

Entwicklung korrosionsfester und dekorativer Oberflächen für Magnesiumlegierungen durch elektrochemische und plasmagestützte Vorbehandlungs- und Beschichtungsverfahren – KorrDeMag –

Förderkennzeichen:	IGF-239
Förderzeitraum:	1. März 2007 – 31. August 2009
Berichtszeitraum:	01. Januar 2008 – 31. Dezember 2008
Forschungsstelle 2:	Institut für Oberflächentechnik (IOT) an der Hochschule Zittau/Görlitz
Projektleiter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Rudolf Förster

Sachbericht

zum Zwischenbericht vom 15.03.2009

1 Verwendung der Zuwendung

Die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete erfolgte entsprechend der Zuwendung durch den Einsatz von drei wissenschaftlichen Mitarbeitern.

Neben den Personalkosten sind Zuwendungsmittel vor allem in die Aufrüstung der PVD-Beschichtungsanlage IOT-900 zur zukünftigen Beschichtung von 3D-Teilen (Drehvorrichtung), Verbrauchs- und Labormaterialmaterial für die anodische Oxidation sowie in die Sicherstellung der begleitenden Prüftechnik (vor allem Korrosionstest) geflossen. Eine detaillierte Auflistung kann dem zahlenmäßigen Nachweis entnommen werden. Die Ausgabenbilanz während des Berichtszeitraumes entspricht dem in der Vorhabensbeschreibung (Vhb) dargestellten Plan.

2 Ergebnisse im Einzelnen in Gegenüberstellung zu den Zielen

In Zittau sind laut Vhb die vier Arbeitspakete Z1 bis Z4 zu realisieren:

- Z1 Erzeugung von PVD-Korrosionsschutzschichten mittels Zweiquellen-DC-Sputteranlage auf vorbehandelten Proben der Fst. 3 und 4 über Variation von Schichtsystemen, Schichtzusammensetzungen und Parametern wie Reaktiv-

gaseinfluss und BIAS-Spannung. Das korrosionsschützende PVD-Schichtsystem ist hinsichtlich einer die Oberflächenhärte erhöhenden graduierten Stützwirkung zu betrachten.

- Z2 Erzeugung von PVD-Ventilmetalloberflächen-Schichten (angestrebte Schichtdicke 500 nm) als Basis für Z3 auf Proben, die von den FSt. 1 und 2 mit einer korrosionsfesten Schicht versehen worden sind.
- Z3 Interferenzfärbung der in Z2 erzeugten PVD-Ventilmetalloberflächen-Schichten durch Anodische Oxidation
- Z4 Pulverlackbeschichtung als Versiegelung zur Verbesserung des Kratzschutzes und als zu untersuchende Alternative zur SiO₂-Versiegelung der FSt. 3

Arbeitsgrundlagen:

Den einzelnen Arbeitspaketen liegen folgende Oberflächenparameter bzw. -eigenschaften als Zielstellung zugrunde.

Farbspektrenbereich: CIELAB-Farbraum nach DIN 6174
Haftfestigkeit der Beschichtungen: kritische Last > 60 N nach DIN-FB 39

Rockwell HF 1 bei 1.500 N
nach VDI 3198, DIN 50103

Korrosionsbeständigkeit: Salzsprühnebeltest 96 h
nach DIN 50021 (jetzt DIN EN ISO 9227),
VDA 621-415

In der bisherigen Projektlaufzeit stand die Arbeit mit AZ31 im Mittelpunkt. Auf Grund der Vielzahl der zu variierenden Parameter bei der Entwicklung einer korrosionsschützenden Schicht erschien es als zielführend, das Grundmaterial zunächst konstant zu halten, um alle Veränderungen auf den Einfluss der veränderten Parameter zurückführen zu können und erst in einem zweiten Schritt, die hier erarbeiteten Ergebnisse auf ihre Eignung für die anderen Magnesiumbasislegierungen laut Vhb zu prüfen. In diesem Sinne wurden die Arbeiten schwerpunktmäßig an mechanisch polierten Proben durchgeführt. Die Qualität dieser Proben war nahezu identisch und wurde mittels Glanzgradmessung bewertet (vgl. Abb. 1).

