
Neueste Ergebnisse aus der Galvanotechnik

Materials Valley – Workshop Elektrochemie

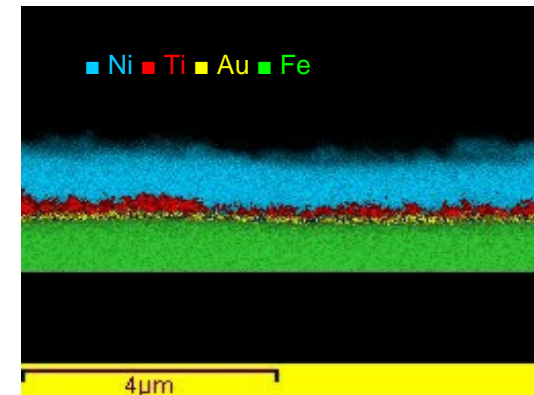
Hanau

24. Januar 2013

A. Dietz, Fraunhofer IST, Braunschweig

Inhalt

- Fraunhofer IST – Was ist das?
- Metallisierung von CFK
- Galvanische Al-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten
- Dispersionsabscheidung einmal anders
- Zusammenfassung



Fraunhofer IST – Was ist das?

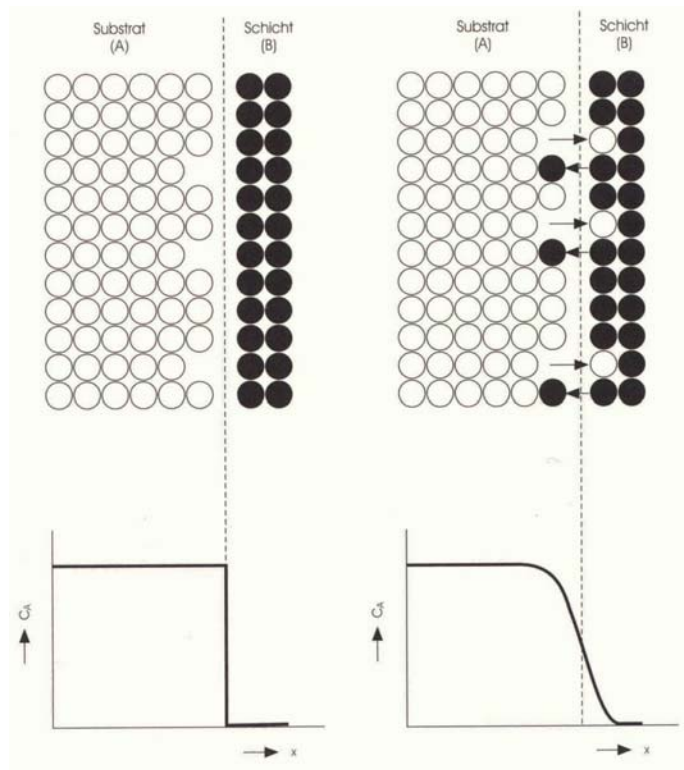
- Beschichtung und Prozessentwicklung
 - Galvanische Beschichtung
 - Atmosphärendruck-Plasmaverfahren
 - Vakuum Technologie (PVD, Plasma CVD)
 - Plasmadiffusion
- Beschichtungen zur Reibungsminderung und zum Verschleißschutz
 - Trockenschmierstoffe (z. B. MoS₂...)
 - Hartchrom, stromlos Nickel, DLC, Diamant...
- Metallisierung von Werkstoffen
 - CFK, GFK, Kunststoffe, Keramik
 - Leichtmetalle wie Titan, Magnesium, Aluminium
 - Stähle und andere Metalle
- Anlagentechnologie
 - Planung der Anlagen (Plasmabeschichtung)
 - Anlagen im Labor- Pilot- und Technikumsmaßstab
- Qualitätssicherung und Dokumentation
 - Oberflächenanalyse und Charakterisierung
 - Produktspezifische Qualitätskontrolle
- Technologietransfer
 - Prototypenentwicklung
 - Produktion in kleiner Stückzahl
 - Wirtschaftliche Begutachtung
 - Beratung

Galvanische Metallisierung von CFK-Bauteilen

- **Generelle Herausforderungen der Kunststoffmetallisierung**
 - Hydrophobe Oberflächen – keine Benetzung
 - Elektrisch nichtleitende Oberflächen – Keine direkte Metallisierung
 - Unterschiedliche atomistische Eigenschaften zwischen Kunststoff und Metallschicht → mangelnde Haftung
- **Zusätzliche Anforderungen von Luft- und Raumfahrt**
 - Starke Temperaturschwankungen im Weltraum ($CTE_{Cu} : 16,5 * 10^{-6} K^{-1}$, $CTE_{CFK} : 6 * 10^{-6} K^{-1}$)
 - Geringste Toleranzen bzgl. Schichtdicke und Schichtverteilung

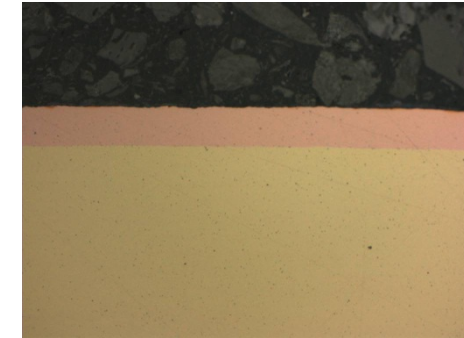
Galvanische Metallisierung von CFK-Bauteilen

Schichthaftung auf Metallen



Vorteile

- Elektrische Leitfähigkeit des Substrates
- Schicht und Substrat sind ähnlich bzgl. der chemischen und physikalischen Eigenschaften
- Diffusion von Schicht und Substrat verbessert die Schichthaftung



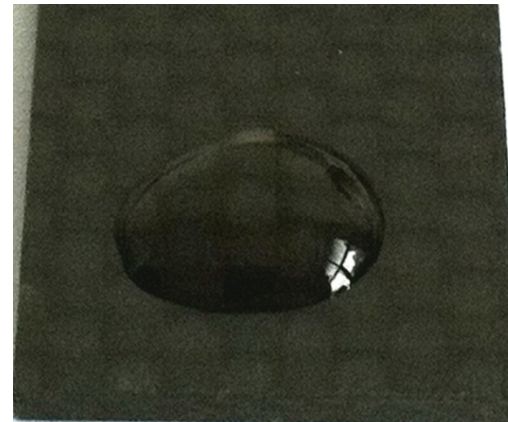
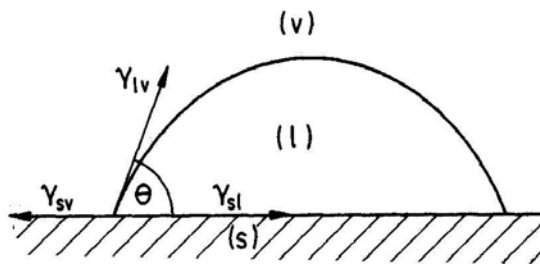
Herausforderungen

- Passivierung von sehr unedlen Substratmetallen wie Titan oder Aluminium erfordern Sonderbehandlungen

