

Schlussbericht vom 11.07.2022

zu IGF-Vorhaben Nr. 21009N

Thema

Prozessentwicklung für Aluminium als Werkstoff für Leiter und Steckverbinder in der Automobilelektronik unter Einsatz angepasster Zinnlegierungsschichten

Berichtszeitraum

01.02.2020-31.01.2022

Forschungsvereinigung

Deutsche Gesellschaft für Galvano-und Oberflächentechnik e.V. (DGO)

Forschungseinrichtung(en)

fem Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, Katharinenstraße 17, 73525 Schwäbisch Gmünd

Gefördert durch:

Zusammenfassung

Insbesondere durch den weltweiten Trend im Bereich der Elektromobilität ist in den kommenden Jahren ein deutlicher Anstieg des Kupferpreises zu erwarten. Vor diesem Hintergrund und in Verbindung mit Gewichtsaspekten bietet sich für bestimmte Anwendungen in der Automobilelektronik als Alternative der Einsatz von Aluminiumlegierungen mit ausreichender Festigkeit an. Im Bereich elektronischer Verbindungselemente sind die zugehörigen Oberflächen sehr häufig zinnbasiert.

Die Beschichtung von Aluminiumsubstraten mit Zinn bzw. Zinnlegierungen ist Stand der Technik, erfordert aber eine Vielzahl von Vorbehandlungs- und Prozessstufen und ist daher sehr zeitaufwendig. Im Hinblick auf eine Implementierung in kontinuierliche Prozesse wie beispielsweise die Bandbeschichtung wäre eine deutliche Verkürzung der Prozesszeiten wünschenswert. Gleichzeitig wäre eine Anpassung des Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozesses an höherlegierte Aluminiumlegierungen erforderlich, welche die entsprechende Festigkeit aufweisen.

Das Hauptziel des Forschungsprojektes war die Erzeugung haftfester Zinnlegierungsschichten auf verschiedenen Aluminiumsubstraten mit Prozesszeiten, wie sie in Bandbeschichtungsanlagen vertretbar sind. In Abstimmung mit den PA-Mitgliedern wurde in ökonomischer Hinsicht eine maximale Behandlungsdauer von 30s je Behandlungsschritt als noch vertretbar angesehen; angestrebt wurde jedoch eine Behandlungsdauer von 10s. Innerhalb des Projekts wurden zwei kommerziell verfügbare Zinkatprozesse (DIAPREP von IPT GmbH und Chemofit von Chemopur GmbH) und auf ihre Eignung untersucht, als Haftvermittler zu fungieren für unterschiedliche Aluminium-Bandqualitäten (Al99,5, AlMg3 und AlZn5,5MgCu) vor dem Galvanisieren mit Zinn bzw. Zinnlegierungen. Als Zinnelektrolyte wurden ebenfalls kommerzielle Produkte eingesetzt: sowohl ein stark saurer, bandanlagentauglicher Zinn-Silber-Elektrolyt (Slotoloy SNA30 von Fa. Schlötter), sowie ein schwach saurer Zinn-Zink-Elektrolyt (Dipsol SZ 240 von Fa. Dipsol).

Bei Prozesszeiten von 30s wurden auch auf höherlegierten Aluminiumsubstraten haftfeste Beschichtungen erzielt, wobei bei der Beschichtung mit Zinn-Silber-Legierung teilweise eine (Nickel-)Zwischenschicht erforderlich war.

Die Entfettung der Aluminiumlegierungen konnte in der kurzen Prozesszeit nicht gewährleistet werden, da hierfür eine Abkochentfettung eingesetzt werden muss mit

einer üblichen Behandlungsdauer bis zu 30 Minuten. Eine elektrolytische Entfettung für Aluminiumlegierungen ist nicht verfügbar.

Für die Erzielung hafter und korrosionsbeständiger Beschichtungen erwies sich die Oberflächengüte der Aluminiumlegierungen von besonderer Bedeutung. Es hat sich gezeigt, dass Risse in der Oberfläche oder Ausscheidungen von Legierungsbestandteilen zur Bildung von Blasen oder Schichtabhebungen führen können.

Zudem deuten die Untersuchungsergebnisse darauf hin, dass scheinbar identische Zusammensetzungen von Aluminiumlegierungen nicht unbedingt identische Eigenschaften bzw. Anforderungen an die Vorbehandlung vor der Beschichtung aufweisen. Daher müssen hier im Bedarfsfall Anpassungen vorgenommen werden, um durchgehend haftere Beschichtungen zu erzielen.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass auch höherlegierte Aluminiumsubstrate, die für den Einsatz für Steckverbindungen notwendig sind, hafter mit Zinnlegierungsschichten beschichtet werden können.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Inhalt

Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	4
Forschungsziele und Lösungsweg	7
Ergebnisse	10
AP 1: Beschichtung	10
Auswahl Aluminium-Legierungen	10
Eingesetzte Beschichtungsanlagen	11
Verwendete Vorbehandlungs- und Beschichtungssysteme	13
AP2: Charakterisierungen	15
Haftfestigkeitsprüfungen	15
Kontaktwiderstandsmessungen	31
Korrosionstests	33
Texturmessungen Substrate	35
Verwendung der Zuwendung	45
Personal	45
Geräte	45
Leistungen Dritter	45
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	45
Wirtschaftliche Bedeutung der angestrebten Forschungsergebnisse für KMU	45
Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	46
Geplante Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit	46
Stattgefundene Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit	47
Geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit	48
Aktualisierte geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit (Stand Juli 2022)	48
Literaturverzeichnis	50
Abbildungsverzeichnis	51
Tabellenverzeichnis	53

Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Nicht zuletzt aufgrund der zunehmenden Elektrifizierung des Antriebstranges in Fahrzeugen wird der Bedarf an Leitungen, Steckverbindern und Energieverteilungsknoten in den kommenden Jahren deutlich steigen [1]. Derzeit ist laut [2] etwa eine Masse von 75 kg an Elektrik / Elektronik (E/E) in einem Mittelklassewagen verbaut, wovon etwa 40% auf den Leitungssatz entfallen. Das Gewicht des Leitungssatzes wiederum wird etwa zur Hälfte durch das Gewicht des eigentlichen Leitermaterials – aktuell meist Kupfer – bestimmt (siehe Abbildung 1). Somit bietet sich für bestimmte Anwendungen in der

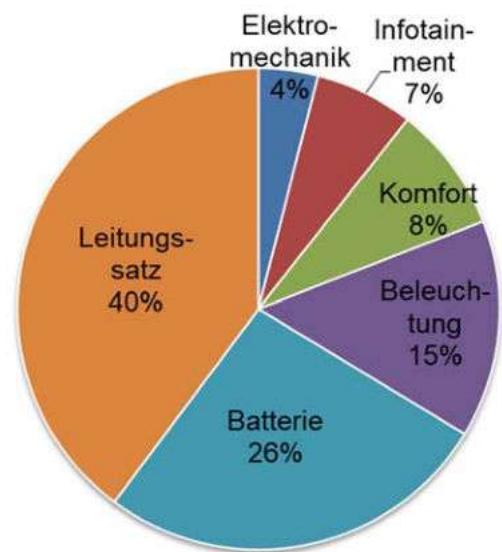


Abbildung 1: Gewichtsverteilung der Elektrik / Elektronik (E/E)-Komponenten in einem Mittelklassewagen [2]

Automobilelektronik der Einsatz von Aluminiumlegierungen aufgrund des Gewichts- und vor allem des Kostenvorteils gegenüber Kupferwerkstoffen an. Bereits heute werden Batterieleitungen [2] bzw. Kabelbäume („Energy backbone“) [1], [3] aus Aluminium in Serienfahrzeugen verbaut. Vergleicht man die Tagespreise für Aluminium bzw. für Kupfer, so beträgt der Preis aktuell pro Tonne etwa 2.300 € für Al bzw. 7.800 € für Cu [4]. Vergleicht man querschnittgleiche Leiter aus Reinaluminium und Reinkupfer miteinander, ergeben sich folgende Relationen (Abbildung 2): die Dichte von Aluminium beträgt lediglich ca. 30% der von Kupfer (2,7 zu 8,9 g/cm³), der Preis für die Aluminiumausführung liegt bei nur etwa 9% zu der aus Kupfer und der Leitwert von Aluminium beträgt 63% des Kupfer-Leitwerts (35 zu 58 MS/m) [5], [6].

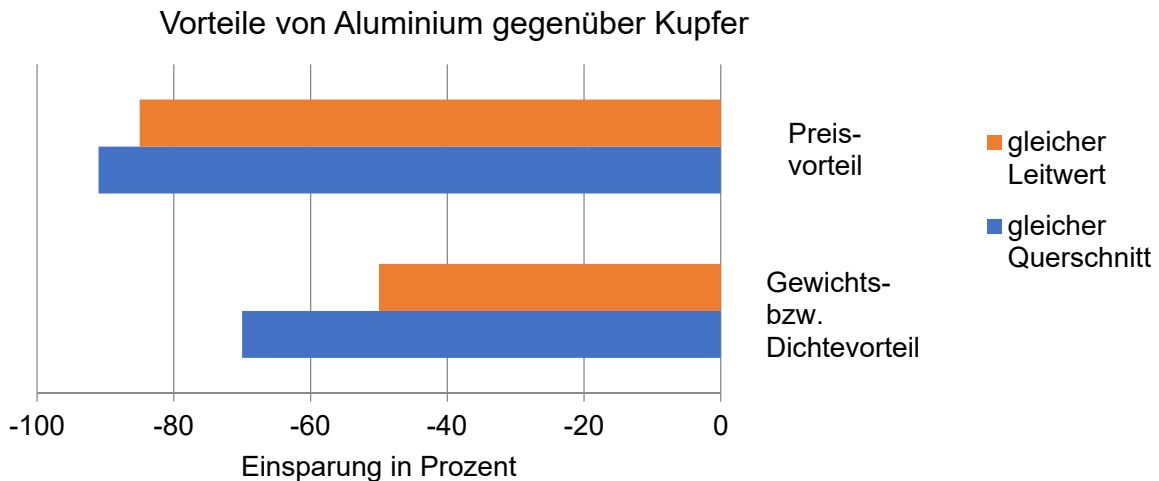


Abbildung 2: Vergleich Aluminium und Kupfer [6]

Ein geringfügig anderes Bild ergibt sich beim Vergleich von Reinaluminium bzw. Reinkupfer bei gleichem Leitwert, für dessen Umsetzung bei Verwendung von Aluminium der 1,6-fache Querschnitt von Kupfer erforderlich ist. In diesem Fall beträgt die Gewichtersparnis bei Verwendung von Aluminium statt Kupfer immer noch 50%, und der Preis für die Aluminiumausführung liegt bei lediglich 15% im Vergleich zu Kupfer (Abbildung 2) [6], [7]. Für einen realitätsnahen Vergleich der beiden Werkstoffsorten ist es allerdings sinnvoll, nicht nur die Reinmetalle, sondern konkrete Werkstoffqualitäten miteinander zu vergleichen. Bekanntermaßen kann durch Wahl entsprechender Legierungselemente bzw. Behandlungszustände ein großes Eigenschaftsspektrum erzielt werden. Aus dem Vergleich verschiedener Kupfer- und Aluminiumqualitäten lassen sich folgende Kernaussagen ableiten:

- je nach ausgewählter Bandqualität können auch mit Aluminiumlegierungen gute elektrische Leitfähigkeiten erzielt werden, die an die Kupferlegierungen CuNi3SiMg bzw. CuSn6 heranreichen oder diese gar übertreffen, dasselbe gilt für die Wärmeleitfähigkeit
- im Bereich der mechanischen Eigenschaften wie Streckgrenze und Zugfestigkeit sind auch mit Aluminiumlegierungen höhere Werte erreichbar; allerdings ohne an die mit Kupfer erzielbaren Eigenschaften heranzureichen
- werkstoffimmanente Größen wie Schmelztemperatur, Wärmeausdehnungskoeffizient, E-Modul und Dichte werden nur geringfügig

durch die Legierungspartner beeinflusst, daher bleiben hier die relativ großen Unterschiede zwischen Aluminium und Kupfer bestehen; das im Verhältnis zu Kupfer ungünstigere Relaxationsverhalten von Aluminiumsubstraten muss ggf. entsprechend konstruktiv berücksichtigt werden

- hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Galvanisierbarkeit sind Kupferwerkstoffe weiterhin überlegen, aber auch für Aluminiumwerkstoffe sind geeignete Qualitäten verfügbar

Zusammengefasst lässt sich aussagen, dass Aluminium-Bandqualitäten als Substratwerkstoff für Kontaktelemente im Automobilbereich durchaus infrage kommen können und eine deutliche Gewichtsersparnis bedeuten könnten, weshalb eine systematische Untersuchung sowohl aussichtsreich als auch erforderlich ist.

In der Elektrotechnik und Elektronik ist Aluminium in nahezu allen Bereichen zu finden. Als Vorteil ist neben der elektrischen Leitfähigkeit vor allem die Vielfalt an Fertigungsmethoden zu sehen. Aluminium wird als elektrischer Leiter (Kabel, Drähte, Stromschienen, Freileitungen, Kondensatorbeläge, etc.) als konstruktives Element (Gehäuse, Verkleidungen, Führungen, Achsen, Wellen, etc.) und als Wärmeleiter verwendet. In der Elektroniksparte dient Aluminium als Leitermaterial in Mikrochips, ferner als Reflektor in CDs sowie als Werkstoff für Speicherplatten, Kühlrippen, Gehäuse, Antennen und Kabel. Als Werkstoffe werden neben Reinaluminium häufig niedrig legierte Aluminiumlegierungen verwendet mit gemäß DIN EN 573-3 maximal 0,5% Fe, 0,1% Cu, 0,9% Si, 0,15% Zn, 0,03% Cr + Mn + Ti + V sowie 0,03% Sonstige. Gegenüber Reinaluminium besitzt niedriglegiertes Aluminium den Vorteil, dass die Leitfähigkeit nur wenig geringer als die von Reinaluminium ist, Festigkeit und Kriechbeständigkeit jedoch wesentlich höher sind. Dies ist wichtig, damit die Kontaktkraft über die Lebensdauer erhalten bleibt. Darüber hinaus werden noch häufig AlMgSi- und AlZr-(TAL)-Legierungen eingesetzt. Wendet man sich wieder den als Bandmaterial verfügbaren Legierungen zu, so sind potentielle Legierungspartner mit geringer Beeinträchtigung der Leitfähigkeit z.B. Cu, Mg, Ni, Zn und Sn. Starken Einfluss hingegen besitzen Cr, Li, Mn, Si, Ti und V [12]. Aluminium ist als Werkstoff in der Elektro- und Elektronikindustrie aufgrund seiner günstigen Eigenschaften fest etabliert. Mittlerweile stehen auch unterschiedlichste Legierungen in Form von Bandmaterial zur Verfügung, was eine potentielle Nutzung für Kontaktanwendungen attraktiv macht. Eine Variante zur teilweisen Substitution von Kupfer durch Aluminium

sowie zur Schaffung von Materialübergängen zwischen Aluminium und Kupfer besteht in der Verwendung von walzplattierten Al-Cu-Bimetallbändern. Diese werden eingesetzt, um Gewicht oder Kosten einzusparen bzw. um Verbindungsstellen zwischen den beiden Metallen zu schaffen, z.B. bei Kabelschuhen, Solarzellenanschlüssen oder Batterieelektroden [13], [14].