Die Untersuchungen an vorbehandelten Proben der Fst. 3 und 4 gemäß Probenflussschema der Vhb fanden parallel dazu statt und wurden separat ausgewertet, da unterschiedliche Vorbehandlungsansätze Einfluss auf die Ergebnisse bei Schichtabscheidung und Farbanodisierung nehmen. Zur Verfügung standen hierfür

vor allem chemisch polierte Proben und erste Proben plasmapoliert und chemisch/plasmapoliert.

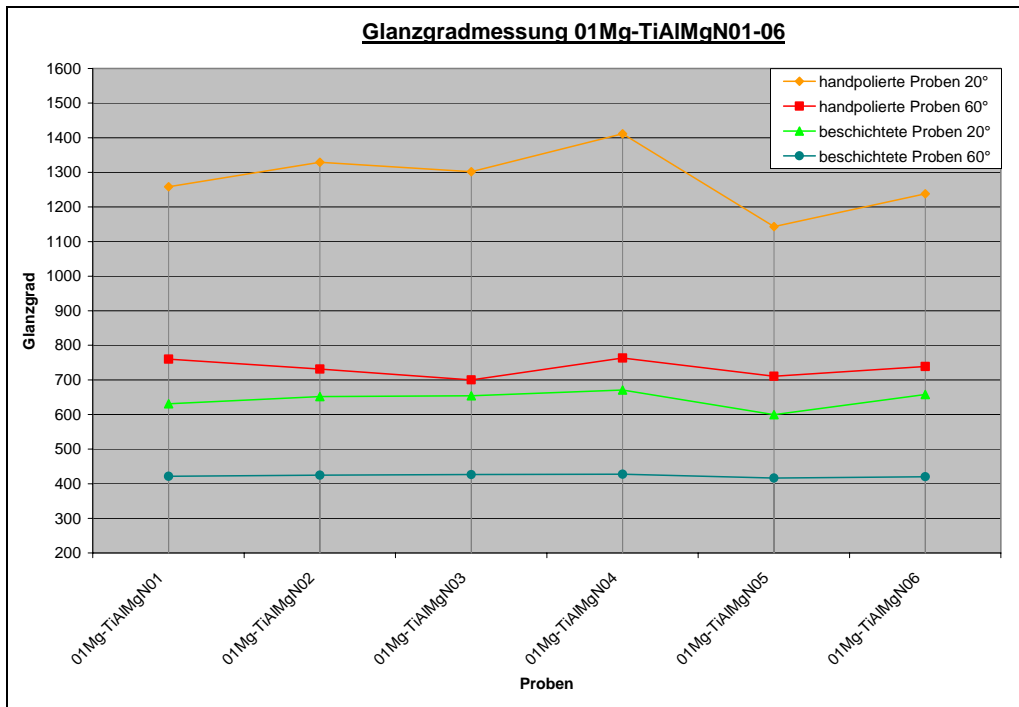


Abb. 1: Messung des Glanzgrades zur Erfassung des Probenzustandes (vor und nach der Beschichtung)

Arbeitspaket Z1:

Die Arbeiten wurden gemäß nebenstehender Planung durchgeführt, die auf der Überlegung basiert, über die drei Ansätze die erfolgversprechendsten Parameter einzugrenzen und Schichtaufbau und -zusammensetzung dann über Parameterkombinationen schrittweise zu optimieren. Den Arbeitsansätzen lagen dabei folgende Arbeitshypothesen

