

**Entwicklung eines Verfahrens zur Vermeidung
von Formtrennmitteln beim Aluminium-Druckguss
durch Applikation tribologischer Hartstoffbeschichtungen
in Dünnschichttechnik**

Abschlußbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 11826 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. G. Röders
G. A. Röders GmbH & Co. KG
Unter den Linnden 6-8
29614 Soltau

Dr.-Ing. C. Jarms
Verschleiss Schutz Technik Keller GmbH & Co. KG
Hohe-Flum-Straße 22
79643 Schopfheim

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. K.-T. Rie
Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST
Bienroder Weg 54 E
38108 Braunschweig

März 2003

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

1. Zusammenfassung	6
2. Einleitung	7
3. Hauptteil	10
3.1. Kooperationspartner	10
3.2. Arbeitsbereich Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST (Arbeitsgruppe Prof. Rie)	11
3.2.1 Schichtentwicklung	12
3.2.2 Aufbau der Versuchsanlagen	19
3.2.3 Ergebnis und Vergleich der Duplex-Beschichtungsversuche	20
3.2.4 Ergebnisse der Duplexbehandlung mit Ti(B, N)-Beschichtung	21
3.2.5 Ergebnisse der Duplexbehandlung mit TiB ₂ -Beschichtung	22
3.2.6 Ergebnisse Rockwell Eindrucktest	23
3.2.7 Vergleich der Beschichtungsergebnisse	24
3.2.8 Praxistest/Feldversuche	25
3.2.9 Ergebnisse der Druckgussversuche	26
3.3 Arbeitsbereich Verschleiss Schutz Technik Keller GmbH & Co. KG	28
3.3.1 Tätigkeiten während des Projektes	28
3.3.2 Entwicklung und Aufbau der PACVD-Anlage	31
3.3.3 Beschichtungsvarianten-Versuchsdurchführung	36

3.4	Arbeitsbereich G. A. Röders GmbH & Co. KG	45
3.4.1	Beschreibung der Gießanlagen	45
3.4.2	Ergebnisse	47
3.4.3	Industrielle Umsetzung	49
3.5	Weitere Fragestellungen/Fazit	50
	Literaturverzeichnis	51

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Schematischer Aufbau der PACVD-Anlage (Modell Puls Plasma 20).	20
Abb. 2:	Haftfestigkeit der Ti(B, N)-Schicht auf verschiedenen Nitridphasen.	22
Abb. 3:	Haftfestigkeit der TiB ₂ -Schicht auf verschiedenen Nitridphasen.	23
Abb. 4:	Rockwell Eindruckstest auf nicht vorbehandelten Proben.	24
Abb. 5:	Rockwell Eindruckstest auf Duplex-Proben.	24
Abb. 6:	Verschleiß des Grundwerkstoffes im Einspritzbereich.	27
Abb. 7:	Oberflächenveränderung an unbeschichteten Stellen.	27
Abb. 8:	PACVD-Beschichtungsanlage, rechts ist der Reaktor erkennbar.	33
Abb. 9:	Haubenofen und Aufnahmegestell für den Reaktor der PACVD-Anlage.	33
Abb. 10:	Schauglas am Reaktorkopf.	34
Abb. 11:	Blick in den Beschichtungsraum während des PACVD-Prozesses.	34
Abb. 12:	Chargierung der Druckgusswerkzeuge.	34
Abb. 13:	Funktionsschema der PACVD-Anlage.	35
Abb. 14:	Chargierung von Hinterkernen und Proben.	37
Abb. 15:	PACVD-PPN-TiN und PACVD-PPN-TiN-TiBN beschichtete Hinterkerne.	37
Abb. 16:	Haftfestigkeitsprüfung nach VDI-Richtlinie 3198. Entwicklung von PACVD-PPN-TiN-TiBN von HF6 (oben) zu HF1.	39
Abb. 17:	Detailaufnahmen von Kalottenschliffen an PACVD-PPN-TiN-TiBN-Schichten.	40
Abb. 18:	Querschliff durch PACVD-PPN-TiN-TiBN-Beschichtung, Diffusionszone und Beschichtung erkennbar.	41
Abb. 19:	Übertragung der Abscheidung auf Realwerkzeug der Fa. Röders, Werkzeug produziert „Riemenspanner“.	41
Abb. 20:	Oberflächenbeschaffenheit von beschichteten Hinterkernen nach dem Einsatz, HT-CVD-TiN-beschichteter Hinterkern (Nr. 74).	42

Abb. 21:	Oberflächenbeschaffenheit von beschichteten Hinterkernen nach dem Einsatz, HT-CVD-TiN-TiC beschichteter Hinterkern (Nr. 68).	43
Abb. 22:	Oberflächenbeschaffenheit von beschichteten Hinterkernen nach dem Einsatz, PACVD-PPN-TiN-TiBN beschichteter Hinterkern.	44
Abb. 23:	Druckgusswerkzeug für Gießversuche.	46
Abb. 24:	Auswurf der Werkstücke aus der Druckgussform.	46
Abb. 25:	Schusskurve eines Druckgusszykluses.	47
Abb. 26:	Druckgussergebnisse, Ausfallkriterium gussfest.	48
Abb. 27:	Schusszahl mit verringerter Konizität.	48

Tabellenverzeichnis:

Tab. 1:	Vergleich der Eigenschaften verschiedener Hartstoffschichten.	15
Tab. 2:	Standmengenübersicht des Vorprojektes BMBF 13N6204.	30
Tab. 3:	Auf Hinterkernen abgeschiedene Schichtvarianten.	36
Tab. 4:	Schusszahlen Kerne	Anhang

1. Zusammenfassung

Im Rahmen der Entwicklung eines Verfahrens zur Vermeidung von Formtrennmitteln beim Aluminium-Druckguss wurden bekannte und neu entwickelte Hartstoffschichten bzw. Duplex-Beschichtungen auf ihre Tauglichkeit untersucht Sprühmittelmengen und Formaushebeschrägen zu reduzieren.

Nach der erfolgreichen Schichtsynthese, wurden für die Firma Röders Dummywerkzeuge mit einfacher Geometrie beschichtet, welche in Gussversuchen auf Industrieanlagen erprobt wurden. Schon nach den ersten Versuchsreihen zeigte sich eine durch die Schichten bedingte Verbesserung der Werkzeugstandzeiten, neben der besseren Oberflächenqualität der Werkstücke. Daraufhin wurde die Trennmittelmenge verringert. Dabei zeigte sich, dass die beschichteten Werkzeuge bei geringerer Trennmittelmenge den unbeschichteten Werkzeugen bei ursprünglicher Trennmittelmenge überlegen waren. Der Trennmittelanteil wurde daraufhin auf Null gesenkt, was jedoch mit einer starken Verringerung der Werkzeugstandzeiten einherging. Nach den aussichtsreichen ersten Versuchsreihen wurde die Konizität der Werkzeuge verringert. Auch hier zeigte sich eine Verbesserung der Standzeiten gegenüber unbeschichteten Werkzeugen.

Während des gesamten Projektes wurden die Schichten durch die Firma VST und das Institut für Schicht- und Oberflächentechnik analysiert, wodurch eine ständige Qualitätskontrolle erreicht wurde und mit reproduzierbaren Schichtsystemen gearbeitet werden konnte. Weiterhin wurden beschichtete Werkzeuge parallel zu den Versuchen der Firma Röders in der Produktion erfolgreich eingesetzt. Der Erfahrungsaustausch der verschiedenen Projektpartner wurde durch regelmäßige Treffen sichergestellt. Insgesamt konnten in dem durch die DBU unter dem Az: 11826 geförderten Entwicklungsprojekt unter Beteiligung der Fa. G. A. Röders, Soltau, Fa. Verschleiß Schutz Technik Keller, Schopfheim und des Fraunhoferinstituts für Schicht und Oberflächentechnik, Braunschweig folgende Ergebnisse erzielt werden:

1. Durch Beschichten der Formen konnte das Formtrennmittel um 40% in den Nichtwasserbestandteilen reduziert werden. Dies führt zu einer erheblichen Entlastung der Umwelt.

2. Der Wasseranteil konnte reduziert werden, jedoch abhängig von den Konturen und der Kühlbarkeit des Werkzeuges.
3. Die Ausformschräge konnte erheblich vermindert werden und damit die Nacharbeit wesentlich verringert werden.

2. Einleitung

Auf vielfältige Weise beanspruchen Metallschmelzen in der Aluminium-Druckgusstechnik die entsprechenden Formbauteile, wie z.B.:

- abrasiver Verschleiß
- adhäsiver Verschleiß
- Korrosion durch die Schmelze
- Versprödung durch Wasserstoff
- Thermoschock
- Mechanisch-thermische Werkstoffermüdung.

Insbesondere die Adhäsion der Metallschmelzen fordert heute den Einsatz großer Mengen von Trennmitteln. Diese reduzieren durch erhebliche Emissionen die Qualität des Arbeitsplatzes drastisch und bereiten Probleme bei der Entsorgung und Reinigung. Weiterhin kann der Trennmiteleinsatz die Produktqualität verschlechtern.

Mitte der 90er Jahre wurden im Druckguss erhebliche Mittel in die Erforschung des schweißbaren Druckgusses investiert. Grundvoraussetzung für den schweißbaren Druckguss war ein porenarmes Gefüge, insbesondere der Gasporosität. Gasporosität entsteht durch Einschluss von Resten des Formtrennmittels, der Gießkolbenschmierung etc. Im Ergebnis dieser Forschung konnte der Druckguss so verbessert werden, dass heute schweißbarer Druckguss industrielle Anwendung findet. Beispielhaft hierfür die Knotenelemente im Audi. G. A. Röders liefert heute schweißbaren Druckguss für den Porsche Targa, im Speziellen den Dachaufbau. Im Rahmen der Untersuchungen, die Gasporosität zu minimieren, wurde auch das sogenannte Formtrennmittel untersucht. Im Druckgussprozess wird heißes Aluminium bei ca. 680 °C in eine Dauerstahlform unter hohem Druck und hoher Geschwindigkeit eingeschossen. Zwischen jedem Gießzyklus muss danach die Form abgekühlt werden und ein Trennfilm aufgebracht werden. Um diese beiden Effekte zu erhalten, wird ein sogenanntes

Formtrennmittel auf die Form gesprüht. Dieses Formtrennmittel besteht zum überwiegenden Teil (98%) aus Wasser und zu 2% aus Siloxanen und Polysiloxanen. Das Formtrennmittel trifft auf die Form und verdampft zum großen Teil. Die Reste werden aufgefangen und gelangen ins Abwasser. Anschließend wird die Form mit Luft trocken geblasen. Insbesondere in tiefen Kavitäten oder sogenannten Hinterschnitten findet dabei keine optimale Austrocknung statt. Im diesem Falle bleibt Restfeuchtigkeit in der Form enthalten, die sich dann u.U. in Porosität im Guss widerspiegelt.

Die Entformung des Druckgussprodukts aus dem Werkzeug erfordert sogenannte Formaushebeschrägen. Diese betragen für Aluminium mindestens $1,5^\circ$. Bei geringeren Aushebeschrägen kann es vorkommen, dass das Aluminium an dem Werkzeug kleben bleibt und eine Entformung nicht stattfinden kann. Auf der anderen Seite ist das Druckgussgefüge in den ersten 0,8 mm relativ homogen und porenarm. Darunter beginnen in der Regel sogenannte Schrumpfporen von der Umwandlung flüssig zu fest sowie Gasporosität. Oft wird aber an Druckgussteilen eine spanende Nacharbeit notwendig, da die Entformschräge im Widerspruch zur technischen Nutzung steht. Eine Minimierung der Formschräge würde so bei vielen Teilen zu geringerer spanender aufwändiger Nacharbeit führen. Das Ziel, ein fast komplettes Teil aus der Druckgussform zu gewinnen, kann so leichter erreicht werden.

Ausgehend von dem BMBF-Forschungsprojekt 13N6204 war ein Ziel, durch Beschichtung die Konizität von sogenannten Druckgusskernen zu verringern und dieses umzusetzen. Dazu wurden verschiedene Schichttypen im Druckgussbetrieb getestet. Ziel war, die Standfestzeit solcher Typen zu untersuchen. Als Ergebnis des Projektes wurden bei G. A. Röders Kerne, die einen hohen Verschleiß, z.B. infolge von direktem Ansprühen des Gießstrahls, aufwiesen, beschichtet.

Vorversuche haben aber gezeigt, dass im Gießprozess der Trennmittelleinsatz in der Wasser-Trennstoff-Emulsion durch Beschichtung der Werkzeuge reduziert werden kann. Zusätzlich brauchen die Kerne nicht mehr direkt besprüht werden, da die Benetzung mit Trennmittel über den Sprühmittelnebel der umgebenden Formbereiche ausreicht.^[1;2;3]

Zur Zeit gibt es noch keine vollständig befriedigenden Schichten für die Verwendung beim Aluminiumdruckguss, die sämtlichen Erfordernissen (Adhäsion, Korrosion, Verschleiß, Thermoschock) gerecht werden. Gute Erfahrungen mit TiN, TiC, Ti(C, N) beim Aluminiumdruckguss unter Einsatz von Trennmitteln konnten in Japan gemacht werden. In

diesen vergleichenden Untersuchungen lieferten die funktionellen Schichten Resultate, die deren Verwendung in der Druckgusstechnik als Ausgangsschichttypen rechtfertigen.^[4;5] Resümierend bedeutet es jedoch für die Vermeidung von Trennmitteln, dass weitere Schichttypen entwickelt werden müssen. Dabei handelt es sich um TiB_2 und $Ti(B, N)$ -Schichten, deren Eigenschaften hinsichtlich des adhäsiven Verhaltens und Wärmeausdehnungskoeffizienten für den Einsatz beim Aluminiumdruckguss erfolgversprechend sind. Erste Untersuchungen der genannten Schichttypen beim Aluminium-Druckguss zeigten positive Ergebnisse.

TiB_2 und $Ti(B, N)$ -Schichten, mit hohen Härtewerten bis zu 5550 HV wurden bislang hauptsächlich mit Hilfe von PVD-Verfahren auf Eisensubstraten abgeschieden.^[6] Die Benetzungsneigung von Titandiboriden durch flüssiges Aluminium ist äußerst gering.^[7] Durch die hohe Härte der TiB_2 - und $Ti(B, N)$ -Schichten ist mit einer weiteren Steigerung des Verschleißwiderstandes zu rechnen, wie es auch Mitterer et al. bei der Beschichtung von Hartmetallen zur spanenden Bearbeitung zeigte.^[8]

Bisher sind nur wenige Arbeiten zur TiB_x - oder $Ti(B, N)$ -Herstellung unter Anwendung von CVD-Verfahren bzw. Schichtmorphologie von CVD- TiB_x - Schichten und Abscheidung dieser Schichten mit PACVD bekannt.^[9] Über die Eigenschaften dieser Schichten hinsichtlich Korrosionswiderstand bzw. bei Überlagerung von korrosiver und mechanischer Belastung ist kaum etwas bekannt.^[10]

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die TiB_2 - und $Ti(B, N)$ -Schichtsysteme erfolgversprechend für das Aluminium-Druckgießen sind. Beim Aluminium-Druckguss spielt das Ermüdungsverhalten durch mechanisch-thermische Beanspruchung eine wichtige Rolle. Hierüber sind bisher keine Untersuchungen bekannt.

Bisher wurden im Duplex-Prozess beschichtete Werkzeuge noch nicht zum Aluminium-Druckgießen eingesetzt.

In einem Vorprojekt (BMBF 13N6204) haben sich auf dem Gebiet der konventionellen Beschichtungstechniken die Schichtvarianten CVD-TiN, CVD-TiN-TiC (TiC auf TiN), CVD-CrC und PVD-CrN als die geeignetsten erwiesen.

Ziel des neuen Forschungsvorhabens war mit den optimierten Schichten aus dem Vorprojekt (BMBF 13N6204) und unter Verwendung neuartiger $Ti(B; N)$ und TiB_2 Duplex-Schichten

eine Reduktion von Formtrennmitteln und Formschrägen zu erreichen. Hieraus sollte sich eine Entlastung der Umwelt, insbesondere des Abwassers und der Arbeitsplatzbedingungen der Mitarbeiter ergeben. Weiterhin würde eine Minimierung des Sprühmittels zu einer geringeren Gasporosität und damit zu einer erheblichen Steigerung der Gussqualität führen. Daneben wurden Effekte durch Einsparung der Konizität erwartet, die aufwändiges Nacharbeiten überflüssig machen bzw. verringern und somit zu direkt messbarer Rohstoff- und Energieeinsparung beitragen.

