

Das IGF Vorhaben

*(engl:)104 EBG Alternative Coatings To Cadmium & Hard Chromium With Potential for 2nd Generation Developments (Alti2de)*

*(de:) 104 EBG Alternative Beschichtungen aus Cadmium und Hart-Chrom mit Potential für die Zweitgenerationsentwicklung (Alti2de)*

der

*Forschungsvereinigung DGO Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e. V., Itterpark 4, 40724 Hilden*

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## **Alternative Beschichtungen aus Cadmium und Hart-Chrom mit Potential für die Zweitgenerationsentwicklung – «alti2de - CORNET»**

Zur Herstellung der seit langem etablierten Schutzschichten aus Cadmium (Korrosion) und Hart-Chrom (Korrosion, Verschleiß) werden elektrolytische Bäder verwendet, die hochgiftig sind und, neben der Gefahr der Personenschädigung im Produktionsprozess, die Umwelt schädigen (bei Cd bis zur Entsorgung gegeben). Die europäische Initiative zur Erfassung und Klassifizierung von chemischen Stoffen REACH hat die für den Herstellungsprozess eingesetzten Stoffe indiziert und für das Jahr 2016 ein Verbot mit nur stark reglementierten Ausnahmen der weiteren Verwendung festgelegt. Bisher entwickelte Ersatzlösungen unter Verwendung „grüner Technologien“ bieten noch keine vergleichbare Schutzwirkung. Es ist somit dringender Handlungsbedarf gegeben.

Das Vorhaben „**alti2de**“ befasste sich mit der Entwicklung alternativer Schutzschichtkonzepte, die beide Schutzfunktionen erfüllen und zumindest gleichwertigen Ersatz für die Verwendung von elektrolytisch hergestellten Cd- und Cr-Schichten bereitstellen. Dazu entwickelte das aus 9 Instituten und Vereinigungen bestehende Projektkonsortium innovative Werkstoffe auf Basis von AlMn-Legierungen, hartstoffhaltigen Kompositen (Carbide in Ni- und Co-freier Metallmatrix) und Dünnschichten auf C-, N- und DLC-Basis, die mit verschiedenen Verfahren der Beschichtungstechnik (PVD, CVD, elektrochemisch, thermisches Spritzen) erzeugt und eingehend untersucht und getestet wurden. Im Fokus der Anwendungen stehen Stahlbauteile der Luftfahrttechnik. Diese unterliegen höchsten Sicherheits- und Qualitätsanforderungen, so dass hier entwickelte Lösungen einen hervorragenden Standard für andere Anwendungen bilden. Der Bedarf an solchen Beschichtungen berührt alle Industriezweige und Beschichtungsdienstleister, im Besonderen aber die Automobilindustrie und den Apparatebau.

Das Projektkonsortium stellte sich wie folgt zusammen: Belgien (CRM, Materia Nova), Polen (TU Koszalin, TU Rzeszow, Aviation Valley) und Deutschland (Fraunhofer IST, Fraunhofer UMSICHT, TU Ilmenau, DGO)



Bild 1 - Projektkonsortium Alti2de

## Auszug der Projektaktivitäten oder -ergebnisse der einzelnen Projektpartner (BE/DE/POL)



Kontakt: Dr. Corinne Nouvellon ([corinne.nouvelon@materianova.be](mailto:corinne.nouvelon@materianova.be))

### Dünnschichten im Niederdruckplasmaverfahren

Die Vakuum-Plasma-Dünnschichttechnik, wie beispielsweise PVD-Magnetron-Sputtern, ist ein umweltfreundlicher Abscheidungsprozess von dichten Schichten mit hoher Reinheit, gut definierter Stöchiometrie und kontrollierter Dicke.

