

Green Plating on Plastics (GreenPOP)

Umweltschonende Vorbehandlung zur Kunststoffgalvanisierung mit Entwicklung neuartiger Werkstoffeigenschaften im Basismaterial

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az.: 32776/01

von

RIA-Polymers GmbH
Richard Schuler
Schwarzwaldring 2
78658 Zimmern o.R.

Kunststoff-Institut
für die mittelständische Wirtschaft NRW GmbH
Dipl.-Ing. Dominik Malecha
Karolinenstrasse 8
58507 Lüdenscheid

Zimmern o.R., April 2019

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	32776/01	Referat	21	Fördersumme	268.999 €
Antragstitel	Green Plating on Plastics (GreenPOP) – Umweltschonende Vorbehandlung zur Kunststoffgalvanisierung mit Entwicklung neuartiger Werkstoffeigenschaften im Basismaterial				
Stichworte	GreenPoP				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
3 Jahre	25.09.2015	22.09.2018	6		
Zwischenberichte	31.03.2016	30.09.2016	31.03.2017		
	21.12.2017 (Verlängerung)				
Bewilligungsempfänger	RIA Polymers GmbH Timo Schuler Schwarzwaldring 2 78658 Zimmern o.R.			Tel	0741 / 942007-0
				Fax	0741 / 94200717
				Projektleitung Richard Schuler	
				Bearbeiter Richard Schuler	
Kooperationspartner	Kunststoff-Institut für die mittelständische Wirtschaft NRW GmbH (KIMW) Thomas Eulenstein/ Stefan Schmidt Karolinenstraße 8 58507 Lüdenscheid				
	Projektleitung: Dominik Malecha				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Als klassische Vorbehandlungsmethode beim Galvanisieren von Kunststoffen wird eine Chrom⁶⁺-haltige Beize verwendet. Aus Umwelt- und gesundheitlichen Aspekten besteht der Bedarf Chrom⁶⁺-haltige Vorbehandlungen zu substituieren. Die diesem Projekt zugrundeliegende Idee verfolgt einen völlig neuen Ansatz. In die Kunststoffmatrix und damit auch in die Bauteiloberfläche sollen fein verteilte Feststoffpartikel eingebracht werden. Diese werden anschließend durch den Einsatz wässriger Lösungen gezielt aus der Oberfläche herausgelöst und ermöglichen somit die Bildung einer oberflächennahen Kavernenstruktur, wie sie aus den klassischen Vorbehandlungsverfahren bekannt sind. Dabei wirken die Medien nur gegenüber dem Füllstoff, nicht aber gegenüber dem Polymer. Der entscheidende Vorteil liegt in der Übertragbarkeit dieses Verfahrens auf weitere Kunststoffe. Sofern die benötigten Medien zum Herauslösen des Feststoffes den Kunststoff nicht angreifen, ist eine Übertragung der Vorbehandlung auf weitere Polymere grundsätzlich mit geringem Aufwand möglich. Im Rahmen des beantragten Projektes steht die Verwendung von Beizlösungen im Vordergrund, die nicht auf halogenierte organische Verbindungen, d.h. (per-)fluorierter, chlorierter oder bromierter Kohlenwasserstoffe beruhen. Ebenso ist die Verwendung von Schwermetallen ausgeschlossen. Durch diese Tatsache sollen sich Kunststoffe galvanisieren lassen, die nach jetzigem Stand der Technik nicht möglich erscheinen, weil entsprechende wirtschaftliche Vorbehandlungsmethoden nicht existieren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Das Projektvorhaben ist in verschiedene Arbeitspakete gegliedert deren Oberpunkte nachfolgend aufgeführt sind:

Unter Berücksichtigung der Bedarfe der Industrie erfolgt innerhalb Arbeitspaket 1 eine Recherche und Auswahl der Matrixmaterialien, Füllstoffe sowie geeigneter Lösemittel. Im Hinblick der Auswahl möglicher Prozesse erfolgt eine Auswahl geeigneter Probekörper und Gestelle, die zur Ergebnisvalidierung herangezogen werden können. Ferner bedarf es einer Voruntersuchung zur Festlegung geeigneter, feststoffabhängiger Schneckendesigns. Letzteres wird mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung (DoE) untermauert. Des Weiteren bedarf es der Festlegung geeigneter Prüf- und Analysetechnik, die zur Evaluierung neuer Materialsysteme herangezogen werden sollen.