3. Hauptteil

3.1. Kooperationspartner

Dipl.-Ing. G. Röders

G. A. Röders GmbH & Co. KG

Unter den Linnden 6-8

29614 Soltau

Tel.: 05191/8090

Fax: 05191/80916

e-mail: ddg@roeders.com

Dr.-Ing. C. Jarms

Verschleiss Schutz Technik Keller GmbH & Co. KG

Hohe-Flum-Straße 22

79643 Schopfheim

Tel.: 07622/3999-62

Fax: 07622/3999-28

e-mail: christian.jarms@vst-keller.de

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. K.-T. Rie

Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST

Bienroder Weg 54 E

38108 Braunschweig

Tel.: 0531/391-9406

Fax: 0531/391-9400

e-mail: ktrie@tu-bs.de

3.2. Arbeitsbereich Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST (Arbeitsgruppe Prof. Rie)

Seit über 20 Jahren werden Plasmadiffusionsbehandlung und PACVD-Beschichtungen von Stählen und Nichteisenwerkstoffen in der Arbeitsgruppe von Prof. Rie durchgeführt und erforscht. Die Arbeitsgruppe Rie hat eine weltweit führende Stellung auf den Gebieten Plasma Diffusion Treatment und Plasma Assisted CVD. Auf dem Gebiet Plasma Surface Engineering wurden mehr als 100 Veröffentlichungen und weitere 100 Veröffentlichungen über mechanische Untersuchungen, vornehmlich über Schwingfestigkeit im LCF-Bereich, publiziert.

Viele Verfahren wurden in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe Rie neu entwickelt und in die Praxis umgesetzt:

plasmagestützte CVD-Verfahren	Krupp-Widia
Plasmanitrieren von Sinterwerkstoffen	Zahnradfabrik Friedrichshafen, Krebsöge
Plasmanitrieren von Knieprothesen	Fa. Peter Brehm
Plasmacarburieren	Degussa-Duferrit bzw. ALD
Plasmaborieren	Volkswagen, Arburg

In Braunschweig wurde eine PACVD-Anlage in Kooperation mit einem Anlagenhersteller aufgebaut (500 mm Durchmesser und 1200 mm Höhe) bei der ein DC-Puls-Stromversorgung als Stromquelle dient. Als Hartstoffschichten wurden hauptsächlich TiN- und TiC-Schichten mit Titantrichlorid als Spendermedium hergestellt. Die Schichteigenschaften sind im Hinblick auf die einstellbaren Parameter, z.B. die Schichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungstemperatur / Beschichtungsdauer / Plasmaleistung u.s.w., untersucht worden. Besondere Beachtung galt dem Chlorgehalt in der Schicht und der Beschichtung von Proben mit Komplexen Geometrien.^[11;12]

Im Zeitraum von 1994-1998 wurden umfangreiche vom BMFT geförderte Untersuchungen zur Beschichtung von Aluminium-Druckgußwerkzeugen mit Ti(B, N)-Schichtsystemen zur Verschleißminderung, Verminderung der Adhäsion von Aluminium-Schmelzen und zur Reduktion von Trennmitteln in diesem Bereich durchgeführt.

In einem MOCVD-Vorprojekt des BMFT (1988-1990) wurden mit einer DC-Puls-Plasma-Anlage unterschiedliche metallorganische Precusoren auf ihre Eignung für Oberflächenbeschichtungen untersucht. Beschichtungsversuche auf Kaltarbeitsstahl (1.2379) verliefen so erfolversprechend, daß das Forschungsvorhaben dann als Verbundprojekt des BMFT von 1991 bis 1995 zur Hartstoffbeschichtung durch metallorganische Spendermedien weitergeführt wurde. Die metallorganischen Precursor erlaubten neben der Herstellung chlorfreier Schichten eine deutliche Absenkung der Beschichtungstemperaturen.

Neben den PACVD-Anlagen mit einer DC-Puls-Stromversorgung befindet sich eine Anlage mit einer HF-Stromversorgung im Einsatz mit der nichtleitende Substrate beschichtet oder nicht leitende Substrate aufgebracht werden konnten.

Als wichtige Einrichtung zur raschen Eingrenzung und Optimierung des Parameterraumes hat sich die optische Emissionsspektroskopie erwiesen, die eine *in situ* Plasmadiagnostik gestattet.^[13]

Infrastruktur

- Verschleißprüfstand Modell-Test
- Rasterelektronenmikroskop CAMSCAN mit EDX (EDAX) und WDX (microspec)
- GDOS zur Bestimmung der Tiefenprofile der Elemente
- XPS zur Charakterisierung der chemischen Bindungen
- Röntgendiffraktometer
- Ultramikrohärteprüfung
- Prüfstand zur Materialermüdung
- Vollständig eingerichtete Metallographie

3.2.1. Schichtentwicklung

Von vorrangiger Bedeutung in diesem Projekt war es neben der Weiterentwicklung geeigneter Schichten aus vorherigen Projekten auch neuartige Duplex-Schichten bzw. Schichtvarianten zu erforschen und optimal an die Bedürfnisse des Aluminiumdruckgusses anzupassen. Dafür wurde das Belastungsprofil der Druckgusswerkzeuge im Einsatz analysiert und folgende Schichteigenschaften herausgearbeitet, die für Werkzeugoberflächen essentiell

sind, um eine Verbesserung der Lebensdauer und des umweltverträglichen Einsatzes zu gewährleisten:

Oberflächenhärte

Die Oberflächenhärte ist von entscheidender Bedeutung, da große Kräfte während des Einspritzens von flüssigen Aluminium auf das Werkzeug einwirken. Weiterhin hat die Oberflächenhärte Einfluss auf den Verschleiß von Schichtsystemen, so dass eine harte Oberfläche für den Verschleißschutz wünschenswert war.

Haftfestigkeit der Schicht:

Wichtige Voraussetzung zum Einsatz von Hartstoffschichten ist, dass die Haftfestigkeit zwischen Werkzeug und Schicht den auftretenden Kräften widerstehen kann, um so einen Abrieb der Schicht zu vermeiden. Die Verbesserung der Haftfestigkeit durch eine Duplexbehandlung (Plasmadiffusionsbehandlung, mit anschließender Beschichtung) der Werkzeuge wurde innerhalb dieses Projektes mit Erfolg durchgeführt.

Temperaturbeständigkeit

Wichtig für einen Einsatz von Hartstoffschichten im Aluminium-Druckguss war es, die Schichteigenschaften bei Temperaturen bis zu 680 °C zu garantieren, um dem realen Beanspruchungsprofil gerecht zu werden.

Weiterhin war sicherzustellen, dass die Schichtsysteme den Temperaturschocks, die während des Gießzyklusses auftreten, widerstehen und es auch nach vielen Gießzyklen nicht zu einer thermisch bedingten Rissbildung in der Schicht kam.

Adhäsionsneigung gegenüber Aluminium

Da ein Ausschusskriterium für Druckgusswerkstücke eine ungenügende Oberfläche sein kann, war ein besonderes Anliegen in diesem Projekt, Schichtsysteme zu entwickeln, an denen es zu einer möglichst geringen Haftung von Aluminium kommt. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da Aluminiumreste auf einem

Druckgusswerkzeug in negativer Weise die Oberflächenqualität des Werkstückes beeinflussen.

Weiterhin bedingt eine geringe Haftneigung des Werkstoffes auf der Werkzeugoberfläche einen verringerten Einsatz von Kühlschmiermitteln im Druckgussprozess.

Duplex-Verfahren

Die immensen Belastungen der Schichten im Produktionseinsatz erfordern immer bessere Oberflächeneigenschaften. Insbesondere betrifft dies die Hafteigenschaften der aufgetragenen Schichten. Die Verbesserung der Hafteigenschaften von Ti(B, N)- und TiB₂-Schichten auf metallischen Werkstoffen war eine vorrangige Zielsetzung. Durch eine Duplex-Behandlung, also eine Plasmadiffusionsbehandlung in Stickstoffatmosphäre vor der eigentlichen plasmagestützten Beschichtung, wurde eine Verbesserung der Haftfestigkeit erreicht. Dabei wurde versucht, gezielt den Aufbau der Verbindungsschicht durch Veränderung der Plasmanitrierparameter so zu beeinflussen, dass verschiedene Nitridphasen möglichst rein entstehen bzw. keine Verbindungsschicht ausgebildet wird.

Es handelte sich in diesem Projekt um ein Nitrierverfahren, das mit Hilfe von gepulstem Plasma durchgeführt wurde. Beim Nitrieren im gepulsten Plasma wird anstatt eines konstanten ein gepulster elektrischer Strom verwendet. Bei dieser Technik wird die Spannung durch eine elektronische Schaltung immer wieder unterbrochen, wodurch Spannungspulse in Rechteckform erzeugt werden.

Die Frequenz kann im kHz-Bereich variiert werden. Der Vorteil bei gepulsten Plasmen ist, dass durch das ständige An- und Ausschalten der Spannung das Entstehen von Bogenentladungen und Hohlkathoden wirkungsvoll unterdrückt werden kann. Dadurch kann bei höherem Druck gearbeitet werden, wodurch wiederum eine bessere Konturfolge des Glimmsaumes (Kathodenfall) um das Werkstück herum, bis hinein in Bohrungen und Spalten, erfolgt und damit eine Verbesserung des Behandlungsergebnisses erzielt wird.^[14]

Durch Zusatzheizungen war es möglich, die Temperatur separat zu regeln und dadurch von den Versuchsparametern Spannung und Strom zu entkoppeln. Durch die Zusatzheizungen wird ein zusätzlicher Freiheitsgrad für die Plasmadiffusion geschaffen.^[15]

TiB₂-Schichten

Eigenschaften der TiB₂-Schicht

TiB₂ hat eine höhere Härte als TiN oder TiC bei höherer Zähigkeit und haftet besser auf metallischen Substraten (vgl. Tab. 1). Diese Eigenschaften lassen es für eine Beschichtung von Werkzeugen im Druckgussbereich oder Schmiedebereich, aber auch zur Beschichtung von spanabnehmenden Werkzeugen geeignet erscheinen

Phase	TiB ₂	TiC	TiN	Ti(B,N)	Literatur
Kristallsystem	hexagonal	kubisch	kubisch	Nano-composite (s.u.)	[16]
Härte [HV]	3000	2800	2100	3000	[17;18]
E-Modul [GPa]	560	470	420	500	[18;19]
Dichte [g/cm ³]	4,50	4,93	5,40		[16]
Schmelzpunkt [°C]	3225	3067	2950		[16]
Haftung bei metallischen Substraten	Hoch	Mittel	Gering	Mittel	[16]
Sprödigkeit	Hoch	Sehr hoch	Sehr hoch	Hoch	[16;20]
Reaktionsneigung	Hoch	Mittel	Gering	Gering	[16;20]

Tab. 1: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Hartstoffschichten.

Nano-structure TiB₂-Schichten

Als nanostrukturiert werden Gefüge bezeichnet, die Korngrößen in einer Dimension zwischen 1 und 10 nm haben.^[21]

Bei nanostrukturierten Gefügen, wie TiB₂-Schichten, ist der Anteil der Atome, die direkt an einer Korngrenze liegen, sehr hoch. Mit fallender Korngröße steigt der Grenzflächenanteil, verglichen mit dem Kornvolumen, stark an, er kann bei Korngrößen von 5 bis 10 nm 30-50% betragen. Mit dem Grenzflächenanteil nimmt der Anteil der Atomverbände, die zueinander kristallin sind, ab und damit der amorphe Gefügeanteil zu. Der hohe Anteil von

Grenzbereichen zwischen den Kristallbereichen hat starken Einfluss auf die Eigenschaften der Schicht. Eigenschaftsunterschiede treten u.a. beim Kompressivitätsmodul, beim Wärmeausdehnungsverhalten, bei der Härte, der Sprödigkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit auf. Die mechanischen Eigenschaften werden ebenfalls durch die geringe Korngrenze beeinflusst und zwar sowohl bezüglich der Hall-Petch-Beziehung, also der Streckgrenze, als auch bezüglich des Verfestigungskoeffizienten, da die Kristallite kleiner als der Abstand zwischen zwei Versetzungen werden.^[22]

Ti(B, N)-Schichten

Eigenschaften von Ti(B, N)-Schichten

Die Korngrößen liegen bei der Ti(B, N)-Schicht zwischen 4 und 16 nm. Das bedeutet, dass es sich bei Ti(B, N) ebenfalls um ein nanostrukturiertes Gefüge handelt und die daraus resultierenden Eigenschaften vorhanden sind.

Durch die sehr dichte Struktur der Ti(B, N)-Schicht werden sehr gute Korrosionsbeständigkeit und hohe Härtewerte erreicht (vgl. Tab. 1). Ti(B, N)-Schichten haben des Weiteren einen hohen Widerstand gegenüber abrasivem Verschleiß und sind deshalb gut zum Einsatz im Aluminiumdruckguss- und Aluminiumschmiedebereich geeignet und werden dort auch schon mit Erfolg eingesetzt.

Nano-composite Ti(B, N)-Schichten

Bei Nano-composite Ti(B, N)-Schichten handelt es sich um ein mehrphasiges Schichtsystem, bei der eine Phase in kristalliner Form auftritt und die andere Phase in amorpher Form ausgebildet wird.^[20] Im allgemeinen bildet die amorphe Phase ein dünnes, dreidimensionales Netzwerk um die Kristallite der anderen Phase herum. In Einzelfällen wurde aber auch von größeren amorphen Bereichen in der regelmäßigen Kristallabfolge berichtet.^[23]

Schichteigenschaften und –analytik

Im Zuge dieses Forschungsprojektes war es besonders wichtig, die Haftfestigkeit der Schichten auf den Substraten zu messen. Dafür wurde ein Scratch-Test verwendet. Zur Analyse der verschiedenen Phasen der Nitride kam die Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD) zum Einsatz. Die Werkstoffzusammensetzung einiger Proben nach dem Nitrieren wurde mit der Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) überprüft. Schließlich wurde von allen Proben das Härtetiefenprofil mit der Vickers-Härteprüfmethode erstellt und die Härte der Schichten nach Vickers bestimmt.

Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD)

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) wurden nach dem Bragg-Brentano-Verfahren unter Verwendung von Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1,542 \text{ nm}$) oberflächennahe Schichtbereiche charakterisiert werden, dazu werden die detektierten Reflexe zu den spezifischen Netzabständen der Kristallphasen über JCPDS-Dateien zugeordnet. Die Gitterparameter und Korngrößen werden über die Peaklage, -intensität und -verbreiterung berechnet.

Glimmentladungsspektroskopie (GDOS)

Eine Möglichkeit die Konzentration von Stickstoff und anderen Elementen in Werkstücken zu bestimmen und einen Tiefenverlauf der Elemente darzustellen, bietet die Glimmentladungsspektroskopie. Bei diesem Verfahren wird mit Argonplasma ein Loch mit einem bestimmten Durchmesser in das zu untersuchende Werkstück gesputtert. Das abgetragene Material wird ionisiert und durch ein elektrisches Feld in Richtung eines Plattenkondensators beschleunigt, dessen Platten parallel zur Bewegungsrichtung der Elektronen ausgerichtet sind. Die jeweiligen ionisierten Teilchen werden von den Kondensatorplatten entsprechend des Verhältnisses ihrer Masse zu ihren Elementarladungen unterschiedlich stark abgelenkt und treffen dann auf einen Schirm, wo sie entsprechend ihres Auftreffpunktes detektiert werden. Die gemessenen Stoffmengen werden in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Da die Absputtergeschwindigkeit annähernd konstant ist, stellt der gemessene Zeitverlauf den Tiefenverlauf der Stoffkonzentrationen dar.

Mit der GDOS lassen sich Stoffkonzentrationen ab einem Wert von ca. 1% zuverlässig messen. Durch ein Einschwingen der Messung und des Messergebnisses in den oberen μm

der Probenoberfläche, ist die Messung von dünnen Schichten (weniger als 2 μm) mit der hier zur Verfügung stehenden Apparatur nicht sinnvoll.

Scratch-Test

Ein grundlegendes Kriterium für einen funktionstüchtigen Schichtverbund ist eine ausreichende Haftfestigkeit (Adhäsion) zwischen Schicht und Substrat. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Testverfahren wird ein Diamantkegel mit einem Öffnungswinkel von 120° und einem Spitzenradius von 0,2 mm verwendet. Wichtigster Parameter ist dabei die vertikal auf den Prüfkörper aufgebrachte Last L . Die Last wird während des Ritzvorganges kontinuierlich erhöht, bei den hier durchgeführten Versuchen bis zu 60 N. Dabei ist jedoch zu erwähnen, dass es sich bei dieser Methode um eine indirekte Messung der Haftfestigkeit handelt, da hier aus der kritischen Last, die eine Schicht aushält bis sie abplatzt, auf die Haftfestigkeit geschlossen wird.