Dünne Cr + WC-C (H) Schichten ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) abgeschieden durch reaktives Wolfram (in Ar / C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Mix) und Wolframkarbid Sputtern wurden für die Substitution von harten Cr aus Cr (VI) Elektrolyten auf Stahlkomponenten entwickelt. Der Sputterprozess ermöglicht es, den Kohlenstoffgehalt in der Schicht abzustimmen und somit die mechanischen und tribologischen Eigenschaften zu verändern. Nanohärte-Werte, höher als die industrielle Referenz (10 GPa galvanische Hart Cr-Schicht), wurden erreicht, 20 bis 25 GPa für niedrigen Kohlenstoffgehalt bis 12 GPa für höheren Kohlenstoffgehalt. Dennoch kann diese moderate Härte zu niedrigeren Reibungskoeffizienten und niedrigeren Verschleißraten kombiniert werden, was zu besseren Eigenschaften verglichen mit der industriellen Referenz führt.

Gesputterte Al<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub> und Al / Al<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub> (x= 50 oder 70 at.%) Beschichtungen mit Dicken zwischen 1 und 2  $\mu\text{m}$  wurden als "grüner" Ersatz für Cd entwickelt, um langanhaltenden Korrosionsschutz für die unterliegenden Stahlteile zu bieten. Alle Beschichtungen sind aktiv für den Korrosionsschutz bestimmt, wie durch elektrochemische Analysen und durch Salzsprühtests beobachtet. Die 2  $\mu\text{m}$  Mehrlagenbeschichtungen (Al / Al<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> mit 20 nm Dicke für jede Monoschicht) hat die längste Korrosionsbeständigkeit (bis zu 240 Stunden). Das ist ein gutes Ergebnis unter Berücksichtigung der geringeren Schichtdicken. Um die Schichtstärken zu erhöhen sollte weiter die Beschichtungsleistung verbessert werden.

Im Rahmen des Projekts Alti2de entwickelte die CRMGroup (I) amorphe Kohlenstoff-basierende Beschichtung abgeschieden durch die PVD-Technologie um Hartchromschichten zu ersetzen sowie (II) AlMn- basierende Beschichtungen mittels PVD Co-Sputten um Cadmium-basierende Beschichtungen zu ersetzen.

Auf der einen Seite Cr / DLC wurden mehrschichtige Beschichtungen unter Verwendung der herkömmlichen DC-Sputter-Magnetron-Technik synthetisiert ohne dass das Substrat vorgespannt wird. Ein mehrstufiger Ansatz wurde zur Verbesserung der Haftung und der progressiven Erhöhung der Beschichtungshärte genutzt. Optimierte Beschichtungen zeigten etwa 20 GPa Oberflächenhärte (Bild 2), zweimal mehr als eine industrielle mit Hartchrom beschichtete Referenz. Zusätzlich wurden geringere Reibung und Verschleißraten mit diesen Beschichtungen (Bild 2) erhalten. Vorteil: Reduzierung der Energieverluste in bestimmten Anwendungen, bei der Reibung ist ein Problem darstellt.