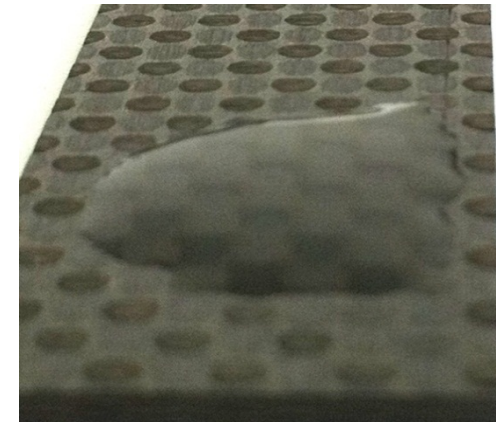
Galvanische Metallisierung von CFK-Bauteilen

Schichhaftung auf Kunststoff

■ Benetzungstheorie

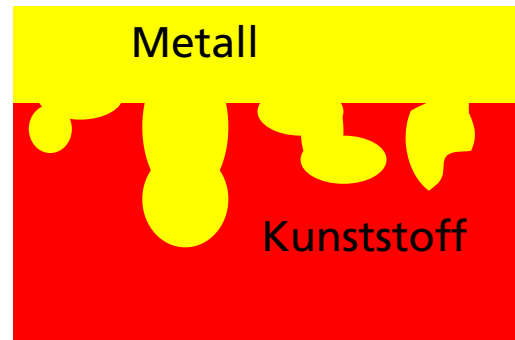


Nicht benetzte Oberfläche

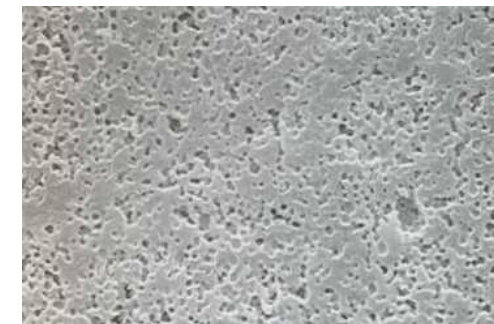


Benetzte Oberfläche

■ Druckknopfeffekt



Schema der Haftung



Geätzte Kunststoffoberfläche

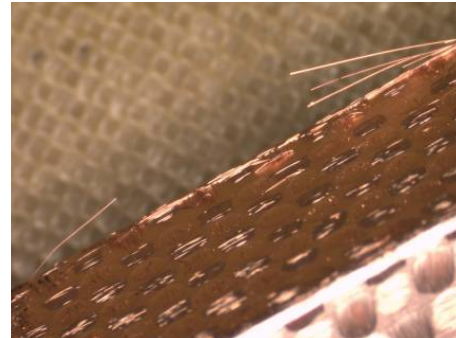
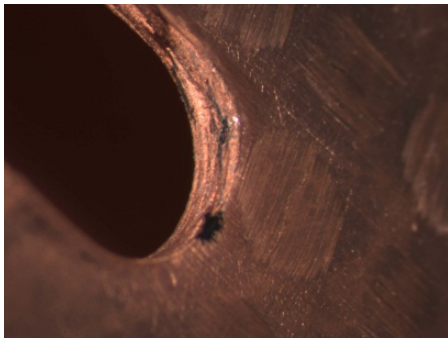
Galvanische Metallisierung von CFK-Bauteilen

Schematischer Ablauf

- Reinigen und Trocknen
 - Entfernen von Staub, Trennmitteln, Fingerabdrücken von der Oberfläche... mit Wasser und Aceton
 - Entfernen von Feuchtigkeit aus dem Kunststoff durch Wärmebehandlung
 - Ätzen
 - Entfernen der äußeren Harzschicht um die Oberfläche anzurauen
 - Vormetallisierung
 - Stromlose Abscheidung einer dünnen, elektrisch leitfähigen Schicht
 - Metallisierung
 - Galvanische Abscheidung von Nickel und Kupfer
 - Passivieren und Trocknen
 - Tauchprozess, um das Anlaufen des Kupfers zu verhindern
 - Abblasen mit Luft, um Wasserablaufspuren zu vermeiden
-

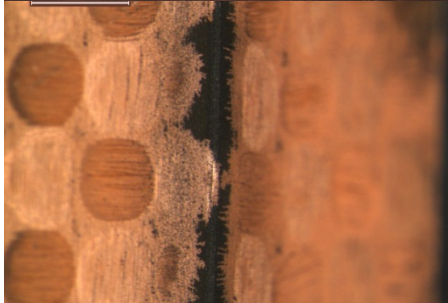
Galvanische Metallisierung von CFK-Bauteilen

Fehlbeschichtungen



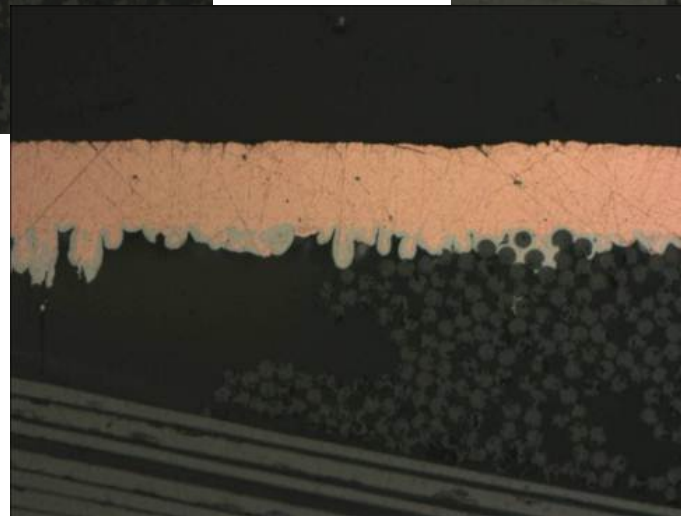
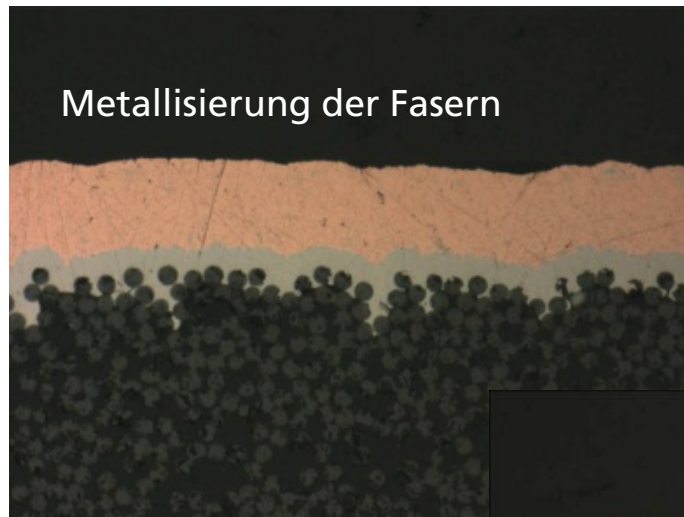
Häufigste Fehler:

Metallisierte Fasern
(elektrisch leitfähig);
nichtmetallisiertes Harz
(elektrisch isolierend)