Durch die Untersuchung der Ritzspur unter einem Lichtmikroskop, lassen sich den einzelnen Ritzspurorten verschiedene Lasten zuordnen. Es kann festgestellt werden, ab welcher Last Schädigungen der Schicht in Form von Stauchungen oder Abplatzungen auftreten. Außerdem wird parallel zum Ritztest eine akustische Aufzeichnung des Vorganges durchgeführt. Dabei ist eine Korrelation der akustischen Signale und der unter dem Lichtmikroskop zu beobachtenden Schädigungen festzustellen.^[24]

Schichtstruktur und Härteprofil

Form, Anordnung und Dicke der Schichten sowie der vorliegenden Gefüge wurden nach geeigneter Probenvorbereitung sichtbar gemacht.

Danach wird im Lichtmikroskop die Dicke der aufgetragenen Schicht und die Diffusionstiefe entweder im Kalotten- oder Querschliffverfahren bestimmt. Der Härteverlauf entlang der Schicht in das Werkzeug hinein wurde in Abhängigkeit vom Randabstand mittels eines Kleinlasthärteprüfgeräts (Härtemessung nach Knoop bzw. Vickers) sowohl im Quer- als auch im Kalottenschliff festgestellt.

Härtemessung

Bei der Härtemessung wurden zwei verschiedene Messverfahren verwendet. Um die Oberflächenhärte der nitrierten Proben zu bestimmen, wurde das im vorherigen Abschnitt erläuterte Vickers-Härteprüfverfahren benutzt.

Um die Härte dünner Schichten zu messen, kann das Knoop-Härteverfahren verwendet werden. Dabei wird nicht eine quadratische Prüfpyramide in den Werkstoff gedrückt, sondern eine regelmäßige Pyramide mit einer rhombischen Grundfläche. Dieses Härteprüfverfahren wird vor allem bei Glas- und Keramikwerkstoffen angewandt. Es hat den Vorteil, dass schon bei geringen Prüfkraften und geringen Eindringtiefen ein gut sichtbarer Eindruck entsteht, bei dem eine optische Messung vorgenommen werden kann.

Eine andere Möglichkeit der Härtemessung besonders harter und dünner Schichten besteht darin, ein rechnergestütztes Universal-Härteprüfgerät zu benutzen. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgetragenen TiB_2 - und Ti(B, N) -Schichten wurden mit einem solchen Gerät gemessen.

Dabei wird über die Eindringtiefe ein Weg-Kraft-Diagramm erstellt, aus dem eine Universalhärte berechnet werden kann. Daraus wiederum lässt sich die Vickers-Härte ableiten. Dieses Verfahren ist nach DIN 50 359/ ISO 14 577 genormt. Es wurden wiederum jeweils drei Härtemessungen pro Probe vorgenommen und daraus ein Mittelwert gebildet.

3.2.2. Aufbau der Versuchsanlagen

Die Plasmaanlage, die für Plasmadiffusionsbehandlungen und Beschichtungen verwendet wurde, ist eine rechnergestützte Puls-DC-Plasma-CVD-Anlage, von der Firma Plateg, Modell Puls Plasma 20 (vgl. Abb. 1).

Die Puls-DC-Plasma-CVD-Anlage (PACVD-Anlage) ist eine kleinere Industrieanlage, die über einen Rechner gesteuert wird.

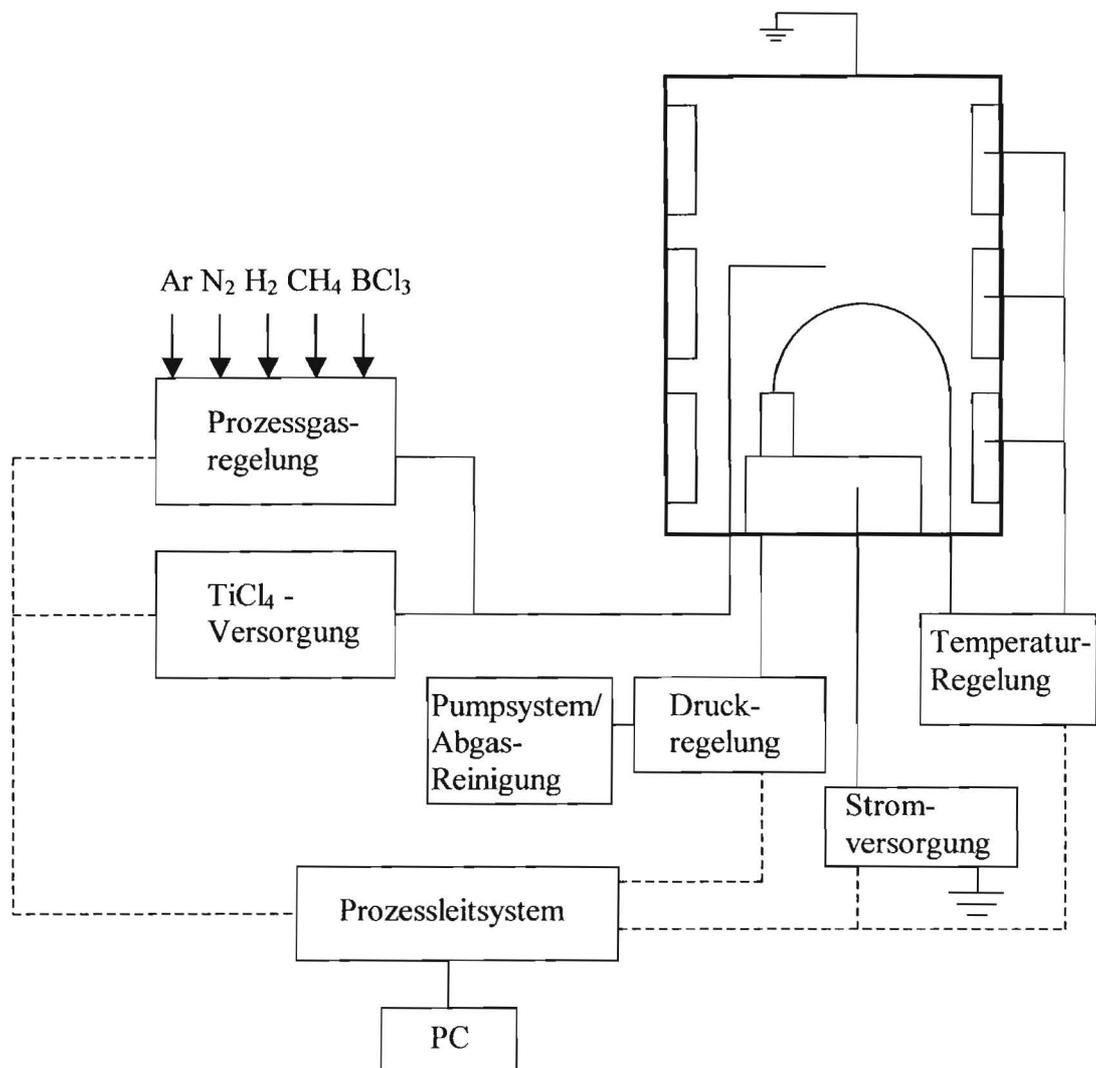


Abb. 1: Schematischer Aufbau der PACVD-Anlage (Modell Puls Plasma 20).

3.2.3. Ergebnis und Vergleich der Duplex-Beschichtungsversuche

Zur Analyse der beschichteten Proben wurde die Haftfestigkeit mit einem Scratchtest und dem Rockwell Eindruckstest untersucht, die Härte der Schichten geprüft und die Schichtdicke mit Hilfe eines Kalottenschliffes gemessen. Außerdem wurde der Einfluss der verschiedenen Nitridphasen auf die Haftfestigkeit der Schichten untersucht.

3.2.4. Ergebnisse der Duplexbehandlung mit Ti(B, N)-Beschichtung

Die aufgetragenen Ti(B, N)-Schichten haben eine glänzend glatte, champagnerfarbene Oberfläche. Die Schichtdicke beträgt $2.2 \mu\text{m}$ nach einer Behandlungszeit von 2.5 Stunden. Die Schichthärte liegt zwischen 2800 und 3000 HV.

Während die Haftfestigkeit der Schicht bei nitrierten Proben zwischen 19 und 30 N lag, lag die Haftfestigkeit auf der unbeschichteten Probe bei nur 8 N (vgl. Abb. 2). Dies bedeutet in jedem Fall mehr als eine Verdoppelung der Haftfestigkeit, unabhängig von den Nitrierparametern und den daraus resultierenden Nitridschichten.

Es ist zu beobachten, dass bestimmte Phasen zu einer besseren Haftfestigkeit führen als andere. So haben vor allem Schichten auf Proben, die keine Verbindungsschicht oder die überwiegend aus Fe_4N -Nitriden bestehende Verbindungsschicht aufweisen, eine höhere Haftfestigkeit, als Schichten, die auf Proben mit überwiegend aus $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ -Nitriden bzw. aus gemischten Phasen bestehenden Verbindungsschichten haften. Die Haftfestigkeit bei Proben ohne Verbindungsschicht lag zwischen 25 und 30 N, bei einem Durchschnitt von 27 N. Schichten auf Proben, die eine Verbindungsschicht aufwiesen, die hauptsächlich aus Fe_4N -Nitriden bestand, hatten eine Haftfestigkeit zwischen 24 und 30 N, bei einem Durchschnittswert von 26.2 N. Die Haftfestigkeit der Schichten auf Proben mit Verbindungsschichten, die hauptsächlich aus $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ -Nitriden bzw. gemischten Phasen bestanden, lag durchschnittlich bei nur 19 N (vgl. Abb. 2). Damit bieten nitrierte Werkstücke, die keine Verbindungsschicht aufweisen, die günstigsten Bedingungen für eine Beschichtung mit Ti(B, N) bei möglichst hohen Haftfestigkeiten.

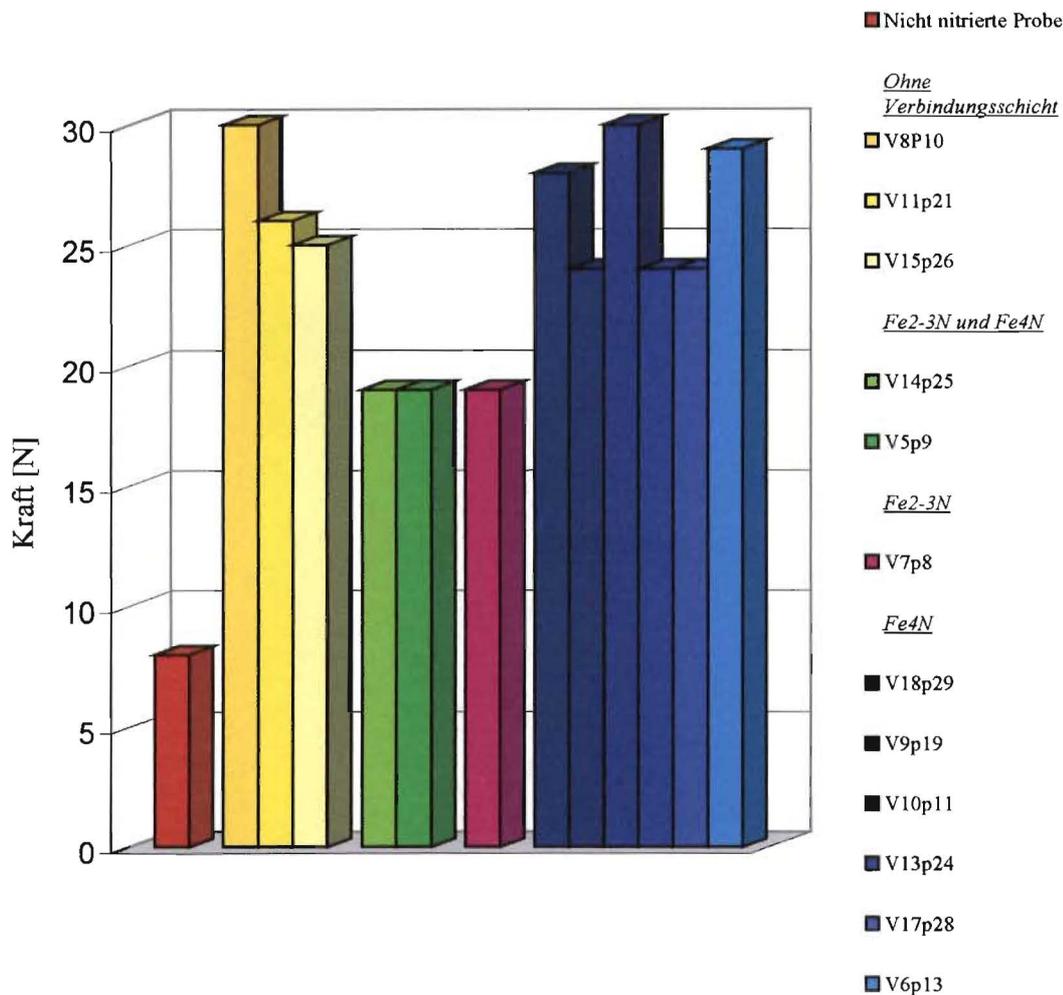


Abb. 2: Haftfestigkeit der Ti(B, N)-Schicht auf verschiedenen Nitridphasen.

3.2.5. Ergebnisse der Duplexbehandlung mit TiB₂-Beschichtung

Die TiB₂-Schicht hat eine glänzend glatte, hell-silberne Farbe. Die Schichtdicke betrug nach fünfstündiger Behandlung 2 μm . Die Schichthärte lag zwischen 3150 und 4000 HV und damit höher als die von Ti(B, N).

Die Haftfestigkeit der TiB₂-Schicht auf einer nicht nitrierten Probe liegt bei 20 N. Dies ist für eine Anwendung in der Industrie, z.B. beim Aluminiumdruckgießen, heutzutage zwar noch ausreichend, wird aber durch das ständige Wachsen der Anforderungen an die Schichten in naher Zukunft nicht mehr ausreichend sein. Es zeigt sich aber, dass der Haftfestigkeitswert nach einer Plasmadiffusionsbehandlung bei mindestens 25 N liegt, was einer Verbesserung von 25 % entspricht.

Es hat sich gezeigt, dass bei der TiB_2 -Beschichtung die Haftfestigkeitsverbesserung noch stärker von den Ergebnissen der Nitrierversuche abhängt als bei der $Ti(B, N)$ -Schicht. Während die Haftfestigkeit auf $Fe_{2-3}N$ -Nitriden bzw. gemischten Phasen nur zwischen 25 und 27 N lag, wiesen TiB_2 -Schichten auf Proben ohne Verbindungsschicht eine Haftfestigkeit von bis zu 38 N auf. Noch bessere Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Proben eine Verbindungsschicht aus überwiegend Fe_4N -Nitriden aufwiesen. Die Haftfestigkeit konnte so auf bis zu 54 N erhöht werden (vgl. Abb. 3).

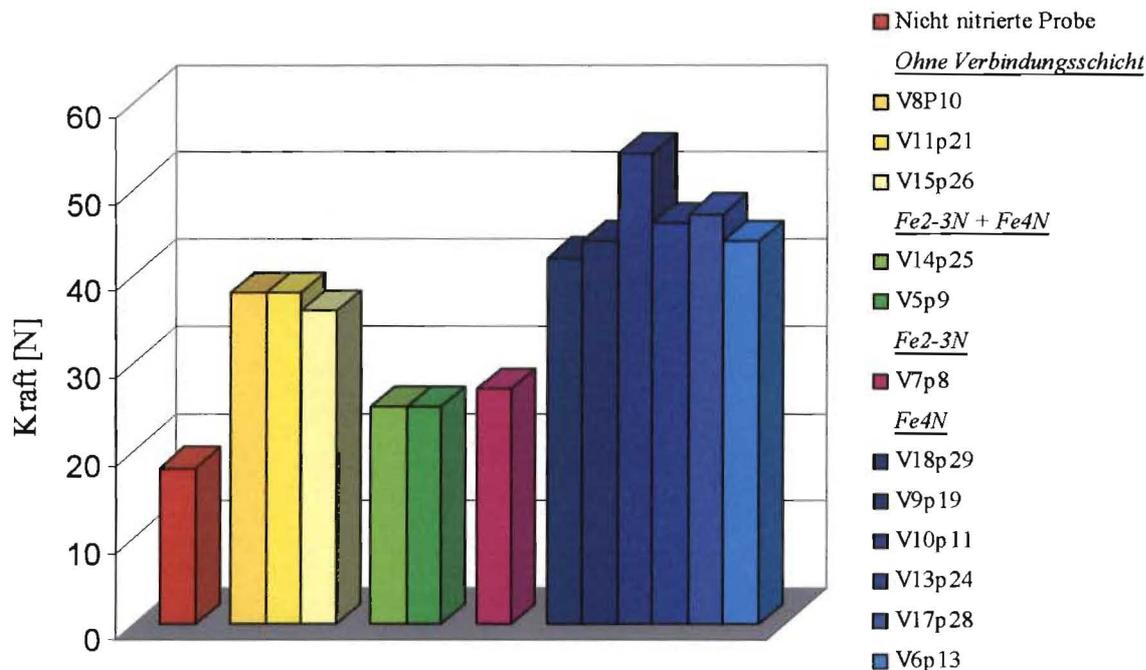


Abb. 3: Haftfestigkeit der TiB_2 -Schicht auf verschiedenen Nitridphasen.

