FOTOS: HS AALEN

Warmkammermaschine an der Hochschule Aalen zur Herstellung hochkomplexer Zinkdruckgussteile.

Einflüsse auf die galvanische Beschichtbarkeit von Zinkdruckguss

Nach der galvanischen Veredelung von Zinkdruckgussteilen treten häufig Oberflächenfehler unterschiedlicher Erscheinungsformen auf. Besonders schwerwiegend ist die Blasenbildung, die ab dem Zeitpunkt der Galvanisierung bereits nach wenigen Tagen oder zeitlich verzögert nach Jahren auftreten kann. Die Ursache hierfür ist bislang ungeklärt. Da galvanisierte Zinkdruckgussteile im Vergleich zu unbeschichtetem Zinkdruckguss, der zu 100 % kostengünstig und energieeffizient wieder eingeschmolzen werden kann, nur aufwendig recycelbar sind, ermöglicht die Kenntnis der Ursachen von Beschichtungsfehlern eine deutliche Ausschussminimierung und damit eine Steigerung der Energie- und Ressourceneffizienz. Ziel der Untersuchungen ist es, Prozessparameter zu variieren, um die Fehlerursachen eindeutig identifizieren zu können.

VON CHRISTOS MANGOS, LOTHAR KALLIEN, AXEL KANSY, AALEN UND RENATE FREUDENBERGER, ALEXANDER PFUND, MARTIN FUNK, SCHWÄBISCH GMÜND

Hochkomplexe Zinkdruckgussteile können im Warmkammer-Druckgießverfahren endkonturnah bei hoher Produktivität hergestellt werden. In Deutschland werden ca. 65 000 t Zinkdruckguss im Jahr produziert, wobei etwa die Hälfte zu dekorativen Zwecken sowie zur Verbesserung der Korrosions- oder Abrasionsbeständigkeit galvanisch veredelt werden [1]. Abnehmer von Zinkdruckguss sind die Automobilindustrie, der Maschinenbau, sowie die Bau-, Elektronik- und Haushaltsgeräteindustrie. Galvanisierte Zinkdruckgussbauteile dienen als Verbindungselemente in Mobilfunkantennen, unter anderem in den neuesten Mobilfunkgenerationen wie LTE und 5G.

Nach dem Galvanisieren von Zinkdruckgussbauteilen treten häufig Oberflächenfehler auf, die unterschiedliche Erscheinungsformen aufweisen. Insbesondere die Blasenbildung ist schwerwiegend. Sie kann bereits nach wenigen Tagen oder auch erst nach Jahren auftreten und ihre Ursache ist weitestgehend ungeklärt. Die Beschichtungskosten betragen ca. 30 % bis 50 % der Gesamtkosten von galvanisiertem Zinkdruckguss [2]. Auch wenn sich der Schaden durch unbrauchbaren, galvanisierten Zinkdruckguss nur schwer quantifizieren lässt, erscheint er sowohl vom finanziellen als auch vom prozesstechnischen Standpunkt beträchtlich, da er erst am Ende einer langen Wertschöpfungskette in Erscheinung tritt. Hinzu kommt, dass während unbeschichtete Zinkdruckgussteile zu 100 % kostengünstig und energieeffizient recycelt werden können, sich das Recycling von galvanisiertem Zinkdruckguss deutlich aufwendiger gestaltet. Die Kenntnis der Ursachen für Beschichtungsfehler ermöglicht eine

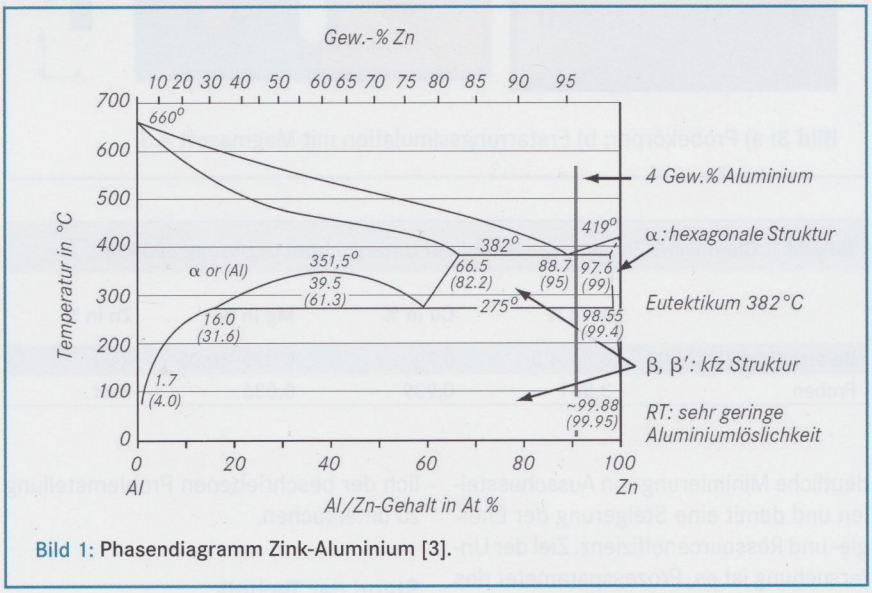


Bild 1: Phasendiagramm Zink-Aluminium [3].

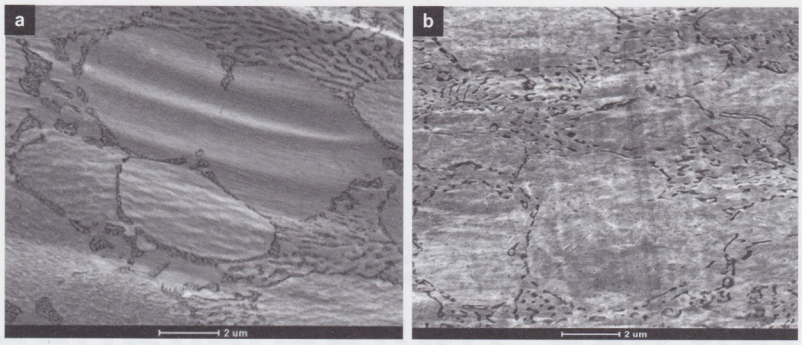


Bild 2: TEM-Aufnahmen: a) ungealterte Probe; b) künstlich gealterte Probe (24 h/105 °C) [5].

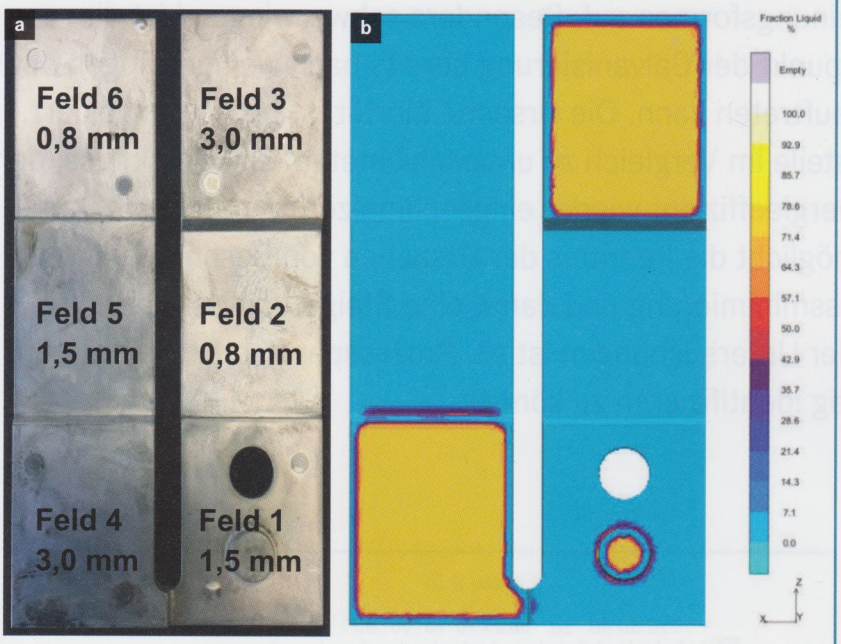


Bild 3: a) Probekörper; b) Erstarrungssimulation mit Magmasoft 4.3.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierung ZP0410

	Al in %	Cu in %	Mg in %	Zn in %
Bereich (Min./Max.)	3,7 – 4,3	0,7 – 1,2	0.025 – 0.05	Rest
Proben	3,861	0,939	0,036	Rest

deutliche Minimierung von Ausschussteilen und damit eine Steigerung der Energie- und Ressourceneffizienz. Ziel der Untersuchung ist es, Prozessparameter des Herstellungsprozesses galvanisierter Zinkdruckgussteile zu variieren, um die Fehlerursachen eindeutig identifizieren zu können. Dies beinhaltet den Gießprozess, die Nachbehandlungen, den Alterungszustand und den Beschichtungsprozess. Hierbei kooperieren die Hochschule Aalen und das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Schwäbisch Gmünd, um gießtechnische, galvanotechnische und analytische Aspekte hinsichtlich der beschriebenen Problemstellung zu untersuchen.