Das 2. Arbeitspaket „Compoundierung“ umfasst die Materialbeschaffung und die Materialentwicklung. Diese erfolgt mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders. Es erfolgt eine Verzahnung mit dem AP 3 und AP 4, im Rahmen der Herstellung von Probekörpern und der Durchführung der Galvanovorbereitung. Ferner erfolgt innerhalb dieses Arbeitspaketes ein erstmaliges „Upscalen“, in dem die Ergebnisse zuvor erfolgter Arbeitspakete gespiegelt werden sollen. Ziel des AP 2 ist das bestmögliche Compound für diese Anwendung herzustellen. Dabei fließen Erkenntnisse der Extrudereinstellung, der Partikelgrößenverteilung und der Compoundrezeptur mit ein.

Innerhalb des Arbeitspaketes 3 „Spritzgießtechnik“ erfolgt die Herstellung der Probekörper, die zur Materialvalidierung herangezogen werden. Es wird der Einfluss variothermer Prozesse auf die Oberflächenqualität und damit der Einfluss auf den Galvanoprozess untersucht. Begleitend werden umfangreiche Prüf- und Analysemethoden angewandt.

Das Arbeitspaket 4 „Galvanoprozess“ untergliedert sich in die Teilbereiche Vorbehandlung, Galvanoversuche sowie Materialvalidierung und dient der Umsetzung zuvor beschriebener Material und Methodenentwicklung. Innerhalb dieses Arbeitspaketes werden die Vorbehandlung und die Metallisierungsversuche soweit optimiert, dass diese Proben neben einer guten Oberflächenqualität eine gute Haftfestigkeit und auch eine gute Klimawechselbeständigkeit nach den Prüfstandards der jeweiligen Branchen aufweisen.

Schließlich werden die Erkenntnisse aller Arbeitspakete für die Erstellung eines Demonstrators in Arbeitspaket 5 genutzt, welcher den Anforderungen des Anforderungsprofils aus AP 1 bestmöglich entspricht. Zudem erfolgt eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung aus Sicht der Materialherstellung und Galvanisierung im Vergleich zum Standardprozess.

Die Erkenntnisse und Informationen aus den Arbeitspaketen bilden die Grundlage für die jeweils weitere Vorgehensweise, sodass wiederkehrend Optimierungsprozesse angeschoben werden. Somit beeinflussen sich die Arbeitspakete gegenseitig und eine Rückkopplung zu dem jeweiligen vorangegangenen Arbeitspaket ist unumgänglich.

Ergebnisse und Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen alternativen Lösungsansatz für die Problematik zu generieren. Es sollte ein guter Haftverbund über das Herausbeizen von fein verteilten Feststoffpartikeln, welche durch einen Compoundierprozess in den Kunststoff eingearbeitet werden, geschaffen werden. Zum Einsatz kamen dabei Calcite, die durch Säuren leicht angegriffen und gelöst werden können. Die dabei verwendeten Beizmittel sind als unbedenklich einzustufen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei verschiedenen Kunststoffen, die mit Hilfe der Calcite geschaffene Kavernenstruktur für einen ausreichenden Haftverbund nicht ausreicht. Die von der herkömmlichen Chrom(VI)-haltigen Vorbehandlungsmethode erzeugte Struktur ist deutlich feiner und homogener auf der Oberfläche verteilt. Außerdem werden die mechanischen Eigenschaften derart negativ beeinflusst, dass eine serientaugliche Anwendung gegenwärtig bezweifelt werden muss.

Innerhalb der durchgeführten Arbeiten zum ursprünglichen Projektvorhaben stellte sich heraus, dass durch die Anwesenheit von Polyamid während der Vorbehandlung eine chemische Oberflächenmodifizierung erfolgt, die eine Paladiumbekeimung begünstigt und damit eine Beschichtung ermöglicht. Hier bot sich ein alternativer Lösungsansatz der eine Chrom6+ -freie Vorbehandlungsmethode in Aussicht stellt. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche, gemäß diesem neuen Lösungsansatz, zeigen gute Haftfestigkeiten, wobei sich vergleichbare Werte zu konventionell beschichteten Kunststoffen mit Chrom(VI) darstellten.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Konsortium hat auf zahlreichen Tagungen und Messen auf das Projektvorhaben hingewiesen und die Ergebnisse entsprechend präsentiert.

Am Kunststoff-Institut Lüdenscheid wurde eine Dauerpräsentation eingerichtet, durch die das Projekt ausführlich dargestellt wurde. Auf diese Weise konnte das Projekt zahlreichen Besuchern und Kunden nähergebracht werden. Die dadurch entstandenen Kontakte werden auch nach Beendigung der Projektarbeit weiterverfolgt.

Die RIA Polymers GmbH hat seinen Kunden das Projekt auf Messen und bei Kundenbesuchen erläutert und auf die neuen Möglichkeiten hingewiesen. Dabei wurde industrielles Interesse bekundet, was eine Weiterentwicklung des Prozesses im Nachgang der Projektarbeit in Aussicht stellt.