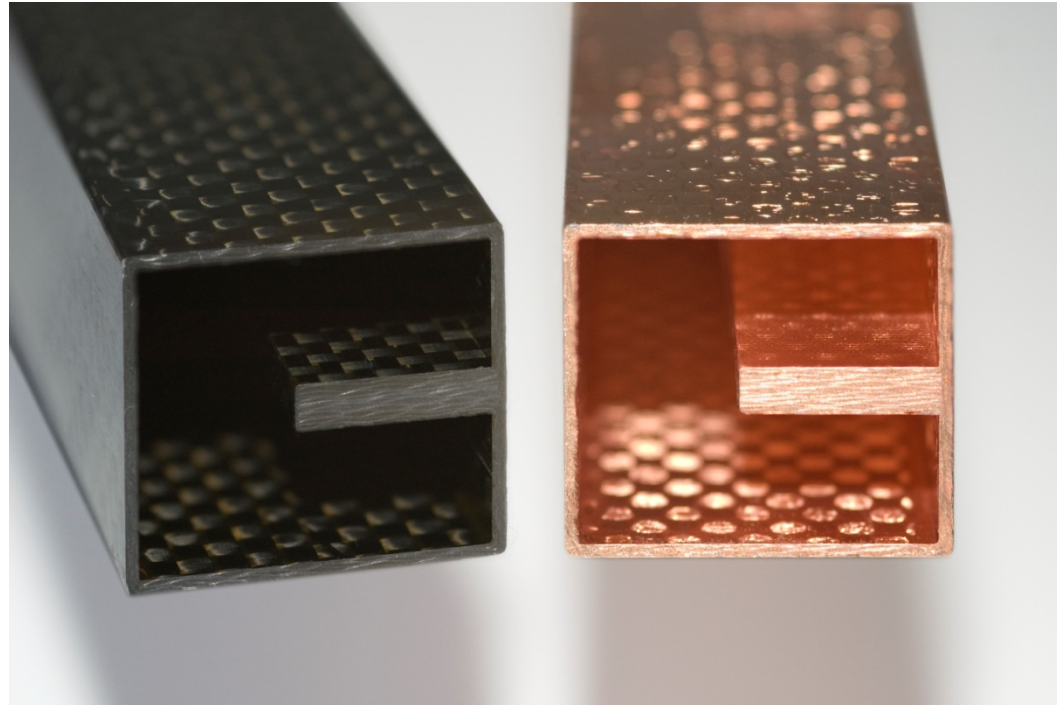


Galvanische Metallisierung von CFK-Bauteilen

Schichhaftung



Galvanische Metallisierung von CFK-Bauteilen



Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten Mögliche Anwendungen

- | | | |
|--------------------------------|---|-------------------------------------|
| ■ Hoher Korrosionswiderstand | ➡ | Korrosionsschutz von Stahl |
| ■ Gute Schichthaftung | ➡ | Tribologische Anwendungen (low CoF) |
| ■ Silberfarben | ➡ | Dekorative Anwendungen |
| ■ Gute Leitfähigkeit | ➡ | Elektronische Anwendungen |
| ■ Hohe Reflektivität von Licht | ➡ | Solar-Anwendungen |
| | ➡ | Entwicklung optischer Bauteile |

Interessante geplante Anwendung in LuR: Ersatz von Cadmiumschichten

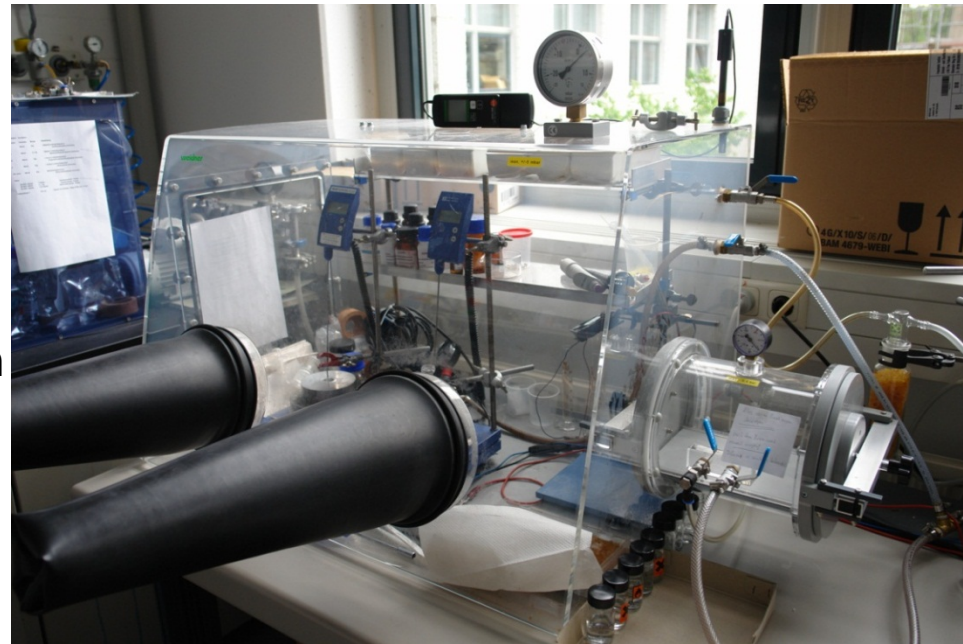
Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten Herausforderungen

- Wichtig: Arbeiten ohne Wasser oder Luftfeuchtigkeit
 - Wasser verursacht HCl-Entwicklung beim Mischen von IL und AlCl_3
 - Wasser verursacht H_2 während der Abscheidung
 - Die Feuchtigkeit wird verursacht durch AlCl_3 (sehr hygroskopisch)
 - Versuche, das Chlorid-Anion zu ersetzen, scheiterten bisher (z. B. Tf_2N)
Der Elektrolyt EMIN $\text{Tf}_2\text{N}/\text{Al}(\text{Tf}_2\text{N})_3$ war sehr stabil gegen Luftfeuchtigkeit, eine Abscheidung von Aluminium scheiterte bisher
- Daraus resultierten komplexe Laboranordnungen, die bisher eine technische Anwendung verhinderten

Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Arbeiten in der Glove-Box

- Permanenter Inertgas-Fluss
- Zugabe und Entfernen von Chemikalien und Geräten nur durch eine Schleuse
- Arbeiten nur mit Handschuhen
- Kein technischer Prozess möglich



Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Arbeiten außerhalb der Glove-Box

- **Verwendete Chemikalien:**
 - **Ionische Flüssigkeit:**
1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl)
 - **Aluminium Salz:**
Aluminiumchlorid (AlCl_3), getrocknet, als Granulat
 - **(Additive):**
Saccharin, Nikotinsäure
 - **Anoden:**
Aluminium (99,999%)



Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Arbeiten außerhalb der Glove-Box: Der Elektrolyt

- Vorbehandlung der ionischen Flüssigkeit:
 - Trocknen im Vakuum bei 100mbar und 80°C für 12h
 - Trocknen im Molekularsieb bei 80°C für 12h (Regeneration des Molsiebes bei 300°C ist möglich)
 - Zulässige Luftfeuchtigkeit liegt bei ca. 50 ppm
 - Molsieb ist permanent in der ionischen Flüssigkeit



Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Arbeiten außerhalb der Glove-Box: Gastrocknung