Aufgrund des Gewichts- und des Kostenvorteils von Aluminium- gegenüber Kupferlegierungen besteht ein hoher Entwicklungsdruck bei den Herstellern und Zulieferern für Komponenten in der Automobilelektronik zur teilweisen Substitution von Kupfer- durch Aluminiumwerkstoffe. Dies erfordert in der Regel eine an die Einsatzbedingungen angepasste Oberflächenbehandlung mithilfe einer galvanischen Beschichtung des Aluminium-Substrats. Insbesondere der Vorbehandlungsprozess mit z.B. Doppel-Zinkat-Verfahren ist jedoch verfahrenstechnisch aufwändig und zeitintensiv. Daher besteht die Notwendigkeit, die gesamte Prozesskette zur galvanischen Zinn-Legierungsabscheidung auf Aluminiumsubstraten dahingehend weiterzuentwickeln, dass mit vertretbaren Prozesszeiten qualitativ hochwertige Überzüge auch auf Legierungen mit höheren Festigkeiten abgeschieden werden können.

Forschungsziele und Lösungsweg

Ziel des Projekts war die Entwicklung einer Prozesskette für die galvanische Zinn- bzw. Zinnlegierungsabscheidung auf Aluminium-Bands substraten für Anwendungen im Bereich der Automobilelektronik. Der Schwerpunkt der Untersuchungen sollte auf Verfahrensanpassungen liegen, um möglichst kurze Prozesszeiten zu erreichen (Bandgalvanik oder ähnliche Prozesse). Als Endoberflächen wurden Zinn- bzw. Zinnlegierungssysteme gewählt, die idealerweise aus bandanlagentauglichen Elektrolyten abgeschieden werden können. Eine Auswahl an infrage kommenden Elektrolyten ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Verschiedene Zinn- und Zinnlegierungselektrolyte [23], [24]

Elektrolyt / System	Schichtzusammensetzung	Beschreibung, Parameter	Vorteile	Nachteile
Zinn (Mattzinn)		stark sauer 35-60°C 10-80 A/dm ²	bandanlagentauglich, lötbare Schichten	Zwischenschicht auf Al erforderlich
Zinn-Silber	3,5% Ag	stark sauer RT 10-20 A/dm ²	bandanlagentauglich, lötbare Schichten	Zwischenschicht auf Al erforderlich
Zinn-Bismut	5% Bi	stark sauer 40°C 1-20 A/dm ²	bandanlagentauglich, lötbare Schichten	Zwischenschicht auf Al erforderlich
Zinn (Mattzinn)		pH 3,5-5,0 20-50°C 0,5-2 A/dm ²	Al direkt beschichtbar, lötbare Schichten	Gestellelektrolyt (max. 1µm/min)
Zinn-Zink	30% Zn	pH 6-7 RT 1-4 A/dm ²	Al direkt beschichtbar, lötbare, sehr korrosionsbeständige Schichten	Gestellelektrolyt (max. 0,9µm/min)

Die in Tabelle 1 vorgestellte Auswahl verschiedener Zinn- und Zinnlegierungselektrolyte lässt sich grob in zwei Gruppen einteilen. Zum einen sind verschiedene bandanlagentaugliche Elektrolyte auf dem Markt erhältlich, mit denen sich sehr hohe Abscheideraten realisieren lassen. Da diese Elektrolyte stark saure pH-Werte aufweisen, ist es jedoch erforderlich, das zinkatbehandelte Aluminiumsubstrat mit einer Zwischenschicht (üblicherweise Nickel) zu versehen. Bei der zweiten Gruppe handelt es sich um Gestellelektrolyte, die etwas längere Abscheidezeiten erfordern und im neutralen bis schwach alkalischen Bereich arbeiten, wodurch auf die Aufbringung einer Zwischenschicht eventuell verzichtet werden kann und sich die Nachteile gegenüber den Bandanlagenelektrolyten aufheben würden. Im Projekt wurde je ein Vertreter aus jeder Gruppe untersucht. Die nachstehende Skizze (siehe Abbildung 3) zeigt die geplanten Synthesewege mit bzw. ohne Zwischenschicht am Beispiel eines Zinn-Silber-(Bandanlage) bzw. Zinn-Zink-(Gestell)Elektrolyten.

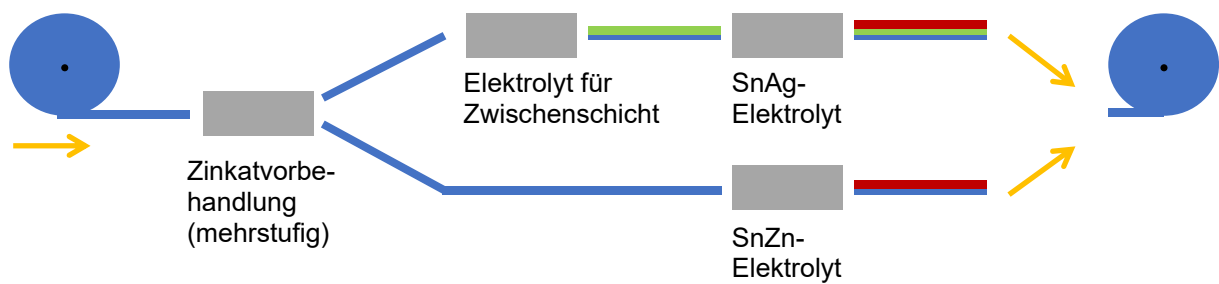


Abbildung 3: Synthesevarianten für die verschiedenen Elektrolyttypen (schematisch)

Die in Abbildung 3 dargestellte Zinkatvorbehandlung stellt einen mehrstufigen Prozess dar und umfasst üblicherweise folgende Prozessschritte („Doppelzinkat“):

- Entfettung
- Beizen
- Klären
- Zinkatbehandlung
- Aufhellen (Entfernung der ersten Zinkatschicht)
- Zinkatbehandlung

Als Zwischenschritte sind jeweils mindestens einstufige Spülvorgänge erforderlich. Eventuelle Prozessvarianten ergeben sich meistens aufgrund unterschiedlicher Erfordernisse der jeweils eingesetzten Aluminiumlegierung und deren Oberflächenzustand. Die Zielsetzung des Projekts war es, einzelne, geschwindigkeitsbestimmende Prozessschritte weiterzuentwickeln und dadurch den Gesamtprozess zu beschleunigen.

Ergebnisse

AP 1: Beschichtung

Ziele dieses Arbeitspakets sind die Optimierung der Schichthaftung sowie die Anpassung der Prozesszeit an die Erfordernisse der Bandbeschichtung.

Auswahl Aluminium-Legierungen

Zur Simulation der Bandbeschichtung waren folgende Aluminiumlegierungen als Folienmaterial in einer Foliendicke von max. 0,5 mm und einer Breite von 50 mm vorgesehen:

Al99,5	EN-AW 1050 A
AlMg3	EN-AW 5754
AlCu4Mg1	EN-AW 2024
AlCu4Mg1	EN-AW 2024 TX
AlZn5,5MgCu	EN-AW 7075
AlMg1SiCu	Al 6061-TX
AlMg4,5Mn0,7	Al-5083

Entgegen der ursprünglichen Rechercheergebnisse waren als Folienmaterial faktisch nur die Qualitäten Al99,5 und AlMg3 verfügbar. Mit diesen wurden erste Beschichtungsversuche durchgeführt. Für die Fortsetzung der Vorbehandlungs- und Abscheideversuche sowie für erste qualitative Haftfestigkeitsprüfungen wurde auf Rundmaterial mit einem Durchmesser von 30 mm der Qualitäten Al99,5, AlMg4,5Mn0,7 und AlZn5,5MgCu zurückgegriffen. Im weiteren Verlauf, speziell für quantitative Haftfestigkeitsprüfungen, wurde auf Flachmaterial der Legierungen Al99,5, AlMg3 und AlZn5,5MgCu mit einer Dicke von 2,5 mm ausgewichen. Dies ist dadurch zulässig, da bei den angedachten Bandgeschwindigkeiten von max. 10 m/min in der Praxis die Hydrodynamik bei der Vorbehandlung und Beschichtung der Al-Legierungen unerheblich ist.

Eingesetzte Beschichtungsanlagen

Zur Beschichtung der Folien wurde eine Anlage zur Beschichtung von Bandabschnitten angedacht, ähnlich dem „Karussellprinzip“, mit feststehenden Anoden und beweglicher (rotierender) Kathode (siehe Abbildung 4).

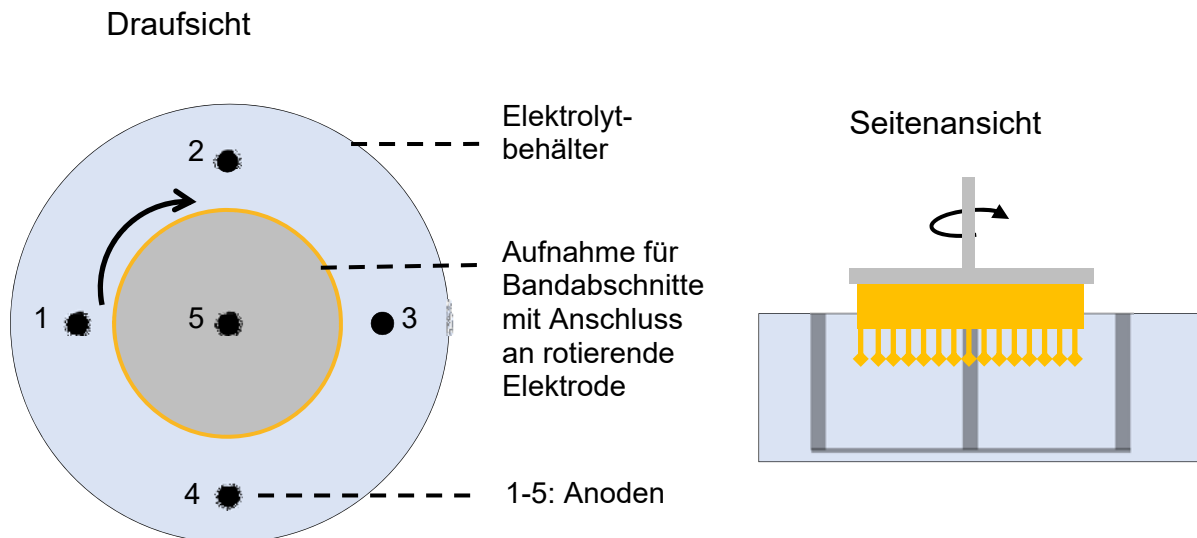


Abbildung 4: „Karussellprinzip“ für Versuchsanlage

In die Praxis umgesetzt wurde ein Versuchsaufbau mit mehreren Badbehältern für die einzelnen Vorbehandlungs- und Beschichtungsstufen (siehe Abbildung 5-Abbildung 7). Die Elektrolytbehälter der einzelnen Behandlungsschritte besitzen ein Fassungsvermögen von 5 Litern, das Volumen des Ultraschallbades für die Beize beträgt 3,5 Liter. Die Rotation der zu beschichtenden Substrate zur Simulation der Bandanlage wurde durch ein Rührwerk realisiert, wobei bei den Folien Bandabschnitte von 200 mm Länge eingespannt wurden, der Durchmesser der stranggepressten Rotationszylinder betrug 30 mm. Die unterschiedlichen „Bandgeschwindigkeiten“ wurden über die Einstellung der entsprechenden Drehzahl erreicht.



Abbildung 5: Anordnung Badbehälter im Abzug (links), Innenansicht Badbehälter (rechts)

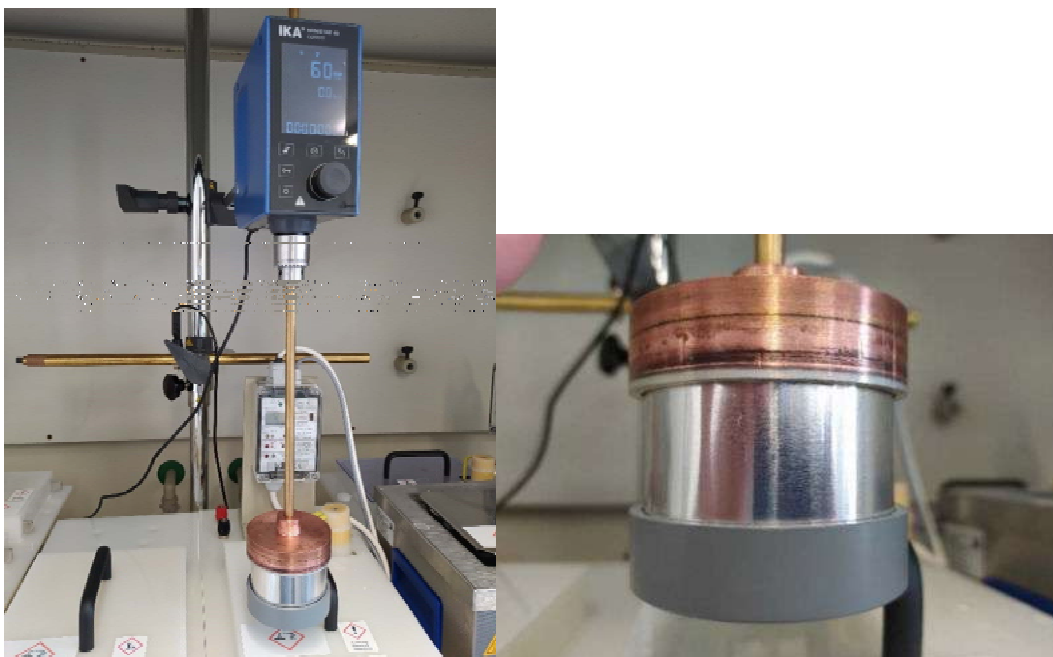


Abbildung 6: Rotationsvorrichtung zur Beschichtung von Bandabschnitten (links), Probenhalterung mit eingespannter Folie (rechts)



Abbildung 7: Probenhalterung in Einzelteilen

Bei den zuletzt einsetzten Flachproben wurde eine lineare Warenbewegung eingesetzt.