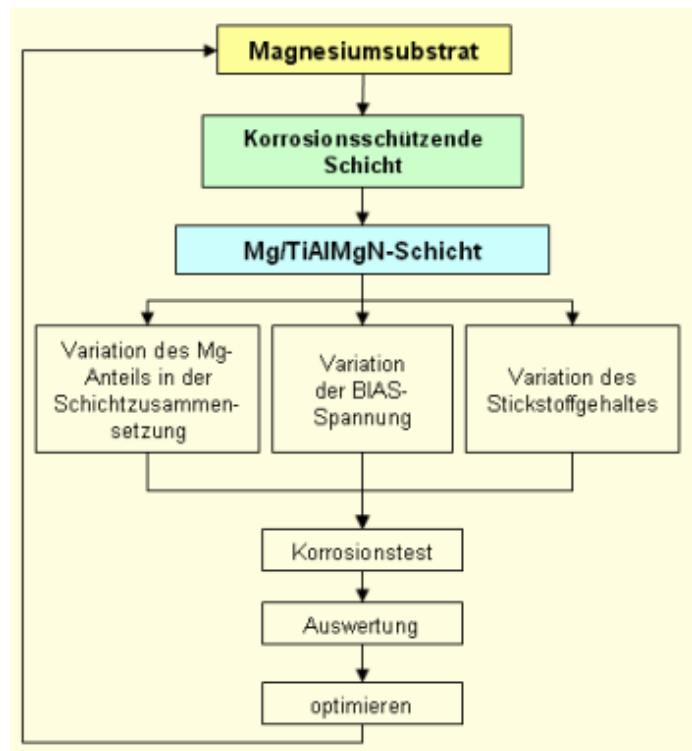


Abb. 2: Arbeitsplan Z1

zugrunde:

1.) Der Zusatz von Mg in der Schicht setzt das chemische Ruhepotenzial der Schicht herab und mindert so die Kontaktkorrosion zwischen edler Schicht und unedlerem Magnesium

→ Variation des Mg-Anteils in der Schichtzusammensetzung

2.) Das Anlegen einer negativen Spannung am Substrat erhöht die Packungsdichte der Schicht. Die so verdichtete Schicht hat nicht mehr den porigen säulenförmigen Aufbau, der die Korrosion begünstigt.

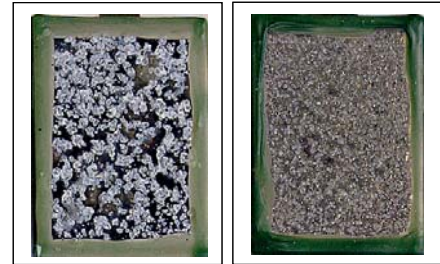


Abb. 3: Schichten – erzeugt mit unterschiedlichen Parametern – nach 2 h Korrosionsprüfung

→ Variation der Bias-Spannung

3.) Das Hinzufügen des Reaktivgases Stickstoff führt zur Erhöhung der Härte und Dichte der Schicht.

→ Variation des Stickstoff-Gehaltes

Es muss festgestellt werden, dass die meisten sich daraus abzeichnenden Tendenzen einer vertieften Überprüfung im Sinne einer signifikanten Verbesserung des Korrosionsschutzverhaltens nicht standhalten konnten. Verbliebene Ansätze in die Richtung graduierten Schichtaufbau und Stören des porigen, säulenförmigen Schichtaufwachsens sind in Bearbeitung. Begleitend dazu werden die aktuellen Entwicklungen auf diesem Gebiet aufmerksam verfolgt.

Arbeitspaket Z2:

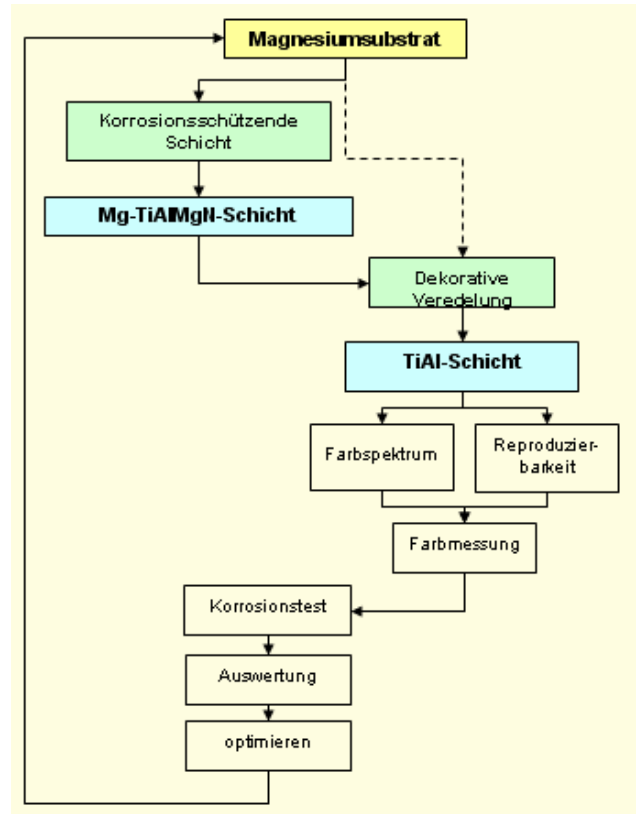
Nachdem im vorigen Berichtszeitraum vor allem Niobschichten zur Interferenzfarbenerzeugung aufgesputtert wurden, rückte mit der Absicht, den Korrosionsschutz über eine TiAlMgN-Schicht zu erzeugen, aus technologischen Gründen die Möglichkeit der Interferenzfarbenerzeugung über eine TiAl-Schicht in den Mittelpunkt des Interesses. Hintergrund war dabei, auf diesem Weg bei kleinen Anlagen mit nur zwei Targets einen Beschichtungsgang und damit das zeitaufwändige Evakuieren dadurch einzusparen, dass innerhalb eines Prozesses das Sputtern mit Magnesium und die Stickstoffzufuhr beendet werden und nur die Ventilmetalldschichterzeugung fortgeführt wird. Dessen ungeachtet werden im verbleibenden Projektzeitraum, wie in diesem Arbeitspaket vorgesehen, Zirkonschichten zum Erstellen der entsprechenden Farbpalette abgeschieden.

Arbeitspaket Z3:

Dieses Arbeitspaket erhielt durch die Zusammenarbeit mit dem projektbegleitenden

Ausschuss zusätzliche Impulse, indem die in der Praxis relevante Frage aufgeworfen wurde, wie reproduzierbar die Farben sind.

Da es sich um Interferenzfarben handelt, ist die subjektive Farbwahrnehmung zwar von vielen äußeren Einflüssen abhängig, dennoch muss seitens der Herstellung die Reproduzierbarkeit gegeben sein. Um diesen Betrachtungswinkel wurden die Untersuchungen nach nebenstehendem Plan erweitert. Außerdem wurde untersucht, inwieweit sich in ihrem Anteil an Aluminium und Titan



unterscheidende Targetzusammensetzungen auf die Farbpalette auswirken.

Darüber hinaus hatten erste Versuche die Problematik angedeutet, dass trotz zwangsläufig kontinuierlich steigender

Oxidschichtdicke praktisch das als Signal- oder Warnfarbe wichtige Rot als Farbe im Spektrum „fehlt“. Zunächst wurde untersucht, ob die fehlende Farbe evtl. nur in einem schmalen Prozessfenster entsteht. Dazu wurde die anodische Oxidation in dem in Frage kommenden Spannungsbereich sehr fein abgestuft vorgenommen. Da dies zu keinem Ergebnis führte, hat die theoretische Auseinandersetzung mit der Thematik zu der Annahme eines Brechzahlgradienten geführt.

Den Einfluss der Targetzusammensetzung stellt Abb. 5 dar. Proben - beschichtet mit Targets dreier unterschiedlicher Zusammensetzung und alle bei gleicher Spannung anodisiert - bilden unterschiedliche Farben aus.