3.2.6. Ergebnisse Rockwell Eindrucktest

Der Rockwell Eindrucktest zeigt deutlich die verbesserte Haftung von Hartstoffschichten auf zuvor plasmanitrierten Stahlsubstraten. Durch die mechanische Stützwirkung der vorbehandelten Oberflächen werden Eierschaleneffekte erheblich vermindert, so dass im Endeffekt optimale Haftfestigkeiten (HF1) erzielt wurden (vgl. Abb. 4-5).

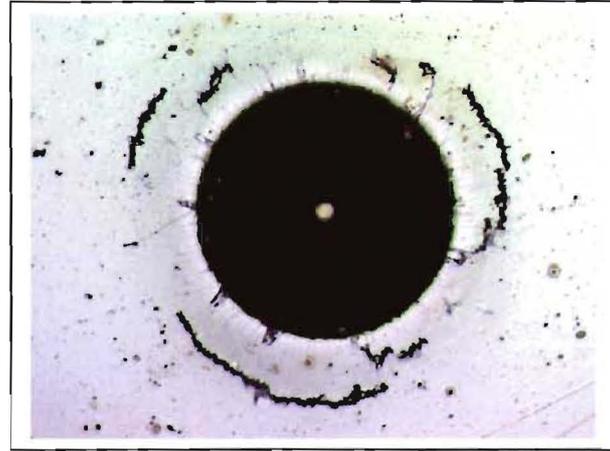
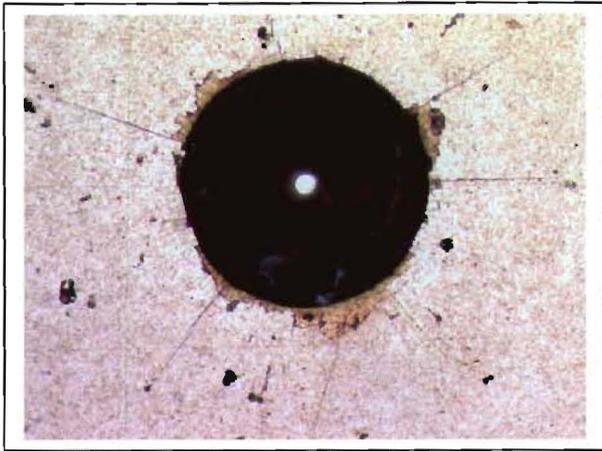


Abb. 4: Rockwell Eindruckstest auf nicht vorbehandelten Proben.

Ti(B; N)

TiB₂

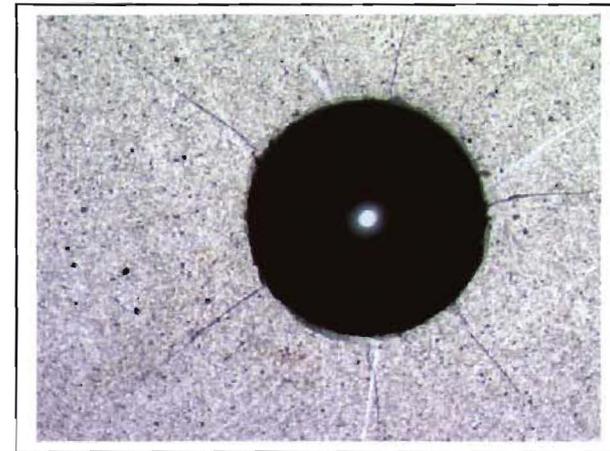
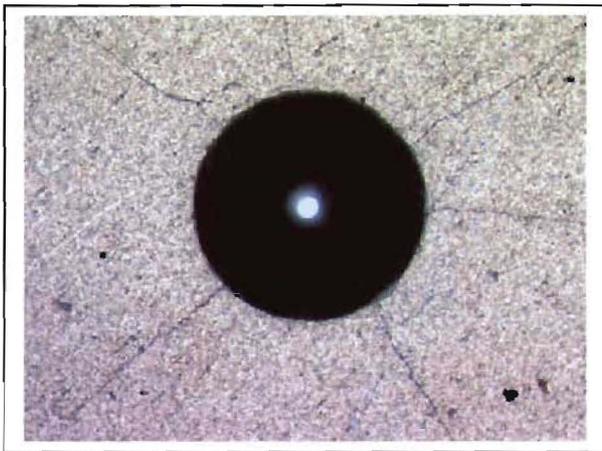


Abb. 5: Rockwell Eindruckstest auf Duplex-Proben

Duplex-Ti(B; N)

Duplex-TiB₂

3.2.7. Vergleich der Beschichtungsergebnisse

Bei beiden Schichttypen wurde deutlich, dass ein Duplexverfahren mit einer Stickstoffvorbehandlung zu einer erheblichen Haftverbesserung der Schichten führte. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Versuchen von Wang, jedoch war die Differenz der Haftungswerte zwischen verbindungs-schichtfreien Proben und Fe₄N-Verbindungs-schichten wesentlich deutlicher. Aber auch bei den hier vorliegenden Ergebnissen wurden bessere Haftungswerte bei verbindungs-schichtfrei nitrierten Proben gemessen.^[25]

Auch Walkowicz, Smolik und Tacikowski bestätigten in ihren Untersuchungen, dass eine Stickstoffvorbehandlung mit verbindungs-schichtfreier Oberfläche zu einer Verbesserung der Haftfestigkeit von TiN- bzw. Ti(C, N)-Schichten führt. Jedoch kam es bei einer darauf

folgenden PAPVD-Beschichtung (Plasma Assisted Physical Vapour Deposition) zu großflächigen Abplatzungen bei Proben, die eine Verbindungsschicht aufwiesen.^[26] Dieses Phänomen wurde bei den hier durchgeführten Versuchen an keiner Probe beobachtet.

Pellizzari, Molinari und Straffellini zeigten, dass durch eine Plasmastickstoffbehandlung eine bessere Haftung von CrN- bzw. ZrN-Schichten zu beobachten ist. Besonders deutlich wurde dieses Ergebnis bei sehr dünnen, monophasigen Fe₄N-Verbindungsschichten. Grund hierfür sei der keramische Charakter von Eisennitrid, der bei zu dicken Verbindungsschichten, gepaart mit thermischen Belastungen, auf Grund der unterschiedlichen Wärmedehnungskoeffizienten ebenfalls zu Abplatzungen führen kann.^[27]

Die hier durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass es mittels Plasmanitrieren in allen Fällen zu einer Verbesserung der Haftfestigkeit gekommen ist. Die besten Ergebnisse sind hierbei, wie Versuche mit anderen Beschichtungen auch bestätigten, bei verbindingsschichtfreien bzw. monophasigen Fe₄N-Nitriden erzielt worden. Die negativen Einflüsse von Fe₂₋₃N-Verbindungsschichten bzw. mischphasigen Verbindungsschichten auf die Haftfestigkeit konnte hier nicht bestätigt werden.

3.2.8. Praxistest/Feldversuche

Für die Druckgussversuche der Fa. G. A. Röders wurde eine hydraulisch angetriebene Gießmaschine mit einer Schließkraft von 330 Tonnen eingesetzt. Die Füllzeiten, in denen das Aluminium in das Werkzeug gepresst wurde, betragen nur einige wenige Millisekunden. Die Befüllung lief über ein automatisches Dosiersystem, bei dem die Schmelze durch einen hydraulischen Kolben mit hoher Geschwindigkeit in die Form gepresst wurde.

Das Formtrennmittel, das vor jedem Gussvorgang aufgetragen wurde, diente dem Schutz der Stahloberflächen des Werkzeuges. Die Werkzeugoberflächen werden während des Gießprozesses von der Aluminiumschmelze stark angegriffen und aufgelöst. Außerdem soll das Formtrennmittel das „Kleben“ des Gussstückes an der Formwandung verhindern, sowie das Auswerfen des Abgusses durch Bildung eines Gleitfilmes erleichtern.

Ziel der Werkzeugbeschichtung war es, die erforderliche Trennmittelmenge möglichst weit zu reduzieren und die Lebensdauer der Werkzeuge zu erhöhen. Ausfallkriterium war zunächst das Kleben bleiben der Gussform im Werkzeug.

Es stellte sich jedoch bald heraus, dass durch die Beschichtung auch bei sehr geringen Konizitäten des Werkzeuges alle Gussstücke entformt werden konnten. Deswegen wurden dem Druckgussprozess entsprechend sogenannte Schabstellen als Ausfallkriterien gewählt. Dies sind Ziehriefen, die bei einer behinderten Ausformung im Druckgussprozess entstehen

3.2.9. Ergebnisse der Druckgussversuche

Bei unbeschichteten Werkzeugen kam es nach ca. 3000 Schuss (d.h. Gussversuche) zum Ankleben der Gussform im Werkzeug. Der Schmiermittelbedarf lag bei 1,2 % im Wasser. Nach 3000 Schuss musste also das Werkzeug ausgebaut und gereinigt werden.

Danach wurden unter gleichen Bedingungen beschichtete Werkzeuge eingesetzt. Als es auch nach mehreren tausend Schuss zu keiner Veränderung der Druckgussqualität kam, wurde der Trennmittelanteil von 1,2 % auf 0,2 % im Wasser herabgesetzt. Dennoch wurde eine Schusszahl von 67 000 Stück erreicht, ohne das Ausfallkriterium „gussfest“ zu erfüllen. Anschließend wurde das Trennmittel auf 0 % reduziert, dies führte jedoch zum baldigen Festkleben der Gussform. Danach wurde der Versuch abgebrochen.

Sowohl die Ti(B, N)- als auch die TiB₂-Schichten wiesen die gleiche Güte auf, so dass ein Unterschied hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit bis dahin nicht nachgewiesen werden konnte. Auffällig war, dass die beschichteten Werkzeuge Aluminiumanklebung immer auf derselben Seite zeigten. Es zeigte sich, dass der Aluminiumaufbau partiell an dem Einspritzbereich des Aluminiums und fast flächendeckend auf der gegenüberliegenden Mantelfläche stattfand. Diese Anklebungen führten auch zu einer Verschlechterung der Werkstückoberfläche an den entsprechenden Stellen.

Die Werkzeuge wurden daraufhin gereinigt und untersucht. Nach Entfernen des Aluminiums wurde deutlich, dass die Beschichtung an diesen Stellen teilweise nicht mehr vorhanden war und am Einspritzbereich bereits der Grundwerkstoff angegriffen worden war (vgl. Abb.6).



Abb. 6: Verschleiß des Grundwerkstoffes im Einspritzbereich.

Dennoch reichte die noch vorhandene Beschichtung aus, um das komplette Ankleben der Gussform zu verhindern. Lediglich eine Veränderung der Oberflächenqualität an Stellen, an denen die Beschichtung fehlte, konnte festgestellt werden (vgl. Abb. 7).



Abb. 7: Oberflächenveränderung an unbeschichteten Stellen.

3.3. Arbeitsbereich Verschleiss Schutz Technik Keller GmbH & Co. KG

Dienstleistungen konzentrieren sich auf die Oberflächenbehandlung hoch beanspruchter Werkzeuge, Maschinenelemente und Geräteteile sowie auf die Entwicklung neuartiger Schichtsysteme. VST setzt dafür ausgewählte thermochemische und plasmaphysikalische Beschichtungs- und Oberflächenbehandlungstechniken ein.

Durch den Einsatz von beschichteten Bauteilen werden die Lebensdauer, die Belastbarkeit, die Produktivität und die Qualität optimiert sowie die Produktionskosten, der Schmierstoffeinsatz und somit die Umweltbelastung reduziert. Das VST-Dienstleistungsprogramm umfasst folgende Bereiche:

- CVD
- PVD
- PACVD
- Hartverchromen
- Plasmanitrieren
- Randschichthärten
- Präzisionshärtung
- Fein- und Mikrofinish
- Werkzeugeinbau
- Entschichtung
- Schadensanalyse
- Entwicklung

3.3.1 Tätigkeiten während des Projektes

Im Vorprojekt (BMBF 13N6204) haben sich auf dem Gebiet der konventionellen Beschichtungstechniken die Schichtvarianten CVD-TiN, CVD-TiN-TiC (TiC auf TiN), CVD-CrC und PVD-CrN als die geeignetsten erwiesen. Die Ergebnisse aus diesem Projekt sind in Tab. 2 zusammengefasst. Diese Schichtsysteme wurden als Ausgangspunkt für das Projektziel Zielsetzung der Trennmittel- und Formschrägenreduktion eingesetzt.

Im Vorprojekt wurden ebenfalls erste Erfahrungen in der Abscheidung von Hartstoffschichten mittels PACVD-Verfahren auf einer industriellen Anlage gewonnen. Als besondere Herausforderung hat sich die Dosierung des Metallspenders TiCl_4 gezeigt. TiCl_4 muss im Prozessgas mit einem Anteil kleiner 1% sehr genau dosiert werden, um stabile Abscheidebedingungen und somit auch gleichbleibende Schichteigenschaften zu erzielen. Bei der Übertragung der Prozessparameter des Projektpartners IST lag deshalb ein besonderes Augenmerk auf der Dosierung des Metallspenders.

Kern- Nummer	Typ der Beschichtung	Rauheit Rz	Verfahren	Ergebnisse		Datum
				Stückzahl	Status	
38	TiC auf TiN	1,1	CVD	36331	fortsetzen	10.95
47	CrC	2,9	CVD	14004	fortsetzen	10.95
13	TiN	n.e.	CVD	8427	fortsetzen	01.96
18	a-C:H auf TiN	1,0	PA-CVD/CVD	7987	fortsetzen	02.95
8	TiN auf CrC	1,0	PVD/CVD	7115	fortsetzen	11.95
64	CrN auf TiN	n.e.	PVD/CVD	5786	fortsetzen	01.96
26	CrN	4,2	PVD	3733	fortsetzen	10.94
70	TiN	1,7	PA-CVD	2784	fortsetzen	04.96
67	TiN	1,9	PA-CVD	2784	fortsetzen	04.96
9	TiN	1,0	PA-CVD	2191	fortsetzen	11.95
69	TiN	1,4	PA-CVD	2025	fortsetzen	06.96
41	TiN	11,8	PA-CVD	2006	fortsetzen	04.96
62	TiN	2,0	PA-CVD	2002	fortsetzen	04.96
61	TiN	2,1	PA-CVD	2002	fortsetzen	04.96
4	TiN	0,9	PA-CVD	1983	fortsetzen	04.96
68	TiN	0,9	PA-CVD	1983	fortsetzen	04.96
65	TiN	1,3	PA-CVD	1199	fortsetzen	04.96
66	TiN	2,1	PA-CVD	1199	fortsetzen	04.96
51	a-C:H	1,3	PA-CVD	21395	beendet	09.95
1	TiN	n.e.	CVD	21293	beendet	05.95
36	TiB ₂	2,3	PVD	18787	beendet	09.94
2	CrN	n.e.	PVD	17925	beendet	05.95
34	TiN	3,3	PVD	13068	beendet	08.95
3	TiN	2,0	PVD	12344	beendet	03.95
40	TiB ₂	1,8	PVD	9092	beendet	09.94
15	CrC	2,1	CVD	7440	beendet	06.95
20	CrC	1,5	CVD	6742	beendet	06.95
45	TiN	n.e.	CVD	6050	beendet	10.94
24	CrN	2,3	PVD	5662	beendet	06.95
21	TiN auf TiC	n.e.	CVD	5183	beendet	10.94
63	TiN	n.e.	CVD	4542	beendet	01.96
14	TiC auf TiN	7,9	CVD	4197	beendet	06.95
5	CrN	5,3	PVD	3933	beendet	08.95
43	Plasmanitriert	1,4	Plasmanitriert	1039	beendet	06.95
28	CrN	n.e.	PVD	168	beendet	04.94
52	TiN	6,7	CVD	46	beendet	04.94
56	TiN auf TiC	n.e.	CVD	26	beendet	04.94

"6000"-
Grenze

"6000"-
Grenze

Tab. 2: Standmengenübersicht des Vorprojektes BMBF 13N6204.