Verwendete Vorbehandlungs- und Beschichtungssysteme

Vorbehandlungssysteme für Aluminium(legierungen)

Bei allen Vorbehandlungssystemen wurden die Abkochentfettungen durch eine Reinigung mit Ethanol ersetzt, da diese Abkochentfettungen in der kurzen in der Bandbeschichtungsanlage zur Verfügung stehenden Zeit (max. 30s) keine Entfettungswirkung erzielen können. In der Praxis muss die Entfettung der Aluminiumbänder aus der Bandbeschichtungsanlage herausgenommen werden.

Vorbehandlungssystem Chemofit FLD AL (Fa. CHEMOPUR H. Brand GmbH)

- Chemopur Chemofit FLD AL (RT)

Vorbehandlungssystem DIAPREP (Fa. IPT International Plating GmbH)

- DIACLEAN ALCLEAN S (60 °C, 6 min.)
- DIAPREP ETCHANT (55 °C, 2 min.)
- DIAPREP ACTIVATOR F (35°C, 3 min.)
- DIAPREP ALBOND III (RT, 1 min.)

Vorbehandlungssystem SurTec 652 Q (Fa. SurTec Deutschland GmbH, nur Zinkatbeize)

- SurTec 652 Q

Bei allen Behandlungsschritten wurden eine Behandlungsdauer von 10s, 20s und 30s durchgeführt. Bei einer Behandlungsdauer von 30s ist bei den gängigen Bandbeschichtungsanlagen eine noch wirtschaftliche Beschichtung möglich, angestrebt wird eine Beschichtungsdauer von 10s.

Beschichtungssysteme (Elektrolyte)

Für die Beschichtungen wurden zwei Zinnlegierungselektrolyte ausgewählt, einmal ein bandanlagentauglicher, stark saurer Zinn-Silber-Elektrolyt sowie ein schwach saurer Zinn-Zink-Gestellelektrolyt.

Zinn-Silberelektrolyt Slotoloy SNA 30 (Fa. Schlötter)

Der stark saure Elektrolyt SNA30 von Fa. Schlötter auf Basis Methansulfonsäure scheidet Zinn-Silber Schichten mit einem Ag-Gehalt von etwa 3 Gewichtsprozent (Gew.%) ab. Je nach Wahl der Metallionenkonzentrationen können die Abscheidungen in der Bandanlage, oder in Gestell- bzw. Trommelanlagen vorgenommen werden. Bei den innerhalb des Projekts vorgenommenen Abscheidungen wurden folgende Metallionenkonzentrationen gewählt:

Die Beschichtungen erfolgten bei einer Stromdichte von 10 A/dm^2 bei Raumtemperatur.

Zinn-Zink-Elektrolyt Dipsol SZ 240 (Fa. Dipsol Europe GmbH)

Als Vertreter der zweiten Elektrolytgruppe (schwach sauer, Gestellelektrolyt) wurde der Zinn-Zink-Elektrolyt SZ 240 von Fa. Dipsol gewählt. Aus diesem Elektrolyten können Schichten mit einer Zusammensetzung von ca. 70% Zinn und 30% Zink abgeschieden werden. Die Abscheidungen erfolgten im pH-Bereich 6,0-7,0 bei einer Stromdichte von 3 A/dm^2 bei Raumtemperatur.

Nickelsulfamatelektrolyt MS (Fa. Schlötter)

Für die Nickelzwichenschicht bei beiden Elektrolytsystemen wurde der zusatzfreie Nickelsulfamatelektrolyt MS von Fa. Schlötter eingesetzt. Die Beschichtungen erfolgten bei einer Stromdichte von 15 A/dm^2 bei einer Temperatur von 55°C .

AP2: Charakterisierungen

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Ermittlung eines anwendungsrelevanten Eigenschaftsprofils verzinnter Aluminiumbandsubstrate sowie der Erkenntnisgewinn zum Haftungsmechanismus.

Haftfestigkeitsprüfungen

Auf Bandmaterial (Folien 0,3 bzw. 0,5 mm Dicke) wurden als Vortests Beschichtungen mit eigenspannungsreichen Nickelschichten durchgeführt, auf den Bandmaterialien wurde der Gitterschnitttest angewendet. Auf den stranggepressten Rundmaterialien kam als Alternative zum Gitterschnitttest ein Ritztest mit einem Messer mit anschließendem Abzugsversuch der Beschichtung zum Einsatz.

Stresstest mit spannungsreicher Nickelschicht

Als Substrate für den Stresstest wurden folgende Aluminiumlegierungen verwendet:

- Al99,5 EN-AW 1050 A (Bandmaterial aufgespannt in Beschichtungsvorrichtung)
- AlMg3 EN-AW 5754 (Bandmaterial aufgespannt in Beschichtungsvorrichtung)
- AlZn5,5MgCu EN-AW 7075 (Rundmaterial, Ø 30 mm, l 30 mm, verschraubt mit Kontaktstange)
- AlMg4,5Mn0,7 EN-AW 5083 (Rundmaterial, Ø 30 mm, l 30 mm, verschraubt mit Kontaktstange)

Als Vorbehandlungsserien wurden untersucht:

- Entfettung ersetzt durch chemisch-mechanische Reinigung (Ethanol) bei beiden Vorbehandlungsserien
- Vorbehandlungsserie Diaprep der Fa. IPT
- Vorbehandlungsserie Chemofit der Fa. Chemopur

Die Behandlungsdauer aller Behandlungsschritte betrug entweder 10, 20 oder 30s.

Für die Probenbeschichtung wurde ein modifizierter Watt's- Nickelelektrolyt eingesetzt, welcher durch Zugabe von Butindiol erhöhte Zugeigenspannungen aufweist. Die Zugspannungen lagen bei 450 – 500 N/mm². Sie wurden überprüft und bestätigt anhand des Spannungsmessgeräts MSM200 des fem.

Die Beschichtungsdauer betrug ebenfalls 10, 20, und 30s bei einer Stromdichte von 10 A/dm², die simulierte Bandgeschwindigkeit lag zwischen 6 und 24 m/min in Intervallen von 3 m/min.

Beurteilung:

Bei allen Aluminiumlegierungen ergeben sich bei einer Vorbehandlungsdauer von 10s Rissbildungen und Schichtabhebungen. Ab einer Vorbehandlungsdauer von 20s zeigen sich keine Risse und Abhebungen, unabhängig von der „Bandgeschwindigkeit“, der Aluminiumlegierung und Vorbehandlungsserie. Nur bei den Aluminiumlegierungen AlZn5,5MgCu und AlMg4,5Mn0,7 scheint eine Haftfestigkeit vorzuliegen. Mögliche Ursachen hierfür scheint eine Belagbildung (Oxidschicht) zu sein, vermutlich verursacht durch die edlen Legierungszusätze Kupfer und Mangan. Der Belag kann durch die Aktivierung in dieser kurzen Zeit wohl nicht vollständig entfernt werden. Diese Vermutung wird durch keine bzw. geringere Gasentwicklung im Vergleich zum „Regelfall“ bestärkt. Eine Aktivierung der höherlegierten Aluminiumlegierungen innerhalb der Behandlungsdauer (max. 30s) scheint schwierig zu sein.

Ebenfalls als Ursache in Betracht kommen könnte eine teilweise Entfernung der Zinkatschicht durch den stark sauren Nickelelektrolyten.

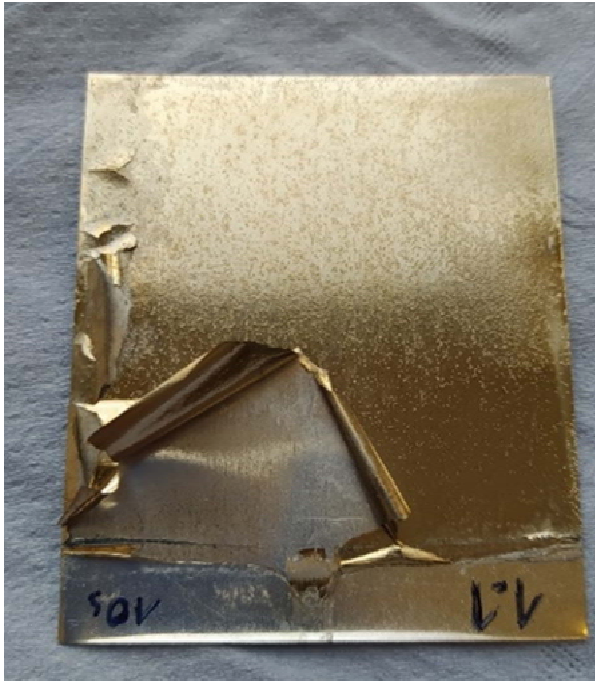


Abbildung 8: Typische Schichtabhebung der spannungsreichen Nickelschicht

Gitterschnitttest (nach DIN EN ISO 2409 bzw. ASTM 3359)

Bei den runden Vollmaterialien wird der Gitterschnitttest durch Ritzen mit dem Messer ohne Schablone simuliert. Für die planen Geometrien kann die Haftfestigkeitsprüfung mittels Gitterschnitttest (nach DIN ISO 2409 bzw. ASTM 3359) regulär durchgeführt werden. Bei allen Aluminiumlegierungen wird unabhängig von der „Bandgeschwindigkeit“ ab einer Behandlungsdauer in den Vorbehandlungsschritten von 30s eine haffeste Beschichtung erreicht. Die Haftfestigkeit ist nur abhängig von der Vorbehandlungsdauer, die Hydrodynamik wirkt sich nicht auf die Vorbehandlungsqualität aus.



Abbildung 9: Ritztest an Rundmaterial



Abbildung 10: Gitterschnittprüfung einer haftfesten Nickelschicht auf Al-Folie

Temperaturschock-Test

Die beschichteten Proben werden für 2 Stunden bei 200°C ausgelagert und anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt. Durch unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Substrate und der aufgetragenen Beschichtungen hebt sich die Beschichtung bei zu geringer Haftfestigkeit partiell vom Substrat ab (Blasenbildung). Die Beurteilung wird im Querschliff durchgeführt.

Ergebnisse der lichtmikroskopischen Querschliffuntersuchungen:

Al99,5:

Bei dem Reinaluminiumsubstrat Al99,5 treten nach dem Temperaturschock-Test keine Haftfestigkeitsprobleme auf. Teilweise treten dendritische Abscheidungen bei Beschichtungen ohne Nickel-Zwischenschicht auf. Auch eine Ultraschall-Unterstützung während der Vorbehandlung (Beize) bringt keine Verbesserung.



Abbildung 11: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahme, Al 995_IPT_SnAg

AlMg3:

Hier treten ohne Temperaturschock-Test keine Haftfestigkeitsprobleme auf. Nach dem Temperaturschock-Test gibt es vereinzelt eine Blasenbildung, diese ist jedoch unabhängig von der Vorbehandlungsserie (Chemopur / IPT) und der Beschichtung mit oder ohne Nickel-Zwischenschicht.

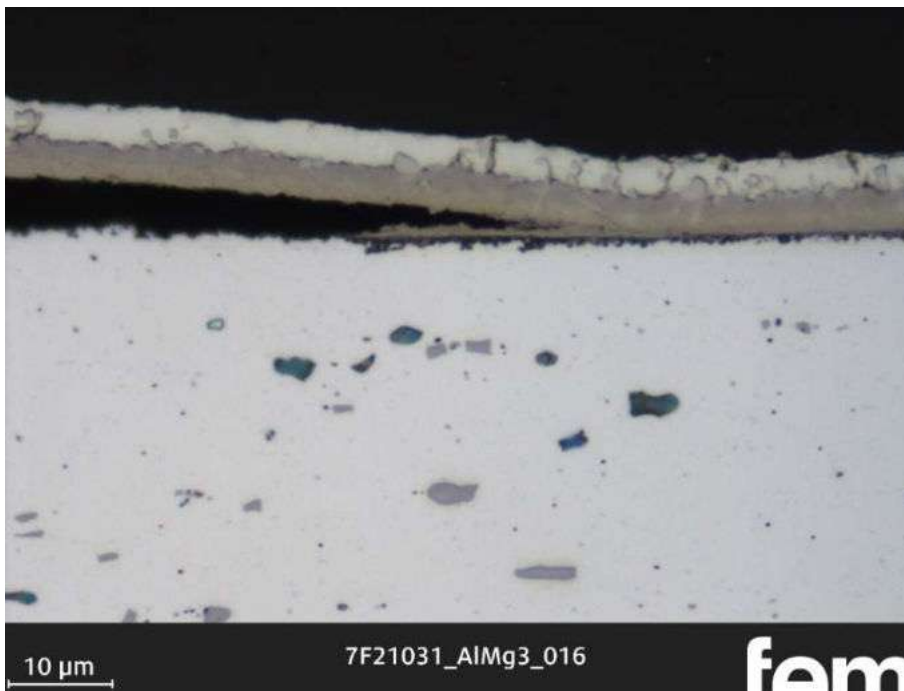


Abbildung 12: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahme, AlMg3_Chemopur_Ni-SnAg

AlZn5,5MgCu:

vereinzelt treten Haftfestigkeitsprobleme auf bei der Beschichtung ohne Nickel-Zwischenschicht, unabhängig von der Vorbehandlungsserie und der Endsicht. Die Abhebungen sind nicht flächig ausgedehnt, sondern lokal begrenzt in Form von kleinen Blasen.



Abbildung 13: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahme, AlZn5,5MgCu_IPT_SnAg

Um die Ursache für die Blasenbildung näher zu erforschen, wurden REM-Oberflächenuntersuchungen und EDX-Analysen an den unbeschichteten Substraten durchgeführt.

Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Querschliffuntersuchungen:

AlMg3:

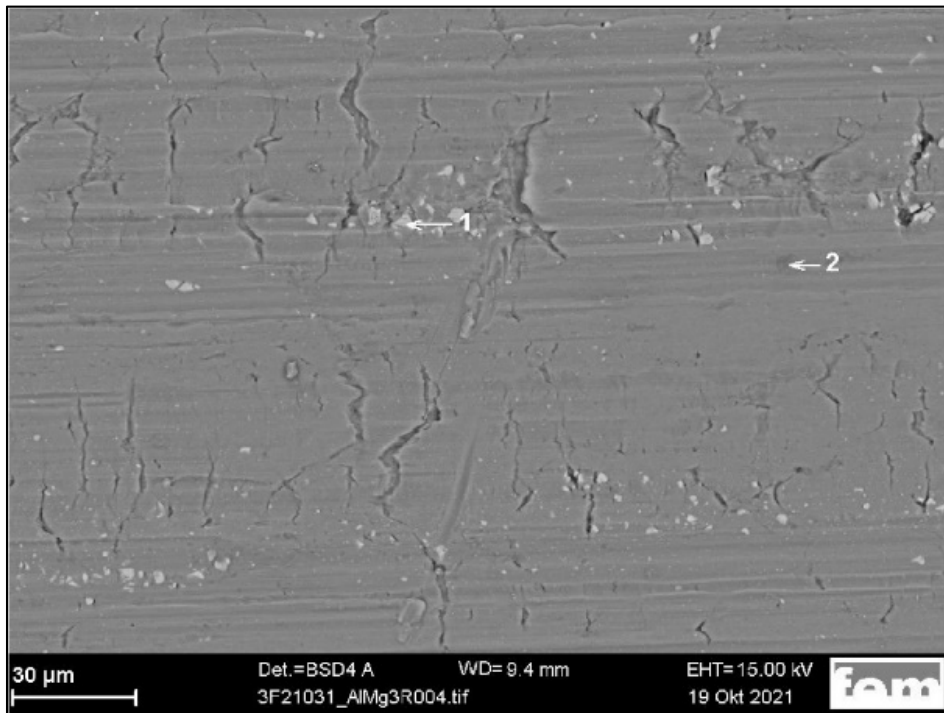


Abbildung 14: REM-Oberflächenaufnahme AlMg3

EDX-Messung an der Stelle 1: Al, Mn, Fe

EDX-Messung an der Stelle 2: Al, Mg

Die anhand der REM-Untersuchung nachgewiesenen Rückstände (edlere Metalle, Oxide) auf der Oberfläche sowie zerklüftete Oberflächenbereiche können zu Problemen bei der Vorbehandlung, vor allem der Aktivierung, führen und Haftungsprobleme verursachen.

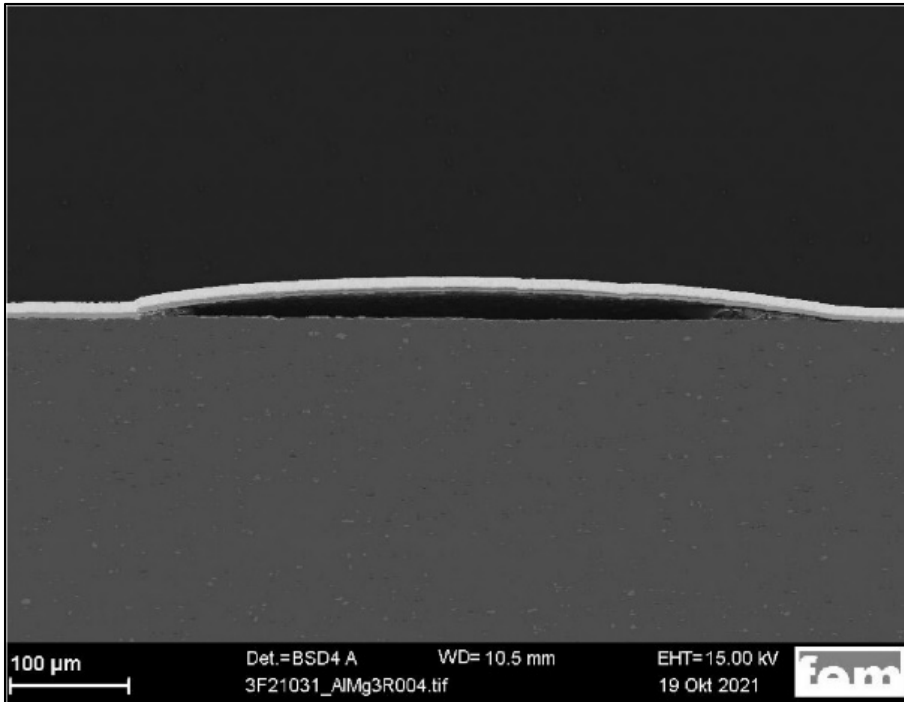


Abbildung 15: REM-Querschliffaufnahme AIMg3, Chemopur, Ni/SnAg, Thermoschock, Übersicht

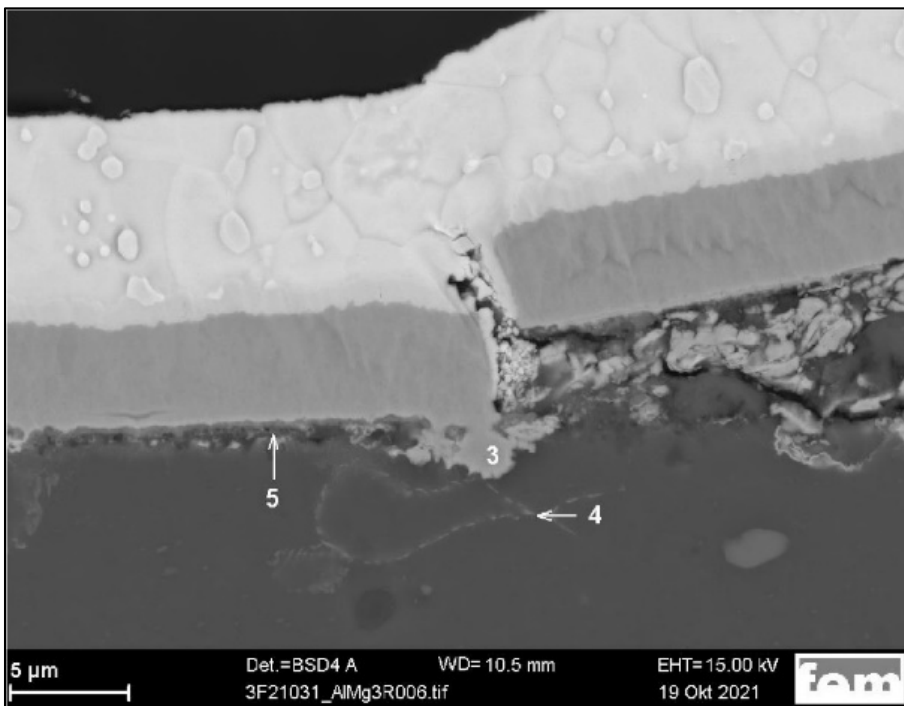


Abbildung 16: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahme AIMg3, Chemopur, Ni/SnAg Thermoschock, Detail mit Messstellen EDX

EDX-Messung Stelle 3: Ni
EDX-Messung Stelle 4: Zn
EDX-Messung Stelle 5: Al, Zn, Ni, Fe

Mit EDX wurde nachgewiesen, dass Zink (aus der Zinkatvorbehandlung) offensichtlich nicht nur auf der Aluminiumoberfläche vorliegt, sondern auch teilweise in tiefere Bereiche des Substrats eingedrungen ist. Dies kann beispielsweise durch die Gegenwart von Rissen in der Oberfläche bedingt sein, so dass Zinkatbeize in oberflächennahen Bereichen in die Korngrenzen eindringt und dort abgeschieden wird. Dies kann zur Zerrüttung der Korngrenzen und dem Ausbrechen einzelner Bereiche führen. Dadurch kann sich infolge der Belastung während des Temperaturschock-Tests die Nickel-Zwischenschicht vom Substrat trennen und brechen und es tritt eine Schichtabhebung auf.

AlZn5,5MgCu:

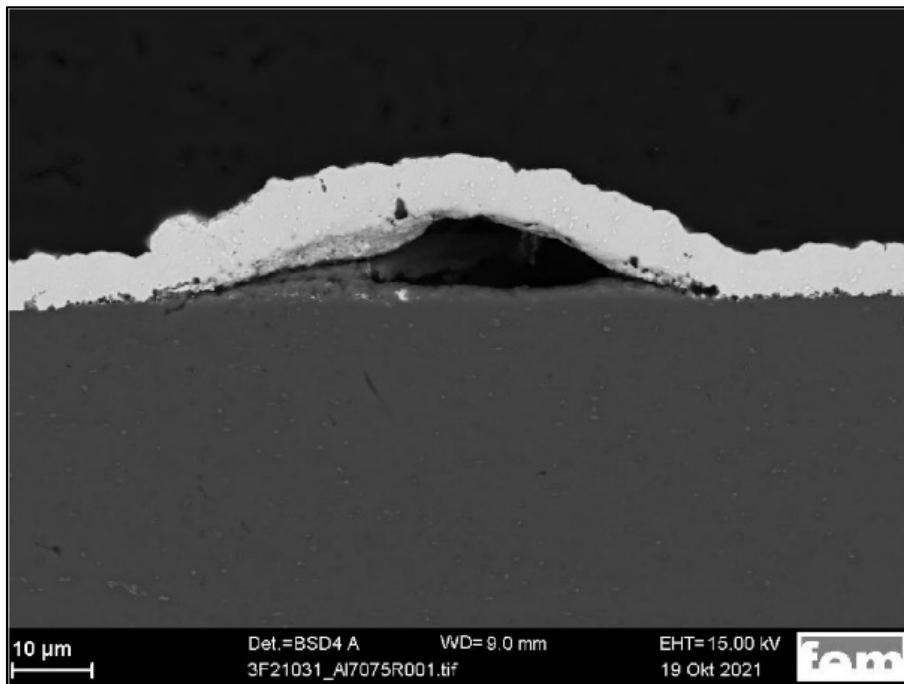


Abbildung 17: REM-Querschliffaufnahme AlZn5,5MgCu, IPT, SnAg (Übersicht Blase)

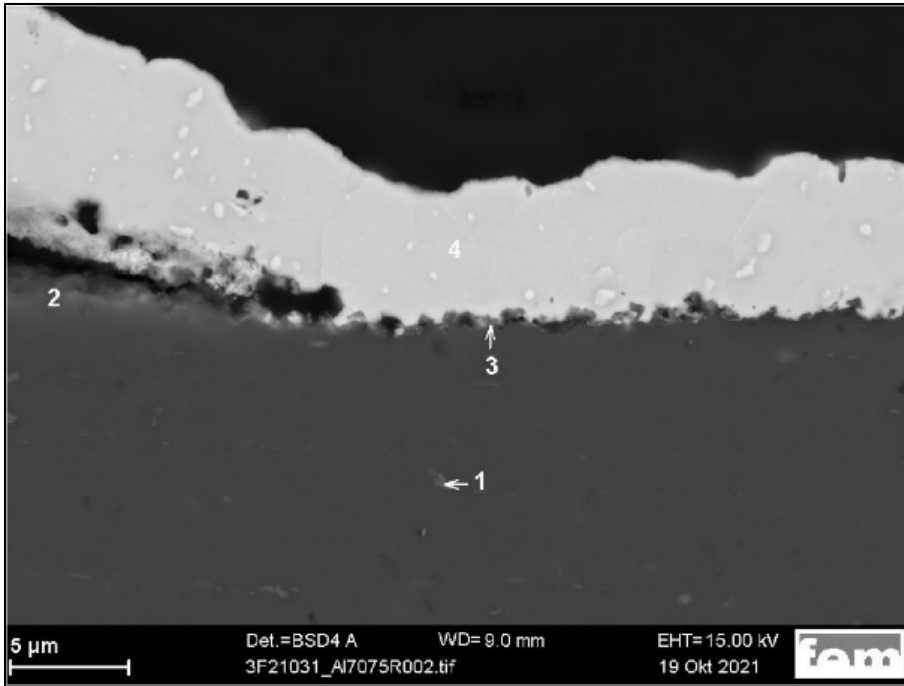


Abbildung 18: REM-Querschliffaufnahme AlZn_{5,5}MgCu, IPT, SnAg (Detail Blase), mit EDX-Messstellen

- EDX-Messung Stelle 1: Al, Fe
- EDX-Messung Stelle 2: Al, Zn, Sn
- EDX-Messung Stelle 3: Al, Sn, Zn, Fe
- EDX-Messung Stelle 4: Sn