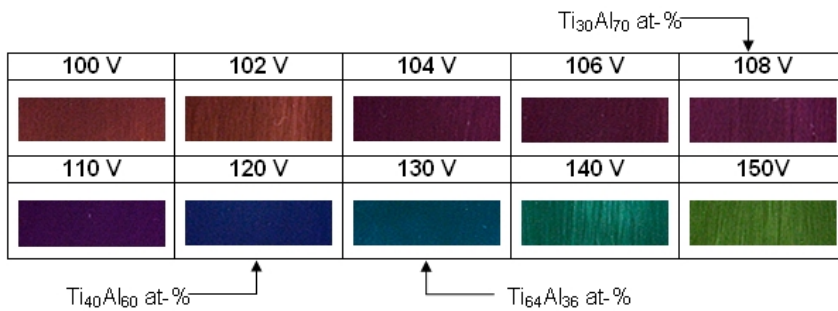


Abb. 5: Verschiebung im Farbspektrum in Abhängigkeit von der Targetzusammensetzung (im $Ti_{64}Al_{36}$ -Farbspektrum bei 130 V)

Im Zusammenhang mit der Reproduzierbarkeit der Farbe wurde mit der Reststromauswertung bei der anodischen Oxidation eine Größe gefunden, die direkte Rückschlüsse auf die Schichtqualität und die Reproduzierbarkeit der Farbe zulässt.

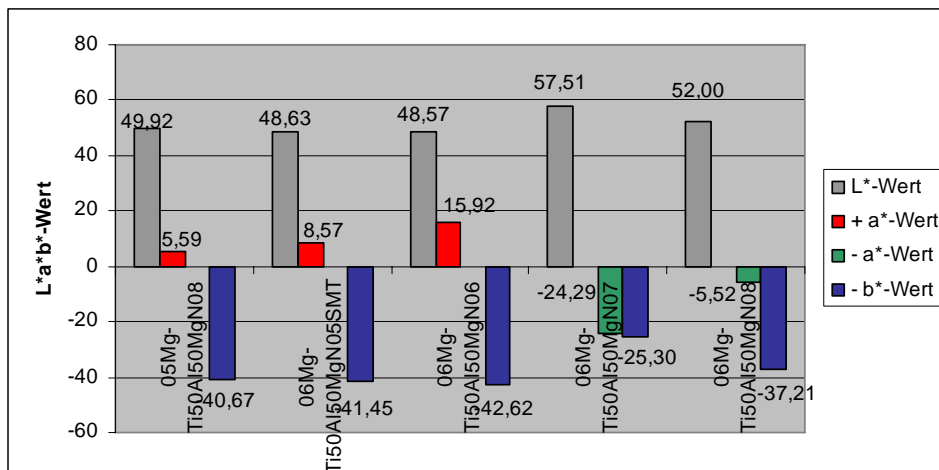


Abb. 6: CIE-L*a*b*-Werte, Reststrom > 10 mA

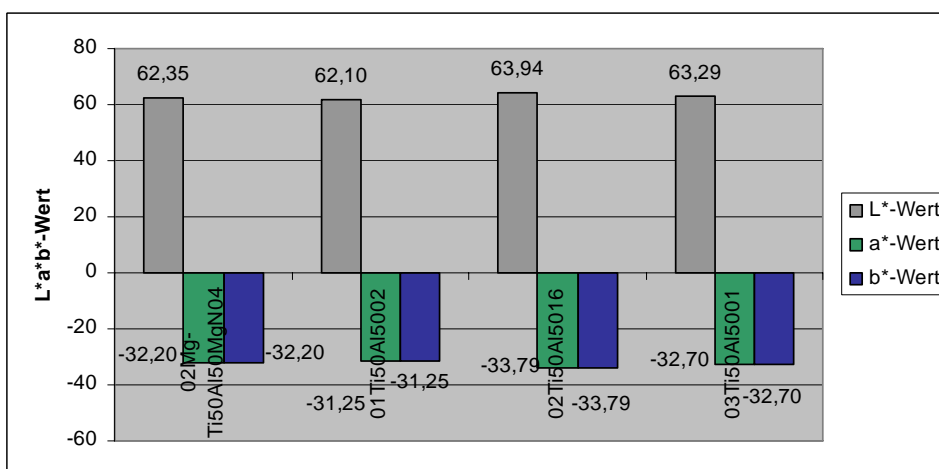


Abb. 7: CIE-L*a*b*-Werte (Reststrom < 10 mA)