Kommerzielle Gastrocknung mit Molsieb



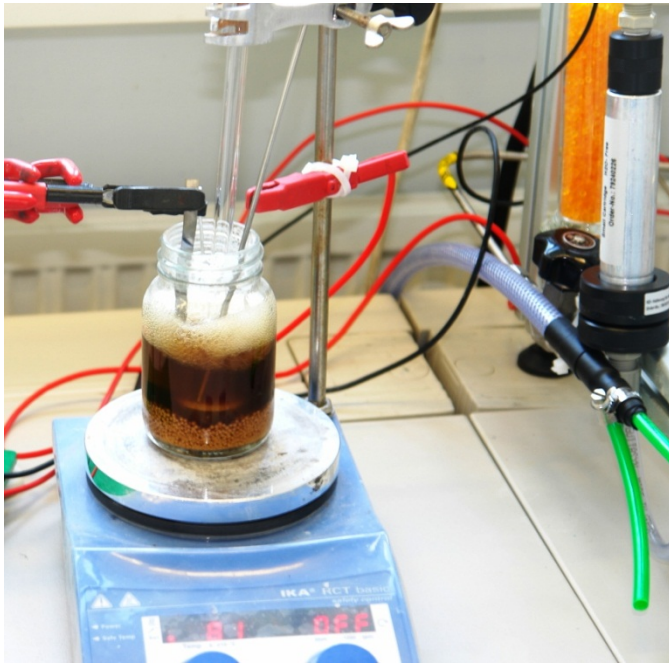
**Zusätzliche Labor-
ausrüstung zur
Gastrocknung**

Gastrocknung
Luftfeuchtigkeit im Prozess:

- Ohne Gastrocknung:
90 - 130ppm
- Mit Gastrocknung:
< 50ppm

Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Arbeiten außerhalb der Glove-Box



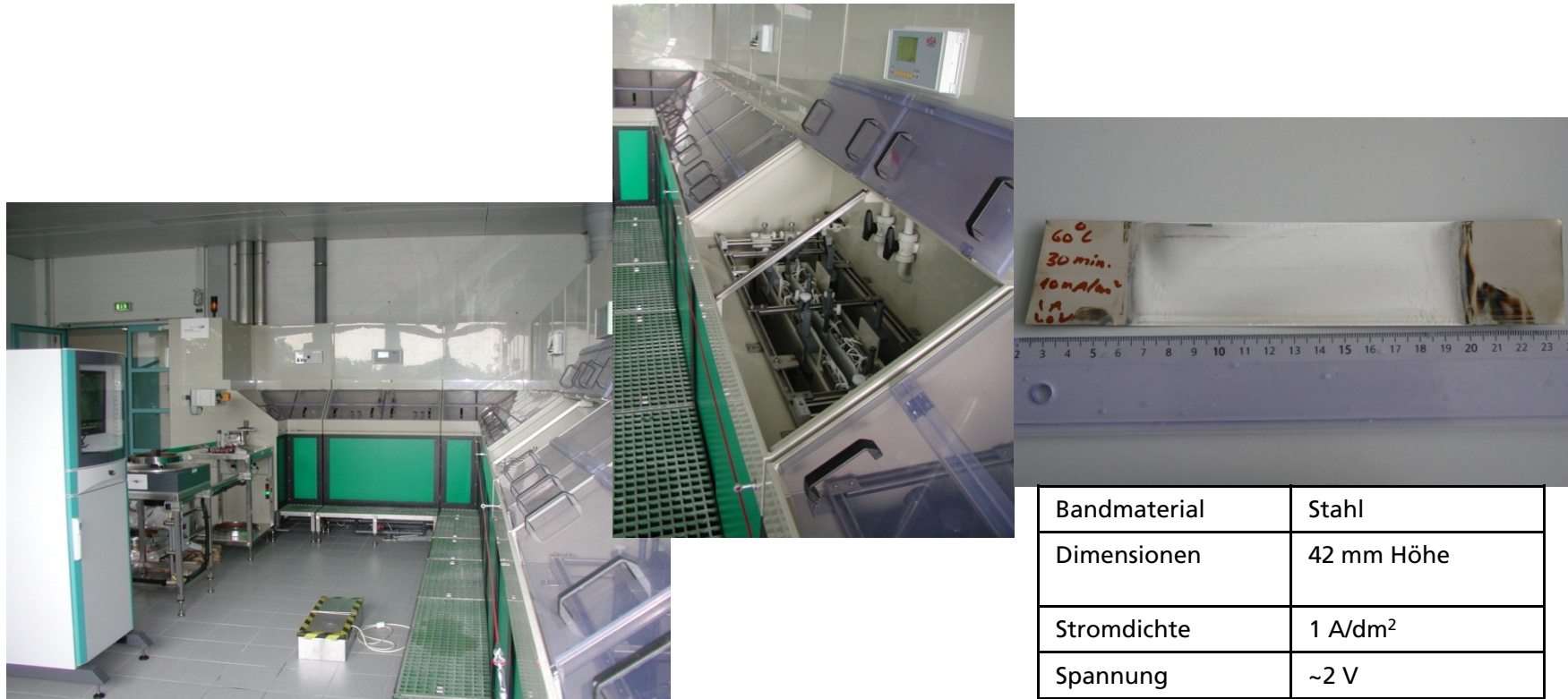
**Becherglas mit [EMIm]Cl/AlCl₃-
Elektrolyt und Gasfluss aus
getrocknetem Argon**



**Aluminium-Abscheidung auf einer Stahlprobe
(Fläche: 25x25mm)**

Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

Technischer Prozess



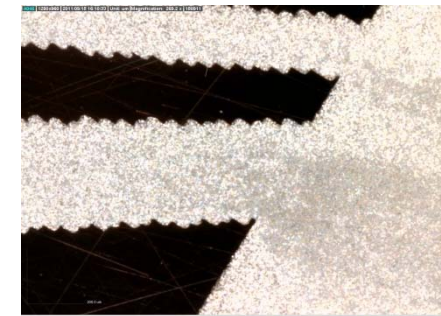
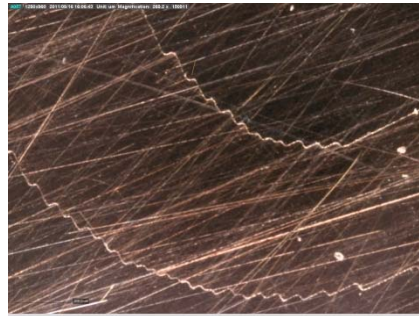
Source: Fraunhofer
IPA

Al-Abscheidung in einer R2R-Beschichtungsanlage

| | |
|--------------|---------------------|
| Bandmaterial | Stahl |
| Dimensionen | 42 mm Höhe |
| Stromdichte | 1 A/dm ² |
| Spannung | ~2 V |
| Temperatur | 60°C |
| Zeit | 30 Minuten |
| Schichtdicke | ~ 10 µm |

Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

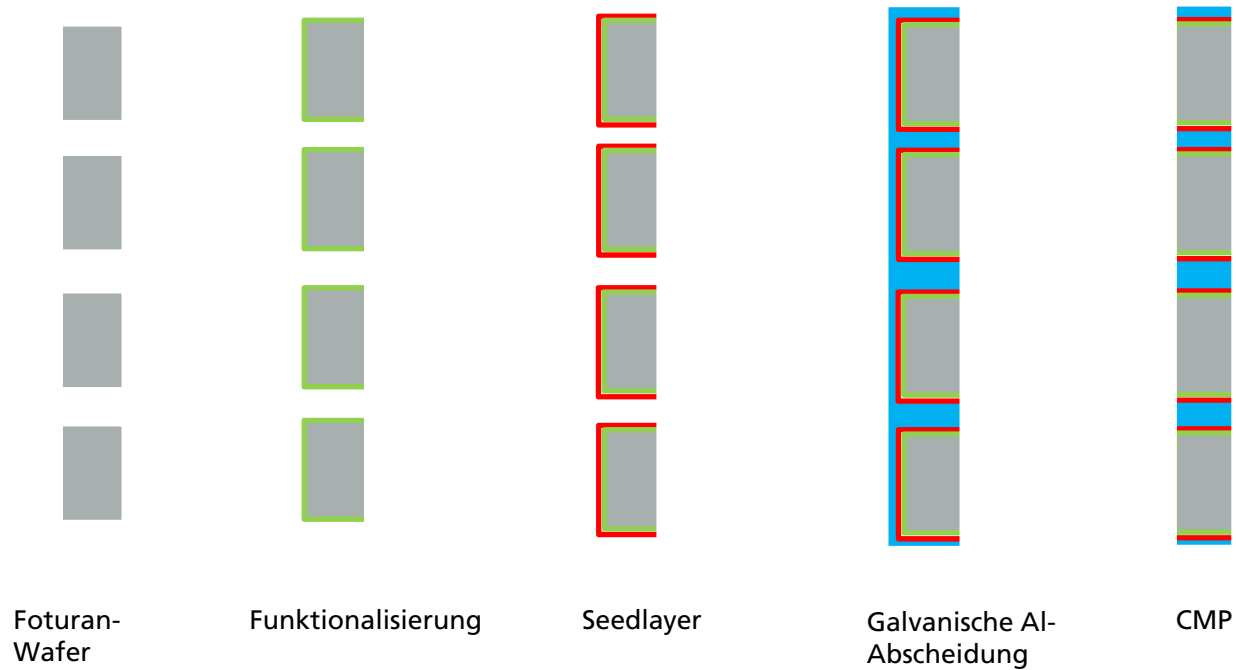
Strukturierte Abscheidung auf Kupfer



- Al-Abscheidung auf Kupfer: Mögliche Anwendungen im Elektronikbereich
 - Abdecken mit einem Photoresist
 - Strukturieren mit einem Laser
 - Galvanische Abscheidung auf Aluminium
 - Sehr gute Haftung

Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

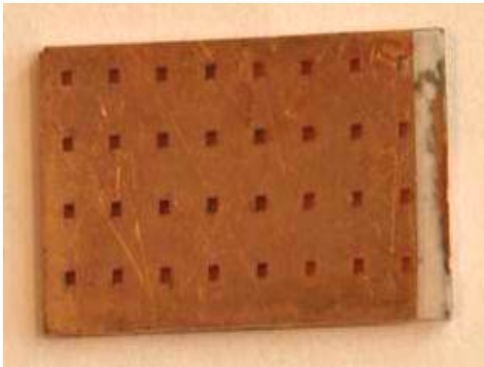
Strukturierte Abscheidung auf Foturan-Glas



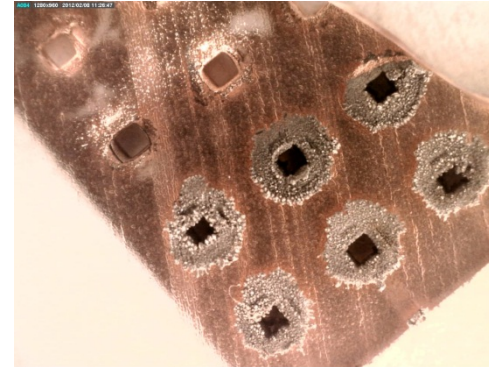
Foturan-Glas wird eingesetzt z. B. für MEMS

Aluminium-Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten

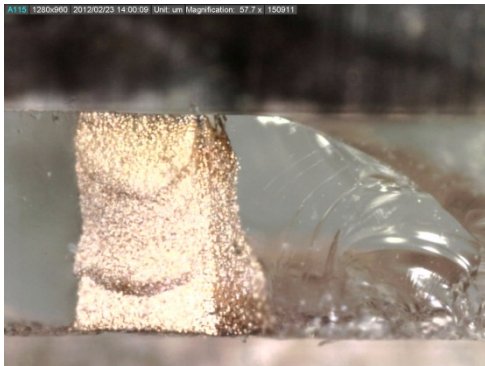
Strukturierte Abscheidung auf Foturan-Glas



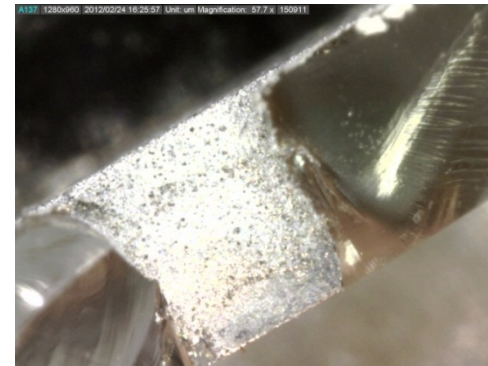
Draufsicht nach Cu



Rückseite nach Al



Querschliff nach Cu

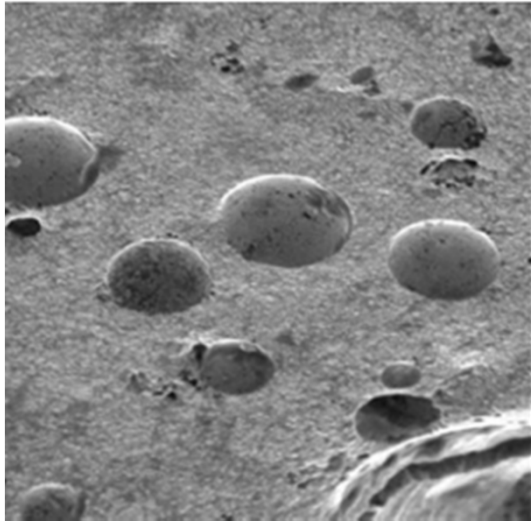


Querschliff nach Al

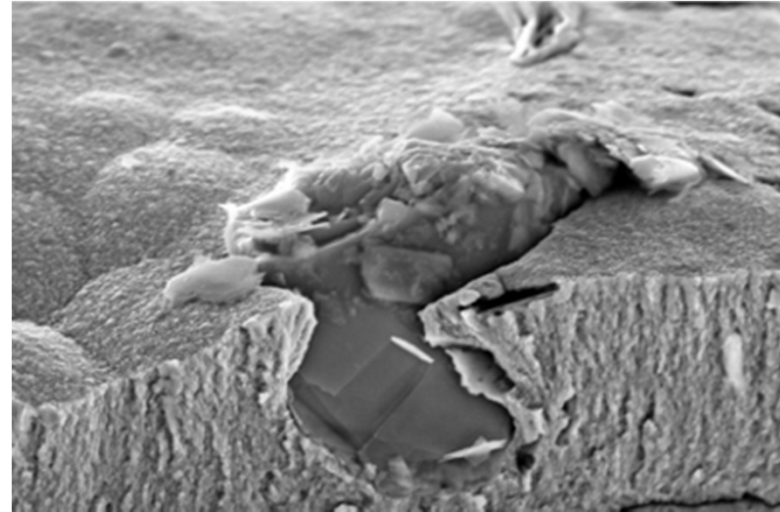
Galvanische Dispersionsabscheidung

- Funktionalisierung metallischer Schichten durch Dispersionsabscheidung
 - Korrosionsschutz (Selbsteheilende Schichten)
 - Verbesserung des Verschleißschutzes durch Hartstoffpartikel
 - Verringerung der Reibung durch (Trocken)-Schmierstoffe
 - Einbau von Farbstoffen, Duftstoffen....
 - Multifunktionale Beschichtungen durch den Einsatz unterschiedlicher Partikel