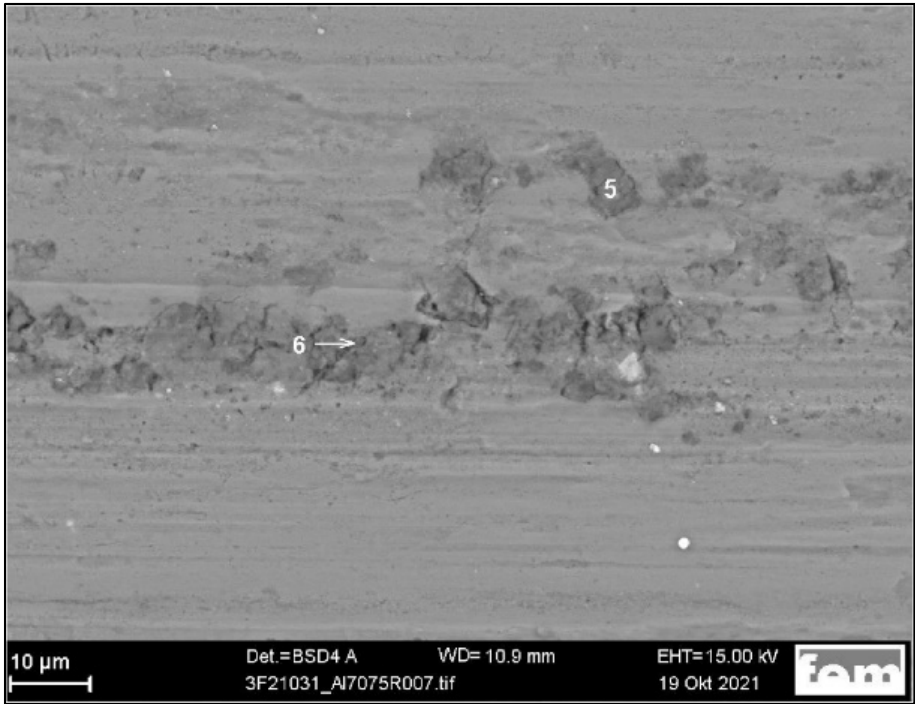


Abbildung 19: REM-Oberflächenaufnahme AlZn5,5MgCu

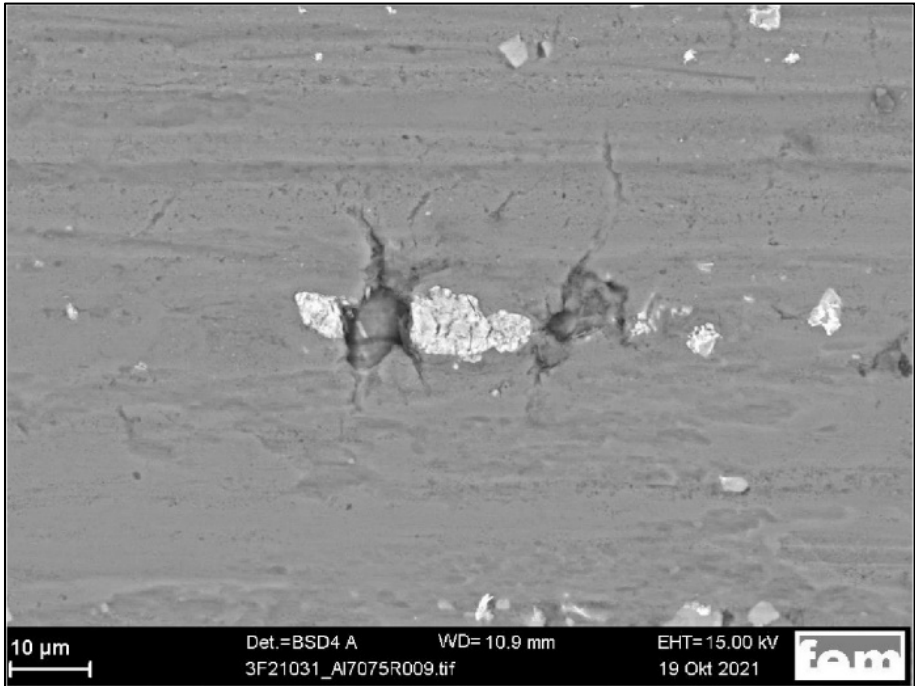


Abbildung 20: REM-Oberflächenaufnahme AlZn5,5MgCu

EDX-Messung Stelle 5 und 6: Al, Mg, O
EDX-Messung Stelle 7: Cu

Auf der Oberfläche befinden sich noch relativ große Bereiche (Stellen 5 und 6) mit Anhaftungen von Aluminium- und Magnesiumoxiden. Diese Oxidreste wurden durch die Aktivierung nicht vollständig entfernt. An diesen Stellen ist die Haftfestigkeit nur sehr gering, es bilden sich Blasen nach dem Temperaturschock-Test.

POSI-Test

Beim POSI-Test handelt es sich um eine Haftzugfestigkeitsprüfung nach ISO 4624 / 16276-1, ASTM D4541 / D7234, AS/NZS 1580 und ZTV-ING (Klasse 1 nach DIN 51220). Die Haftzugfestigkeit (Abreißfestigkeit) dient als Kennwert für die Adhäsion oder Haftung von Schichten. Die Haftzugfestigkeit wird mit Hilfe der Haftzugprüfung (auch Abreißversuch genannt) ermittelt.



Abbildung 21: Verwendetes Haftfestigkeitsprüfgerät DeFelsko PosiTest AT-A [https://de.defelsko.com/positest-at?gclid=EAlalQobChMIstKq85n6-AIVB_hRCh2UEQsJEAAAYiAAEgJiSPD_BwE]

Der portable, handbetriebene PosiTest Adhäsionstester Automatic misst die benötigte Kraft, um eine definierte Fläche einer Beschichtung unter Verwendung von hydraulischem Druck von einem Untergrund abzuziehen. Der Druck wird in MPa und PSI auf einer digitalen Präzisionsmessuhr angegeben und kann somit in Bezug zur Haftfestigkeit der Beschichtung auf dem Untergrund gebracht werden.

In Übereinstimmung mit der ISO 4624 und ASTM D4541 kann mit dem PosiTest AT-A die Haftung einer Beschichtung beurteilt werden, indem die höchste Zugkraft vor dem Ablösen vom Untergrund bestimmt wird.

Für die Versuche wurde ein Dolly mit 14 mm Durchmesser verwendet, hierbei liegt der Messbereich zwischen 0 und 40 MPa.

Der Dolly wird auf die gereinigte Substrat-Oberfläche aufgeklebt, der Kleber wird ausgehärtet. Die zu messende Testfläche wird mit einer Lochkreissäge freigelegt und die Messung durchgeführt.

Nach einigen Vorversuchsreihen zur quantitativen Haftfestigkeitsprüfung wurde deutlich, dass die Haftfestigkeitswerte bei einer Vorbehandlungsdauer kleiner 30s, unabhängig von Vorbehandlungsserie und Aluminiumlegierung starken Schwankungen unterliegen. Eine haftfeste Beschichtung kann dadurch nicht gewährleistet werden. Für die weiteren Untersuchungen wurden nur eine Behandlungsdauer von 30s berücksichtigt.

Eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Haftfestigkeitswerte nach dem POSI-Test, alle Werte in MPa

Schichtsystem	Vorbehandlungssystem Chemopur				Vorbehandlungssystem IPT				Ø Substrat
	Ni SnAg	SnAg	Ni SnZn	SnZn	Ni SnAg	SnAg	Ni SnZn	SnZn	
Substrat Al 99,5	= 1,9	= 2,5	= 2,4	≥ 3,8	= 3,6	= 2,3	= 4,1	= 3,1	3,0
Substrat AlMg3	≥ 4	= 1,5	≥ 4,9	≥ 8,5	= 4,6	= 3,3	≥ 4,5	= 6,2	4,9
Substrat AlZn5,5MgCu	≥ 4,3	= 2,5	≥ 5,4	= 2,3	≥ 5,5	≥ 4,2	≥ 5,6	≥ 4,9	4,3
Ø Schichtsystem	3,9	2,2	4,2	4,9	4,6	3,3	4,7	4,7	

Zur Erläuterung der Tabelle:

Alle Werte in der Tabelle sind in MPa angegeben.

Als gute Haftfestigkeit wurden Werte $\geq 4,0$ MPa festgelegt.

Steht vor dem Wert ein =-Zeichen, so erfolgte der Abriss zwischen Substrat und Beschichtung, der Wert entspricht der eigentlichen Haftfestigkeit.

Steht vor dem Wert ein \geq -Zeichen, so erfolgte der Abriss zwischen Stempel und Beschichtung, der Wert der eigentlichen Schichthaftfestigkeit auf dem Substrat ist größer.

Haftfestigkeit aus Sicht der Aluminiumlegierungen (Substrate):

Für die Rein-Aluminiumsubstrate Al99,5 ergeben sich eher geringe Haftfestigkeitswerte, unabhängig von der Vorbehandlung und dem Beschichtungssystem. Einzig das Beschichtungssystem Nickel-Zwischenschicht / IPT-Vorbehandlung erreicht einen ausreichenden Wert.

Bei der Aluminiumlegierung AlMg3 ergeben sich gute Haftfestigkeiten bei der Beschichtung mit Zinn-Silber mit einer Nickel-Zwischenschicht, bei der Beschichtung mit Zinn-Zink werden gute Haftfestigkeitswerte mit und ohne Nickel-Zwischenschicht erreicht. Dies ist bei beiden Vorbehandlungsserien DIAPREP/IPT und Chemofit/Chemopur der Fall.

Gute Haftfestigkeitswerte ergeben sich bei der Aluminium-Legierung AlZn5,5MgCu bei der Beschichtung mit Zinn-Silber und Zinn-Zink bei der Vorbehandlungsserie Chemofit/Chemopur, bei Zinn-Zink nur mit einer Nickel-Zwischenschicht.

Bei der Vorbehandlungsserie DIAPREP/IPT werden gute Haftfestigkeitwerte bei Zinn-Silber- und Zinn-Zink-Beschichtungen erreicht, unabhängig ob mit oder ohne Nickel-Zwischenschicht.

Haftfestigkeit aus Sicht der Vorbehandlungsserie:

Die beiden Vorbehandlungslinien Chemopur und IPT ergeben auf Al99,5 nur eine geringe Haftfestigkeit. Die Haftfestigkeit auf den Al-Legierungen AlMg3 und AlZn5,5MgCu ist gut bei beiden Vorbehandlungslinien und den Schichtsystemen mit Nickel-Zwischenschicht (Chemopur-Vorbehandlung) bzw. allen Schichtsystemen (IPT-Vorbehandlung).

Haftfestigkeit aus Sicht des Beschichtungssystems:

Beide Beschichtungssysteme erreichen auf dem Rein-Aluminiumsubstrat eine nur geringe Haftfestigkeit. Die Haftfestigkeit bei der Beschichtung mit SnAg ohne Nickel-Zwischenschicht ist ebenfalls gering.

Die Haftfestigkeit auf den Al-Legierungen AlMg3 und AlZn5,5MgCu ist gut bei beiden Vorbehandlungslinien und den Schichtsystemen mit Ni-Zwischenschicht (Chemopur-Vorbehandlung) bzw. allen Schichtsystemen (IPT-Vorbehandlung).

Kontaktwiderstandsmessungen

An beschichteten Prüflingen wurde der Übergangswiderstand gegen einen goldbeschichteten Pin (Präzisionsprüfstift 2021_D_1.5N-Au-0.8 der Firma PTR) mit einer halbkreisförmigen Kontaktfläche mit einem Durchmesser von 0,8 mm gemessen. Die Kraft wurde manuell in einem Kraftmessstand aufgebracht. Die Kraftmessung erfolgte über eine Kraftmessdose KD40s-10N der Firma ME-Messsysteme und die Auswertung über einen Messverstärker GSV-2 der Firma ME-Messsysteme.

Die Messung des Widerstandes nach der Vierleitermethode erfolgte über ein Messgerät Modell 2410 der Firma Keithley. Die Aufprägung des Stromes und die Messung des Spannungsabfalls erfolgten am Pin durch angelötete Messleitungen. An der Flachprobe erfolgte die Kontaktierung über eine vergoldete Kelvinklemme.

Die Widerstands- und Kraftmessung wurde mit Hilfe der fem-eigenen Software SO-RAYA-4PP-ContRes-V1 ausgewertet und aufgezeichnet. Für die Bestimmung jedes Widerstandswertes wurden zehn verschiedene Ströme von 0,1 – 1 A aufgeprägt und der jeweilige Spannungsabfall gemessen. Der Widerstand wurde aus der Geradensteigung der linearen Anpassung der Messwerte bestimmt.

Die Anpresskraft wurde von 0,1 N bis 2,0 N variiert und in Abhängigkeit davon der Übergangswiderstand bestimmt.

Der Prüfstand ist in Abbildung 22 dargestellt.

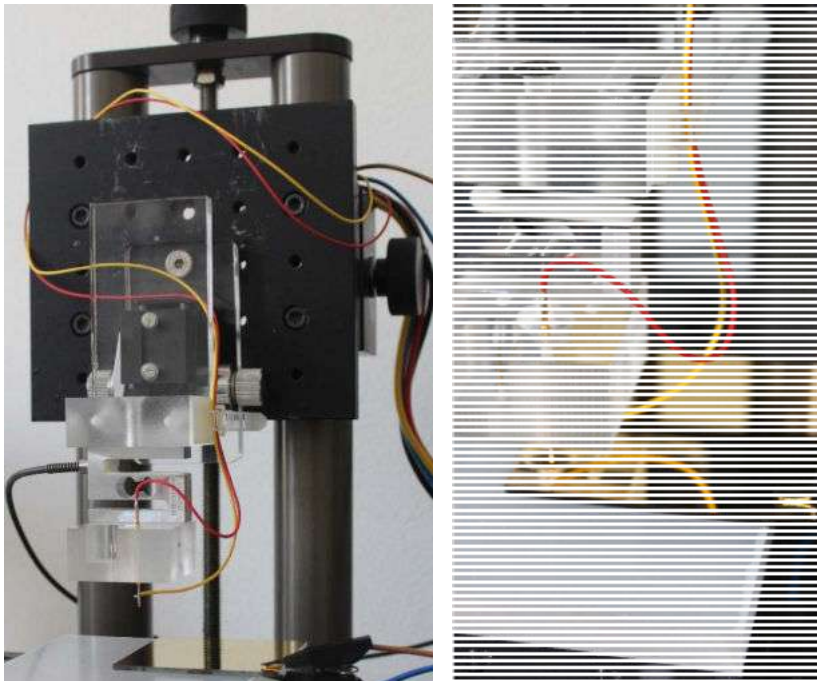


Abbildung 22: Kontaktwiderstandsmessstand

Die bei den Kontaktwiderstandsmessungen erhaltenen Ergebnisse sind als Widerstand vs. Kontaktkraft in Abbildung 23 aufgetragen.