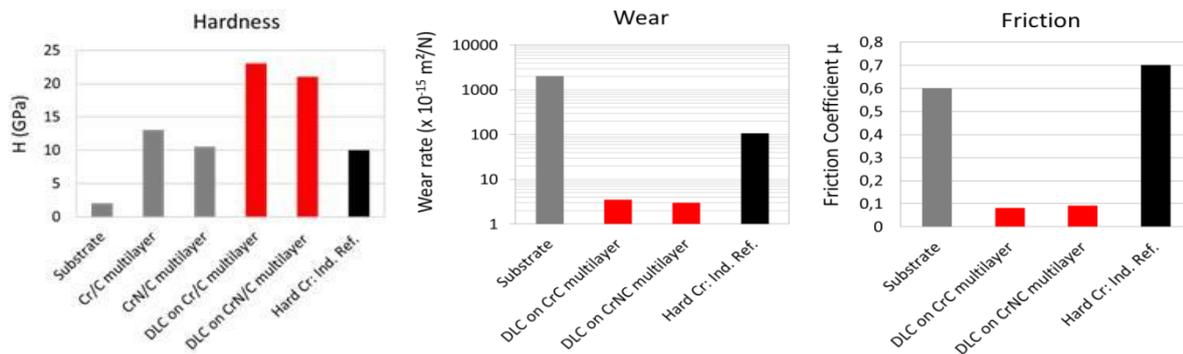


Bild 2- Schichtergebnisse im Überblick

Auf der anderen Seite wurden AlMn-Legierungen mit unterschiedlichen Mn-Gehalten (30 und 40 at.%) auf kaltgewalzten Stahl durch Magnetron-Sputtern abgeschieden. Mit der 1  $\mu$ m optimierten Al70Mn30 an. % Schicht wurde eine Korrosionsbeständigkeit bis zu 200 Stunden in einem Salzsprühtest erreicht, während eine Erhöhung der Beschichtungslegierung auf bis zu 10  $\mu$ m die Korrosionsbeständigkeit auf bis 400 Stunden verbesserte. Diese Legierungen weisen ein hohes Potential auf, auch wenn ihre Beständigkeit im Salzsprühnebeltest nicht so hoch ist wie die Cadmium-basierten Beschichtungen.

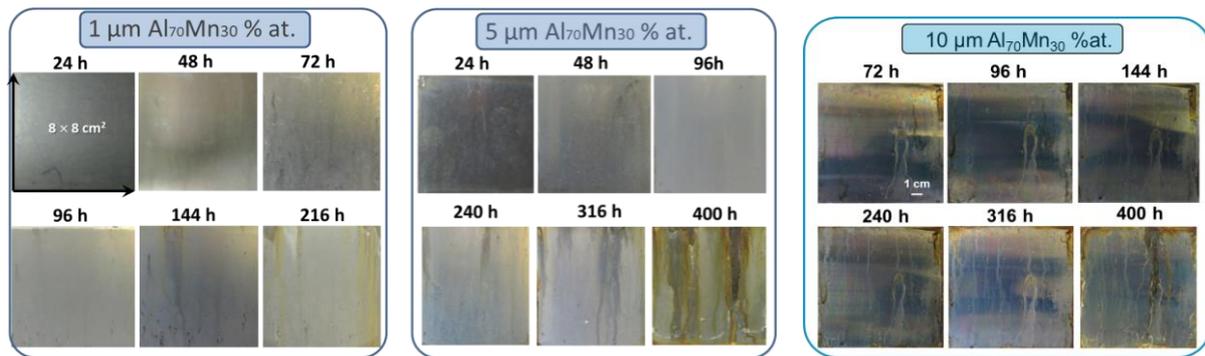


Bild 3 - Ergebnisse Salzsprühnebeltest



Kontakt: Sabine Groß ([s.gross@dgo-online.de](mailto:s.gross@dgo-online.de))

Die DGO hat im Rahmen ihrer Projektaufgaben eine Projekthomepage, getrennt für Projektteilnehmer und Öffentlichkeit erstellt und eine Projekt Identity für das Gesamtprojekt entwickelt. Auf den ZVO Oberflächentagen 2015 in Berlin wurde das Projekt ausführlich dargestellt. Während der Hannover Messe 2015 wurden von der DGO erstellte Projektposter gezeigt.

Weiterhin hat die DGO diverse projektbezogene Veranstaltungen mit Anwender- und Beschichtungsindustrie organisiert.

Um Prozesse bei Hochsicherheitsbauteilen im Flugzeug- bzw. Automobilbau, zu verändern oder zu ersetzen, ist es unabdingbar, neue Produkte und Prozessabläufe gründlichst zu evaluieren und mit den bisher eingesetzten Verfahren und deren Eigenschaften zu vergleichen. Von großer wirtschaftlicher Bedeutung ist der direkte Vergleich der gesamten Prozesskosten zwischen eingeführtem und neuem Prozess. Im Rahmen des Projektes hat die DGO die

- Prozessabläufe
- Mechanischen, Reibungs- und Korrosionseigenschaften
- Umweltbeständigkeit
- Nachbehandlung
- Umweltverträglichkeit

der aufgetragenen Oberflächen sowie Prozess- und Investitionskosten miteinander verglichen und zum schnellen Vergleich in einer Tabelle zusammengetragen.