Stand der Technik

Zinklegierung ZP0410

Neben den dargestellten Legierungselementen (Tabelle 1) sind in der untersuchten Legierung ZP0410 (Z410) geringste Beimengungen an Blei, Cadmium, Zinn, Eisen, Nickel und Silizium vorhanden. Der Aluminiumanteil von 4 % verhindert bei Temperaturen unterhalb von 430 °C die Eisenlöslichkeit des Zinks und ermöglicht das Druckgießen im Warmkammerverfahren. Bei Raumtemperatur liegt die Löslichkeit von Aluminium in Zink bei 0,05 Gew.-% (Bild 1) [3]. Die Zugabe von Kupfer erhöht die Löslichkeit von Aluminium in Zink und verbessert die Mischkristallverfestigung und somit die mechanischen Eigenschaften der Legierung. Die niedrige Schmelztemperatur der Zinklegierung hat mehrere Vorteile:

> Beim Warmhalten der Schmelze findet kein Abbrand von Legierungselementen wie Magnesium statt.
> Bedingt durch den geringen Wärmeinhalt der Schmelze kann beim Druckgießverfahren eine sehr kurze Zykluszeit eingestellt werden.
> Die Gefahr für Brandrisse in der Werkzeugform ist geringer, sodass Druckgießwerkzeuge für Zinklegierungen eine um den Faktor zehn höhere Lebensdauer als solche für Aluminiumlegierungen haben.

Alterung

Unter Alterung versteht man einen Diffusionsvorgang, der thermisch aktiviert ist und aufgrund der niedrigen Solidustemperatur der untersuchten Zinklegierung bereits bei Raumtemperatur auftritt. Dieser Diffusionsvorgang bewirkt eine Entmischung von Aluminium und Zink in der eutektoiden Phase, da die Löslichkeit von Aluminium in Zink bei Raumtemperatur lediglich 0,05 Gew.-%. beträgt. Die Folgen sind eine Verringerung der mechanischen Eigenschaften und eine Maßänderung des Bauteils [4]. Bild 2 stellt die unter dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) aufgenommenen Gefüge einer ungealterten und einer künstlich gealterten Probe gegenüber. Das im ungealterten Zustand fein verteilte Aluminium entmischt sich und bildet runde Ausscheidungen.

Beschichten von Zinkdruckguss

Gemäß Aussagen der beteiligten Industriepartner existiert bislang noch keine ausreichende Prozesskenntnis zum Thema Galvanisieren von Zinkdruckguss, bedingt auch durch die hohe Komplexität des Themas. F. Goodwin [6] berichtet über 11 unterschiedliche Verfahren von Oberflächenbeschichtungen, die zum Vergleich einer Korrosionsprüfung unterzogen wurden.

Aufgrund der hervorragenden Oberflächenbeschaffenheit besitzen Zinkdruckgussteile gute Voraussetzungen für eine galvanische Beschichtung. F. Goodwin, R. Tatnall und R. Corbett [7] erstellten zudem eine Datenbank zur Beschichtung von Zinkdruckgussbauteilen zur Vermeidung von Korrosion für die beiden Legierungen ZP0400 und ZP0410. J. Tepel, M. Franzke und H. Herberhold [8] beschrei-

ben die Möglichkeiten der dekorativen farbigen Oberflächenbehandlung bei Zinkdruckguss. Mit einer minimalen Oberflächenbehandlung und anschließender galvanischen Beschichtung lassen sich sehr gute Oberflächenqualitäten erzielen. Ein weiterer Vorteil ist der vermittelte Eindruck von hochwertiger Haptik. F. Goodwin [9] erläutert die Entwicklung kostengünstiger, effektiver Bewertungsverfahren für die Oberflächenbeschaffenheit von Zinkdruckguss, insbesondere für die Legierungen ZP0400 und ZP0410. Beim Vergleich werden der DuPont-Test und die Sprühtests nach ASTM B117 sowie ASTM G85 eingesetzt. F. Goodwin, R. Tatnall und R. Corbett [10] führten an oberflächenbearbeiteten Zinkdruckguss-Bauteilen Korrosionsprüfungen durch, um deren Eignung für eine dekorative Beschichtung festzustellen. Untersucht wurden die Legierungen ZP0400 und ZP0410, die Tests waren Salzsprühtest nach ASTM B117, der Salznebeltest ASTM G85 und der DuPont-Test, der die beste Simulation der atmosphärischen Bedingungen lieferte und die Unterschiede in der Oberflächenbeschichtung deutlicher erkennen ließ. A. Heinze [11] geht den verschiedenen Ursachen von Beschichtungsfehlern nach und stellt z.B. dar, wie weit eine cyanidische Unterkupferung in Hohlräume reichen kann.

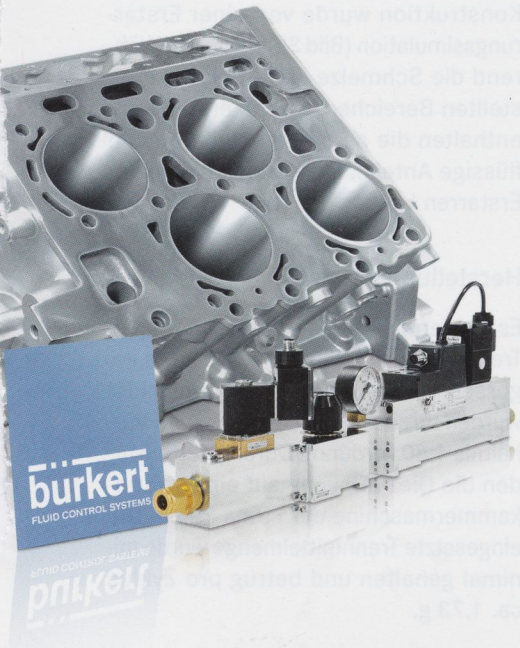
Von allen Zink-Druckgussteilen wird ca. die Hälfte oberflächenbehandelt. Die Gründe liegen in der dekorativen Wirkung und im Oberflächenschutz. Gussfehler im Bereich der Oberfläche treten durch die Oberflächenbehandlung deutlicher in Erscheinung. Man kann die Oberflächenfehler vor allem in Form von Blasen bzw. Erhöhungen sehen. Neue Daten über die mechanischen Eigenschaften von Zink-Druckgusslegierungen unter dem Einfluss einer natürlichen und künstlichen Alterung finden sich bei F. Goodwin, L. Kallien und W. Leis [12]. Die Ergebnisse umfassen die Festigkeitseigenschaften der Legierungen Z410 und ZA8 sowie deren Kriechverhalten. Veränderungen an Zinkdruckguss-Bauteilen mittels Alterung beeinflussen nicht nur die Gefügestruktur und die mechanischen Eigenschaften, sondern auch die Optik, wie an nicht galvanisierten, lediglich passivierten Oberflächen festgestellt wurde [13]. Zu beobachten sind zeitversetzt dunkle Verfärbungen bei Zinkdruckguss-Bauteilen durch Diffusion von Kupfer aus der Legierung in oberflächennahe Bereiche, wobei der Aluminiumanteil in der Legierung als Beschleuniger für den Diffusionsprozess wirken soll. Die Folgen sind eine Beeinträchtigung der Optik und auch eine Verschlechterung des Korrosionsschutzes. Aus diesen wissenschaftlichen Quellen kommt man zum Schluss, dass mehrere Faktoren Einfluss auf die Bildung von Blasen auf der Oberfläche haben könnten. Jedoch lässt sich nicht auf den Mechanismus der Blasenbildung schließen.

Versuchsplanung

Die Zusammensetzung der verwendeten Legierung wurde über Atomemissionsspektrometrie bestimmt (s. Tabelle 1). Für die Untersuchung wurden folgende Parameter und Prozesse festgelegt bzw. variiert:

Gießparameter

- Legierung: ZP0410,
- Gießtemperatur: 420 °C,
- Werkzeugtemperatur T_W: 160 °C,
- Geschwindigkeit der Schmelze im Anschnitt (Anschnittgeschwindigkeit) v_A: 40 m/s,
- 4 verschiedene Trennmittel auf Wasser- und Ölbasis.



Oberflächenbehandlung leicht gemacht

Sprüht vor innovativen Ideen: Wenn es um die effiziente Ober-flächenbehandlung geht, dann ist Thermisches Spritzen eine der vielseitigsten Anwendungen. Faktoren wie die Gasdosierung für den Pulvertransport sowie die Einstellung der Schmelztemperatur des Schichtmaterials müssen dabei exakt geregelt werden. Hier kommen unsere Massendurchflussregler ins Spiel. Passend zu Ihrer Herausforderung erhalten Sie eine modulare Lösung für Ihre Spritztechnologie. Das Industrie 4.0 kompatible Baukasten-Prinzip mit Plug-and-Play-Lösungen erfüllt alle Anforderungen und sorgt für bestmögliche Prozesssicherheit.

Spritztechnologie-Lösungen von Bürkert:
Massendurchflussregler mit System.