3.3.2 Entwicklung und Aufbau der PACVD-Anlage

Die auf dem Markt angebotenen PACVD-Anlagen entstammen dem Konstruktionsprinzip der Plasmanitrieranlagen, welche infolge der Verwendung unproblematischer (Reaktions-) Gase (N_2 , CH_4 , H_2 , Ar) einen "sauberen" Nitrierprozeß ermöglichen, wobei geringfügige Staubeentwicklungen keinerlei Störungen verursachen. Reaktionsraum sowie Pumpen- und Abgassysteme können daher bei Nitrieranlagen denkbar einfach gestaltet werden, was für PACVD-Anlagen zur Abscheidung metall-basierter Hartstoffschichten jedoch nicht zutrifft.

Im Falle der Abscheidung von Hartstoffschichten müssen zu den oben aufgeführten Prozessgasen auch noch entsprechende Spenderstoffe (Precursoren) in den Reaktionsraum eingespeist werden, welche je nach Zusammensetzung erhebliche Probleme bereiten können. Dies gilt insbesondere bezüglich der handelsüblich meist leicht und kostengünstig verfügbaren Halogenide der Metalle der IV. bis VI. Gruppe des Periodensystems. Im Rahmen dieses Vorhabens betrifft das das flüssige Titan-tetrachlorid ($TiCl_4$), dessen Zersetzung im Reaktionsraum HCl freisetzt, welches die Messsonden, Durchführungs- und Isolationssysteme sowie die Vakuumpumpen infolge intensiven Korrosionsangriffs funktionsrelevant beeinträchtigen kann. Unkontrollierte Drift der Meßgeräte, nachlassende Pumpenleistungen und unsichere Prozeßführung sind die Folge. Um wenigstens die Pumpen vor allzu intensivem Korrosionsangriff zu schützen, werden daher bei herkömmlichen PACVD-Anlagen in der Regel Kühlfallen auf Flüssigstickstoffbasis verwendet, wobei deren Entsorgung für Laboranlagen arbeitsphysiologisch noch zumutbar, für Produktionsanlagen hingegen nicht akzeptierbar ist. Ebenfalls störend wirken sich Chloridreste bzw. Chlorrückstände im gesamten Reaktionsraum aus, welche stark hygroskopisch sind und daher an kälteren Wandungen ätzende, hochkorrosive Feuchtfilme bilden.

Im Hinblick auf die Synthetisierung von TiBN-Schichten und unter Verwendung des ebenfalls leicht und kostengünstig verfügbaren Bortrichlorid (BCl_3) (im Gegensatz zu anderen Borspenderstoffen) verschärft sich das Korrosionsproblem infolge der zusätzlichen Chlorwasserstoffmengen erheblich.

Das nach diesen Kriterien zu entwickelnde und herzustellende Anlagen-Funktionsmodell erstreckt sich zwangsläufig über 2 Niveauebenen. Hauptteil bildet die Chargier- und Bedienungsebene, welche auf einer Stahlplattform aufgebaut ist, mit Reaktor, Gas- und Spenderstoffversorgung, Heiz- und Kühlsystem sowie allen Überwachungs- und

Steuerorganen. Im Untergeschoß befinden sich die Vakuumpumpen sowie das Neutralisations- und Abgassystem. Die Abb. 8 bis 12 zeigen die Beschichtungsanlage.

Auslegung des Reaktors sowie des Heizsystem

Der Reaktionsraum ist als Heißwandreaktor konzipiert mit den Abmessungen $500 \text{ } \varnothing \times 2.500$ mm. Sämtliche Ent- und Versorgungsleitungen werden durch den Reaktorboden geführt. Eine optische Prozeßkontrolle ist über ein temperaturbeständige Quarzfenster durch den Reaktorkopf möglich. Die visuelle Überwachung erfolgt über eine CCD-Kamera.

Sämtliche medienbenetzte Teile bestehen aus säurebeständigen Stählen, der Reaktor selbst aus hochhitzebeständigem Sonderwerkstoff. Die Chargiergestelle sind - je nach Prozeßerfordernis - aus Stahl, Keramik oder Graphit gefertigt. Die Heizung besteht aus einem thyristorgesteuerten, 5-zonigen Haubenofen von 77 kW Leistung, welcher vertikal und horizontal mittels Manipulator unabhängig vom Reaktor bewegt werden kann. Die Wärmeübertragung auf die Reaktorwand erfolgt durch Strahlung und teilweise auch durch Konvektion.

Der Chargierträger ruht auf 3 Stützisolatoren von je 200 kg Tragkraft mit speziellen Metall-Keramik-Spaltsystemen für langfristigen, unterhaltsarmen Betrieb. Die Stromdurchführungen sind alternativ freistehend mit aktivem Langspaltlabyrinth ausgeführt oder in die Stützisolatoren direkt integriert.

Die Temperaturmessung erfolgt über mehrere Ni-Cr/Ni-Metallthermoelemente, welche über Vakuumdurchführungen zum Substrat oder Dummy geführt werden. Spezielle Spaltsysteme um ein Keramikröhrchen verhindern die Bildung von Kurzschluß-Brücken, welche sich infolge der Abscheidung leitender Schichten relativ rasch bilden.

Gasversorgung und Spenderstoffdosierung

Gestützt auf umfangreiche Erfahrungen in der Gasversorgung von Hochtemperatur-HT-CVD-Systemen wurde das gesamte Gas- und Spenderstoffversorgungssystem vakuum- und druckfest sowie hoch ausgelegt.

Die TiCl_4 -Dosierung erfolgte in Anlehnung an die Erfahrungen des Projektpartners IST. Es wurde ein Massendurchflussregeler der Firma MKS installiert. Dieser regelt die Gasphase des auf $70 \text{ } ^\circ\text{C}$ erwärmten TiCl_4 . Dieses System ermöglichte über die gesamte Versuchsdauer eine konstante, reproduzierbare TiCl_4 -Dosierung.

Das Funktionsschema der gesamten PACVD-Anlage ist in Abb. 13 dargestellt.

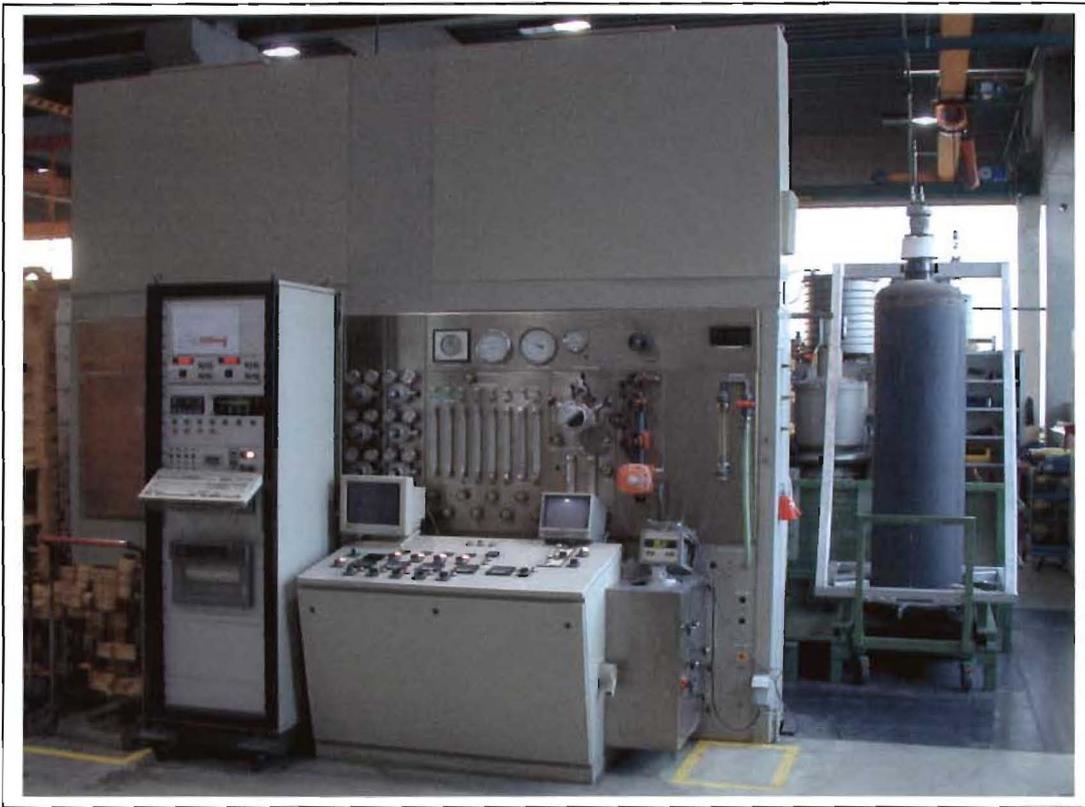


Abb. 8: PACVD-Beschichtungsanlage, rechts ist der Reaktor erkennbar.



Abb.9 : Haubenofen und Aufnahmegerüst für den Reaktor der PACVD-Anlage.



Abb. 10: Schauglas am Reaktorkopf.

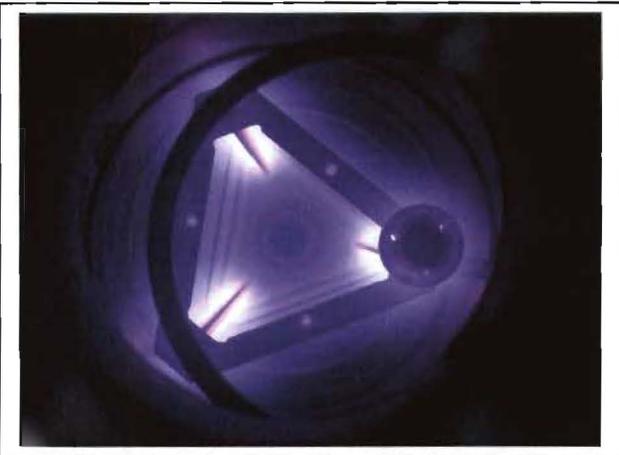


Abb. 11: Blick in den Beschichtungsraum während des PACVD-Prozesses.

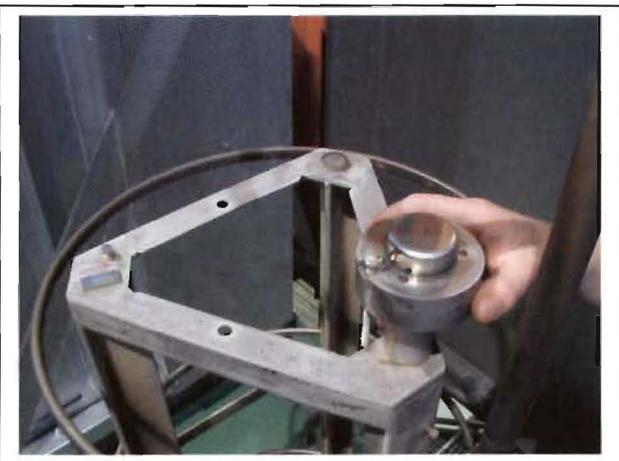


Abb. 12: Chargierung der Druckgusswerkzeuge.

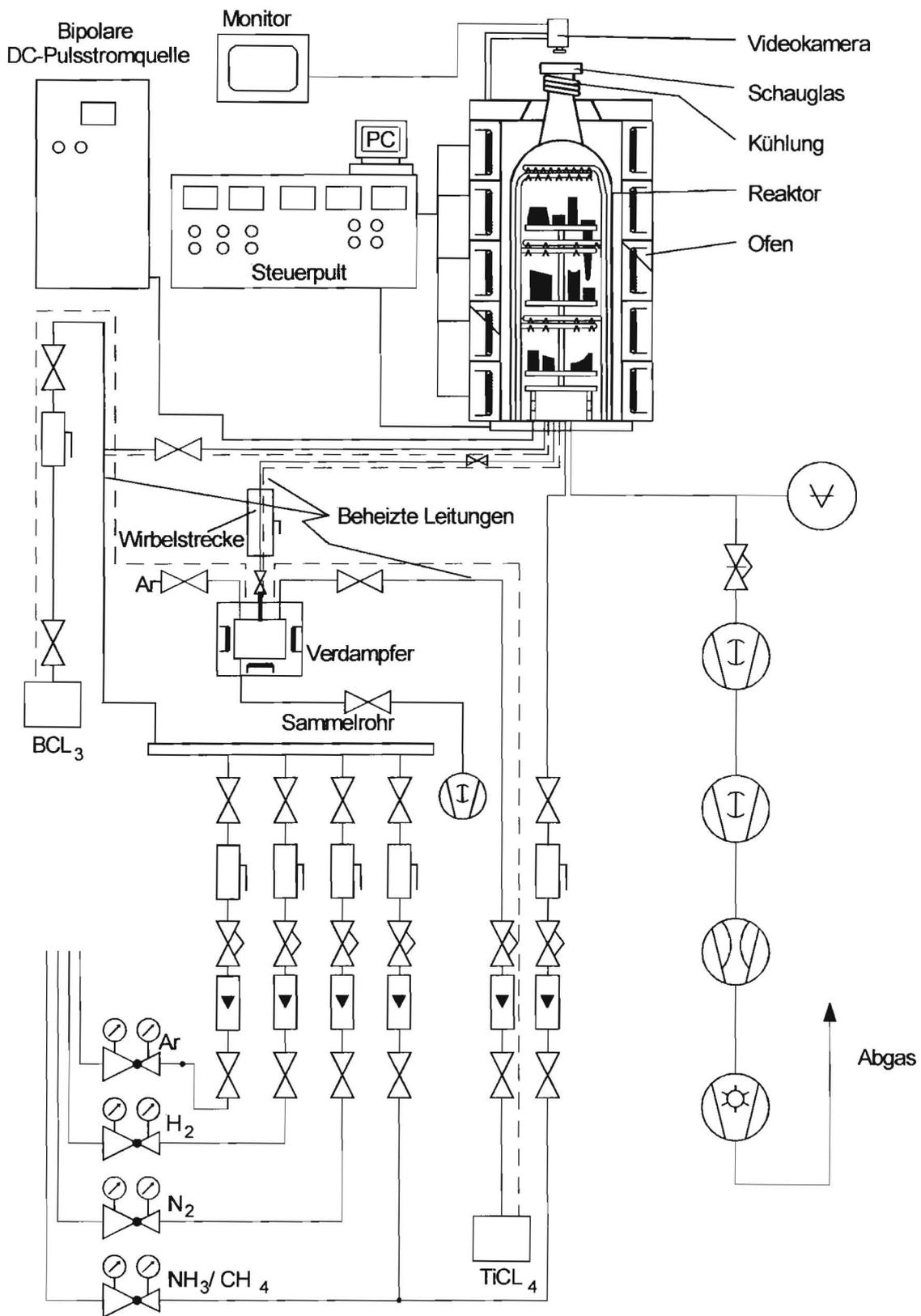


Abb. 13: Funktionsschema der PACVD-Anlage.

3.3.3 Beschichtungsvarianten-Versuchsdurchführung

In Tab. 3 sind die Schichtvarianten aufgeführt, die für die Praxisversuche auf Hinterkernen der Modellwerkzeuge abgeschieden wurden. Es wurden Schichtvarianten eingesetzt, die mit dem CVD-, PVD- und PACVD-Verfahren erzeugt wurden. Weiterhin wurde als thermochemisches Randzonenwärmebehandlung das Puls-Plasma-Nitrieren angewendet. Aufbauend auf den Prozessparametern des IST wurden die Abscheidbedingungen für Schichtsysteme PACVD-TiN, PACVD-TiBN und PACVD-PPN-TiN-TiBN entwickelt. Diese optimierten Prozesse wurden für die Beschichtung der Hinterkerne des Modelwerkzeuges eingesetzt. In der Abb. 14 und 15 sind die Chagierung der Werkzeuge in der PACVD-Anlage sowie eine Übersichtsaufnahme von beschichteten Hinterkernen dargestellt.

Schichttyp	Hinterkern-Nr.	Bemerkung
HT-CVD-TiN-TiC	58, 68	TiC auf TiN VROS074a
HT-CVD-TiN	72, 74, 24, 26	VROS074b (72, 74) VROS2535c (24, 26)
HT-CVD-CrC	62, 70	VROS074c
HT-CVD-TiC	2, 12	VROS2535b
PVD-CrN	18, 60	VROS0724e
PVD-CrN-a-C:H	6,8	VROS2535a
PPN	64, 66	Puls-Plasma-Nitrieren VROS0724f
PACVD-PPN-TiN-TiBN10	14	$\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4 = 10/12$
PACVD-PPN-TiN-TiBN12	34, 36	$\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4 = 12/12$ VROS2535e
PACVD-PPN-TiN-TiBN15	16	$\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4 = 15/12$
PACVD-TiN-TiBN20	22	$\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4 = 20/12$
PACVD-PPN-TiN	18, 28	VROS2535d

Tab. 3: Auf Hinterkernen abgeschiedene Schichtvarianten.

