen

Verfahrenstechnik II - Chemische Verfahren Seite 37

Lehrstuhl Laser- und Oberflächentechnik IOT

| Verfahrenvergleich aus der Praxis                                         |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Parameter                                                                 | Bronzenen                                                                                                                           | Phosphatieren                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Schichtzusammensetzung                                                    | Eisen (II, III) Oxid                                                                                                                | Mangenschpat<br>eisen angereichert, sekundäre und tertiäre Eisenphosphate                                                                                                                                                                                                                                   |
| Schichtstärke                                                             | 0,5 - 2 µm                                                                                                                          | 3-15 µm (bis ca. 20 µm möglich)                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Passungsprobleme                                                          | keine, weil Abtrag gleich Auftrag<br>Oberflächenstruktur bleibt erhalten                                                            | müssen entsprechend vorher beachtet werden,<br>weil Schichtaufbau von +2 µm bis +30 µm                                                                                                                                                                                                                      |
| Schichtstruktur                                                           | amorph                                                                                                                              | kristallin                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| weitere Schichteigenschaften                                              | biege- und druckbeständig<br>beständig gegen Lösemittel<br>und Laugen<br>Laugen greifen Schicht nicht an, Säuren greifen Schicht an | gute Geseigenschaften, Verminderung der Dehnung bei der spanlosen Verformung<br>Korrosionsschutz und Lacke werden gut aufgenommen und beim Handingikum abgewaschen, dadurch auch sehr hoher Korrosionsschutz<br>guter Isolationswiderstand<br>keine Unterwanderung der beschädigten Schicht mit Rostbildung |
| <a href="http://www.doweb.tu-munich.de">http://www.doweb.tu-munich.de</a> |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

### Wachstum der anodischen Oxidschicht

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet auf der Oberfläche eine zusammenhängende nichtleitende Schicht
- diese Schicht löst sich im Elektrolyten langsam wieder auf
- es entstehen Poren in der Schicht, durch die der Strom zum Metall fließt
- mit zunehmender Dicke der Oxidschicht erhöht sich der elektrische Widerstand
- das Schichtwachstum wird langsamer, die Auflösung bleibt gleich
- die maximale Schichtdicke ist begrenzt

Quelle: St/Fer-Gloss

### Einfärben

In die offene poröse Eloxalschicht können Metalloxide eingelagert werden, sie ergeben lichtbeständige Farbtöne, die in ihrer Helligkeit von hellbeige über bronze bis schwarz abgestuft werden können.

Die Farbwirkung entsteht nicht auf der Oberfläche der Eloxalschicht, sondern völlig geschützt gegen Umwelteinflüsse am Porengrund der Eloxalschicht, geschützt durch eine Verdichtung.

| Farbstoff                                         | Farbe    |
|---------------------------------------------------|----------|
| FeCl <sub>3</sub>                                 | gelb     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | orange   |
| Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   | rotbraun |
| NiSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | blau     |
| Co                                                | schwarz  |

Beispiele für Farbtöne: hell, mittel, dunkel, schwarz

Lehrstuhl für Oberflächen- und Beschichtungstechnik (LÖF)

### BESCHICHTEN

- Übersicht
- Dickschichttechnik – Thermisches Spritzen
- Dünnschichttechnik
  - PVD
  - CVD
  - Kohlenstoffschichten
  - Plasma-CVD
  - Prüfung dünner Schichten
- NASSCHEMISCHE VERFAHREN (GALVANOTECHNIK)
  - Galvanische Beschichtungen
  - Konversionsschichten
  - ELOXIEREN

### Struktur der anodisierten Oberfläche

Quelle: St/Fer-Gloss

### Verdichten

Im Anschluss an diese farblose Oxidation lassen sich in einer zweiten Stufe die offenen Poren verschließen.

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

Lehrstuhl für Oberflächen- und Beschichtungstechnik (LÖF)

### Elektrolytisch oxidiertes Aluminium = Eloxal

**Kathode:**  
 $6H_2O + 6e^- \rightarrow 3H_2 + 6OH^-$

**Anode:**  
 $2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6OH^-$

**Die Aluminiumionen reagieren weiter:**  
 $2Al^{3+} + 9H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H_3O^+$

**Gesamtreaktion:**  
 $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$

### Auf Aluminium entsteht beim anodischen Oxidieren (Eloxieren) eine Duplexschicht.

Bei der anodischen Oxidation bildet sich zuerst eine eher dünne geschlossene Sperrschicht. Mit zunehmender Verweildauer des Bauteiles im Bad wächst die Schicht weiter an, es entstehen kapillarähnliche Poren.

Zunächst sind anodisch erzeugte Oxidschichten transparent, d.h. der größte Teil einfallenden Lichts wird nicht an der Oberfläche der Oxidschicht, sondern an der Grenzfläche zum Metall reflektiert, wodurch das metallische Aussehen beim Eloxieren erhalten bleibt.

Lehrstuhl für Oberflächen- und Beschichtungstechnik (LÖF)

### Beispiel

Verwendung: Profiteleskop  
Hersteller: Carl Zeiss (Endkond. Haseblad)  
Material: AlMgSi  
Ausführung: gaspergeprägt, El-gelöst, eloxiert und mit Carant-Farbpigmenten Typ HLN gefärbt

Verwendung: Teile der optischen Industrie  
Material: AlMgSi, AlZnMgCu1.5 (Ti, Si, Si angereicht und Schwarz eloxiert)  
Ausführung: gaspergeprägt, chemisch gelöst, eloxiert und Schwarz HBL gefärbt

Lehrstuhl für Oberflächen- und Beschichtungstechnik (LÖF)