We make ideas flow.
www.buerkert.de

Tabelle 2: Schritte des Beschichtungsprozesses

Vorbehandlungsprozess
1 Entfetter SLOTOCLEAN AK 340 (T = 65 °C, t = 15 min.)
Fließspüle Stadtwasser (t = 1 min.), Fließspüle entionisiertes Wasser (t = 15 s)
2 Kathodische Entfettung: Elektrolytischer Entfetter SLOTOCLEAN EL 130 (T = 50 °C, t = 30 s, i = 4 A/dm²) *alternativ* Anodische Entfettung: Elektrolytischer Entfetter SLOTOCLEAN EL 130 (T = 30 °C, t = 15 s, i = 1,5 A/dm²)
Fließspüle Stadtwasser (t = 1 min.), Fließspüle entionisiertes Wasser (t = 15 s)
3 Aktivierung SLOTOCLEAN DECASEL 5 (T = 30 °C, t = 15 s)
Fließspüle Stadtwasser (t = 1 min.), Fließspüle entionisiertes Wasser (t = 15 s)
Beschichtungsprozess
4 Cyanidischer Kupferelektrolyt CUPRUM 10 (T = 60 °C, t = 15 min., i = 3 A/dm²) *alternativ:* cyanidfreier Cu-Elektrolyt CUPA SANCY HE3, Fa. Chemopur H. Brand GmbH (T = 45 °C, t = 60 min., i = 1 A/dm²)
Fließspüle Stadtwasser (t = 1 min.), Fließspüle entionisiertes Wasser (t = 15 s)
5 Nickelelektrolyt Nickelsulfamatbad MS (T = 50 °C, t = 15 min., i = 5 A/dm²)
Fließspüle Stadtwasser (t = 1 min.), Fließspüle entionisiertes Wasser (t = 15 s)

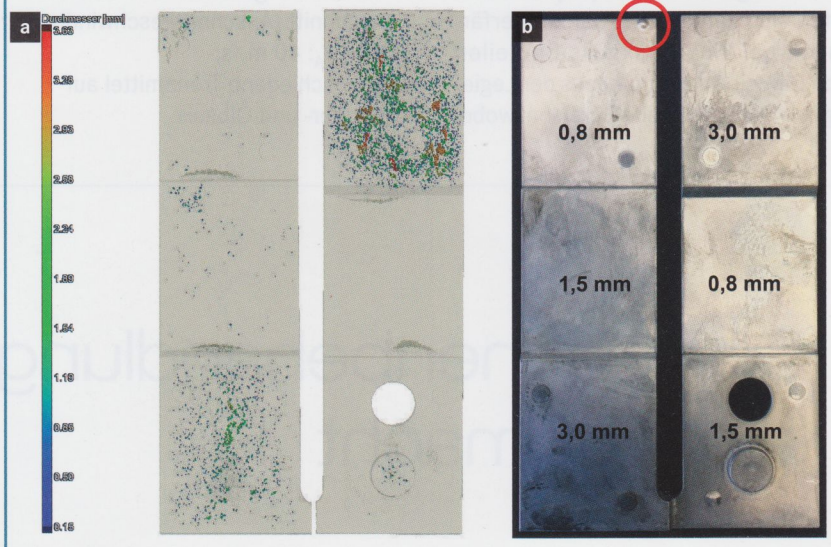


Bild 4: a) CT-Scan mit Porositätsanalyse; b) geblisterter Probekörper.

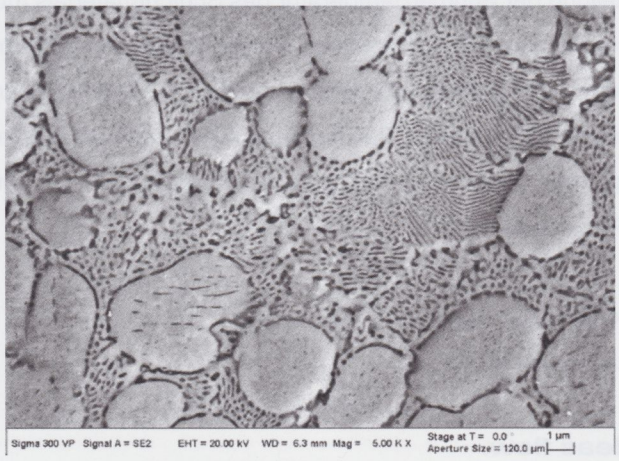


Bild 5: Gefüge der Legierung ZP0410, REM-Aufnahme, 5000-fache Vergrößerung [5].

Nachbehandlungen
- > Thermisches Entgraten,
- > Strahlen mit spitzem Edelstahlstrahlgut,
- > Strahlen mit rundem Kunststoffstrahlgut,
- > Gleitschleifen,
- > Schleifen und/oder Polieren.

Alterung:
- > 2 bis 6 Wochen,
- > 1 Jahr (künstlich gealtert 105 °C, 24 h).

Probekörper

Um den Einfluss der Wandstärke, und damit auch der Erstarrungsmorphologie, aufgrund der unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten auf die Beschichtbarkeit zu untersuchen, wurde eine Versuchsgeometrie in Form einer Stufenplatte konstruiert (Bild 3a). Diese ist in sechs Felder aufgeteilt und weist drei verschiedene Wandstärken von 0,8 mm, 1,5 mm und 3 mm auf. Die linke Seite der Stufenplatte wurde so konstruiert, dass eine Nachspeisung bis in den angussfernsten Bereich (Feld 6) möglich ist. Angrenzend an den Anguss hat das erste Feld eine Wandstärke von 3 mm, geht über zu 1,5 mm und anschließend zu 0,8 mm. In die rechte Seite wurden gießtechnische Fehler eingebaut, um die Auswirkungen erhöhter Lunkerbildung auf die galvanische Beschichtung zu untersuchen. Die Wandstärke geht von 1,5 mm über zu 0,8 mm und anschließend zu 3 mm. Dadurch ist die Nachspeisung der letzten Stufe unvollständig, was zur Bildung von Lunkern führen soll. Darüber hinaus wurden ein Dom und eine runde Aussparung eingebracht. Die Konstruktion wurde von einer Erstarrungssimulation (Bild 3b) begleitet. Während die Schmelze in den blau dargestellten Bereichen bereits erstarrt ist, enthalten die gelb dargestellten noch flüssige Anteile. Dort bilden sich beim Erstarren Lunker.

Herstellungsprozess

Es wurden vier Serien mit verschiedenen Trennmitteln auf Wasser- und Ölbasis gegossen. Die wasserbasierten Trennmittel wurden mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:50 verdünnt. Durchgeführt wurden die Gießversuche auf einer Warmkammermaschine der Firma Frech. Die eingesetzte Trennmittelmenge wurde minimal gehalten und betrug pro Zyklus ca. 1,73 g.

Nachbehandlungen

Die Nachbehandlungen wurden unter Industriebedingungen in den Betrieben der Projektpartner durchgeführt:

- Strahlen mit spitzem Edelstahlstrahlgut (korrosionsbeständiger Stahl mit 30 % Chromanteil),
- Strahlen mit Kunststoffgranulat (Polyamid-6),
- Thermisches Entgraten durch Zündung eines Methan-Luft-Gemischs,
- Gleitschleifen in oszillierenden Trommeln mit keramischen Schleifsteinen,
- Händisches Schleifen und/oder Polieren.

Beschichtung

Die Beschichtungsabfolge ist in Tabelle 2 detailliert dargestellt und entspricht einem Standardprozess, wie er auch in der Industrie zur Anwendung kommt. Die Auswahl der Beschichtungsparameter erfolgte gemäß den Vorgaben der Elektrolythersteller. Es wurden keine zusätzlichen Additive eingesetzt. Durch das Einbeziehen neuster, cyanidfreier Elektrolyte wurde die galvanische Schichtfolge erweitert, um den zukünftigen Anforderungen der REACH-Verordnung zu entsprechen.

Ergebnisse

Charakterisierung des Probekörpers

Dichtebestimmung

Zur Bestimmung der Dichte nach dem archimedischen Prinzip wurden die Proben zunächst an Luft und anschließend in Wasser gewogen. Die Porosität ergibt sich aus dem Quotienten von ermittelter und theoretischer Dichte (6,7 g/cm³). Die Werte streuen in einem kleinen Bereich und liegen trotz der konstruktionsbedingten Fehlstellen deutlich unter 3 % (Tabelle 3). Die Wahl des Trennmittels beeinflusst die Porosität unwesentlich.

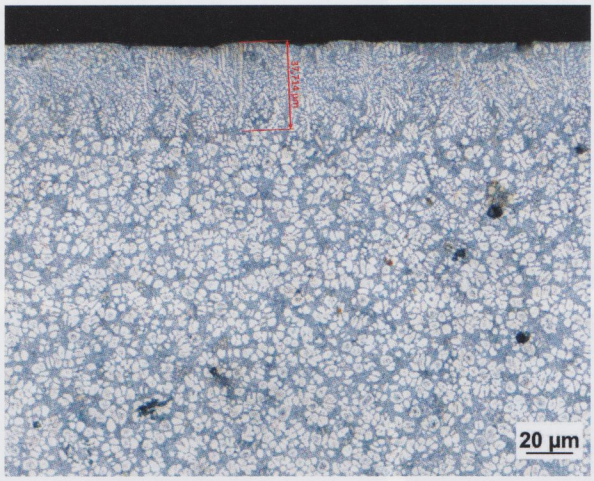


Bild 6: Gefüge der Legierung ZP0410 im Randbereich, geätzt mit wässriger Fluss- und Schwefelsäure-Lösung zur Bestimmung der Gusshautdicke. (Lichtmikroskopische Aufnahme).