Dispersionsabscheidung mit Mikrokapiteln



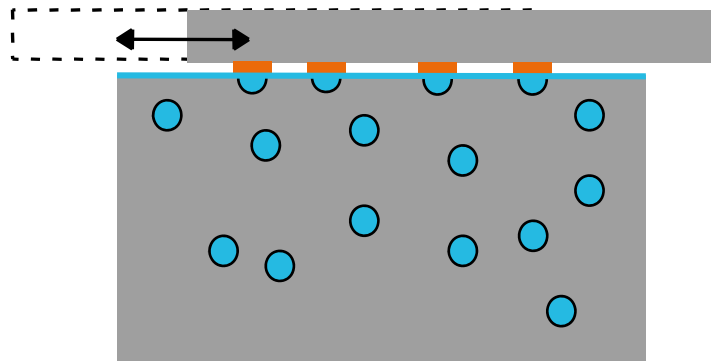
REM-Foto von Öl gefüllten MK in einer Nickelmatrix (FhG-IST)..



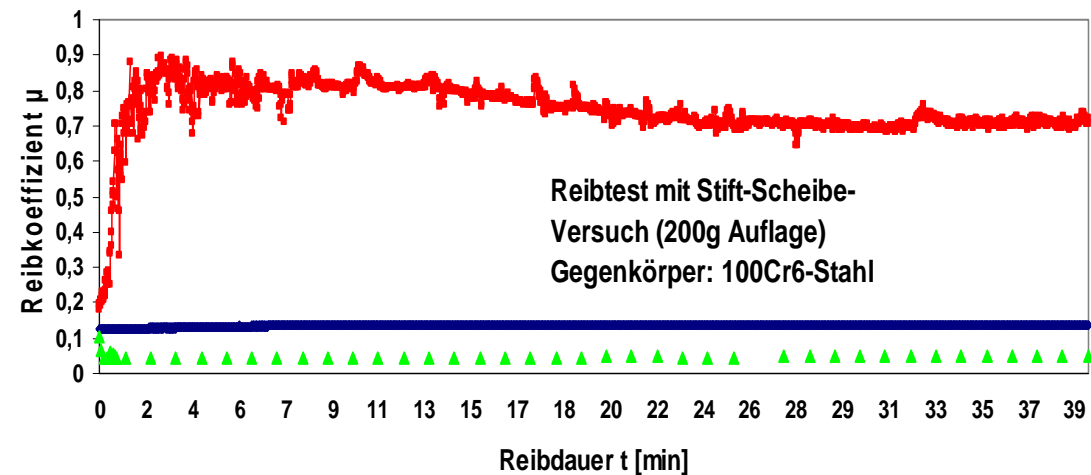
REM-Foto von mikroverkapseltem MoS₂ in Nickel (T. Boiadjeva FhG-IST).

Dispersionsabscheidung mit Mikrokapseln

Mechanismus der Freisetzung aktiver Substanzen in Mikrokapsel/Dispersionsschichten



Reibkoeffizient vs. Zeit



—●— Nickel/Öl-Mikrokapseln —■— Referenz: galvanisch Nickel —▲— Nickel/MoS₂-Mikrokapseln

Lokale "Dispersions" abscheidung mit Nanocontainern

■ Vorarbeiten

- Galvanisches Vergolden der Stahloberfläche

■ Verwendete Chemikalien für die Adsorption:

- SAM: Carboxyundekanthiol (-)
Aminoundekanthiol (+)
- Nanocontainer: Mesoporöse TiO_2 -Partikel, umhüllt mit Polyelektrolyten (MPI-KGF)
Durchmesser: 50 - 200 nm
- Polyelektrolyte: Polyallyamin Hydrochlorid PAH (+)
Polyacrylsäure PAA (-)

Source: G. Grundmeier

Production of Nanocontainer by LBL-Technology

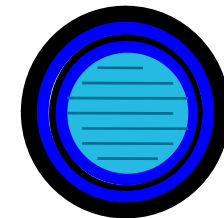
Porous matrix (Titania, Alumina)

Charge the matrix with a liquid agent (e. g. corrosion inhibitor)