Kontakt: Dr. Andras Dietz ([andreas.dietz@ist.fraunhofer.de](mailto:andreas.dietz@ist.fraunhofer.de));

Essam Moustafa ([essam.moustafa@ist.fraunhofer.de](mailto:essam.moustafa@ist.fraunhofer.de))

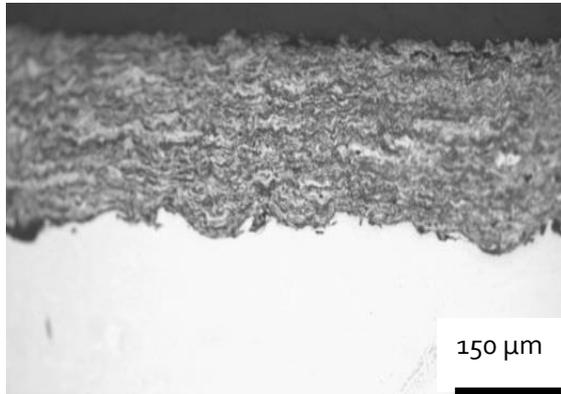
### **Galvanische Hartverchromung aus wässrigen Cr(III)-Elektrolyten**

Am Fraunhofer IST wurde die Abscheidung von Hartchromschichten aus wässrigen Cr(III)-Elektrolyten untersucht. Es zeigte sich schnell, dass sulfatbasierte Elektrolyten sehr geeignet sind. Die Grundzusammensetzung eines Elektrolyten besteht aus  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  als Chrom-lieferndes Metallsalz,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  als Puffer,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Leitsalz sowie Komplexbildner, die die Abscheidung des Chroms erst ermöglichen. Üblicherweise werden dazu organische Säuren oder ihre Salze verwendet. Alle Abscheidungsversuche fanden in einer ungeteilten Zelle statt, als Anoden sind platinierter Titan, Mischoxidelektroden (MOX) oder Dimensionsstabile Anoden (DSA) einsetzbar. Auf niedriglegierten Stählen wurden Schichtdicken von bis zu 100  $\mu\text{m}$  erreicht. Die Schichten waren haftfest, allerdings zu Anfang noch sehr rissig. Zum Teil gingen diese Risse bis zum Grundmaterial durch. Durch die Anpassung bestimmter Prozessparameter gelang es allerdings, die Rissdichte deutlich zu verringern. Die Schichthärte wurde mittels eines Indentierungsverfahrens am Querschliff bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die mittlere Härte einen Wert von durchschnittlich 1200HV aufwies. Dieser Wert konnte durch Warmauslagern der Proben bei 400 °C nochmals deutlich gesteigert werden (durchschnittlich 1700HV). Allerdings neigten die Proben dann wiederum deutlich zur Rissbildung.

Die Aufskalierung in den semitechnischen Bereich erwies sich als problemlos möglich. Für die Aufskalierung in den halbertechnischen Maßstab wurde ein massiver Stahlzylinder mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Höhe von ebenfalls 10 cm beschichtet. Das Badvolumen betrug ca. 30 Liter.

Die Stromausbeute lag mit ca. 20% noch sehr niedrig. Weitere Untersuchungen müssen klären, wie stabil der Elektrolyt über einen längeren Zeitraum ist.

Kontakt: Prof. Dr. Patrick Masset ([patrick.masset@umsicht.fraunhofer.de](mailto:patrick.masset@umsicht.fraunhofer.de))



HVOF Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/FeCrAl

Das Fraunhofer Institut Umsicht in Sulzbach-Rosenberg entwickelte im Rahmen des Projekts Alti2de Schutzschichtsysteme für den Ersatz von Hardchrom (WP1) bzw. Cadmium (WP2). Für diese Substitutionsschichten wurde die Technologie „Thermisches Spritzen“ ausgewählt und mit dieser neue Schichten entwickelt und hergestellt.