Tabelle 3: Ermittelte Dichten und Porositäten (Durchschnittswerte aus 5 Einzelmessungen) bei v_A = 40 m/s; T_W = 160 °C

Trennmittel	Dichte in g/cm³	Porosität in %
1	6,59	1,73
2	6,58	1,80
3	6,58	1,78
4	6,58	1,85

Computertomografie mit Porositätsanalyse

Zur Ermittlung innerer Hohlräume wurde der Versuchsgegenstand im Computertomografen (Typ Metrotom 1500, Firma Zeiss) gescannt. Die örtliche Auflösung betrug 75 µm, kleinere Defekte konnten nicht eindeutig detektiert werden. Anhand einer Porositätsanalyse können Poren ihrer Größe entsprechend farblich dargestellt werden (Bild 4). Die Ansammlungen verbundener Lunker in den Bereichen der Übergänge konnten aufgrund ihrer Größe nicht farblich markiert werden. Zur Unterscheidung zwischen Gasporen und Lunkern wurden Blistertests durchgeführt (200 °C, 2 h) und die Proben optisch auf expandierte Gasporen untersucht. Im rot markierten Bereich konnten Blister festgestellt werden, die auf mangelnde Entlüftung beim Gießprozess zurückzuführen sind.

Gefügeanalyse

Das Gefüge der Zinklegierung ist geprägt durch eine zinkreiche runderstarrte Primärphase und dem umgebenden Eutektoid (Bild 5). Die Größe und Verteilung der Phasen hängt vom Abstand zum Probenrand ab (Bild 6). Zum Sichtbarmachen der Phasen wurde eine 40-sekündige Ätzung mit einer wässrigen Lösung bestehend aus 0,2 % Flusssäure und 2,4 % Schwefelsäure durchgeführt. Am Rand ist das Gefüge sehr fein und wird zum Probeninnern gröber. Besonders hervorzuheben ist die Gusshaut, die innerhalb kürzester Zeit beim Auftreffen der Schmelze auf die Werkzeugoberfläche entsteht. Die Bildung dieses feinen, lamellaren Gefüges wird

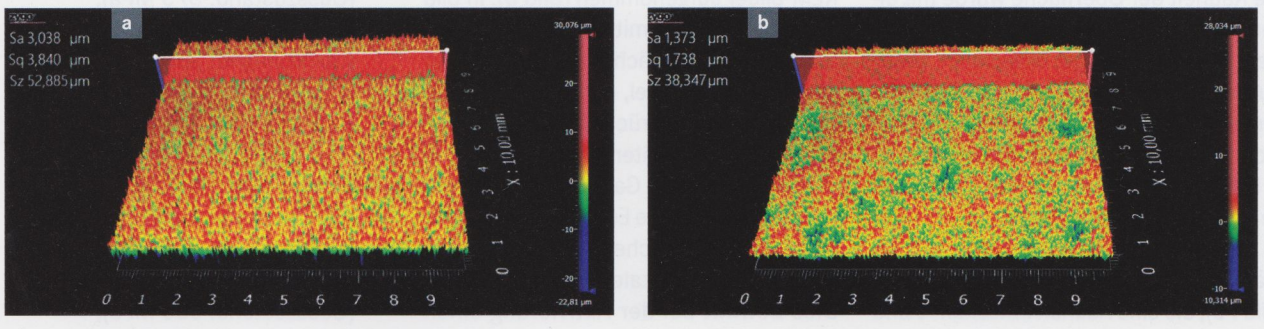


Bild 7: a) Rauheitsprofil einer edelstahlgestrahlten Probe, b) Rauheitsprofil einer unbehandelten Probe.

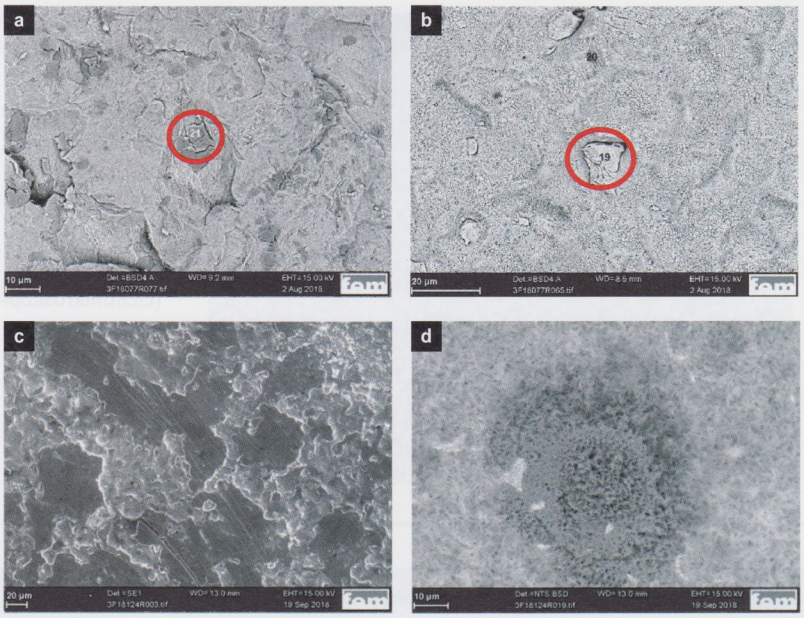


Bild 8: REM/EDX-Oberflächenuntersuchungen auf mechanisch behandelten Proben: a) Gestrahlt mit Edelstahlstrahlgut; b) gestrahlt mit Kunststoffgranulat; c) Gleitschleifen; d) thermisch entgratet.

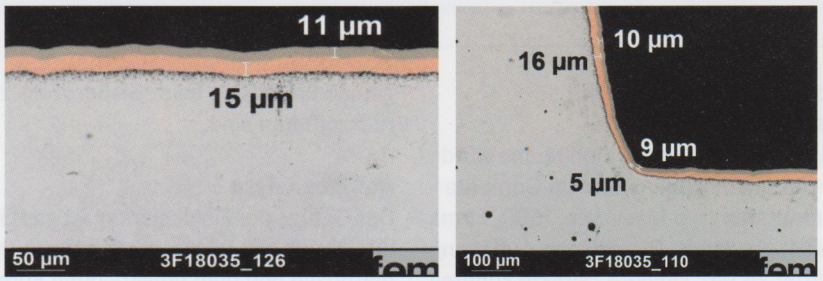


Bild 9: Querschliffe mit Schichtdickenmessung der Kupfer- und Nickelschicht.

durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt, u.a. von der Wandstärke des Bauteils, der Werkzeugtemperatur, der Anschnittgeschwindigkeit, der Trennmittelart und -menge sowie den Strömungsbedingungen im Werkzeug. Die Ausprägung der Gusshaut variiert je nach Parameterwahl und Wandstärke von 30 µm bis 60 µm.

Nachbehandlungsprozess

Oberflächenrauheit

Die Rauheit der Oberfläche wurde mit einem Weißlichtinterferometer (Typ NewView 8300, Firma Zygo) untersucht. Dafür wurde ein Bereich der Größe 10 x 10 mm gescannt. Das dreidimensionale Rauheitsprofil einer edelstahlgestrahlten Probe ist in Bild 7a dargestellt. Erhebungen und Vertiefungen liegen zwischen -12 und +12 µm und sind deutlich stärker ausgeprägt als bei der unbehandelten Probe (Bild 7b), die eine Rauheit zwischen -6 und +6 µm aufweist. Zur Vergleichbarkeit der untersuchten Nachbehandlungen sind in Tabelle 4 die Mittenrauwerte Ra aufgelistet. Der Mittenrauwert ergibt sich aus dem integrierten Rauheitsverlauf bezogen auf die Fläche. Eine Aufrauung ist insbesondere durch das Strahlen mit Edelstahlstrahlgut und in geringem Maß durch das Gleitschleifen zu beobachten.

REM-Untersuchungen

Zur weiteren Untersuchung der nachbehandelten Probenoberflächen wurden REM-Bilder aufgenommen (Bild 8). In Bild 8a sieht man eine mit Edelstahlstrahlgut behandelte Oberfläche. Rot markiert ist ein Edelstahlpartikel, der teilweise in die Oberfläche eingedrückt ist und dort verbleibt, was sich später in der chemischen Vorbehandlung zum Galvanisieren bemerkbar macht. Durch die Edelstahlpartikel entsteht eine elektrochemisch heterogene Oberfläche mit lokaler Elementbildung. Dies bewirkt bei der Aktivierung einen deutlich stärkeren Angriff als bei anderen nachbehandelten Proben. Folge dieser Elementbildung ist ein höherer lokaler Materialabtrag und eine vermehrte Wasserstoffbildung. Von den Kunststoffpartikeln (Bild 8b) wird die Oberfläche wenig angegriffen, jedoch konnten eingedrückte Partikel auf den Oberflächen beobachtet werden. EDX-Analysen haben ergeben, dass es sich hierbei um Zinkpartikel handelt, die im Kreislaufprozess der Strahlanlage mitgeführt und über das Strahlgut auf die Bauteiloberflächen transportiert werden. Werden diese Partikel in der Vorbehandlung nicht entfernt, kann dies zu Schwachstellen in der Beschichtung führen. Die Oberflächen der gleitgeschliffenen Proben (Bild 8c) sind teilweise geglättet, lokal sind die Schleifriefen durch die Schleifsteine erkennbar, die zu der leicht erhöhten Mittenrauigkeit führen. Die thermisch entgrateten Proben (Bild 8d) sind durchweg von einer Oxidschicht belegt. Lokal entstehen mit Zink kondensierte Anhäufungen, wie in der Bildmitte der REM-Aufnahme erkennbar ist. In diesem Fall konnten keine Kohlenstoffpartikel durch die EDX-Analyse nachgewiesen werden.