Adsorption of cationic Polyelectrolyte

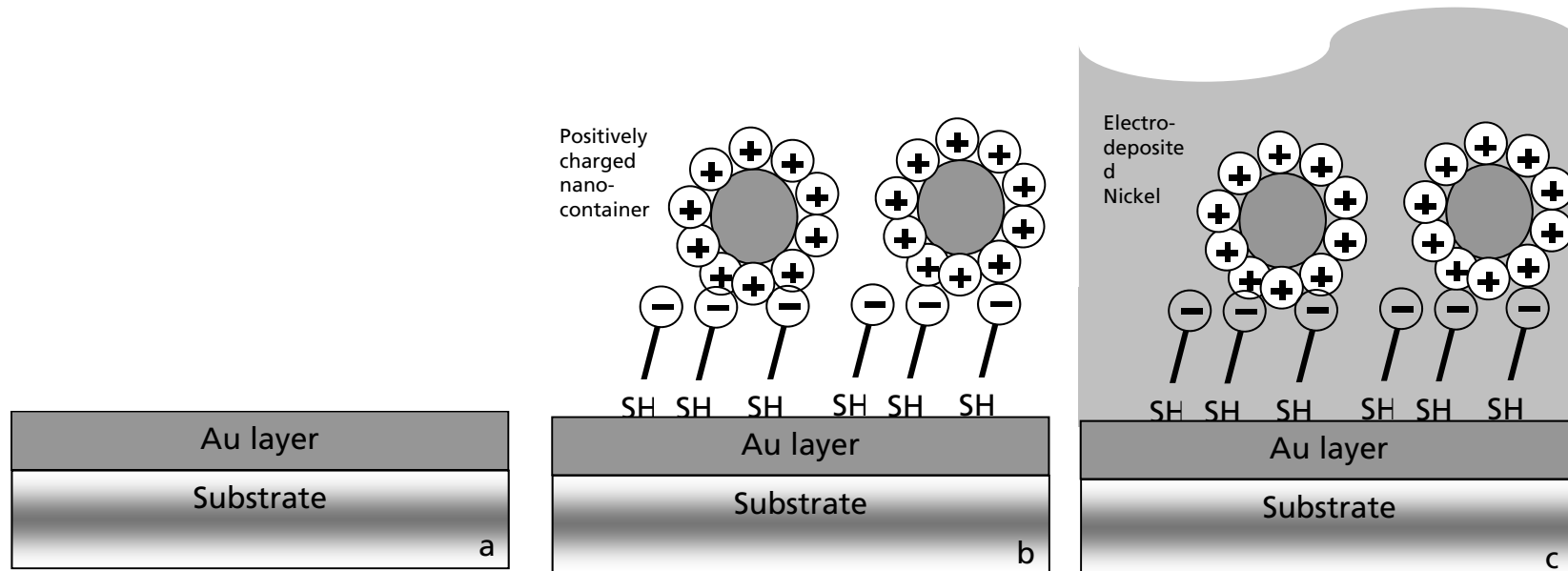
Adsorption of anionic Polyelectrolyte

Dissolution of the matrix



Neueste Ergebnisse aus der Galvanotechnik

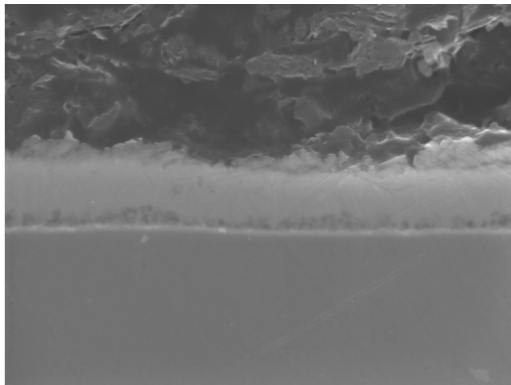
Lokale "Dispersions" abscheidung mit Nanocontainern



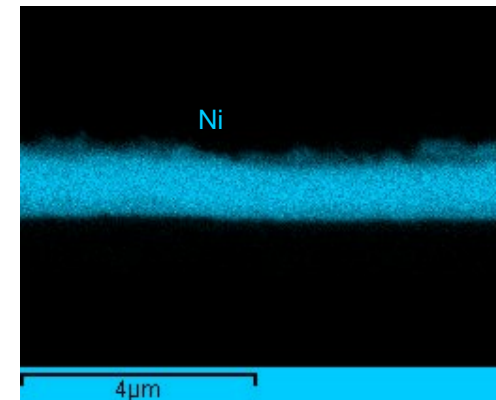
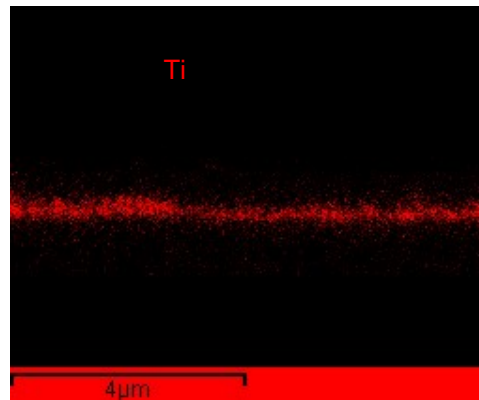
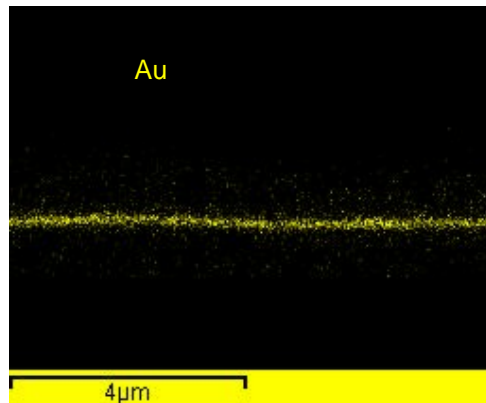
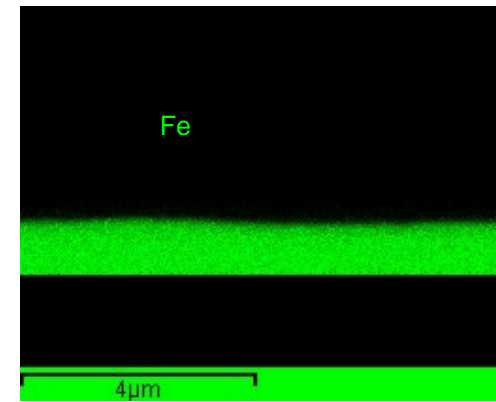
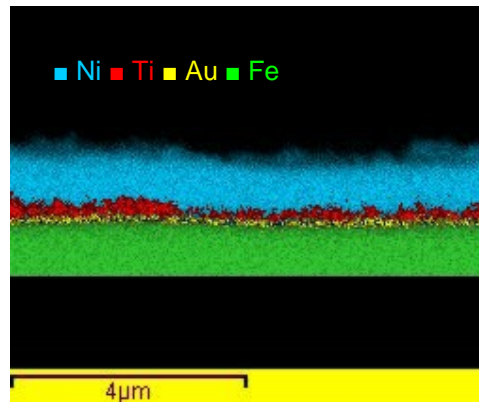
Schema:

- Adsorption funktionalisierter SAM-Schichten auf einer Goldoberfläche
- Adsorption von NC mit entgegengesetzter Ladung
- Galvanische Metallisierung der Oberfläche

“Dispersions” abscheidung mit Nanocontainern Querschliff, Element mapping

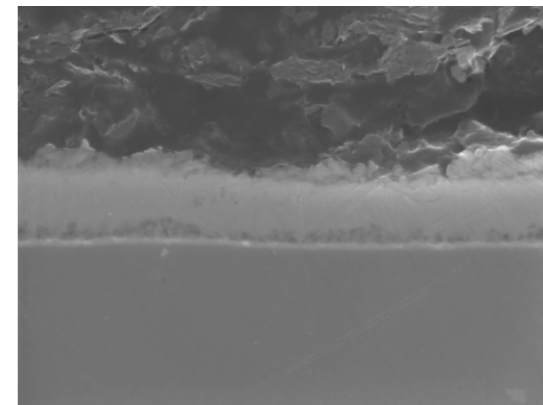
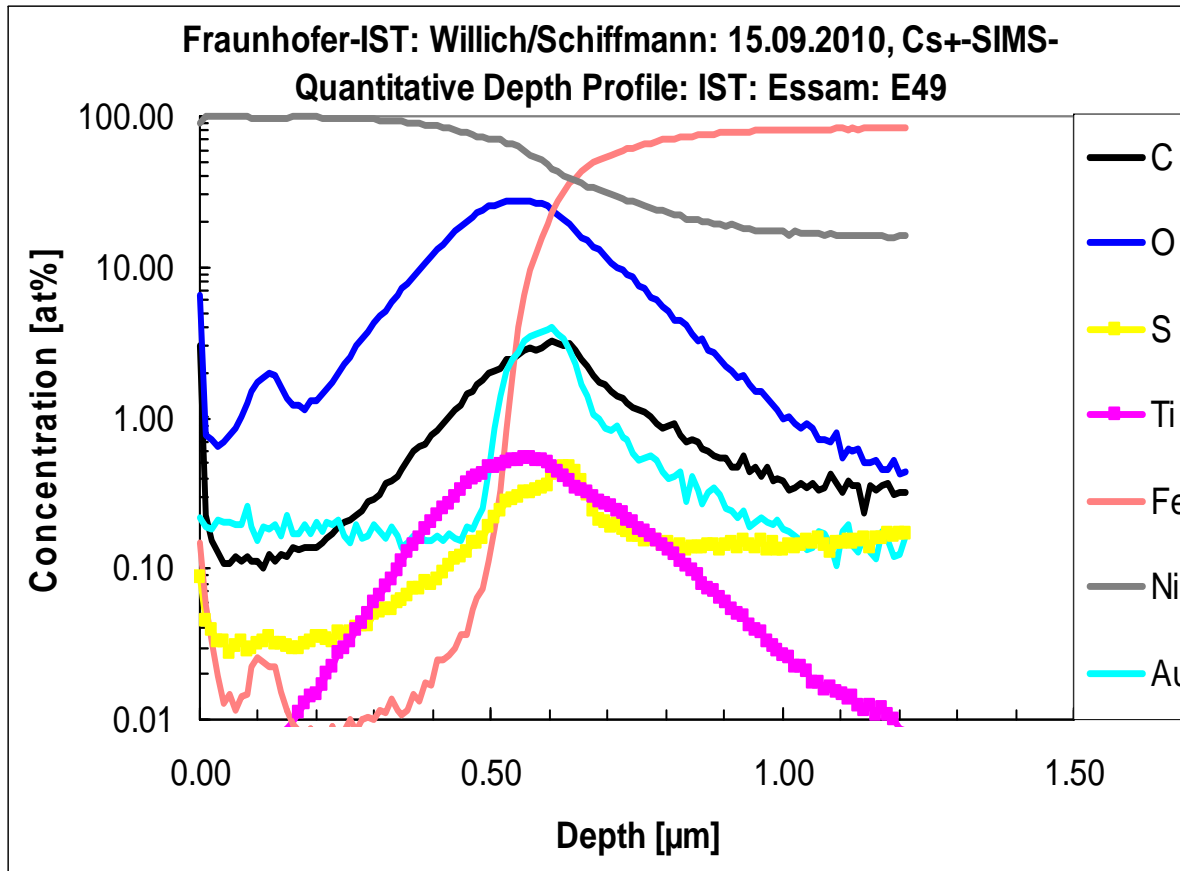