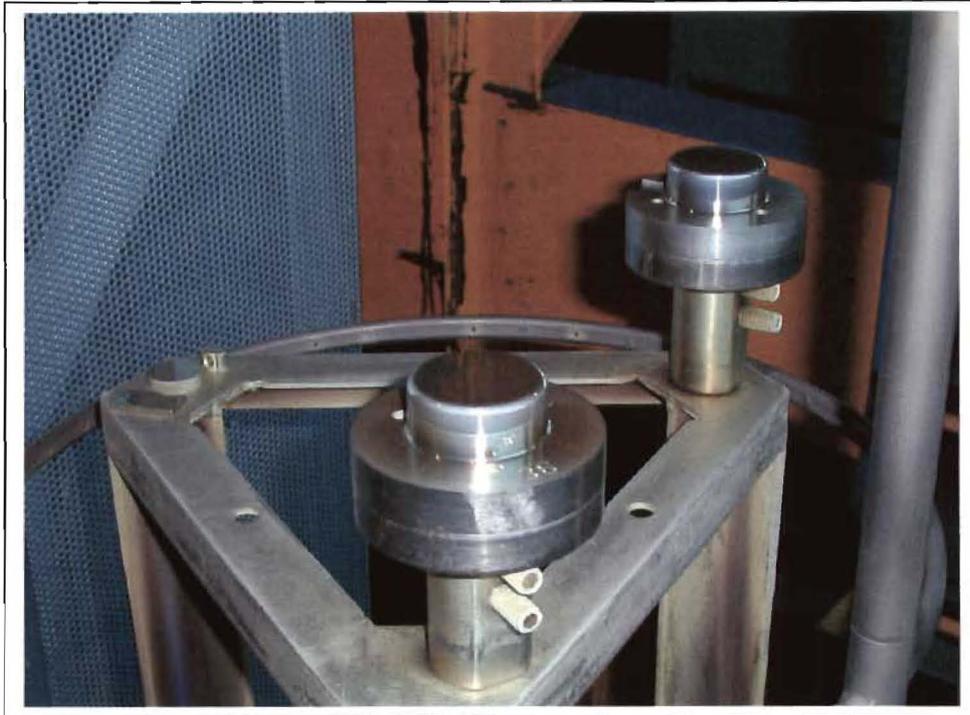


Abb. 14: Chargierung von Hinterkernen und Proben.



Abb. 15: PACVD-PPN-TiN und PACVD-PPN-TiN-TiBN beschichtete Hinterkerne.

In Abb. 16 sind Rockwelleindrücke im Rahmen der Haftfestigkeitsprüfung nach VDI-Richtlinie 3198 dargestellt. Zu Beginn der Prozessoptimierung wurden schlechte Haftfestigkeiten (HF6) erzielt. Die Haftfestigkeiten konnten dann im weiteren Verlauf des Versuchsprogramms stark verbessert werden. Letztlich lagen die erzielten Haftfestigkeiten in den optimalen Haftfestigkeitsklassen HF1 bis HF2.

In Abb. 17 sind Detailaufnahmen von Kalottenschliffen an PACVD-PPN-TiN-TiBN-Schichten dargestellt. Abb. 18 zeigt einen Querschliff, in dem die Diffusionszone und die Gesamtschicht gut erkennbar sind. Die Diffusionszone beträgt ca. 30 μm und die Schichtdicke ca. 2 μm . Die Einzelschichten lassen sich nur im Kalottenschliff auflösen.

Zusätzlich zur Abscheidung auf den Modellwerkzeugen wurde die optimierte Schicht auf einem Realwerkzeug der Fa. Rödgers aufgebracht. Es handelt sich hierbei um ein Werkzeug, das Riemenspanner in hohen Stückzahlen fertigt. Dieses beschichtete Werkzeug in Abb. 19 abgebildet.

In den Abb. 20 bis 22 sind beschichtete Hinterkerne nach dem Einsatz dargestellt. Einem besonders hohen Verschleiß sind die Werkzeuge im Einschussbereich und an den Radien ausgesetzt. Herausragend zeigt sich die HT-CVD-TiN-TiC und HT-CVD-TiC Beschichtung. Hier sind nur kleine Schichtschädigungen im Einschussbereich erkennbar.

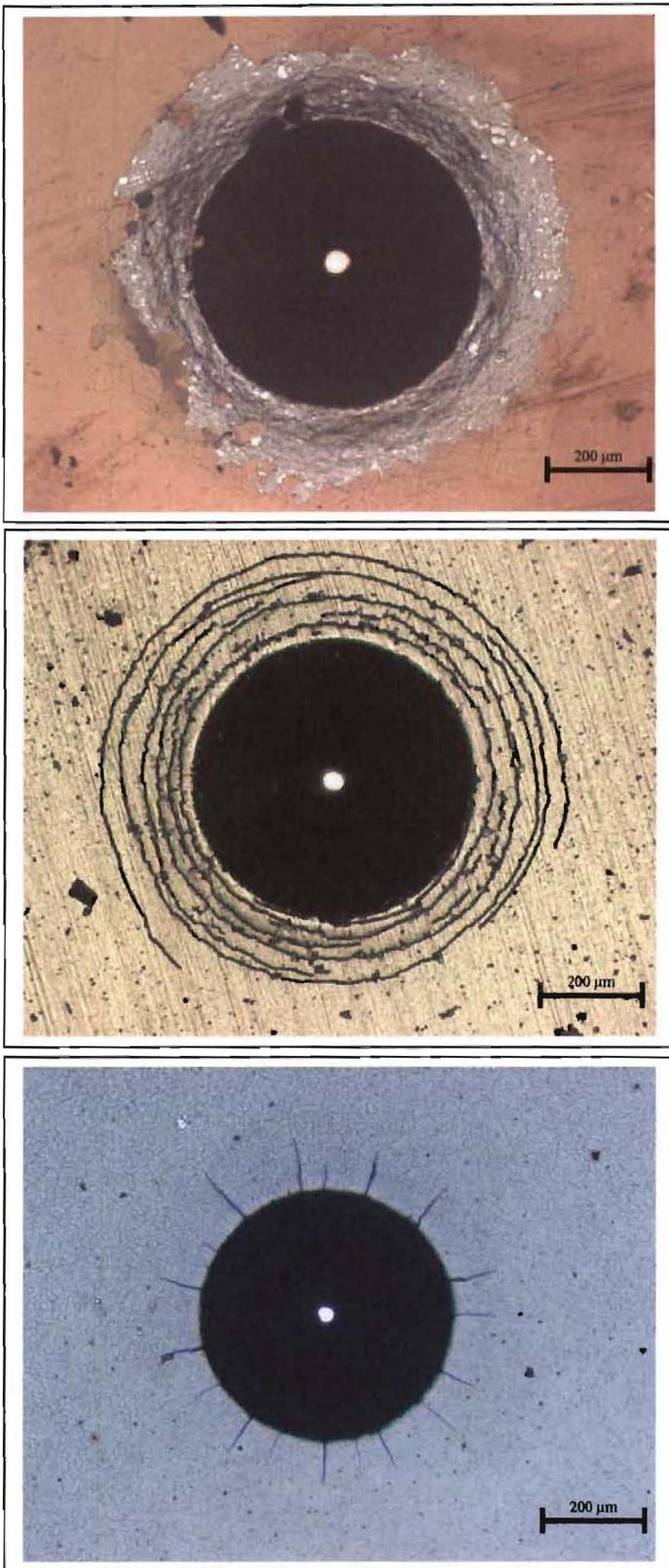


Abb. 16: Haftfestigkeitsprüfung nach VDI-Richtlinie 3198. Entwicklung von PACVD-PPN-TiN-TiBN von HF6 (oben) zu HF1.

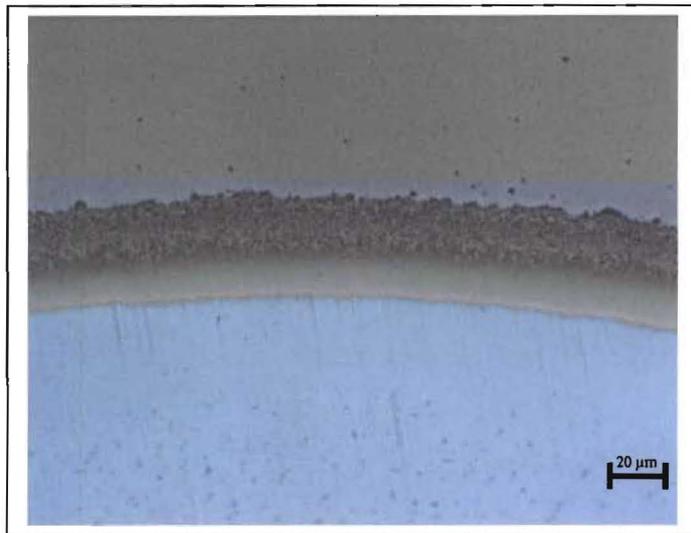
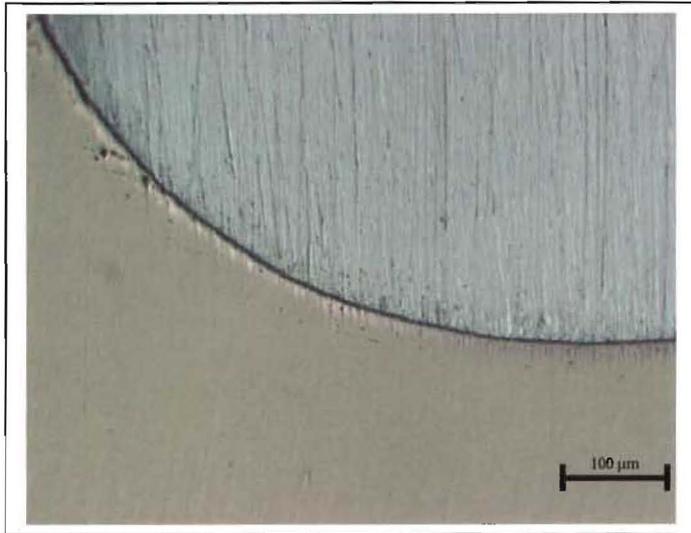


Abb. 17: Detailaufnahmen von Kalottenschliffen an PACVD-PPN-TiN-TiBN-Schichten

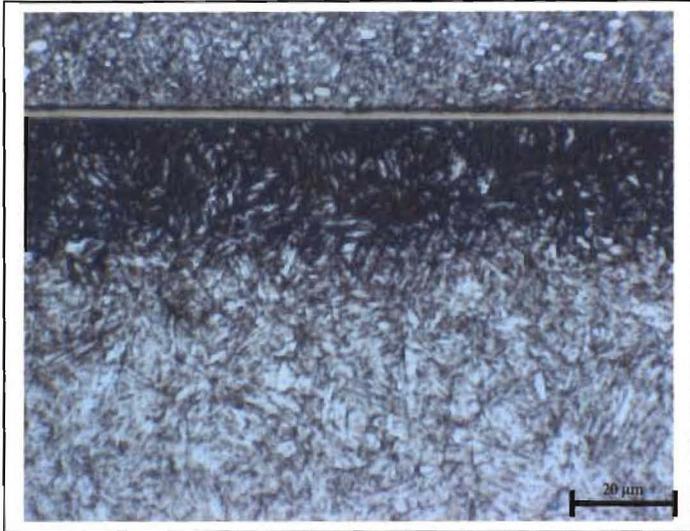


Abb. 18: Querschliff durch PACVD-PPN-TiN-TiBN-Beschichtung, Diffusionszone und Beschichtung erkennbar.



Abb. 19: Übertragung der Abscheidung auf Realwerkzeug der Fa. Röders, Werkzeug produziert „Riemenspanner“.

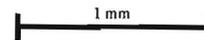


Übersichtsaufnahme nach dem Entfernen
des Aluminium-Aufbaus



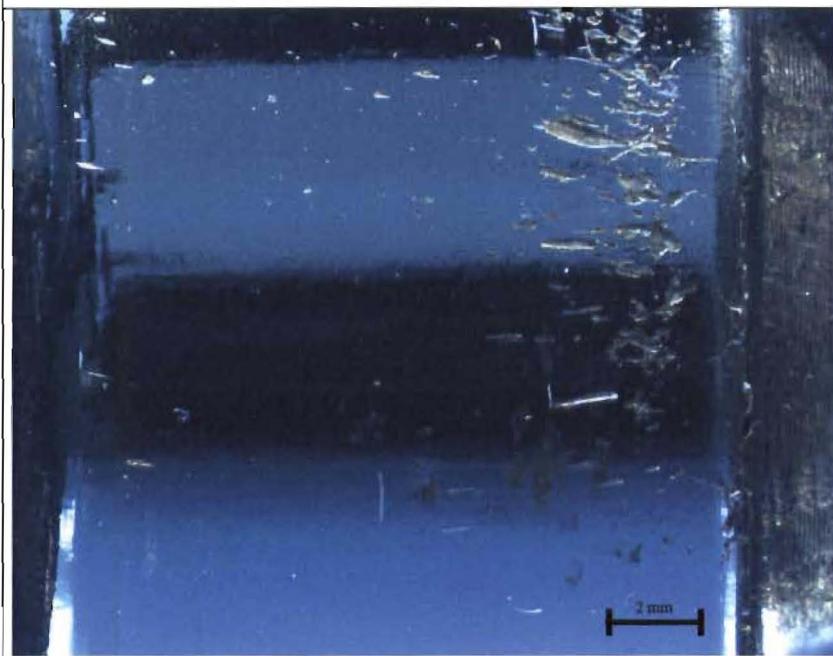
Nach dem Entfernen des Aluminium-
Aufbaus, Einschussbereich mit
strahlenförmigen Auskolkungen an der
Mantelfläche und großflächigen
schichtfreien Bereichen unterhalb des
Radius

Abb. 20: Oberflächenbeschaffenheit von beschichteten Hinterkernen nach dem Einsatz, HT-
CVD-TiN-beschichteter Hinterkern (Nr. 74).





Übersichtsaufnahme nach dem Entfernen des Aluminium-Aufbaus. Beschichtung fast vollständig erhalten



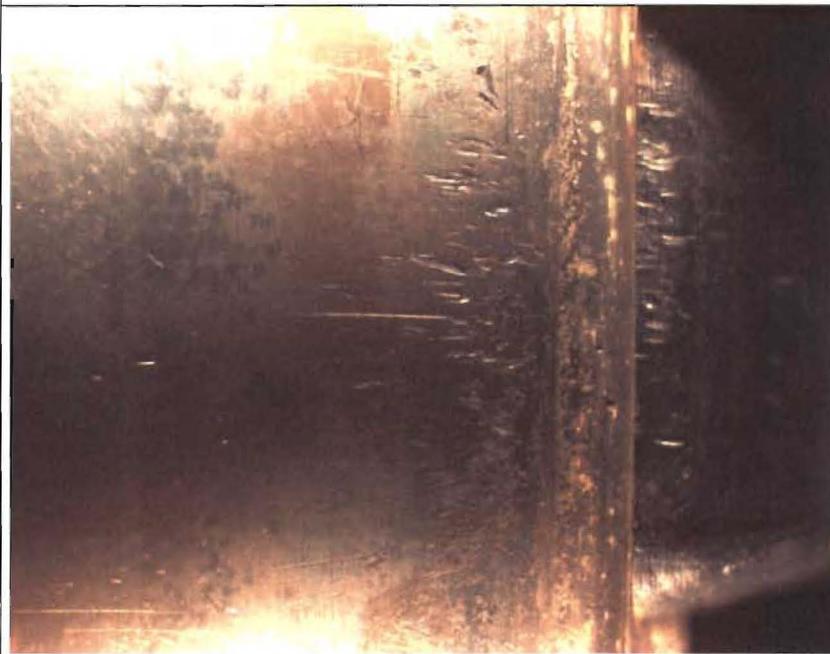
Nach dem Entfernen des Aluminium-Aufbaus, Einspritzbereich mit strahlenförmigen Auskolkungen an der Mantelfläche, Schicht fast vollständig erhalten

Abb. 21: Oberflächenbeschaffenheit von beschichteten Hinterkernen nach dem Einsatz, HT-CVD-TiN-TiC beschichteter Hinterkern (Nr. 68).



VST PACVD-PPN-TiN-TiBN

Übersichtsaufnahme



VST PACVD-PPN-TiN-TiBN

Detailaufnahme

Abb. 22: Oberflächenbeschaffenheit von beschichteten Hinterkernen nach dem Einsatz, PACVD-PPN-TiN-TiBN beschichteter Hinterkern.