Tabelle 4: Mittenrauwerte der nachbehandelten Proben

Nachbehandlung	Ra-Wert in µm
Kunststoff-Strahlen	1,35
Unbehandelt	1,37
Thermisch Entgraten	1,38
Gleitschleifen	1,43
Edelstahl-Strahlen	3,04

Alterungsprozess

Die Quantifizierung des Alterungszustands im Vergleich zum Gusszustand wurde anhand quasistatischer Zugversuche (Zugprüfmaschine vom Typ RSA 100, Firma Schenck) nach DIN EN ISO 6892-1 vorgenommen. Dazu kamen Proben mit Wandstärken von 0,8 mm, 1,5 mm und 3,0 mm zum Einsatz. Es wurden Durchschnittswerte von jeweils 10 Proben ermittelt.

Natürliche Alterung von 2 bis 6 Wochen:

- 0,8 mm Probe: 360 MPa (Gusszustand: 375 MPa),
- 1,5 mm Probe: 350 MPa (Gusszustand: 360 MPa),
- 3 mm Probe: 330 MPa (Gusszustand: 335 MPa).

Künstliche Alterung (105 °C / 24 h):

- 0,8 mm Probe: 310 MPa (Gusszustand: 375 MPa),
- 1,5 mm Probe: 300 MPa (Gusszustand: 360 MPa),
- 3 mm Probe: 290 MPa (Gusszustand: 335 MPa).

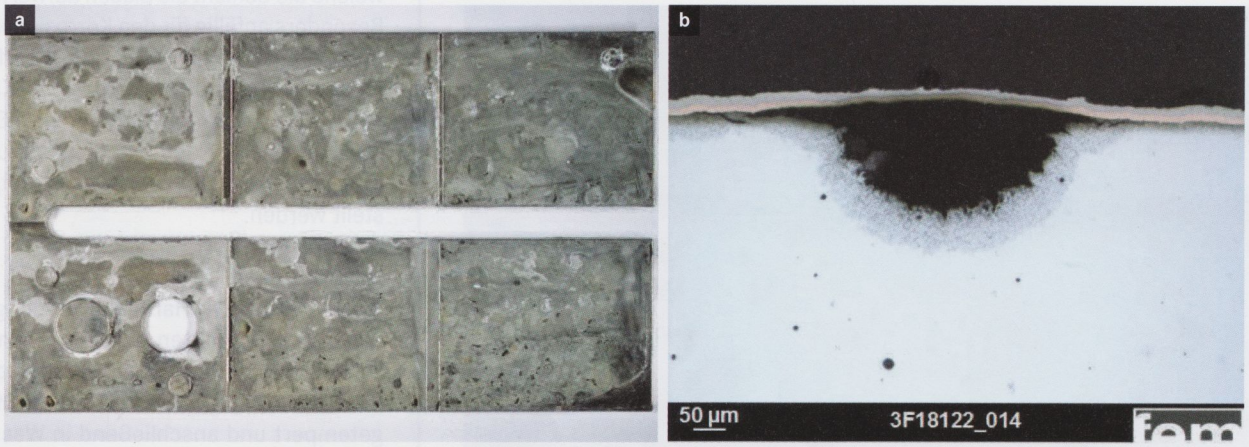


Bild 10: **Untersuchung** zur Blasenbildung nach dem Korrosionstest (nach DIN EN ISO 9227 CASS/32 h): a) Oberflächenaufnahmen; b) Querschliff.

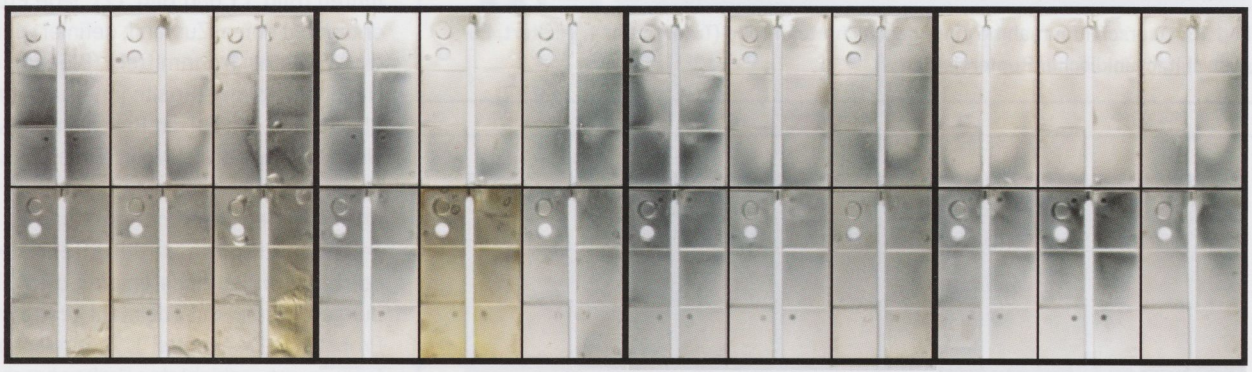


Bild 11: Haftfestigkeitstest an beschichteten Proben (nicht gealtert) in 3er-Gruppen: unbehandelt/Kunststoff gestrahlt/Edelstahl gestrahlt. Von links nach rechts: Trennmittel 1-4; obere Zeile: Beschichtung mit cyanidischem Kupferelektrolyt, untere Zeile: Beschichtung mit cyanidfreiem Kupferelektrolyt.

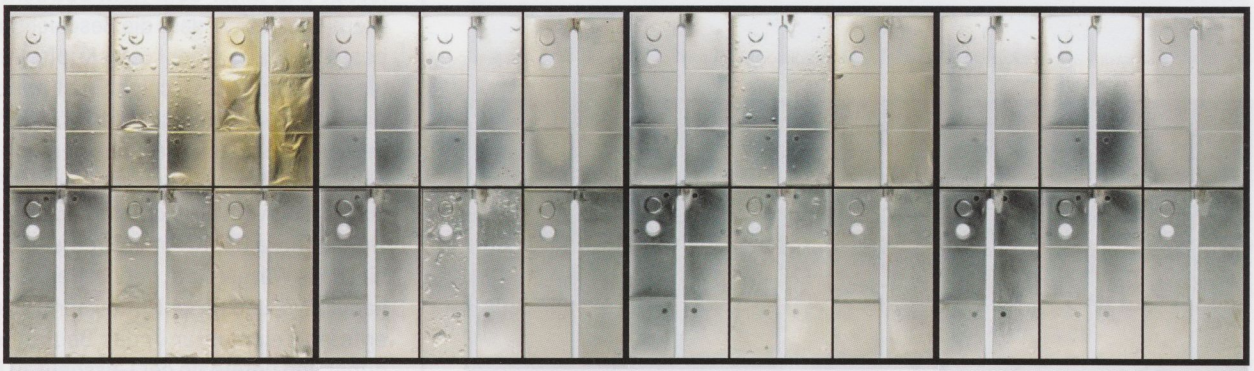


Bild 12: Haftfestigkeitstest an beschichteten Proben (gealtert), in 3er-Gruppen: unbehandelt/Kunststoff gestrahlt/Edelstahl gestrahlt. Von links nach rechts: Trennmittel 1-4; obere Zeile: Beschichtung mit cyanidischem Kupferelektrolyt; untere Zeile: Beschichtung mit cyanidfreiem Kupferelektrolyt.

Beschichtung

Schichtdicke

Die Schichtdicke wurde anhand von Querschliffen bestimmt. In ebenen Bereichen liegen die Schichtdicken von Kupfer und Nickel zwischen 10 µm und 15 µm. An Kanten oder Abschattungen kommt es aufgrund veränderter lokaler Stromdichte beim Beschichtungsprozess zu höheren bzw. geringeren Schichtdicken (Bild 9). Es ist keine Abhängigkeit der Schichtdicke von den Gießparametern, dem Alterungszustand oder der mechanischen Nachbehandlung zu erkennen.