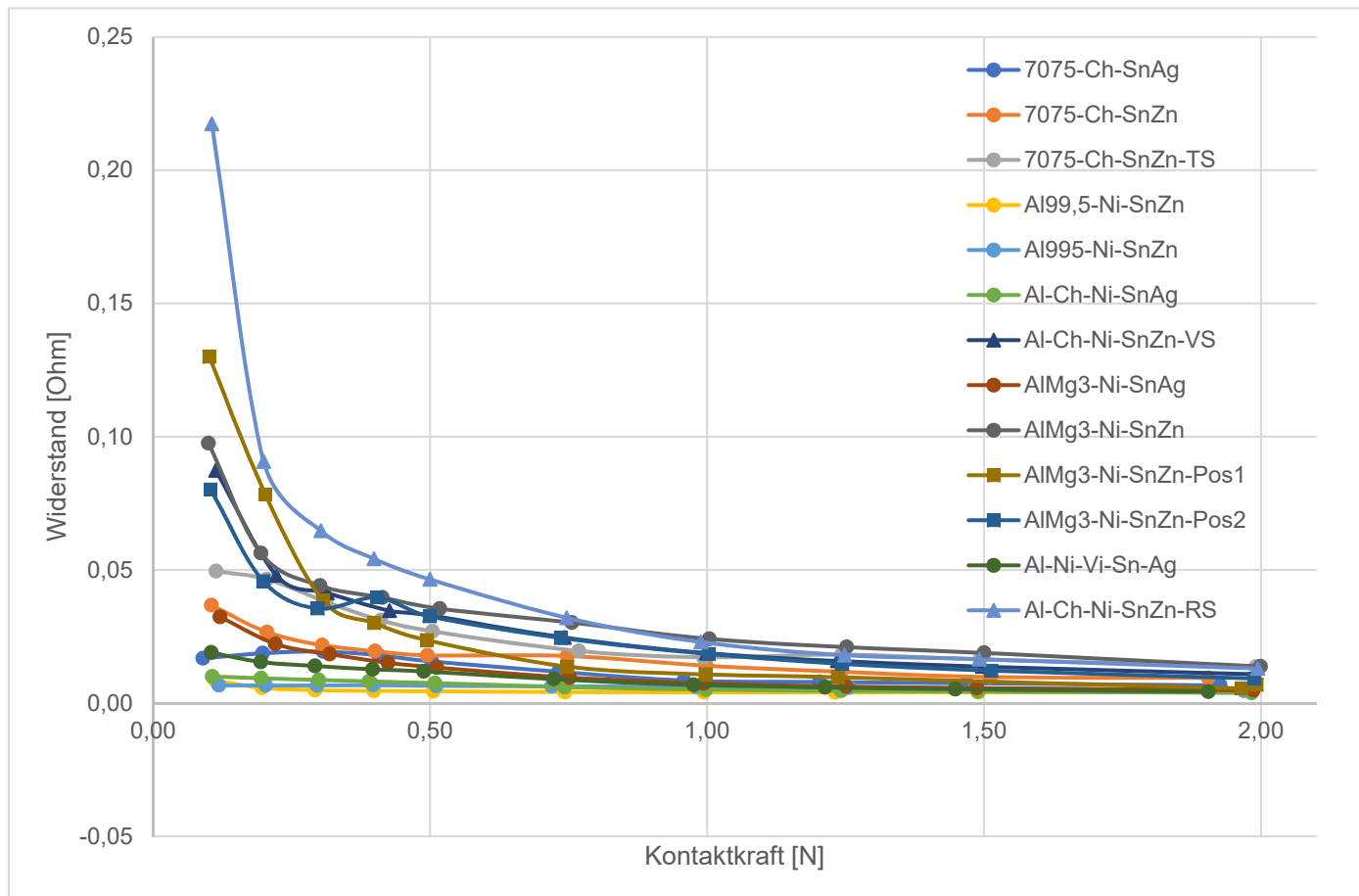


Abbildung 23: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit der Kontaktkraft

Ergebnisse:

Die Zinn-Silber- und Zinn-Zink-Beschichtung weisen bei höheren Kontaktkräften den gleichen Kontaktwiderstand auf ($< 0,25$ Ohm ab $0,75$ N Auflagekraft). Der Kontaktwiderstand wird dabei nicht von einer evtl. aufgetragenen Nickel-Zwischenschicht beeinflusst.

Die Zinn-Zink-Beschichtung weist bei einer geringeren Auflagekraft als $0,75$ N höhere Widerstandswerte auf als die Zinn-Silber-Beschichtung, da die Schichten rauer sind und erst bei höherer Auflagekraft durch den Messstift eingeebnet werden (die Auflagefläche wird dem Messstift angepasst).

Korrosionstests

Die Korrosionstests wurden an beschichteten Proben vorgenommen. Die Auslagerung erfolgte für 48h im neutralen Salzsprühtest NSS. Eine Fotodokumentation der Bleche nach der Auslagerung zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Fotodokumentation der Proben nach 48h Auslagerung im NSS

Schichtsystem	Vorbehandlungssystem Chemopur				Vorbehandlungssystem IPT			
	Ni SnAg	SnAg	Ni SnZn	SnZn	Ni SnAg	SnAg	Ni SnZn	SnZn
Substrat Al 99,5								
Substrat AlMg3								
Substrat AlZn5,5MgCu								

Wie in Tabelle 3 zu erkennen ist, sind auf den Oberflächen vielfach deutliche Korrosionserscheinungen zu erkennen. Tendenziell sind folgende Proben weniger stark angegriffen: die Zinn-Zink-Beschichtung ohne Nickel-Zwischenschicht, unabhängig von der Vorbehandlungsserie sowie die Zinn-Silber-Beschichtung mit der Chemofit-Vorbehandlungsserie von Chemopur.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Proben mit geringem Korrosionsangriff in Tabelle 4 grün umrandet hervorgehoben.

Tabelle 4: Fotodokumentation der Proben nach 48h Auslagerung im NSS, grüne Markierungen für Proben mit geringem Korrosionsangriff

Schichtsystem	Vorbehandlungssystem Chemopur				Vorbehandlungssystem IPT			
	Ni SnAg	SnAg	Ni SnZn	SnZn	Ni SnAg	SnAg	Ni SnZn	SnZn
Substrat Al 99,5								
Substrat AlMg3								
Substrat AlZn5,5MgCu								

Texturmessungen Substrate

Um den Einfluss der Textur der Aluminiumsubstrate auf die unterschiedliche Wirkungsweise der Vorbehandlungs- und Beschichtungssysteme zu untersuchen, wurden an mehreren Aluminiumsubstrate Texturmessungen vorgenommen.

Geprüfte Aluminiumlegierungen:

- Al995 Blech 2mm
- Al995 Blech
- Al-5083 Blech 2mm
- Al-7075 Blech 2mm
- Al-5083 Zylinder
- Al-7075 Zylinder

Übersichtsaufnahmen von Diffraktogrammen mit zweidimensionaler Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Röntgendiffraktometer D8 Discover Series II in GADDS-Konfiguration („General Area Detector Diffraction System“) von Bruker AXS gemessen. Die Messung erfolgte mit folgenden Parametern:

Tabelle 5: Parameter bei der Röntgendiffraktometrie

Röntgenröhre	Cu K α 40kV/40mA
Röntgenoptik	Göbelspiegel 2nd Gen., fokussierend; Rundblende D = 0,5 mm Kollimator D = 0,5 mm
Probenfokussierung	Laser-Video-Einheit
Detektor	Flächendetektor Bruker Vantec-500; 512 Pixel Auflösung; Abstand 20 cm
Messbereich	4 Detektorbilder bei 22, 44, 66, 88° 2 Θ
Zählzeit	180s je Detektorbild

Die Detektorbilder wurden durch Integration in einzelne Diffraktogramme umgewandelt und in der Software DIFFRAC.EVA 6 zu einem einzelnen Diffraktogramme verbunden. Der qualitative Phasenbestand wurde mit der Software DIFFRAC.EVA 6 von Bruker AXS durch Abgleich der Reflexe mit der ICDD-PDF-2 Datenbank („International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File“) und der COD-Datenbank („Crystallography Open Database“) bestimmt.

Bestimmung der kristallographischen Textur aus zweidimensionaler Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Röntgendiffraktometer D8 Discover Series II in GADDS-Konfiguration („General Area Detector Diffraction System“) von Bruker AXS gemessen. Die Messung erfolgte mit folgenden Parametern:

Tabelle 6: Parameter bei der Röntgendiffraktometrie (Texturmessung)

Röntgenröhre	Cu K α 40kV/40mA
Röntgenoptik	Göbelspiegel 2nd Gen., fokussierend; Rundblende D = 0,5 mm Kollimator D = 0,5 mm
Probenfokussierung	Laser-Video-Einheit
Detektor	Bruker Vantec-500; 512 Pixel Auflösung; Abstand 20 cm
Messbereich	279 Detektorbilder: 6 x Theta-Scans @ 42° 2 θ 118 x Phi-Scans @ 42° 2 θ 4 x Theta-Scans @ 72° 2 θ 151 x Phi-Scans @ 72° 2 θ
Zählzeit	30s je Detektorbild

Die Detektorbilder wurden in der Software Multex 3 der der Firma Bruker AXS durch Integration in einzelne Diffraktogramme umgewandelt und mit einer Auflösung von 10° zu Polfiguren zusammengesetzt.

Die Auswertung der Textur erfolgte qualitativ anhand der Polfiguren des $\langle 111 \rangle$, $\langle 002 \rangle$, $\langle 022 \rangle$ und des $\langle 113 \rangle$ -Reflexes.

Die Art und Stärke der kristallographischen Textur wurde durch Bestimmung der Texturkomponenten und Verfeinerung der Texturkomponenten in dem Softwarepaket Miltex 3 von Bruker AXS aus den Polfiguren bestimmt.

Ergebnisse:

Das gemessene Diffraktogramm der Probe Al995 mit eingezeichneten Reflexlagen der Phase Aluminium, und kristallographischen Daten ist in Abbildung 24 dargestellt und wurde zum Einrichten der Messroutine für die Polfiguren verwendet.

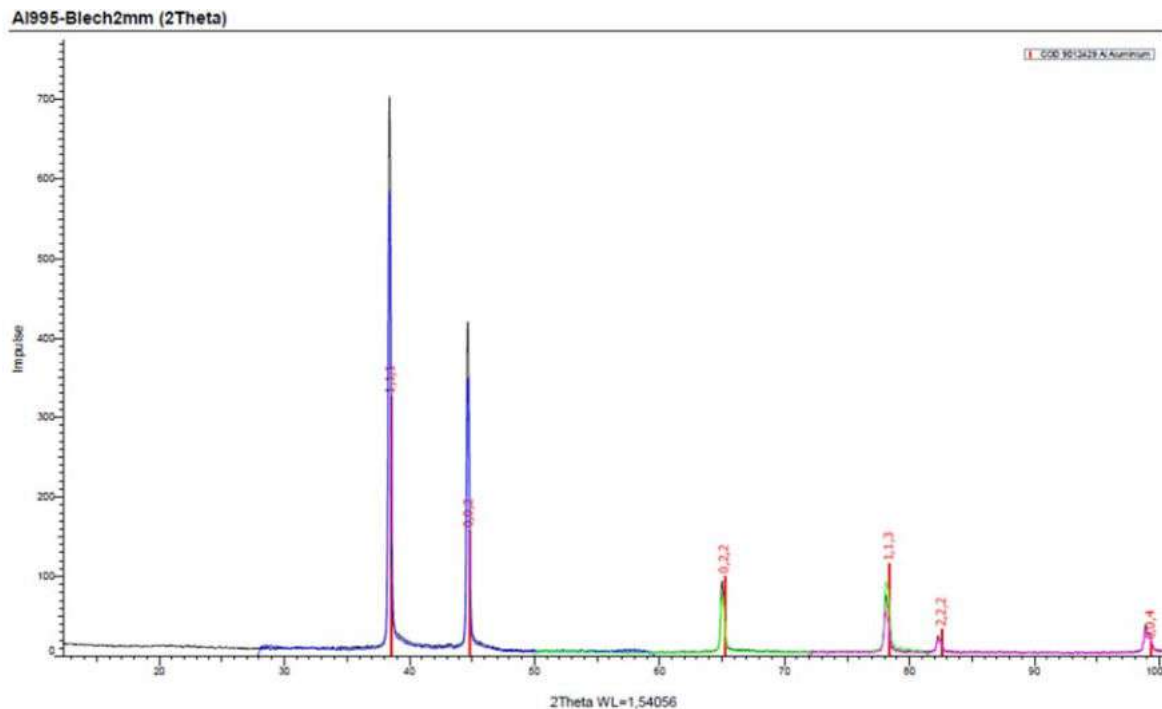


Abbildung 24: Diffraktogramm der Probe Al995

Die gemessenen Polfiguren des $\langle 111 \rangle$, $\langle 002 \rangle$, $\langle 022 \rangle$ und des $\langle 113 \rangle$ -Reflexes sind für alle Proben in den nachstehenden Abbildungen zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Texturmessung für die beiden Bleche aus reinem Aluminium zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7: Polfiguren der Proben Al-995-Blech2mm und Al995-Blech

Polfigur / Probe	Al995-Blech2mm	Al995-Blech (90° gedreht)
<111>		
<002> / <001>		
<022> / <011>		

Die Proben zeigen prinzipiell eine identische Walztextur, allerdings sind in beiden Fällen die Polfiguren „verrauscht“.

Eine Erklärung hierfür sind die hohen Kristallitgrößen, welche die beiden Proben aus Reinaluminium aufweisen. Dies ist beispielsweise erkennbar an der „Spotiness“ – d.h.

die Gegenwart weniger großer Kristallite im Messbereich – in den Detektorbildern (Abbildung 25). Die kleine Messfläche im GADDS-System (0,5mm) führt bei großen Kristalliten in den Proben zu einer schlechten Kornstatistik. In den Polfiguren sind die Intensitätsmaxima von einzelnen Kristalliten erkennbar. Ursache dürfte das Fehlen von ausscheidungsbildenden Legierungselementen sein, wodurch das Kristallwachstum bei der Herstellung nicht behindert wird.