3.4. Arbeitsbereich G. A. Röders GmbH & Co. KG

Die Firma G. A. Röders ist ein mittelständisch geführter Betrieb mit 150 Mitarbeitern im Werk in Soltau und einer Niederlassung in der Tschechischen Republik mit 50 Mitarbeitern. Gefertigt wird auf 18 Druckgussmaschinen, Legierung im Aluminium und im Zinkdruckguss sowie auf einigen Maschinen Kunststoff-Spritzguss. In einem eigenen Werkzeugbau werden ein großer Anteil der dazu benötigten Werkzeuge selbst gebaut oder konstruiert. Die Kunden von Röders kommen zu ca. 30% aus der Automobilindustrie und zu 70% aus der Mess- und Regeltechnik, der Unterhaltungstechnik, Beschlagtechnik, dem zivilen Flugzeugbau u.a. zahlreichen Anwendungen. Als deutsche Gießerei mit vergleichsmäßig hohen Personalkosten im europäischen und globalen Bereich spezialisiert sich Soltau seit einigen Jahren dabei erfolgreich auf hoch anspruchsvolle und komplizierte Druckgussteile. Der Wettbewerb von G. A. Röders ist dabei heute zumindest europäisch, wenn nicht sogar global zu verstehen.

Die daraus notwendige Konsequenz bedeutet für Röders, in der Technologie des Druckgussprozesses an den jeweils neuesten Erkenntnissen teilzuhaben und diese – wenn möglich – im eigenen Betrieb umzusetzen. Deswegen beteiligt sich Röders aktiv an verschiedenen Forschungsgemeinschaften. Besonders vorzuheben ist hier die Zusammenarbeit mit dem Institut für Schweißtechnik der Universität Braunschweig, dem Fachausschuss Druckguss im Gesamtverband der Deutschen Metallgießer.

3.4.1. Beschreibung der Gießanlagen

a. Werkzeug

Für das Forschungsvorhaben wurde bei G. A. Röders ein Druckgusswerkzeug (vgl. Abb.: 23) angefertigt. Dieses Druckgusswerkzeug entspricht einer sehr einfachen aber durchaus üblichen Druckgussform, die durch Drehen hergestellt werden konnte. Dem Druckgussmassenverfahren entsprechend wurden 6 Kavitäten in die Form eingearbeitet. Somit konnten die verschiedenen Beschichtungen in einem Gießprozess variiert werden.

Mit der Form wurde solange gegossen, bis sich das sogenannte Guss-fest-Kriterium ergab. Dies bedeutet, dass das Metall auf der Form hängen bleibt und die Gussstücke nicht mehr entformt werden können. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass durch die Beschichtung auch bei sehr geringen Konizitäten des Werkzeuges alle Gussstücke entformt werden konnten. Deswegen wurden dem Druckgussprozess entsprechend

sogenannte Schabstellen als Ausfallkriterien gewählt. Dies sind Ziehriefen, die bei einer behinderten Ausformung im Druckgussprozess entstehen (vgl. Abb. 24).

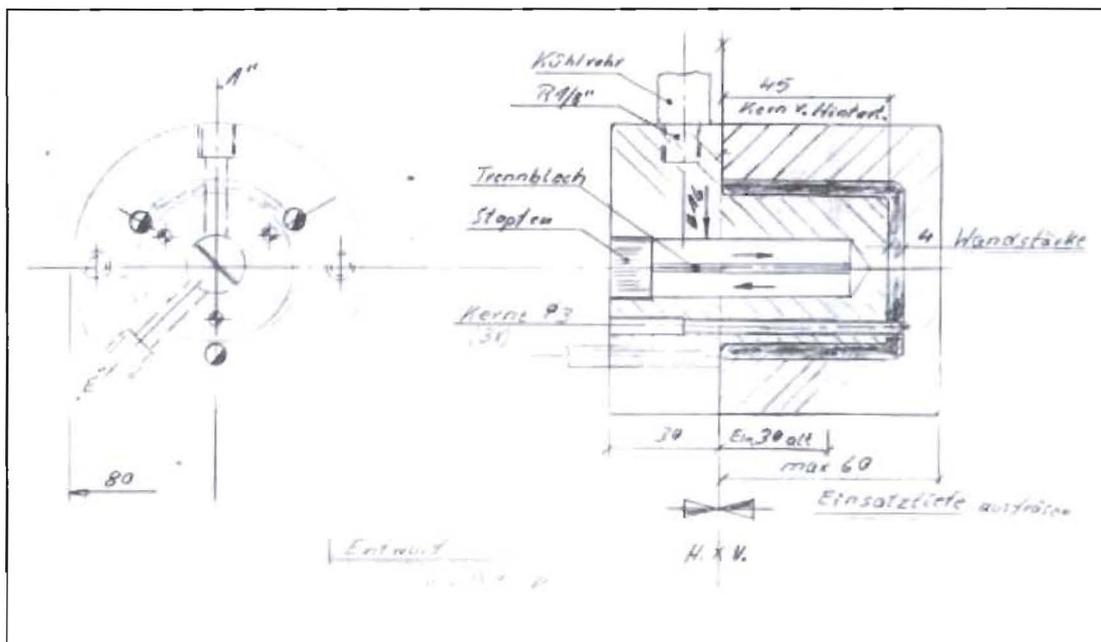


Abb. 23: Druckgusswerkzeug für Gießversuche.



Abb. 24: Auswurf der Werkstücke aus der Druckgussform.

b. Gießanlage

Gegossen wurde auf einer voll geregelten Frech 330 to-Druckgussmaschine. Dabei wurde zunächst mit sogenannten Dummies der Druckgussprozess entsprechend einer Kundenserienfertigung optimal eingestellt. Die Dummies entsprachen Kernen ohne Beschichtung. Anschließend wurden verschieden beschichtete Kerne eingebaut und der Gussprozess optimiert. Die Optimierung geschah durch Reduzierung des Trennmittels, so dass noch gusstechnisch optimale Teile produziert werden konnten. Die Parameter der

Druckgussmaschine können bei diesen Maschinen neuestens Typs komplett eingestellt und überwacht und dokumentiert werden. Die Schusskurve (vgl. Abb. 25), Druckkurve und Wegezeit wurden optimal eingestellt.

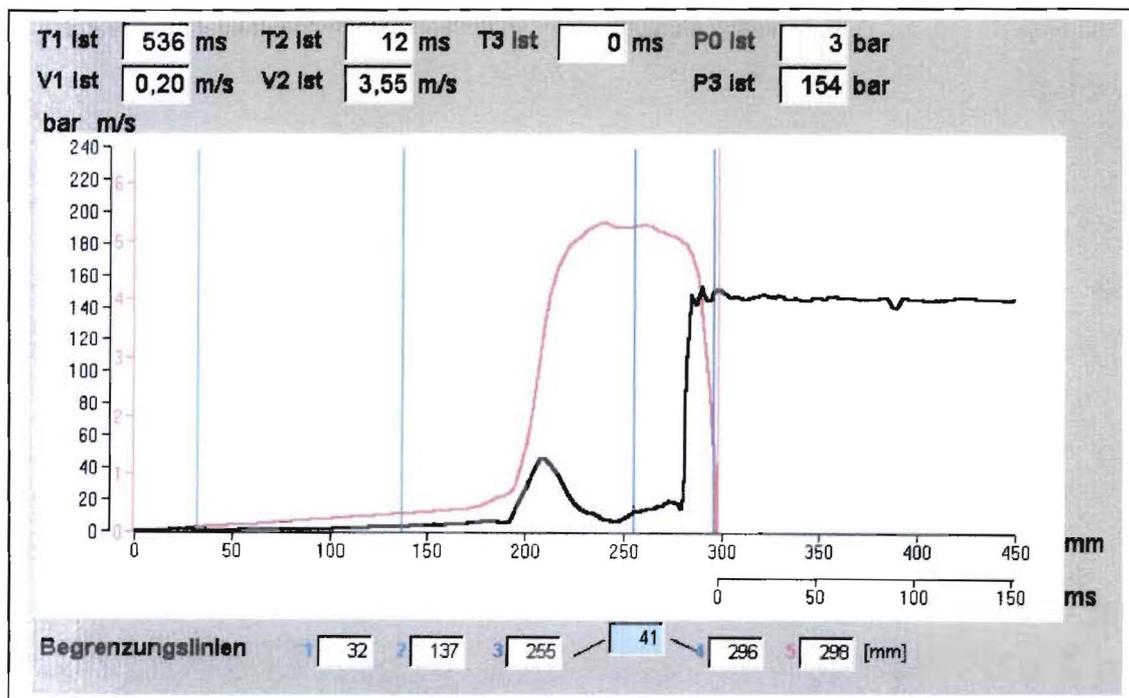


Abb. 25: Schusskurve eines Druckgusszykluses.

c. Schmelze

Als Schmelze wurde Aluminium in einem Graphittiegel mit einem Löffelentnahmegesetz verwendet. Dieses entspricht dem druckgussüblichen Stand der Technik.

3.4.2. Ergebnisse

In Tabelle 4 können zunächst Ergebnisse für die verschiedenen Beschichtungen nachvollzogen werden. Erfreulicherweise stellte sich dabei heraus, dass die aus dem ersten Druckgussforschungsvorhaben zum Beschichten von Druckgussformen bei G. A. Röders ermittelten guten Kernbeschichtungstypen auch für gesamte Formen sehr gute Ergebnisse erzielten, so dass diese heute als druckgusstauglich eingesetzt und verstanden werden können (Abb. 26). Auch erlaubten sämtliche Beschichtungen eine Verminderung der Konizität auf 1° bis 0.8° . Hier waren die Versuche mit CVD-TiC-, CVD-TiN-, CVD-TiN-TiC- und PACVD Duplex TiN- bzw. Ti(B; N)-Schichten unter Berücksichtigung des neu definierten Ausfallkriteriums am erfolgreichsten (Abb. 27).



Abb. 26: Druckgussergebnisse, Ausfallkriterium gussfest

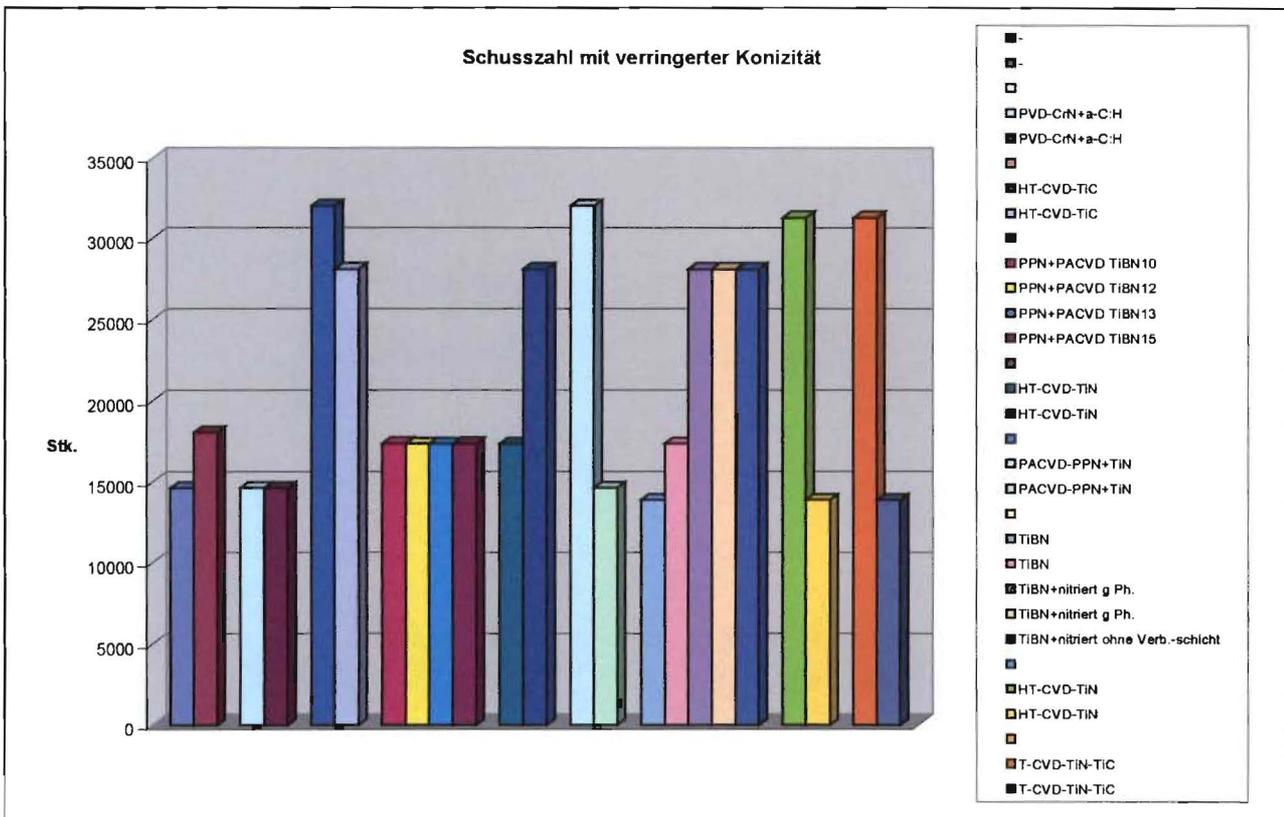


Abb. 27: Schusszahl mit verringerter Konizität (neues Ausfallkriterium)

Die Sprühmenge wurde durch sogenanntes Auslitern der Form ermittelt. Man kann davon ausgehen, dass eine Beschichtung dazu führt, dass das Sprühmittel um mindestens 40% reduziert werden kann. Unberührt davon bleibt jedoch die Kühlung der Form mittels Wasser, so dass zum Schluss die Aussage der Trennwirkung im Verhältnis Stahl zu beschichteter Form zumindest fraglich erscheint. Weiterhin ist bei einem sogenannten Ankleben von Restaluminium an den beschichteten Formen darauf zu achten, dass dieses nicht durch das sonst übliche Abschmirgeln des Metalls vorgenommen wird. Während der Forschung stellte sich heraus, dass für die Druckgießerei ein Reinigen von verschmutzten oder angeklebten Kernen nicht möglich ist. Es wurden erste Versuche unternommen, ein einfaches Reinigungsbad mittels Ultraschall in 5%iger Natronlauge aufzustellen, um die Kerne zu reinigen. Jedoch konnten hier während des Forschungszeitraums noch keine abschließenden Ergebnisse erzielt werden. Weiterhin wurde während der Forschung die Oberfläche der Beschichtung intensiv diskutiert. Die zunächst angestrebte hochglatte Oberfläche führt dazu, dass kein Formtrennmittel oder Sprühmittel auf dieser Oberfläche haften bleibt und somit eine verminderte Außenkühlung eintritt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Einstellung einer etwas angerauten Oberfläche durchaus im Ergebnis zu einem positiveren Effekt führen können. Als Ergebnis bleibt festzuhalten:

1. Durch Beschichten der Formen kann das Formtrennmittel um 40% in den Nichtwasserbestandteilen reduziert werden. Dies führt zu einer erheblichen Entlastung der Umwelt.
2. Auch der Wasseranteil kann reduziert werden, jedoch abhängig von den Konturen und der Kühlbarkeit des Werkzeuges.
3. Die Ausformschräge kann erheblich vermindert werden.

3.4.3. Industrielle Umsetzung

Die industrielle Umsetzung der Forschungsergebnisse konnte bereits im Rahmen der Forschung erfolgen. So wurden durch die Firma G. A. Rödgers Riemenspanner hergestellt. Die Anforderungen an die Oberflächen der Riemenspanner erforderten früher ein Abdrehen der

Innenflächen. Heute kann mit beschichteten Kernen diese Innenfläche spanlos bearbeitet werden. Solche Riemenspanner, die durch G. A. Röders hergestellt werden, befinden sich heute in Automobilen wie Skoda, Mercedes, BMW, etc. Für Kupplungsauszugsgehäuse konnte ein porenarmer Guss hergestellt werden, in dem die Aushebeschräge auf unter 1° verringert wurde. So musste ein anschließendes Spannen nur noch mit sehr geringen Abspannungen geschehen.