Korrosionstest

Als korrosive Belastung für das Schichtsystem wurde ein CASS-Test herangezogen (nach DIN EN ISO 9227 CASS / 32 h). Es kommt in Abhängigkeit vom Korrosionsmechanismus zur Blasenbildung, beispielhaft dargestellt an Zinkdruckgussproben nach 6 Wochen Alterung (Bild 10). Durch das Eindringen der Korrosionslösung an den Fehlstellen findet eine Unterwanderung des Schichtsystems statt, Zink wird aufgelöst und bildet Hohlräume,

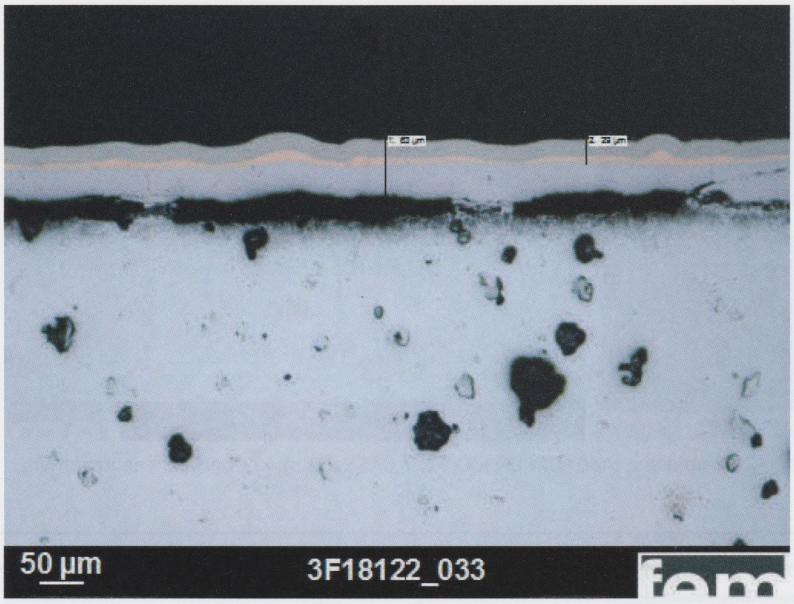


Bild 13: Querschliffaufnahme einer beschichteten Probe (Trennmittel 1, gealtert, ES-gestrahlt, cyanidischer Kupferelektrolyt)

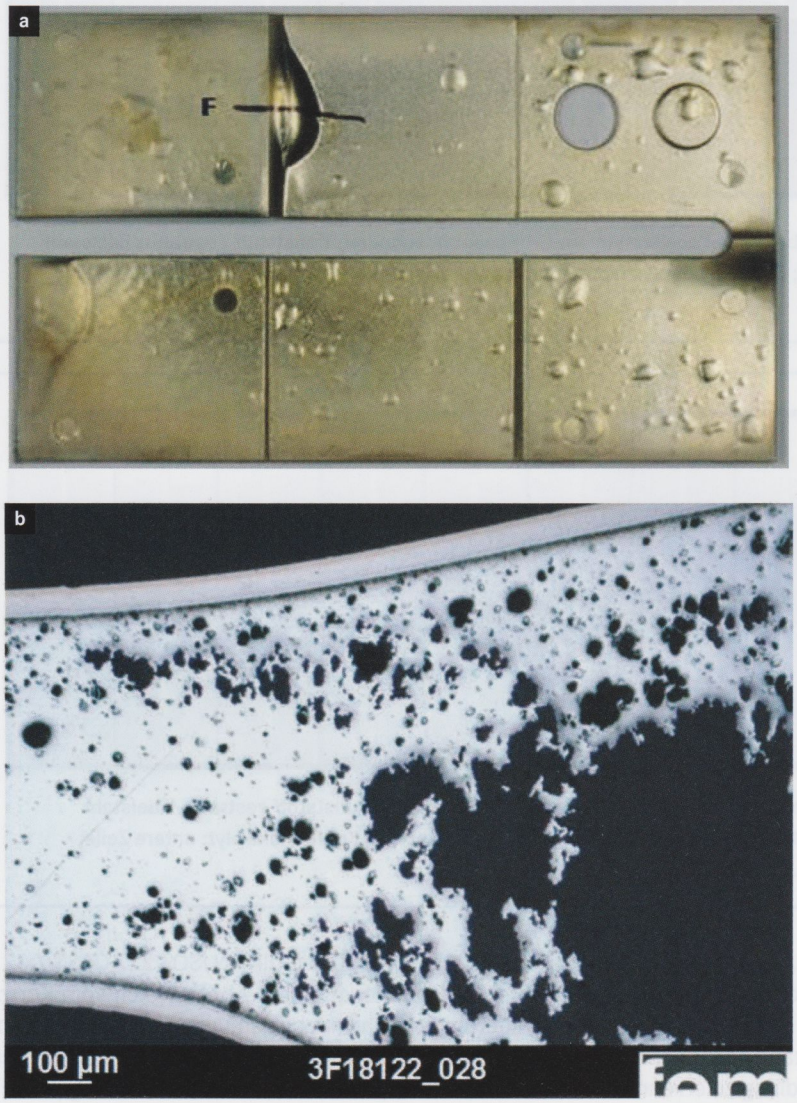


Bild 14: Beschichtete Probe (Trennmittel 1, gealtert, Kunststoff gestrahlt, cyanidischer Kupferelektrolyt): a) Übersichtsaufnahme (Schliffebene mit „F" gekennzeichnet); b) Querschliff.

welche die Schicht als Blasen aufwerfen. Besonders anfällig für den Korrosionsangriff waren der Dom (Feld 1), Auswerferstellen (Feld 6) und Bereiche, die von Kaltfließstellen betroffen waren. Einen Einfluss der Gieß-, Nachbehandlungs- und Alterungsparameter konnte nicht festgestellt werden.

Haftfestigkeit

Zur Ermittlung der Haftfestigkeit der galvanischen Schichten wurden Thermoschocktests durchgeführt. Dazu wurden die Proben für 2 h bei 200 °C im Ofen getempert und anschließend in Wasser (Raumtemperatur) abgeschreckt. Die aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten auftretenden Spannungen können zur Schichtenthaftung führen (Bild 11 und Bild 12). Jede Probe entspricht einem Zustand, definiert durch die Wahl des Trennmittels (Blöcke), die Nachbehandlung (Spalte innerhalb eines Blocks) und den bei der Beschichtung verwendeten Kupferelektrolyt (Zeile). Es sind großflächige Abhebungen erkennbar, vor allem bei den Trennmitteln 1 und 2. Bei gealterten Proben ist der Effekt etwas stärker. Am deutlichsten sind die Abhebungen bei den mit Edelstahl gestrahlten Proben und Trennmittel 1. Thermoschocktests an unbeschichteten Proben brachten lediglich vereinzelte lokale Blister im angussfernen Bereich zum Vorschein (s. a. Bild 4).

Zur näheren Untersuchung wurden Querschliffe an betroffenen Stellen angefertigt und unter dem REM betrachtet. Hierbei zeigt sich, dass die Beschichtung, bestehend aus einer roten Kupfer- und einer grauen Nickelschicht, fest mit der Gusshaut verbunden ist (Bild 13). Die Probe wurde demnach von innen heraus aufgebläht, sodass die Gusshaut mit der Beschichtung vom Grundmaterial getrennt wurde. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass Wasserstoff, der bei den Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozessen entsteht, elementar in das Bauteil eindringt und unterhalb der Gusshaut zu H_2-Molekülen rekombiniert. Dabei kommt es zu einer sprunghaften Volumenzunahme, der Druck im Innern steigt. Durch erhöhte Temperaturen, wie sie beim Thermoschocktest auftreten, kommt es zur Verringerung der mechanischen Eigenschaften des Materials, sodass es sich plastisch verformt und sich Blasen bilden. Eine besonders ausgeprägte Blasenbildung konnte im Bereich des Übergangs beobachtet werden (Bild 14). Wie die CT-Ergebnisse zeigen, befindet sich dort eine Anhäufung kleiner Lunker (s. a. Bild 4). Der eingedrungene Wasserstoff kann sich in grö-