Durch das Thermische Spritzen eröffnet sich eine breite Palette an einsetzbaren Beschichtungswerkstoffen und Substratmaterialien. Ziel in den Arbeitspaketen war es, Schichtsysteme mit einer „grünen“ Matrix zu entwickeln. Als „grüne“

Matrix wurden Werkstoffe/Legierungen definiert, die eine REACH Konformität darstellen.

Zur Substitution von Cadmium wurde durch eine neue AlMn-Legierung entwickelt, die als Matrix für die Targets, aufgetragen mit der APS-Technologie, diente. Das Pulver sowie die gespritzten Schichten zeigten während der Bearbeitungsphase einen hohen Anteil von spröden Bruchstellen sowie eine verminderte Schichthärte und -haftung (ca. 450-550 HV<sub>0,1</sub>). Durch Modifikation der Legierung mit duktileren Werkstoffen, wurden die Versprödung und die Verarbeitung erkennbar verbessert.

Für das Arbeitspaket zum Ersatz von Hardchrom wurden Karbide (z.B. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) mit einer „grünen“ FeCrAl-Matrix kombiniert. Bei diesen Schichtsystemen konnte eine Härte von ca. 1000 HV<sub>0,1</sub> mit guter Substrathaftung erreicht werden. Im Verlauf des Projektes zeigte sich auch die AlMn-Matrix auf Grund ihrer Korrosionseigenschaften als vielversprechend.

Das Potenzial der AlMn-Legierungen mittels Thermischen Spritzens konnte in diesem Projekt noch nicht vollkommen dargestellt werden. Es besteht hier noch Entwicklungsbedarf im Bereich der Pulverherstellung und der Verarbeitung in thermischen Prozessen.

Kontakt: Dr. Adriana Ispas (Adriana.Ispas@tu-ilmenau.de);

Prof. Dr. Andreas Bund (Andreas.Bund@tu-ilmenau.de), Codruta Vlaic, Violeta Gruia

### **Galvanische Abscheidung von Hartchrom und Cadmiumersatzschichten aus nichtwässrigen Bädern**

An der TU Ilmenau im Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik wurden im Rahmen von Alti2De zwei Teilprojekte behandelt: die Abscheidung von Hartchrom-Schichten aus tief-eutektischen Schmelzen (deep eutectic solvents, DES) und von Al- und AlMn-Schichten aus ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs). Beiden Teilprojekten gemeinsam ist der Einsatz wasserfreier Elektrolyte.

Die Chrom-Abscheidung erfolgte aus Mischungen von Chrom(III)-Salzen, Ethylenglykol und Harnstoff unter Zusatz verschiedener Additive. Als grundsätzlich sehr aussichtsreich an den DES-basierten Elektrolyten ist die hohe Stromausbeute von bis zu 50 % hervorzuheben. Die Kosten sind mit einigen zehn € pro kg Elektrolyt noch überschaubar. Die Härte der Schichten lag im Bereich von 1000 HV 0.5. Allerdings sind die Abscheideraten mit ca. 0.6  $\mu\text{m}/\text{h}$  für einen technischen Prozess noch zu niedrig. Das Problem der geringen Abscheiderate ist durch die hohe Viskosität der Bäder bedingt und ließe sich durch systematische Untersuchungen bei höheren Temperaturen sicher lösen. Auch der Zusatz weiterer Viskositätserniedrigender Zusätze sollte untersucht werden. Gute Fortschritte konnten bei der Vorhandlung der speziellen Luftfahrtstähle erreicht werden. Dennoch besteht weiterer Forschungsbedarf bei der Haftfestigkeit und der Gleichmäßigkeit der Schichten. Grundsätzlich bieten die DES-Systeme das Potenzial für hohe Stromausbeuten, da die Bäder kaum Protonen und Wasser enthalten.