3.5. Weitere Fragestellungen/Fazit

Die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens zeigten zunächst die Schwäche des heutigen Formsprühens. Die Formsprühanlagen sind für den recht rauen Industriegebrauch ausgerichtet. So wird aus sämtlichen Düsen gleichzeitig ein vorher gemischtes Formtrennmittel mit Wasser auf die Form flächig gesprüht. Dabei kann nur bedingt durch ein Zudrehen oder Ausrichten der Düsen auf bestimmte Formpartien Einfluss genommen werden. Eine beschichtete Form kann aber an vielen Stellen komplett ohne Sprühen auskommen. So muss nur noch bei dünnen Kernen, die nicht innen gekühlt werden können oder dicken Wandstärken ein Auftrag mit Wasser und u.U. einer nur sehr geringen Trennmittelmenge erfolgen. Hierzu laufen in Zusammenarbeit mit der Universität Braunschweig und den Sprühmittelherstellern als unmittelbare Folge des jetzigen Forschungsvorhabens weitere Forschungen. Z. Zt. werden zwei Prototyp-Varianten von Sprühgeräten gebaut, zum einen ein Sprühgerät mit der Trennung von Formtrennmittel und Wasserzyklus, zum anderen ein Sprühgerät mit einer düsengenauen Einstellung und Steuerung je Düse. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass ein Verzicht auf die Kühlung mittels Wasser durch ein Sprühgerät nicht komplett möglich ist. Das Ziel, auf das Sprühen gänzlich zu verzichten, konnte nicht erreicht werden. Dies liegt zum großen Teil auch an der mangelhaften Kühlung der Form durch Kühlkanäle und Formheiz/Kühlgeräte. Im Moment wird ein weiteres Forschungsvorhaben angedacht, um den sehr schlechten Effekt der Formheiz/Kühlgeräte zu verbessern. Dazu müsste der Wirkungsgrad erheblich gesteigert werden und Grundsatzuntersuchungen über den Wärmeübertrag dieser Geräte im Druckgusswerkzeug vorgenommen werden. Im Rahmen dieser weiter bereits vorgenommenen oder angedachten Forschung kann so der Energiehaushalt der Druckgussform, der noch weitgehendst unerforscht ist, genauer untersucht und optimiert werden. Weiterhin kann im Ergebnis dieser Forschung, das Ziel hochwertiger Druckguss, der schweißbar ist und höhere Dehnung erfüllt, weiter vorangetrieben werden.

Literaturverzeichnis

-
- [1] C. Pfohl, A. Gebauer-Teichmann, K.-T. Rie; *Surf. Coat. Technol.*; **1999**, 112, 347.
- [2] C. Pfohl, K.-T. Rie; *Gießerei*; **2001**, 88, 33.
- [3] K.-T. Rie, C. Pfohl, A. Gebauer; *Gießerei*; **1997**, 84, 25.
- [4] T. Araia; *Hard Coating of Forming Tools in Japan*; 8th Intern. Conf. Kaltmassivumformung, Nürnberg **1990**.
- [5] K. Kawata; *Al utopia*; **1991**, 11, 26.
- [6] B. Matthes, W. Herr, E. Broszeit, K. H. Kloos; *Fundamental Properties and Wear Resistance of RF Sputtered TiB₂ and Ti(B, N) Coatings*, Presented on the 2nd Int. Conf. On Plasma Surface Engineering; Garmisch-Partenkirchen, **1990**.
- [7] M. Kornmann, R. Funk; *Aluminium*; **1977**, 53, 249.
- [8] a) C. Mitterer, M. Rauter, P. Rödhammer; *Surf. Coat. Technol.*; **1990**, 41, 351.
b) M. Berger; *Surf. Coat. Technol.*; **2000**, 124, 253.
c) E. Kelesoglu, C. Mitterer, M. K. Kazmanli, M. Ürgen; *Surf. Coat. Technol.*; **1999**, 116-119, 133.
d) R. Wiedemann, H. Oettel; *Surface Engineering*; **1999**, 116-119, 299.[9] a) T. M. Besmann, K. E. Spear; *Journal of Crystal Growth*; **1975**, 31, 60.
b) H. Karner, J. Laimer, H. Störi; *Surf. Coat. Technol.*; **1989**, 39/40, 293.
- [10] a) S. Friedrich, H.-J. Spies, U. Ebersbach; *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.*; **1999**, 30, 32.
b) M. K. Hirschfeld; *Dissertation*; TU Braunschweig, **2000**.
c) M. K. Hirschfeld, C. Pfohl, K.-T. Rie; *Mat.-wiss. u. Werkstofftechn.*; **1998**, 29, 484.
- [11] K. T. Rie, K. Detjen, St. Eisenberg; *TiC –Layers on Steel by Pulsed DC –Plasma CVD*; Proc 1th Int. PSE Conference, **1988**.
- [12] K. T. Rie, St. Eisenberg, A. Gebauer; *Plasma Assisted CVD on TiN on Steel and Geometric Effects*; Proc. 1th Int. PSE Conference, **1988**.
- [13] a) K. T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle; *Plasma Chemistry and Plasma Processing*; **1993**, 13, 93.
b) K. T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle *Surf. Coat. Technol.* **1993**, 60, 385.
- [14] R. Grün; *Industrial Advances for Plasma Nitriding*; in *Proc. of ASM's 2nd International Conference on Ion Nitriding/Carburizing*; Ed: T. Spalvins, W. L. Kovacs, Cincinnati, Ohio; **1989**, 157.

-
- [15] F.-M. Schnatbaum; *Plasmadiffusionsbehandlung von Sintereisenwerkstoffen in gepulsten und nicht gepulsten Gleichstromplasmen*; VDI Fortschrittsberichte, Reihe 5 Grund- und Werkstoffe Nr. 273, VDI-Verlag, Düsseldorf; **1992**, 10.
- [16] H. Jehn, H. Fischmeister; *Hartstoffschichten zur Verschleißminderung*; DGM-Informationsgesellschaft-Verlag, Oberursel; **1992**.
- [17] H. Holleck; *Materials Selection for Hard Coatings*, Journal of Vacuum Science and Technology; A4, Nov./Dec., **1986**, 6.
- [18] P. Hammer; *Titanium Boron Nitride Coating of Very High Hardness*; Surface and Coating Technology, 68/69, **1994**, 194.
- [19] B. Rother, J. Vetter; *Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoff-schichten*; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1992**, 35.
- [20] C. Pfohl; *Borhaltige Verschleißschutzschichten für Aluminium-druckgusswerkzeuge*; Shaker Verlag, Aachen, **2000**, 14 - 32, 92.
- [21] H. Gleiter; *Nanostructured Materials: Basic Components and Microstructure*; Acta mater 48, **2000**, 1 - 29, 38.
- [22] H. Warlimont; *Nanostrukturierte Werkstoffe*; Erzmetall 48, 1995, 10.
- [23] D. V. Shtansky, E. A. Levashov, A. M. Sheveiko; *Advanced Multicomponent Thin Film Coating in Systems Ti-Si-C-N, Ti-Al-B-N*; paper presented at euromat '99.
- [24] H. Jehn; *Charakterisierung dünner Schichten, DIN-Fachbericht 39*; Deutsches Institut für Normung; Beuth Verlag GmbH, Berlin, Wien, Zürich, **1993**, 210.
- [25] M. Wang; *Optimierung des Warmstrangpressens von Aluminiumwerkstoffen mittels beschichteter Werkzeuge; 2. Zwischenbericht Forschungsvorhaben-Nr.: S445*; Forschungszentrum Strangpressen, TU Berlin; **Februar 2001**, 5.
- [26] J. Walkowicz, J. Smolik, J. Tacikowski, *Optimization of Nitrided Case Structure in Composite Layers Created by Duplex Treatment on Basis of PVD Coating Adhesion Measurement*; Surface and Coating Technology 116 - 119; **1999**; 370.
- [27] M. Pellizzari, A. Molinari, G. Sraffellini; *Thermal Fatigue Resistance of Plasma Duplex-Treated Tool Steel*; Surface and Coating Technology 142-144, **2001**; 1109.

Tab. 4: Schusszahlen Kerne

Kern nr.	Vt/ Ht	F M	Schichttyp	Beschichter	Bemerkung	gkeit Rt	t Nr.	Einbau	Ausbau	Schusszahl
1	Vt	J	keine	Dummy						
2	Ht	J	keine	Dummy			6	05.11.01	04.12.01	9410
2	Ht	J	HT-CVD-TiC	VST		1,22	1	22.07.02	23.10.02	32035
3	Vt	J	keine	Dummy						
4	Ht	J	keine	Dummy			4	30.10.01	05.11.01	1899
4	Ht	J	keine	Dummy			4	04.12.01	18.02.02	18072
5	Vt	J	keine	Dummy						
6	Ht	J	keine	Dummy			3	30.10.01	05.11.01	1899
6	Ht	J	keine	Dummy			5	05.11.01	18.02.02	27482
6	Ht	J	PVD-CrN+a-C:H	VST		0,78	5	22.07.02	24.09.02	14663
7	Vt	J	keine	Dummy						
8	Ht	J	keine	Dummy			2	04.12.01	18.02.02	18072
8	Ht	J	PVD-CrN+a-C:H	VST		1	3	22.07.02	24.09.02	14663
9	Vt	J	keine	Dummy						
10	Ht	J	keine	Dummy			3	04.12.01	18.02.02	18072
11	Vt	J	keine	Dummy						
12	Ht	J	keine	Dummy			6	04.12.01	18.02.02	18072
12	Ht	J	HT-CVD-TiC	VST			2	23.10.02	27.11.02	28120
13	Vt	J	HT-CVD-TiN	VST	43 HRC		3	18.02.02	22.07.02	31299
14	Ht	J	HT-CVD-TiN	VST	40 HRC					
14	Ht	J	PPN+ PACVD TiBN10	VST			1	03.05.02	22.07.02	17389
15	Vt	J	HT-CVD-TiN	VST	43 HRC		6	18.02.02	22.07.02	31299
16	Ht	J	HT-CVD-TiN	VST	43 HRC					
16	Ht	J	PPN+ PACVD TiBN15	VST			2	03.05.02	22.07.02	17389
17	Vt	J	T-CVD-TiN-TiC	VST	46 HRC		2	22.07.02	27.11.02	60155
18	Ht	J	PPN-CrN	VST	45 HRC		5	30.10.01	05.11.01	1899
18	Ht	J	PACVD-PPN+TiN	VST		0,9	2	22.07.02	24.09.02	14663
19	Vt	J	T-CVD-TiN-TiC	VST	46 HRC		2	18.02.02	22.07.02	31299
20	Ht	J	HT-CVD-TiN-TiC	VST	45 HRC		6	03.05.02	22.07.02	17389
21	Vt	J	HT-CVD-CrC	VST	45 HRC		3	22.07.02	27.11.02	60155
22	Ht	J	HT-CVD-CrC	VST	42 HRC					
22	Ht	J	PACVD TiBN20	VST						
23	Vt	J	HT-CVD-CrC	VST	42 HRC		5	22.07.02	27.11.02	60155
24	Ht	J	HT-CVD-CrC	VST	41 HRC					
24	Ht	J	HT-CVD-TiN	VST			2	24.09.02	23.10.02	17372
25	Vt	J	TiBN 1	IST	champagnergolden (12)		3	30.10.01	18.02.02	29381
26	Ht	J	TiBN 1	IST	champagnergolden (6)					
26	Ht	J	HT-CVD-TiN	VST			6	23.10.02	27.11.02	28120
27	Vt	J	TiBN 1	IST	champagnergolden (6)		4	30.10.01	18.02.02	29381
28	Ht	J	TiBN 1	IST	champagnergolden (9)					
28	Ht	J	PACVD-PPN+TiN	VST		0,81	6	22.07.02	23.10.02	32035
29	Vt	J	ZrCN	IST	braun (4)		6	22.07.02	27.11.02	60155
30	Ht	J	TiBN 2	IST	weißgolden (8)		3	05.11.01	04.12.01	9410
30	Ht	J	TiBN 2	IST	weißgolden (8)		2	18.02.02	03.05.02	13910
31	Vt	J	nitriert + Ti(BN)	IST			4	18.02.02	22.07.02	31299
32	Ht	J	TiBN 2	IST	weißgolden (3)		4	05.11.01	04.12.01	9410
32	Ht	J	TiBN 2	IST	weißgolden (3) (Winkel)		4	18.02.02	22.07.02	31299
32	Ht	J	keine	Dummy	durch Abschleifen (Winkel)		4	22.07.02	24.09.02	14663
33	Vt	J	Ti-BN nitriert	IST		1,11	1	24.07.01	29.10.01	58726
34	Ht	J	TiB2	IST	silbern (5)					
34	Ht	J	PPN + PACVD TiBN12	VST			3	24.09.02	23.10.02	17372
35	Vt	J	Ti-BN nitriert	IST		0,7	2	24.07.01	29.10.01	58726
36	Ht	J		IST						
36	Ht	J	PPN + PACVD TiBN12	VST			5	24.09.02	23.10.02	17372
37	Vt	J	PACVD TiB2	IST	grau gold		1	22.07.02	27.11.02	60155

Tab. 4: Schusszahlen Kerne

38	Ht	TiBN 2 Ti(B; N) mit γ Ph.	IST			1	23.10.02	27.11.02	28120
39	Vt J	PACVD Ti(BN)	IST	grau gold		4	22.07.02	27.11.02	60155
40	Ht	Ti-Bx	IST	silber	0,89	3	24.07.01	29.10.01	58726
40	Ht J	TiBN 2 Ti(B; N) mit γ Ph.	IST			5	23.10.02	27.11.02	28120
41	Vt J	Ti-Bx	IST	silber	0,77	3	24.07.01	29.10.01	58726
42	Ht		IST						
43	Vt J	Nitriert + PACVD TiB2	IST	nicht einsatzfähig					
44	Ht		IST						
45	Vt J	nitriert + Ti(BN)	IST			5	18.02.02	22.07.02	31299
46	Ht		IST						
46	Ht	Ti(B; N)	IST			3	23.10.02	27.11.02	28120
47	Vt J	nitriert + Ti(BN)	IST			1	18.02.02	22.07.02	31299
48	Ht J	Ti-Bx	IST	silber	0,92	4	24.07.01	29.10.01	58726
48	Ht J	Ti(B; N)	IST			4	24.09.02	23.10.02	17372
49	Vt J	Ti-Bx	IST	silber	0,79	4	24.07.01	29.10.01	58726
50	Ht	Ti-BN	IST	gold		4	08.03.01	19.07.01	64063
50	Ht J	TiBN 2 Ti(B; N) ohne γ Ph.	IST			4	23.10.02	27.11.02	28120
51	Vt J	Ti-BN	IST	gold		4	08.03.01	19.07.01	64063
52	Ht J	Ti-BN	IST	gold		3	08.03.01	19.07.01	64063
53	Vt J	Ti-BN	IST	gold		3	08.03.01	19.07.01	64063
54	Ht J	Ti-BN nitriert	IST		0,79	2	24.07.01	29.10.01	58726
55	Vt J	Nitriert + PACVD TiB2	IST	nicht einsatzfähig					
56	Ht J	Ti-BN nitriert	IST		0,87	1	24.07.01	29.10.01	58726
57	Vt J	T-CVD-TiN-TiC	VST			2	08.03.01	19.07.01	64063
58	Ht J	T-CVD-TiN-TiC	VST			2	08.03.01	19.07.01	64063
58	Ht J	T-CVD-TiN-TiC	VST			5	18.02.02	22.07.02	31299
59	Vt J	HT-CVD-CrC	VST		3,98	5	24.07.01	29.10.01	58726
60	Ht J	PPN-CrN	VST			6	30.10.01	05.11.01	1899
60	Ht J	TiB2 plasmanitriert	IST						
61	Vt J	HT-CVD-TiN	VST			5	08.03.01	19.07.01	64063
62	Ht J	HT-CVD-CrC	VST		1,34	6	24.07.01	29.10.01	58726
63	Vt		VST						
64	Ht J	Plasmanitriert	VST			4	30.10.01	04.12.01	11309
64	Ht J	TiB2 plasmanitriert	IST						
65	Vt J	HT-CVD-CrC	VST		2,85	6	24.07.01	29.10.01	58726
66	Ht	Plasmanitriert	VST			2	30.10.01	04.12.01	11309
66	Ht J	TiBN 2 Ti(B; N) ohne γ Ph.	IST						
67	Vt J	T-CVD-TiN-TiC	VST			1	08.03.01	19.07.01	64063
68	Ht J	T-CVD-TiN-TiC	VST			4	08.03.01	19.07.01	64063
68	Ht J	T-CVD-TiN-TiC	VST			1	18.02.02	03.05.02	13910
69	Vt J	Plasmanitriert	VST			1	30.10.01	18.02.02	29381
70	Ht J	HT-CVD-CrC	VST		1,94	5	24.07.01	29.10.01	58726
71	Vt J	PPN-CrN	VST			5	30.10.01	18.02.02	29381
72	Ht J	HT-CVD-TiN	VST			5	08.03.01	19.07.01	64063
72	Ht J	HT-CVD-TiN	VST			3	18.02.02	22.07.02	31299
73	Vt		VST						
74	Ht J	HT-CVD-TiN	VST			6	08.03.01	19.07.01	64063
74	Ht J	HT-CVD-TiN	VST			6	18.02.02	03.05.02	13910
75	Vt J	Plasmanitriert	VST			2	30.10.01	18.02.02	29381
76	Vt J	HT-CVD-TiN	VST			6	08.03.01	19.07.01	64063
77	Vt J	PPN-CrN	VST			6	30.10.01	18.02.02	29381