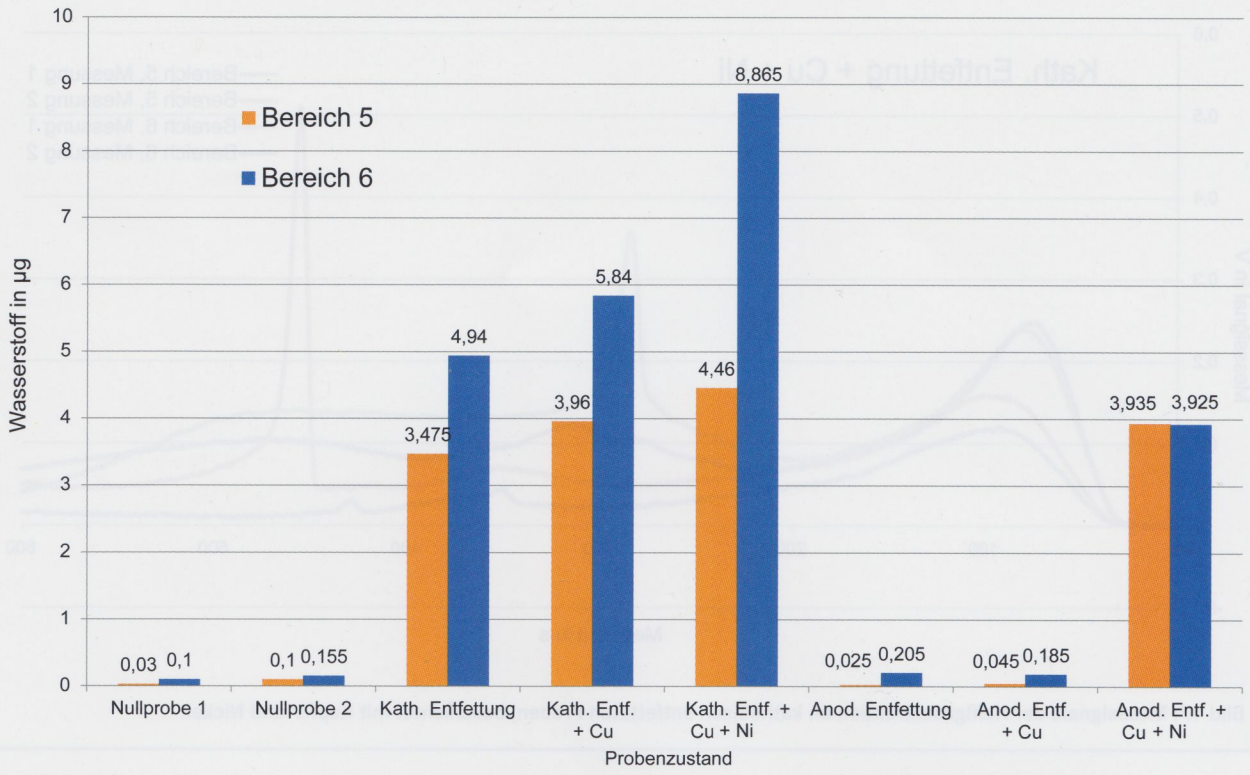


Bild 15: Untersuchung der Wasserstoff-Effusion bei 250 °C nach unterschiedlichen Vorbehandlungs- und Beschichtungsschritten.

ßeren Mengen in diesen Hohlräumen sammeln und einen hohen Druck aufbauen, was zur Aufblähung des gesamten Bereichs führt.

An geschliffenen und polierten Proben konnte auch ohne Anwendung des Thermoschocktests mehrere Tage nach der Beschichtung eine Blasenbildung beobachtet werden. Die Blasenbildung wurde genauer betrachtet, zuerst durch Abheben der Blase und Analyse der Unterseite. Die dünne Gusshaut hat sich zusammen mit der Beschichtung abgehoben, wie der Nachweis von Zink auf der Blasenunterseite zeigt. Die Gusshaut wird durch das Schleifen und Polieren nicht komplett abgetragen, sondern nur lokal. An nicht geschliffenen Ecken und Kanten verbleibt ein Gusshautrest, der mechanisch und thermisch beansprucht wird. Er wandelt sich zu einer spröden Schicht um, die sich zusammen mit der Beschichtung ablöst. Es stellt sich die Frage, welches die eigentliche Ursache der Blasenbildung ist, d.h. woher der Wasserstoff, der vermutlich die Aufwölbung verursacht, stammt. Derartige Fragestellungen zum Wasserstoff treten auch in anderen Bereichen auf. So beschreibt Schulz [14] die durch Wasserstoff hervorgerufene Blasenbildung bei Stählen, die feuerverzinkt und pulverlackiert wurden. Der Wasserstoff wird beim Beizen der Bauteile eingebracht. Ähnliches gilt für das Lackieren von Aluminium [15]. Die Rolle der Trennmittel bei der Bildung wasserstoffbedingter Lackfehler wurde auch beim Pulverbeschichten von Aluminiumguss diskutiert [16].

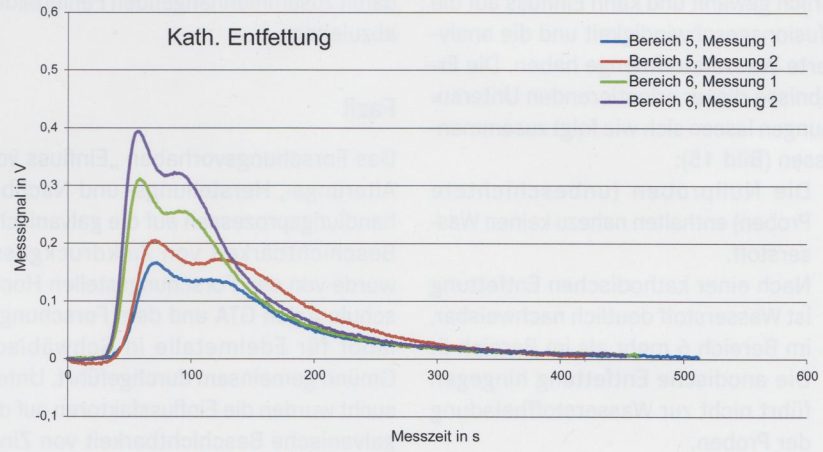


Bild 16: Messsignale der Heißgasextraktion an kathodisch entfetteten Proben, nicht beschichtet.

Heißgasextraktionsanalyse

Die bisherigen Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass entgegen der weit verbreiteten Meinung, dass Zink keine signifikanten Mengen an Wasserstoff aufnehmen kann [17], doch eine Wasserstoffbeladung der Zinkdruckgusslegierung stattfindet. Die übliche Wasserstoff-Analyse mittels Heißextraktion (Bestimmung des Gesamtgehalts) wird wegen des niedrigen Dampfdrucks von Zink in Zink und Zinklegierungen normalerweise nicht durchgeführt. Es wurde nun versucht, den Wasserstoff bei Temperaturen < 400 °C aus dem Werkstoff auszutreiben und analytisch zu bestimmen. Ziel dieser Untersuchungen war es, Rückschlüsse auf den Wasserstoffeintrag aus der Vorbehandlung und der Beschichtung abzuleiten.

Hierzu wurden beispielhaft die Bereiche 5 (1,5 mm Wandstärke) und 6 (0,8 mm Wandstärke) der Gussprobengeometrie

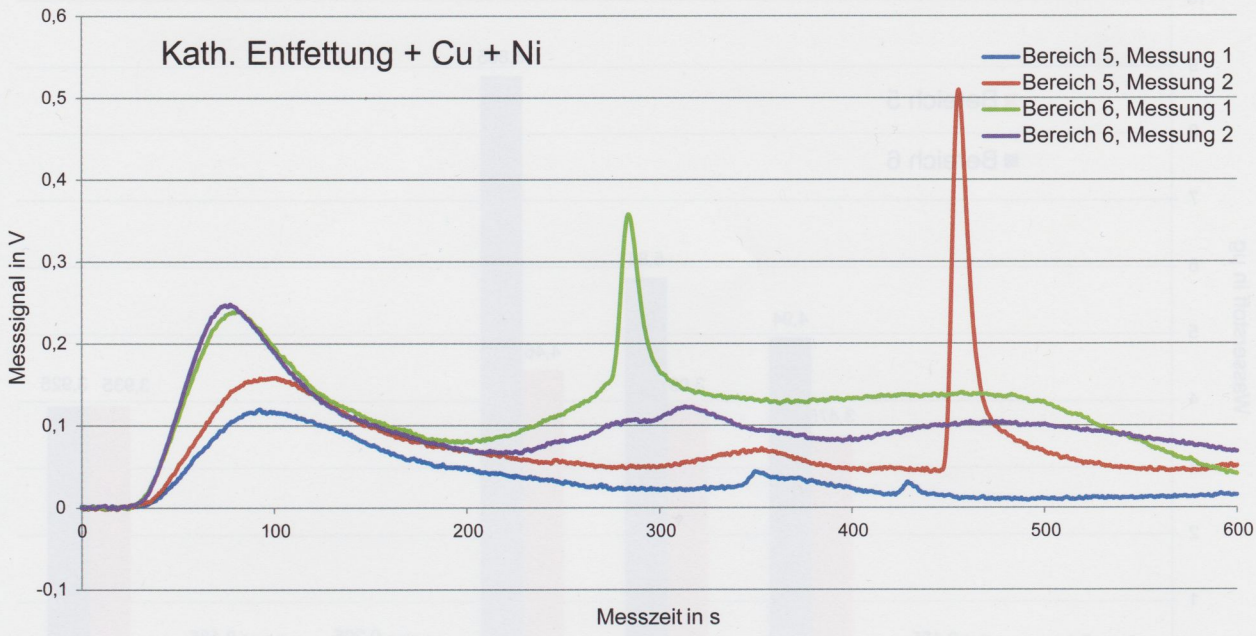


Bild 17: Messsignale der Heißgasextraktion an kathodisch entfetteten Proben, beschichtet mit Kupfer und Nickel.

abgetrennt und als Doppelproben analysiert. Die Temperatur von 250 °C ist willkürlich gewählt und kann Einfluss auf die Effusionsgeschwindigkeit und die analysierte Wasserstoffmenge haben. Die Ergebnisse dieser orientierenden Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen (Bild 15):

> Die Nullproben (unbeschichtete Proben) enthalten nahezu keinen Wasserstoff.
> Nach einer kathodischen Entfettung ist Wasserstoff deutlich nachweisbar, im Bereich 6 mehr als im Bereich 5. Die anodische Entfettung hingegen führt nicht zur Wasserstoffbeladung der Proben.
> Im Bereich 6 ist die zusätzliche Menge an ausgegastem Wasserstoff durch eine galvanische Beschichtung deutlich höher als im Bereich 5.
> Die galvanische Beschichtung anodisch entfetteter Proben lässt den Wasserstoffgehalt steigen.