Als Ersatz für die in der Luftfahrt für den Korrosionsschutz noch eingesetzten Cadmium-Schichten wurden Aluminium- und Aluminium-Mangan-Schichten untersucht. Aufgrund des sehr negativen Standardpotenzials von Al wurden diese aus Imidazolium-basierten ILs abgeschieden. Sowohl Al- und Al-Mn zeigten in elektrochemischen Messungen ein dem Cd vergleichbares Verhalten hinsichtlich Korrosionsneigung. Die Systeme kommen also grundsätzlich als Cd-Ersatz in Frage. Die Prozesskosten liegen aber deutlich höher als beim wässrigen Cd-Prozess, da die Abscheidung unter Ausschluss von Wasser (z.B. Inertgas-atmosphäre in einer Handschuhbox) durchgeführt werden muss. Al-Mn ist dem reinen Al hinsichtlich Korrosionsstrom und Beständigkeit im neutralen Salzsprühnebeltest (NSS) deutlich überlegen. Mit max. 20 Gew-% Mn in der Legierung treten auch keine dunklen Verfärbungen auf, die fälschlicherweise als Rotrost interpretiert werden könnten. Mit geeigneten Passivierungen, deren Untersuchung ebenfalls ein Aspekt im Projekt war, ergeben sich Standzeiten von mehr als 240 h im NSS.

Kontakt: Paweł Rokicki ([prokicki@prz.edu.pl](mailto:prokicki@prz.edu.pl))

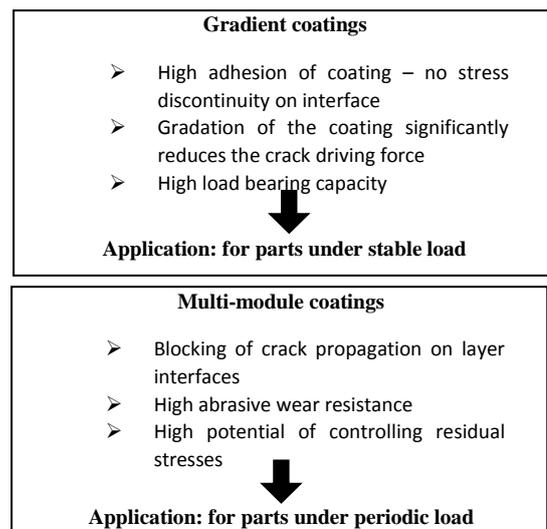
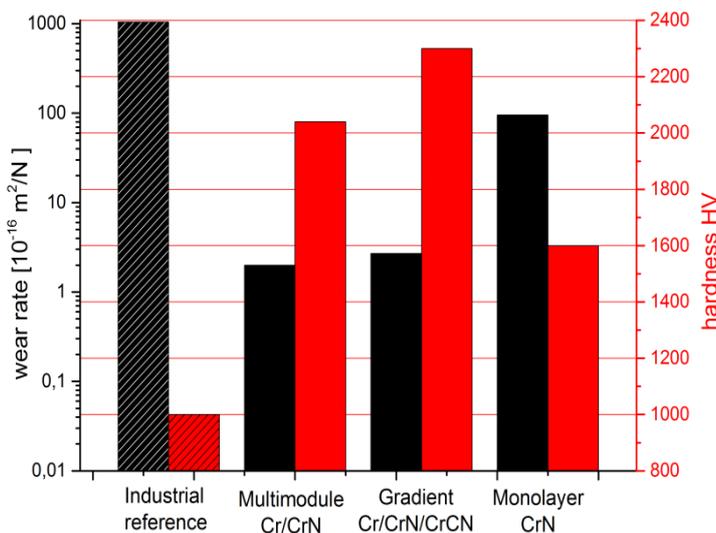
Die Technische Universität in Rzeszow - Forschungs- und Entwicklungslabor für Luft- und Raumfahrt Materialien (RUT) war innerhalb der Alti2De Projektmaßnahmen aktiver Teilnehmer an allen Arbeitspaketen. In Zusammenarbeit mit der Technische Universität Koszalin an der Entwicklung von gradierenden PVD-Beschichtungen aktiv beteiligt und innerhalb erforschte man Möglichkeiten der Anwendung von herkömmlichen CVD Verfahren für Aluminium-Mangan Beschichtungen um eine Alternative für Cr<sub>6+</sub> zu erhalten. Das für die Forschung verwendete CVD-Verfahren wurde mit Retortenbehältern intern modifiziert, zusätzlich wurde die ganze Methodik für die „Above-the-Pack“ und das „Pack-Cementation“ weiter entwickelt. Leider erhielt man Al-Mn-Beschichtungen, die nach den Untersuchungen der Eigenschaften nicht ausreichend genug, im Vergleich zu dem industriellen Maßstab, für die Anwendung waren. Für die international vergleichbaren Analysen aller erfolgreichen Beschichtungen im Rahmen des Projektes war das RUT verantwortlich für die Entwicklung der Methodik für Mikrohärteprüfung, Kratztest, Calo-Test und Metallographie Analysen. Alle genannten Analysen wurden für verschiedene Beschichtungen durchgeführt, die bei den einzelnen Projektpartner hergestellt wurden. Die erhaltenen Ergebnisse dienten als Basis für die Herstellung von detaillierten wissenschaftlichen Berichten.