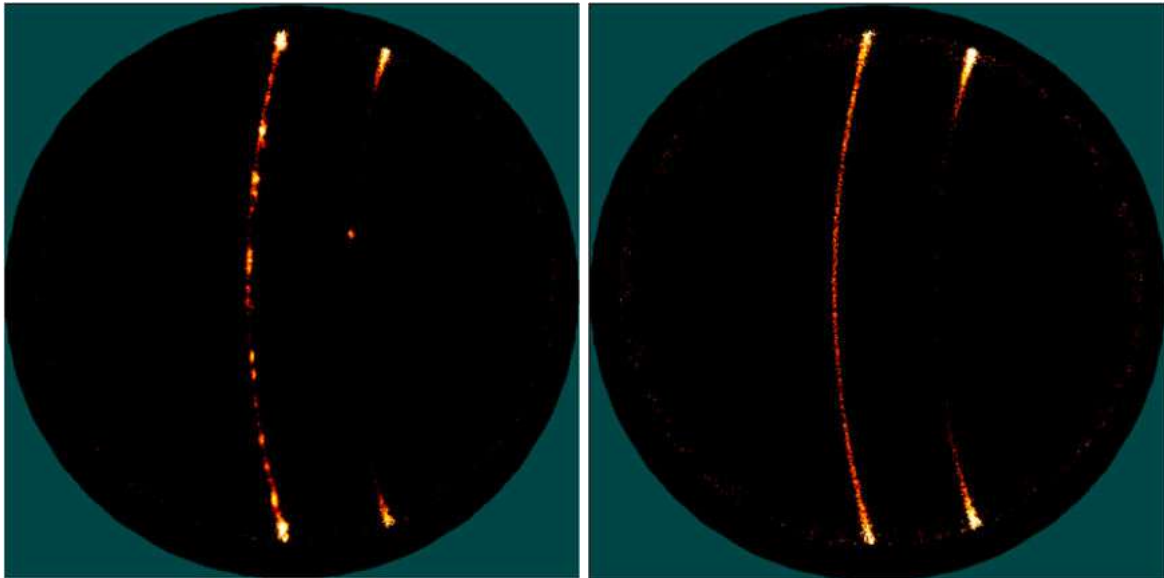
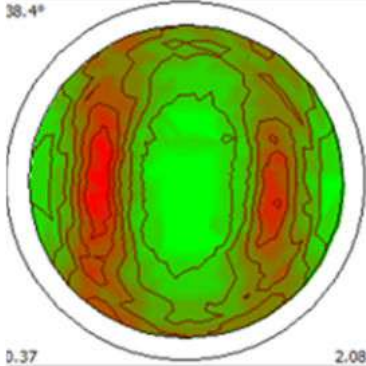
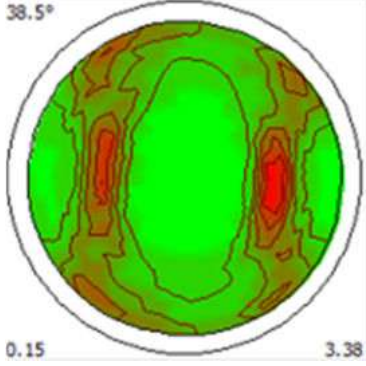
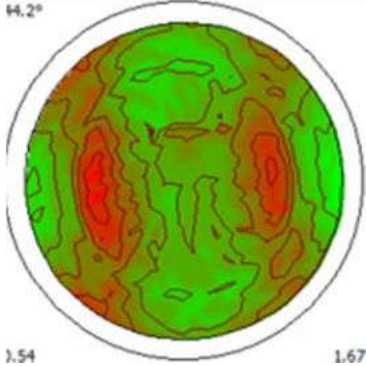
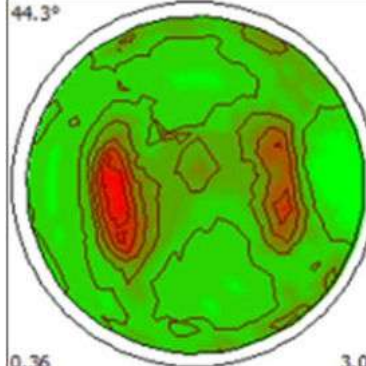
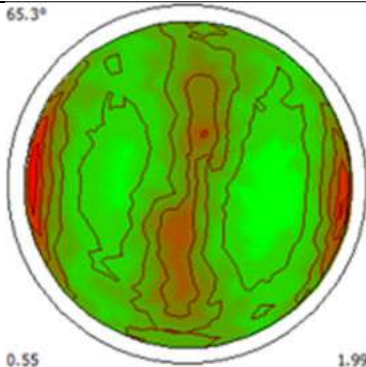
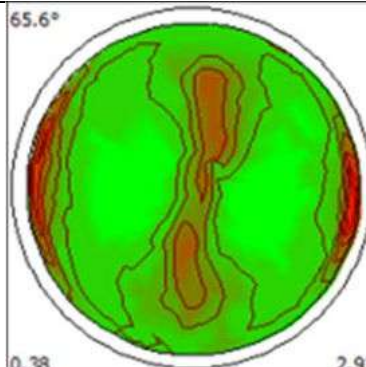


Abbildung 25: Detektorbild Al995-Blech mit deutlich erkennbarer Spotiness im Beugungsring des $\langle 001 \rangle$ -Reflexes (links); im Vergleich dazu rechts das Detektorbild von Probe Al-7075-Blech-2mm mit erkennbarer homogener Intensitätsverteilung im Beugungsring (die erkennbare Überstrahlung im Randbereich des Detektors wird bei der Texturmessung im Zuge der Integration eliminiert)

Die Polfiguren der beiden Bleche der Aluminiumlegierungen Al-5083 und Al-7075 sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Polfiguren der Proben Al-5083-Blech2mm und Al-7075-Blech-2mm

Polfigur / Probe	Al-5083 Blech 2mm	Al-7075 Blech 2mm
<111>	38.4°  0.37 2.08	38.5°  0.15 3.38
<002> / <001>	44.2°  1.54 1.67	44.3°  0.36 3.05
<022> / <011>	65.3°  0.55 1.99	65.6°  0.38 2.93

Diese Proben zeigen eine typische Walzstruktur. Ein Vergleich der gemessenen Polfiguren mit der Literatur (Tabelle 9) zeigt deutlich die identischen Lagen (Maxima in Polfiguren).

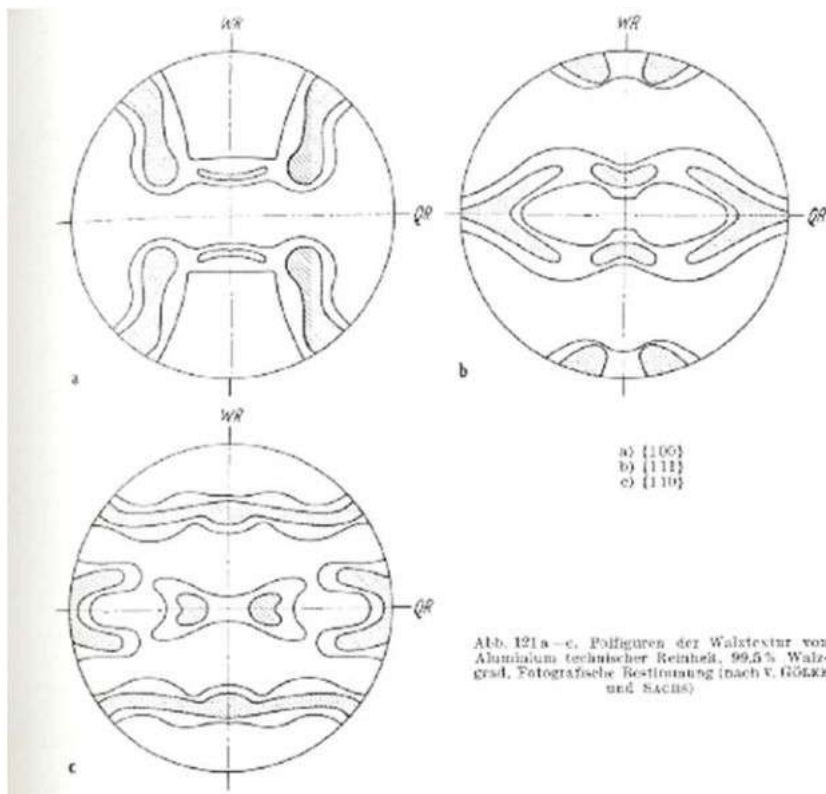


Tabelle 9: Polfiguren der Walztextur von Aluminium [aus Wassermann & Grewen: Texturen metallischer Werkstoffe; Springer 1962]

Die Polfiguren der beiden Zylinder aus den Aluminiumlegierungen Al-5083 und Al-7075 sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Polfiguren der Proben Al-5083-Zylinder und Al-57075-Zylinder

Polfigur / Probe	Al-5083 Zylinder	Al-7075 Zylinder
<111>		
<002> / <001>		
<022> / <011>		

Diese Proben zeigen keine eindeutigen zuordenbare Texturen. Bei der Probe Al-5083-Zylinder könnte es sich um eine Rekristallisationstextur handeln, wie der Vergleich mit Literaturdaten (Abbildung 26) zeigt.

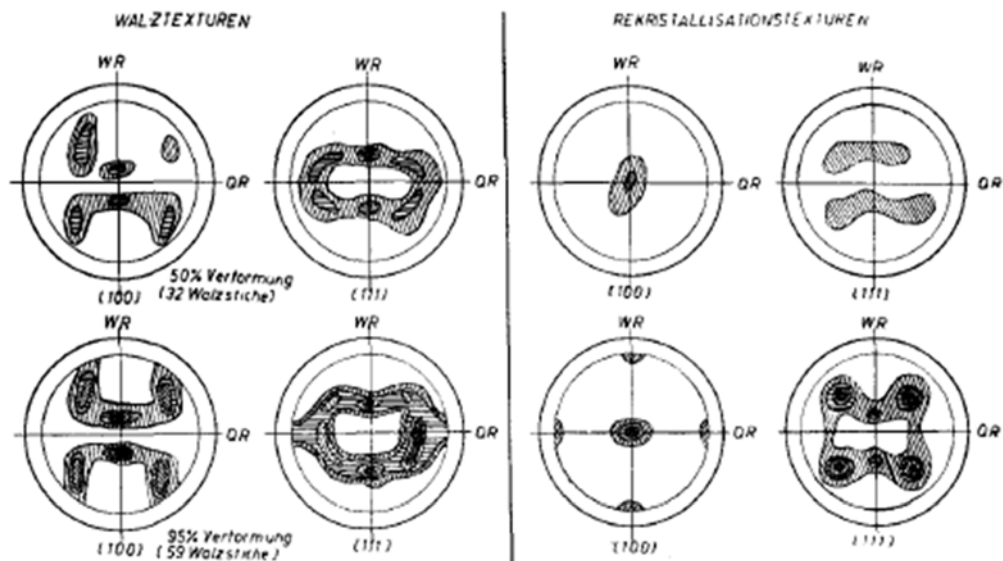


Fig. 11. Polfiguren der Walz- und Rekristallisationstextur von walzverformtem Reinstaluminium (geringe Verformung je Walzstich) (LIHL, PEXA)

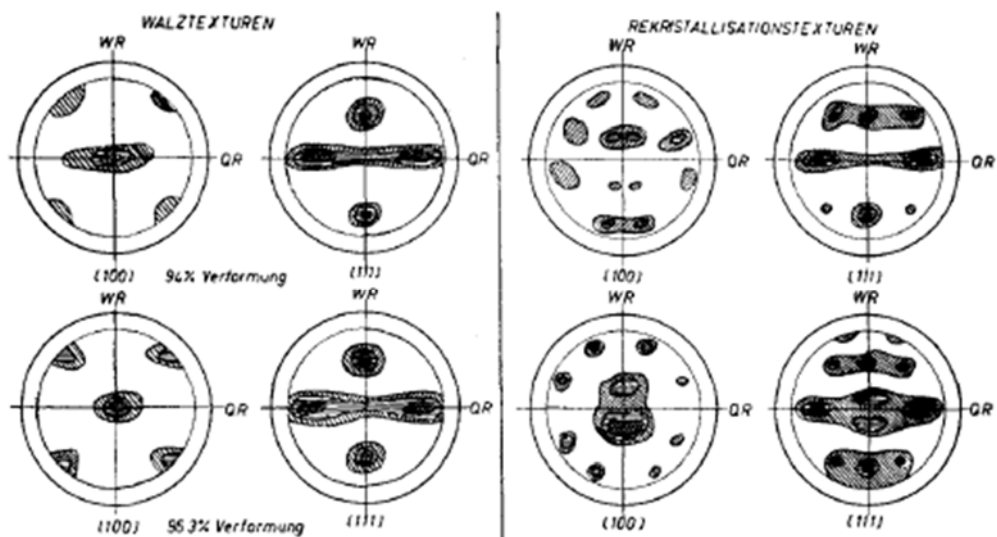


Fig. 12. Polfiguren der Walz- und Rekristallisationstextur von Reinstaluminium (in 12 Stichen von 20,0 auf 0,74 mm abgewalzt) (LIHL, PEXA)

Abbildung 26: Polfiguren der Walz- und Rekristallisationstextur von Aluminium [aus Lihl 1968: Texturanalyse metallischer Werkstoffe und ihre Bedeutung für die Prozesskontrolle; Kristall und Technik 3, 2, 1968]

Die Polfiguren der Probe Al-7075-Zylinder zeigen nur wenige stark begrenzte Maxima. Anhand der Detektorbilder ist erkennbar, dass nur wenige sehr große Kristallite im Messbereich mit entsprechend starker Spotiness vorliegen (Abbildung 27). Eine Aufklärung der Textur ist für diese Probe nicht möglich.

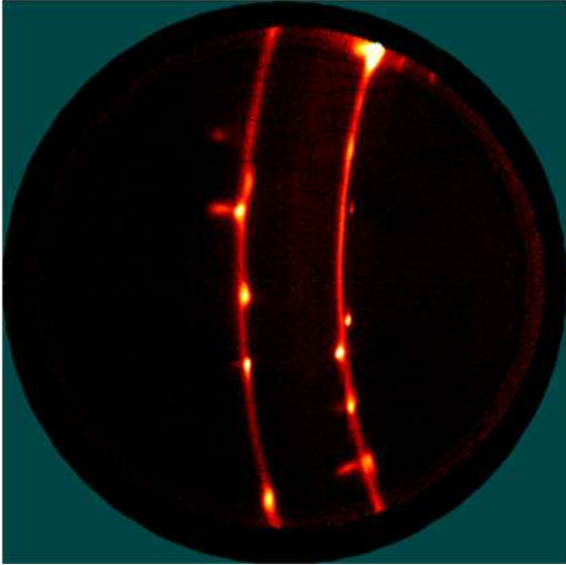


Abbildung 27: Gestapelte Detektorbilder von Probe Al-7075-Zylinder mit erkennbarer starker Spotiness.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Reinaluminiumbleche sowie die Bleche aus Al-5083 und Al-7075 eine Walztextur aufweisen. Aufgrund der großen Kristallitgrößen beim Reinaluminium ist diese Textur jedoch etwas „verrauscht“. Die Zylinderprobe Al-5083 zeigt vermutlich eine Rekristallisationstextur, wogegen sich bei der Zylinderprobe Al-7075 keine eindeutige Textur zuordnen lässt.

Daraus kann geschlossen werden, dass sich je nach Material und Herstellungsmethode Unterschiede in der Textur ergeben können.

Ein direkter Einfluss der Textur auf die Beschichtbarkeit der Proben mit unterschiedlicher Legierungszusammensetzung und Herstellungsverfahren kann nicht nachgewiesen werden.

Verwendung der Zuwendung

Personal

1 Wiss. Angestellter HPA A: 24 x 0,75 PM

1 Techniker HPA C: 21 x 0,75 PM

Dies entspricht dem Finanzierungsplan des Zuwendungsbescheides.

Geräte

Laboranlage zur Beschichtung von Aluminiumsubstraten mit Zinnlegierungsschichten der Fa. Lemmen GmbH zu 14.233,00 €.

Im Finanzierungsplan des Zuwendungsbescheides waren 15.000,00 € eingeplant.

Leistungen Dritter

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten entsprachen sowohl in Umfang als auch Inhalt dem begutachteten und bewilligten Antrag und waren daher zur Erreichung der Projektziele sowohl notwendig als auch angemessen.