Elektronenbild 1



“Dispersions” abscheidung mit Nanocontainern

Querschliff, SIMS-Messung



Elektronenbild 1

Substrat: Stahl-Scheibenelektrode,
Gold, 500nm, vorbehandelt in
Carboxyundekanthiol

Partikelsorte: TiO₂/PAH/PAA/PAH; ;

Nickel-Metallisierung bei -5 mA/cm^2

“Dispersions” abscheidung mit Nanocontainern Bifunktionale Oberflächen

3 Schritte

1. Schritt: Partikel -Adsorption

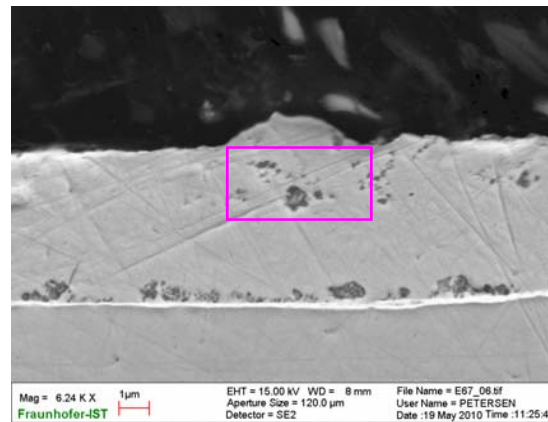
TiO₂/PAH/PAA/PAH (+),
35 g/l, 15 min.,
-500 mV from OCP

2. Schritt : Ni-Metallisierung

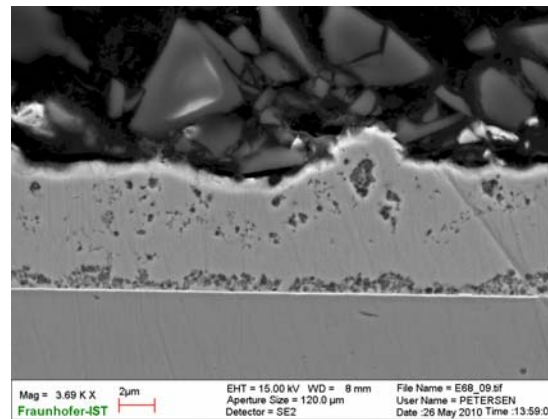
Watt's Ni-Bad,
– 25 mA/cm², 120 sec.

3. Schritt : Einbau von Nano- containern in Ni-Matrix

1 und 3 g/l NC in Ni-Lösung
-25 mAcm⁻², 10 min.



1 g/l



3 g/l

“Dispersions” abscheidung mit Nanocontainern Bifunktionale Oberflächen

2 Schritte

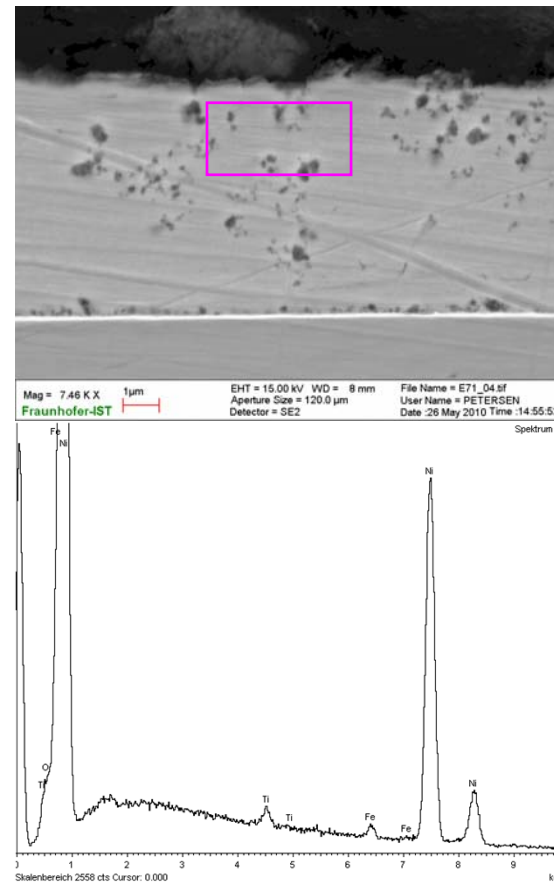
1. Schritt: Partikel - Adsorption

TiO₂/PAH/PAA/PAH (+),
35 g/l, 15 min.,
-500 mV from OCP

2. Schritt : Einbau von Nano-containern in Ni- Matrix

3 g/l nanocontainers in Ni
solution
-25 mAcm⁻², 10 min.

Funded by VW-Stiftung in Cooperation with the
Technical University Paderborn (Prof. Grundmeier)
and MPI Golm (Dr. Shschukin)



Zusammenfassung und Ausblick

- Metallisierung komplexer CFK-Bauteile ist auf technisch hohem Niveau gelöst (TRL 9)
 - Herausforderung: Der Prozess muss einfacher, kostengünstiger und „freundlicher“ werden
- Galvanische Abscheidung von Aluminium aus ionischen Flüssigkeiten in offenen Systemen ist in Pilotanlagen gelungen
 - Herausforderung: Nachweis der Langzeitstabilität, Senkung der Kosten, Gestell- und Trommelbeschichtungen
- Lokale „Dispersions“abscheidung mit Nanocontainern in Grundzügen gelungen
 - Herausforderung: Nachweis der Funktionalität, Einbau von Wirkstoffen in NC und deren Freisetzung in der Schicht