After 1000h AlMnSi 80/10/10

Probenoberfläche überstanden.

Basierend auf den durchgeführten Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von Al-Mn basierenden Beschichtungen auf 42CrMo4 Stahlsubstraten, hergestellt durch das kathodische Lichtbogenverdampfungsverfahren, wurde herausgefunden, dass die Zugabe von Si die Kornverfeinerung unterstützt, was wiederum die Bildung eines stabilen, passiven Films auf der Beschichtungsoberfläche erleichtert und die Korrosionsrate verringert. AlMnSi 80/10/10 hat einen 1000h Salzttest an Atmosphäre ohne erkennbare Rostflecken an der



Die Untersuchungen der Beschichtungen für Antiverschleißanwendungen (Hartchromsubstitution) wurden mit zwei Beschichtungssystemen durchgeführt, mit Chrom (Carbo) Nitrid basierenden Systemen - Cr / CrN / CrCN (gradierend) und Multi-Modul-Systemen - Cr / CrN und CrN / CrCN. Bezogen auf durchgeführte Studien wurde gezeigt, dass es möglich ist, die optimalen Parameter der gradierten Beschichtung auszuwählen z.B. die Form der Übergangsfunktion um die räumliche Änderung der mechanischen Eigenschaften für spezielle Anwendungen zu beschreiben. Darüber hinaus basierend auf der Entwicklung für Multi-Modul-Beschichtungen, wurden eine Reihe von Beschichtungsstrukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Schichtdicke ausgewählt, die in jedem Modul für einen geringen Verschleiß und hohe Bruchzähigkeit charakteristisch sind.



Kontakt: Adrian Huta ([adrian.huta@dolinalotnicza.pl](mailto:adrian.huta@dolinalotnicza.pl))

Um die Projektergebnisse aus „alti2de“ in die Industrie zu bringen wurden die Verbreitungs- und Nutzungsaktivitäten an Aviation Valley als Consulting-/Netzwerkpartner übertragen. Für den Technologietransfer zwischen Forschung und Industrieunternehmen und deren Unterstützung war es nötig eine mögliche praktische Umsetzung/Mitteilung der Projektergebnisse zu finden. In den zyklischen Sitzungen wurde das Know-how verteilt und so gewährleistet, dass z.B. die Übertragung von Wissen der Industrie an die Mitglieder des Ausschusses erfolgte und somit stets über die neuesten Ergebnisse des Projekts aktuell informiert. Die Verbreitung der Ergebnisse an eine größere Zielgruppe, einschließlich der nicht am Projekt teilnehmenden Unternehmen wie Pratt & Whitney Rzeszów, Safran Getriebesysteme Polen, PZL Mielec, AgustaWestland und andere große Unternehmen wurde durch diese Konsultationstreffen während der Projektlaufzeit ermöglicht. Die Projektergebnisse sind weiter auf nationalen und internationalen Konferenzen, Messen wie ILA und Workshops vorgestellt worden.