Wirtschaftliche Bedeutung der angestrebten Forschungsergebnisse für KMU

Wie eingangs beschrieben, besteht aufgrund des Gewichts- und des Kostenvorteils von Aluminium- gegenüber Kupferlegierungen ein hoher Entwicklungsdruck bei den Herstellern und Zulieferern für Komponenten in der Automobilelektronik. Die teilweise Substitution von Kupfer- durch Aluminiumwerkstoffe erfordert in der Regel eine an die Einsatzbedingungen angepasste Oberflächenbehandlung mithilfe einer galvanischen Beschichtung des Al-Substrats. Insbesondere der Vorbehandlungsprozess mit z.B. Doppel-Zinkat-Verfahren ist jedoch verfahrenstechnisch aufwendig und zeitintensiv. Die innerhalb des Projekts gewonnenen Erkenntnisse tragen zur Weiterentwicklung der gesamten Prozesskette der galvanischen Zinn-Legierungsabscheidung auf

Aluminiumsubstraten bei und leisten daher einen wichtigen Beitrag zur wirtschaftlichen Anwendung des Verfahrens. Die Branchenrelevanz sowie die branchenübergreifende Bedeutung des Projekts verdeutlicht die Anzahl (16 Unternehmen) und Zusammensetzung der Industrieunternehmen im projektbegleitenden Ausschuss (siehe Abbildung 28 links). Darüber hinaus ist das Forschungsprojekt auch in hohem Maß für klein- und mittelständische Unternehmen von Belang, wie der überproportional hohe KMU-Anteil von 75% im Industriekonsortium zeigt (siehe Abbildung 28 rechts).

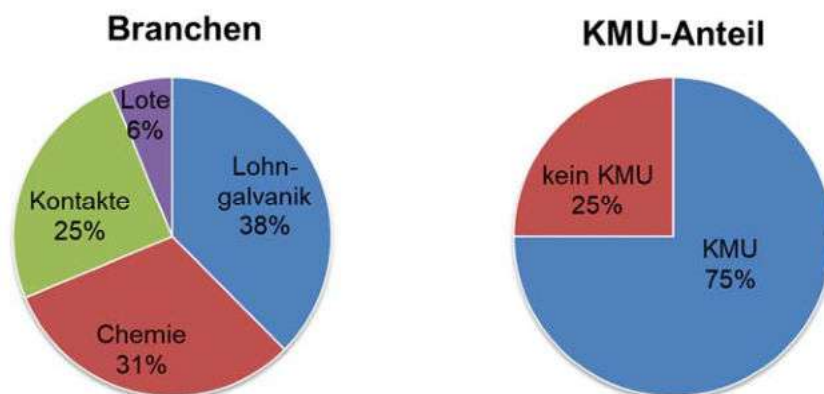


Abbildung 28: Zusammensetzung des Industriekonsortiums nach Branchen (links) bzw. nach Größe (rechts)

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Geplante Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
PA-Treffen	Information der PA-Unternehmen	Persönliche Treffen bei der Forschungseinrichtung oder den Industriepartnern	nach Bedarf bzw. 4 PA-Treffen (PM 2, 9, 17, 24)
Beratung von Unternehmen	Austausch und Beratung		kontinuierlich über die Projektlaufzeit
Vorträge oder Posterbeiträge auf Konferenzen, Tagungen, Fachausschusstreffen	Veröffentlichung / Verbreitung der Projektergebnisse	ZVO Oberflächentage	September 2021
		EAC ALUMINIUM AND MOBILITY	November 2021
		Ulmer Gespräch	Mai 2021
		Albert-Keil-Seminar	Oktober 2021
		DGO-FA Forschung	nach Absprache
Veröffentlichungen		Jahresbericht FEM	April 2020, April 2021
		Jahresbericht DGO / ZVO	Frühjahr 2021
Publikation im Internet		Homepages FEM und DGO	kontinuierlich über die Projektlaufzeit
Versendung von Newslettern		DGO-/ZVO-Newsletter	nach Absprache

Tabelle 11: geplante Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit (laut Antrag)

Stattgefundene Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses

PA-Sitzung 1 am 05.11.2020, coronabedingt per Videokonferenz

PA-Sitzung 2 am 22.04.2021, coronabedingt als Videokonferenz

PA-Sitzung 3 am 25.10.2021, coronabedingt als Videokonferenz

PA-Sitzung 4 am 24.01.2022, coronabedingt als Videokonferenz

Veröffentlichungen

2020:

Homepage FEM (Projektbeschreibung, <https://www.fem-online.de/de/content/forschungsvorhaben>)

Homepage DGO (IGF-Vorhaben <https://www.dgo-online.de/forschung/laufende-forschungsprojekte/igf-vorhaben/details-1/palsaz>)

Jahresbericht FEM

2021:

Jahresbericht FEM

Homepage DGO (Kurzbericht, <https://www.dgo-online.de/aktuelles/detailansicht/igf-vorhaben-palsaz-0150-kurzbericht>)

Erläuterungen zu Abweichungen:

Coronabedingte Durchführung der PA-Sitzungen als Videokonferenz.

Keine Vorträge oder Posterbeiträge auf Konferenzen, Tagungen, Fachausschusstreffen in 2020 und 2021, da nicht stattgefunden bzw. nur in reduziertem Umfang und virtuell.

Geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Veröffentlichung des Abschlussberichts	Veröffentlichung / Verbreitung der Projektergebnisse	TIB (Technische Informationsbibliothek Hannover)	April / Mai 2022
Veröffentlichung im fem-Jahresbericht		gedruckte Exemplare für Industriepartner	April 2022
Publikation in Fachzeitschriften		Bereiche Galvano- und Oberflächentechnik (z.B. Galvanotechnik), Aluminium (International Aluminium Journal) oder Kontaktwerkstoffe (Zeitschrift Metall)	Juni / Juli 2022
Netzwerkbildung	Kontaktieren von Unternehmen mit ähnlichem Produktspektrum		

Tabelle 12: geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Projektes (laut Antrag)

Aktualisierte geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit (Stand Juli 2022)

Veröffentlichung des Abschlussberichts

TIB Hannover (nach Freigabe, vorauss. August 2022)

Veröffentlichung im Jahresbericht fem

Jahresbericht 2022 (erscheint Frühjahr 2023)

Veröffentlichung auf Homepage fem

Kurzbericht nach Vorlage Abschlussbericht (Herbst 2022)

Veröffentlichung in Fachzeitschriften

Zeitschrift Galvanotechnik (vorauss. Oktober 2022)

Vorträge

ZVO Oberflächentage (September 2022)

Erläuterungen zu Abweichungen:

Etwas höherer Zeitbedarf für Berichtserstellung, daher zeitliche Verschiebungen bei den Veröffentlichungen. Kurzbericht erst nach Abschluss des Projekts im fem-Jahresbericht 2022 (erscheint im Frühjahr 2023).

Literaturverzeichnis

- [1] Schloms, M., Martens, S.: Aluminium-Flachkabel Flexible Lösung mit Starrer Leitung, ATZ Elektronik, October 2011, Volume 6, Issue 5, pp 48–53
- [2] Seitz, G.; Fink, H.-P.: Aluminium im Leitersatz von Kraftfahrzeugen, 21. Albert-Keil-Kontaktseminar, 2011, VDE-Fachbericht 67, VDE-Verlag GmbH Berlin, Offenbach
- [3] Automobil-Elektronik, Juni 2008, pp 14-17
- [4] Tageskurse Kupfer, Aluminium: <https://www.finanzen.net/rohstoffe/kupferpreis>, <https://www.finanzen.net/rohstoffe/aluminiumpreis>, abgerufen am 27.06.2022
- [5] O. Brenscheidt: Aluminium als Werkstoff für die Strom- und Signalübertragung – eine Situationsbeschreibung, WOMAG10 (2016), pp 1-4
- [6] Doduco (<https://www.doduco.net/bimetall-baender/>)
- [7] Lücke, N., Schlegel, S.; Großmann, S.: Vergleich von Werkstoffen auf Basis von Cu und Al sowie Trends bei deren Anwendung in der Elektroenergietechnik, Metall, 67. Jahrgang, 11 (2013), pp 493-497
- [8] Wieland Werke (www.wieland.de)
- [9] Metalle Schmidt (www.metalleschmidt.de)
- [10] IMS Deutschland (www.ims-deutschland.de)
- [11] F. Ostermann: Anwendungstechnologie Aluminium, Springer Verlag, 1998
- [12] GDA Gesamtverband der Aluminiumindustrie e. V., Merkblatt E1: Aluminium in der Elektrotechnik und Elektronik, 1998 (www.aluinfo.de)
- [13] Ruhnke, J.: Vorteile von Kupfer-Aluminium-Verbundwerkstoffen bei der Anwendung in der Elektronik und Elektrotechnik, Pforzheimer Werkstofftag 2015, pp 27-37
- [14] Schindler, D. et al: Alconnect – a new bimetal combination of aluminium and copper, Hybrid Materials and Structures, Bremen 2018, pp 156-164
- [15] Jelinek, T.W.: Oberflächenbehandlung von Aluminium, Leuze-Verlag, 1997
- [16] GDA Gesamtverband der Aluminiumindustrie e. V., Merkblatt O8: Galvanische und chemische Überzüge, www.aluinfo.de)
- [17] Dreißig, R. et al: Elektrochemische Untersuchungen zur Zinkatbildung an verschiedenen Aluminiumlegierungen, Galvanotechnik 9 (2006), pp 2133-2139

- [18] Lashmore, D.S.: Plating on Aluminum: A review; Plating and Surface Finishing, 6 (1985), pp 36-39
- [19] Kanani, N.: Moderne Mess- und Prüfverfahren für metallische und andere anorganische Überzüge, expert Verlag, 2007
- [20] Jandel, A.-S., Meuthen, B.: Coil Coating; Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Märkte, Springer-Verlag, 2013
- [21] Jordan, M.: Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Leuze-Verlag, 1993
- [22] Unruh, J.N.M.: Lehrbuch der Galvanotechnik, Band I: Allgemeine Galvanotechnik, Leuze Verlag, 2016
- [23] Arbeitsanleitungen der Elektrolyte MBF20, Slotoloy SNA30, Slotoloy SNB30 1, Slototin 60 (www.schloetter.de)
- [24] Elektrolytbeschreibung Fa. Dipsol, auf Anfrage erhältlich

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gewichtsverteilung der Elektrik / Elektronik (E/E)-Komponenten in einem Mittelklassewagen [2]	4
Abbildung 2: Vergleich Aluminium und Kupfer [6].....	5
Abbildung 3: Synthesevarianten für die verschiedenen Elektrolyttypen (schematisch)	9
Abbildung 4: „Karussellprinzip“ für Versuchsanlage	11
Abbildung 5: Anordnung Badbehälter im Abzug (links), Innenansicht Badbehälter (rechts)	12
Abbildung 6: Rotationsvorrichtung zur Beschichtung von Bandabschnitten (links), Probenhalterung mit eingespannter Folie (rechts).....	12
Abbildung 7: Probenhalterung in Einzelteilen	12
Abbildung 8: Typische Schichtabhebung der spannungsreichen Nickelschicht.....	17
Abbildung 9: Ritztest an Rundmaterial	18
Abbildung 10: Gitterschnittprüfung einer haftfesten Nickelschicht auf Al-Folie	18
Abbildung 11: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahme, Al 995_IPT_SnAg	19

Abbildung 12: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahme, AlMg ₃ _Chemopur_Ni-SnAg	20
Abbildung 13: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahme, AlZn _{5,5} MgCu_IPT_SnAg ₂₁	
Abbildung 14: REM-Oberflächenaufnahme AlMg ₃	22
Abbildung 15: REM-Querschliffaufnahme AlMg ₃ , Chemopur, Ni/SnAg, Thermoschock, Übersicht	23
Abbildung 16: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahme AlMg ₃ , Chemopur, Ni/SnAg Thermoschock, Detail mit Messstellen EDX	23
Abbildung 17: REM-Querschliffaufnahme AlZn _{5,5} MgCu, IPT, SnAg (Übersicht Blase)	24
Abbildung 18: REM-Querschliffaufnahme AlZn _{5,5} MgCu, IPT, SnAg (Detail Blase), mit EDX-Messstellen	25
Abbildung 19: REM-Oberflächenaufnahme AlZn _{5,5} MgCu	26
Abbildung 20: REM-Oberflächenaufnahme AlZn _{5,5} MgCu	26
Abbildung 21: Verwendetes Haftfestigkeitsprüfgerät DeFelsko PosiTest AT-A [https://de.defelsko.com/positest-at?gclid=EAlalQobChMlstKq85n6-AIVB_hRCh2UEQsJEAAYAiAAEgJiSPD_BwE].....	27
Abbildung 22: Kontaktwiderstandsmessstand	31
Abbildung 23: Kontaktwiderstand in Abhängigkeit der Kontaktkraft.....	32
Abbildung 24: Diffraktogramm der Probe Al995	37
Abbildung 25: Detektorbild Al995-Blech mit deutlich erkennbarer Spotiness im Beugungsring des <001>-Reflexes (links); im Vergleich dazu rechts das Detektorbild von Probe Al-7075-Blech-2mm mit erkennbarer homogener Intensitätsverteilung im Beugungsring (die erkennbare Überstrahlung im Randbereich des Detektors wird bei der Texturmessung im Zuge der Integration eliminiert)	39
Abbildung 26: Polfiguren der Walz- und Rekristallisationstextur von Aluminium [aus Lihl 1968: Texturanalyse metallischer Werkstoffe und ihre Bedeutung für die Prozesskontrolle; Kristall und Technik 3, 2, 1968]	43
Abbildung 27: Gestapelte Detektorbilder von Probe Al-7075-Zylinder mit erkennbarer starker Spotiness.....	44
Abbildung 28: Zusammensetzung des Industriekonsortiums nach Branchen (links) bzw. nach Größe (rechts)	46

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verschiedene Zinn- und Zinnlegierungselektrolyte [23], [24]	8
Tabelle 2: Haftfestigkeitswerte nach dem POSI-Test, alle Werte in MPa	28
Tabelle 3: Fotodokumentation der Proben nach 48h Auslagerung im NSS.....	33
Tabelle 4: Fotodokumentation der Proben nach 48h Auslagerung im NSS, grüne Markierungen für Proben mit geringem Korrosionsangriff	34
Tabelle 5: Parameter bei der Röntgendiffraktometrie	35
Tabelle 6: Parameter bei der Röntgendiffraktometrie (Texturmessung)	36
Tabelle 7: Polfiguren der Proben Al-995-Blech2mm und Al995-Blech	38
Tabelle 8: Polfiguren der Proben Al-5083-Blech2mm und Al-7075-Blech-2mm	40
Tabelle 9: Polfiguren der Walztextur von Aluminium [aus Wassermann & Grewen: Texturen metallischer Werkstoffe; Springer 1962].....	41
Tabelle 10: Polfiguren der Proben Al-5083-Zylinder und Al-57075-Zylinder.....	42
Tabelle 11: geplante Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit (laut Antrag)	46
Tabelle 12: geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Projektes (laut Antrag)	48