Die genauen Mechanismen sind hierbei noch unklar. Die Original-Messkurven des Signals (Bild 16 und Bild 17) weisen darauf hin, dass die Effusion des Wasserstoffs nicht einheitlich erfolgt, sondern möglicherweise sprunghaft in Abhängigkeit einer Öffnung oder Zugänglichkeit des Bereichs, in dem Wasserstoff im Material gespeichert war. Nach einer Optimierung dieser Methode könnte dies ein Mittel sein, den Wasserstoffeintrag, sowie dessen Einflussgrößen und den Speichermechanismus besser zu verstehen, um daraus Möglichkeiten zur Vermeidung des damit zusammenhängenden Fehlerbildes abzuleiten.

Fazit

Das Forschungsvorhaben „Einfluss von Alterungs-, Herstellungs- und Nachbehandlungsprozessen auf die galvanische Beschichtbarkeit von Zinkdruckguss“ wurde von den Forschungsstellen Hochschule Aalen GTA und dem Forschungslabor für Edelmetalle in Schwäbisch Gmünd gemeinsam durchgeführt. Untersucht wurden die Einflussfaktoren auf die galvanische Beschichtbarkeit von Zinkdruckgussproben.

Es konnten verschiedene Einflussfaktoren auf die Qualität der Beschichtung von Zinkdruckguss herausgearbeitet werden. Die Gussqualität hat durch die Poren- und Lunkerhäufigkeit einen großen Einfluss, auch durch die Homogenität der verwendeten Legierung. Trennmittelrückstände werden in der Vorbehandlung des Beschichtungsprozesses entfernt, können aber die Ausbildung der Gusshaut beeinflussen. Hierzu stehen systematische Versuche noch aus. Einen großen Einfluss hat auch die Art der Nachbehandlung (thermisches Entgraten, Strahlprozesse, Schleifen, Polieren). Vorauszusetzen sind eine fachgerechte, korrekte Vor- und Nachbehandlung im Beschichtungsprozess, ebenso wie Spülprozesse und Trocknung. Schichtaufbau und -dicken sind einzuhalten und zu kontrollieren. Hohe Anforderungen an die Prozessüberwachung gelten in gleicher Weise für den Zustand der Elektrolyte (Alter, Verunreinigungen, Konzentrationen und Zusatzsystem). Das Design der Bauteile ist in zweifacher Hinsicht relevant, denn es ist sowohl der Gießprozess zu berücksichtigen als auch galvanisiergerechtes Konstruieren. Als problematisch ist jedoch die Wasserstoffbeladung der Zinkdruckgusslegierung anzusehen. Das Angebot an Wasserstoff während der Herstellung und Beschichtung verursacht das Abheben an der Gusshaut und das Aufblähen im Inneren des Bauteils. Dabei deuten sich Unterschiede in Abhängigkeit sowohl von der Gusshautstruktur als auch von deren Zusammensetzung an (Einflussfaktoren: Gießparameter und Trennmittel).

Um die Einflüsse durch die galvanischen Prozessstufen und das Einbringen von Wasserstoff genauer zu untersuchen, wären umfangreiche analytische Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung als Nebenreaktion und dem Verhalten von Wasserstoff im Gefüge, bzw. den Schichten und an den Grenzflächen, notwendig. Um sich dem Problem zu nähern, wurde die Methode der Heißgasextraktion als möglicherweise geeignetes Verfahren angewendet, um eine integrale Information über den Wasserstoff im Bauteil zu erhalten. Während die unbehandelten Gussproben nahezu keinen Wasserstoff enthalten, ist dagegen nach

einer kathodischen Entfettung Wasserstoff deutlich nachweisbar, in unterschiedlichen Mengen an verschiedenen Bereichen der Gussproben (Stufenplatten mit wechselnder Stärke). Nach einer anodischen Entfettung ist kein Anstieg erkennbar, erst nach der galvanischen Beschichtung, wobei sich Kupfer und Nickel unterschiedlich auswirken. Die genauen Mechanismen sind hierbei noch unklar. Nach einer Optimierung dieser Methode im Rahmen eines bereits beantragten Folgeprojekts könnte dies ein Mittel sein, den Wasserstoff-Eintrag, dessen Einflussgrößen und den Speichermechanismus besser zu verstehen, um daraus Möglichkeiten zur Vermeidung des damit zusammenhängenden Fehlerbildes abzuleiten.

Darüber hinaus ergaben die Untersuchungen, dass die Nachbehandlung, insbesondere das Strahlen mit Edelstahlstrahlgut und das Strahlen mit Kunststoffgranulat für schlechtere Beschichtungsergebnisse verantwortlich sind. Im Falle des Strahlens ist das sowohl auf die Beschädigung der Gusshaut durch das Strahlgut als auch auf das Einbringen von Partikeln in die Bauteiloberfläche zurückzuführen. Auch dies kann zu verstärkter kathodischer Wasserstoffentwicklung während der Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozesse führen. Ferner zeigten gealterte Proben tendenziell schlechtere Beschichtungsergebnisse.

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 19483 N der Forschungsvereinigung Edelmetalle und Metallchemie e.V. in Kooperation mit der Forschungsvereinigung Gießereitechnik e.V. 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 und vom Projektbegleitenden Ausschuss durch Sach- und Beratungsleistungen unterstützt. Herzlichen Dank an die Firmen Adolf Föhl GmbH & Co. KG, Artur Monse GmbH & Co. KG, Chem-Trend Deutschland GmbH, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG, Chemopur Brand GmbH, Feix Druckguss GmbH & Co. KG., Geiger + Co. Schmierstoff-Chemie GmbH, Grillo Werke AG, HDO Druckguß- und Oberflächentechnik GmbH, HZD GmbH & Co. KG, Ingenieurbüro Ulrich Bingel, Initiative Zink, Moosbach & Kanne GmbH, Oskar Frech GmbH & Co. KG, Rieger Metallveredlung GmbH & Co. KG, Rosenberger Hochfrequenztechnik GmbH & Co. KG, Dr.-Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG., SurTec Gruppe.

Weitere Informationen:
Fakultät Maschinenbau und Werkstofftechnik
Hochschule Aalen – Technik und Wirtschaft
Beethovenstr. 1, 73430 Aalen
Prof. Dr.-Ing. Lothar H. Kallien
Tel.: +49 7361 576-2252
E-Mail: lothar.kallien@hs-aalen.de
Web: www.hs-aalen.de/gta

Literatur:

[1] Pfeifer-Schäller, I.; Klein, F.: Fehler bei der Oberflächenveredlung von Zinkdruckgussteilen; 23. Aalener Gießereisymposium 2002.
[2] International Zinc Association: International Zinc Die Casting Conference Vienna, September 22-24, 2010.
[3] Gottstein, G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. 3. Auflage. Springer, 2007. ISBN 978-3-540-71104-9.
[4] Klein, F.; Roos, G.: Maßänderungen der Zinkdruckgusslegierungen in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. Vortrag 4. Aalener Gießerei-Symposium, 1983.
[5] Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben 15421 N.
[6] Engineer 53 (2009) No. 2, S. 42-44.
[7] Transactions of the American Foundry Society 114 (2006) S. 1-10, Vortrag T06-082.
[8] Galvanotechnik 100 (2009) Nr. 9, S. 1984-1986.
[9] Diecasting Engineer 52 (2008) No. 3, S. 36-39.
[10] Druckguss-Praxis (2006) Nr.7, S. 279-284.
[11] Giesserei 87 (2000) Nr. 10, S. 93-94.
[12] Goodwin, F.; Kallien, L.; Leis, W.: New mechanical properties data for zinc die casting alloys; Die Casting Congress and Tabletop 2014, Wisconsin, 22.-24.09.2014. NADCA, Vortrag T14-032.
[13] Blumenberg, A.: Der Einfluss der Vorbehandlung auf Aussehen und Struktur galvanischer Zinkschichten; 20. Leipziger Fachseminar, DGO, Leipzig, 2013.
[14] Schulz, W.-D.: Ausgasen von Zinküberzügen – Ursachen und Vermeidung, Journal für Oberflächentechnik (2000) Vieweg+Teubner Verlag, Volume 40, S.42-45, ISSN: 0940-8789.
[15] Friedrich, J., Langer, C.: Lackierfehler – Ursachenfindung mit moderner Schadensanalytik; WOMAG 11 (2014), DOI: 10.7395/2014/JFriedrich1.
[16] METALL 68 (2014) 9, S. 348.
[17] Zeitschrift für Metallkunde, 47, 89-95, 1956.

SLOVENIAN FOUNDRYMEN SOCIETY

Einladung zu

60. IFC PORTOROZ 2020

und Giessereiausstellung

16.-18. SEPTEMBER 2020

Kontakt: SLOVENIAN FOUNDRYMEN SOCIETY,
Lepi pot 6, p.p. 424, 1001 Ljubljana, Slowenien
T: +386 1 2522 488, F: +386 1 4269 934
drustvo.livarjev@siol.net, www.drustvo-livarjev.si