Wie Abb. 6 und 7 zeigen waren unterhalb der an der Fst. 2 ermittelten Reststromgrenze von 10 mA die Farben an Proben auch unterschiedlicher Beschichtungschichten sehr gut reproduzierbar.

Die Farbpalette für TiAl wurde erarbeitet. (s. Abb. 8) Wie in Arbeitspaket Z2 ausgeführt, wird in der verbleibenden Projektzeit die Farbpalette von Zirkon untersucht und wie geplant, die Anodisierung komplexer Geometrien vorgenommen.



Abb. 8: Farbpalette TiAl

Arbeitspaket Z4:

In ersten Versuchen wurde die prinzipielle Machbarkeit der nachträglichen Pulverbeschichtung erprobt.

Die so geschützten Proben bestanden den Salzsprühnebelkammertest von 1000 h.

Es waren jedoch Verluste bei der Farbbrillanz und der metallenen Haptik hinzunehmen. Hier kamen seitens des projektbegleitenden Ausschusses wertvolle Hinweise vor allem aus Sicht der Kunden, die gerade diese Haptik schätzen und aus Sicht der Hersteller, welche den Korrosionsschutz gern ohne diesen zusätzlichen Prozessschritt realisiert sehen würden.

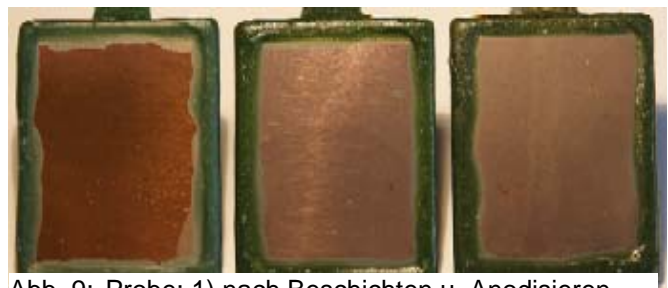


Abb. 9: Probe: 1) nach Beschichten u. Anodisieren, 2) nach Auftrag Pulverbeschichtung, 3) nach Korrosionsschutzprüfung

Nach diesen ersten Prüfungen der prinzipiellen Machbarkeit sind derzeit Proben in Vorbereitung, die möglichst identisch sind und nach vorab ermittelten Farb- und Glanzwerten parallel von den Fst. 2 und 3 mit der Schutzschicht versehen werden. Eine versuchsweise Einbeziehung von Nanolacken in diesen Vergleich wird nach noch zu erfolgender Prüfung erwogen.

Eine nach DIN EN ISO 9227 (Salzsprühnebeltest, 96 h) korrosionsfeste Al-Ti-Mg-N-DC-SputterBeschichtung ist dem Zuwendungsempfänger IOT bisher nicht gelungen. Die mit der Konfiguration der Beschichtungsanlage IOT-900 erzielten Effekte waren noch nicht ausreichend. In der verbleibenden Projektlaufzeit wird an der Verbesserung der bis hier verbliebenen positiven Ansätzen gearbeitet.

Mit Einzelversuchen wird derzeit die zukünftige stärkere Fokussierung auf die 3D-Beschichtung vorbereitet. Hier werden besonders Parameteranpassungen (z. B. Beschichtungszeit) vorzunehmen sein. Die Besonderheiten, die sich aus Kammer- und Produktgeometrie sowie der Drehvorrichtung ergeben, stellen vor dem Hintergrund der technologischen Anforderungen an den Anodisierprozess (Stromfluss nur über beschichtete zu anodisierende Flächen) anspruchsvolle Aufgaben dar.