Fazit

Das Projekt konnte durch die Verlängerung der Laufzeit zeitlich und inhaltlich zielgerecht umgesetzt werden.

Die Ergebnisse der ersten Versuche, wobei verschiedene Kunststoffe mit Zugschlagstoffen in Form von Calciten verwendet wurden, zeigen, dass die geschaffene Kavernenstruktur für einen ausreichenden Haftverbund nicht ausreicht. Die von der herkömmlichen Chrom(VI)-haltigen Vorbehandlungsmethode erzeugte Struktur ist deutlich feiner und homogener auf der Oberfläche verteilt. Außerdem werden die mechanischen Eigenschaften derart negativ beeinflusst, dass eine serientechnische Anwendung bezweifelt werden muss.

Das neu entwickelte Verfahren, bei dem ein PA-Blendwerkstoff in einer Säure vorbehandelt wird, konnte aussichtsreich umgesetzt werden. Dabei wird die Oberfläche des PA-Werkstoffs ähnlich aufgeraut, wie es beim herkömmlichen Galvanikprozess von ABS üblich ist. Eine anschließende Bekeimung mit Palladiumionen wurde erfolgreich durchgeführt. Die industriell geforderten minimalen Haftungswerte von 3,5 N/cm (VW TL 528) konnten dabei übertroffen werden. Ebenfalls war der hier entwickelte Prozess reproduzierbar durchzuführen.

Um den Prozess zielführend in die Serie zu überführen, gilt es u.a., die in Absatz 6.4 beschriebenen Oberflächendefekte, welche vermutlich durch einen Rückstand vom Beizmedium auf und zwischen den Polymerketten hervorgerufen werden, zu optimieren. Des Weiteren konnten innerhalb dieses Projekts die Standzeiten und möglichen Durchsätze nur in diversen Versuchsreihen im Technikumsmaßstab untersucht werden. Deshalb sollte das neu entwickelte Verfahren in Zusammenarbeit mit einem potenziellen Endanwender weiterentwickelt und validiert werden, um weitere mögliche Schwachstellen aufzudecken und zu beseitigen.

Aufbauend auf den im Projekt erarbeiteten Erkenntnissen, sind bereits Versuche mit einem potenziellen Anwender in Planung, um die Serientauglichkeit weiter auszubauen.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	6
2. Projektziel	7
2.1. Zielspezifikation des Vorhabens.....	7
3. Planung der Arbeiten laut ursprünglichem Projektantrag.....	9
3.1. AP1: Anforderungsprofil an System und Prozess.....	9
3.2. AP2: Compoundieren	10
3.3. AP 3: Spritzgießtechnik.....	10
3.4. AP 4: Galvanoprozess	11
3.5. AP 5: Demonstrator und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	12
3.6. AP 6: Projektmanagement und Technologietransfer	12
4. Ergebnisse.....	13
4.1. Vorarbeiten	13
4.2. AP1: Anforderungen an System und Prozess.....	14
4.3. Entwicklung einer umweltfreundlichen Vorbehandlungsmethode in Verbindung eines neuartigen Materials.....	15
4.4. Bewertung der Korngröße.....	24
5. Bewertung und alternativer Lösungsansatz	26
6. Beschichtung von PA-Blendwerkstoffen	27
6.1. Untersuchungen mit verschiedenen Beizmedien	27
6.2. Untersuchungen mit verschiedenen Beschichtungsparametern	28
6.3. Untersuchungen der Haftfestigkeit.....	32
6.4. Untersuchungen der Oberflächendefekte	36
6.5. Beschichtung von Realbauteilen aus PA/ABS	37
7. Fazit	38
8. Abbildungsverzeichnis	39

1. Zusammenfassung

Für die Galvanisierung von Kunststoffen existieren nach dem Stand der Technik unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden. Die klassische Vorbehandlungsmethode mittels einer Chrom(VI)-haltigen Beize, sorgt infolge des Herausbeizens der Butadienphase aus einem ABS-Formteil, für einen guten Haftverbund durch mechanische Adhäsion der Schicht mit dem Substrat. Da der Einsatz von Chrom(VI)-haltigen Verbindung aufgrund der REACH Verordnung seit September 2017 eingeschränkt ist, entsteht der Bedarf nach alternativen Vorbehandlungs-methoden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen alternativen Lösungsansatz für die Problematik zu generieren. Es sollte ein guter Haftverbund über das Herausbeizen von fein verteilten Feststoffpartikeln, welche durch einen Compoundierprozess in den Kunststoff eingearbeitet werden, geschaffen werden. Zum Einsatz kamen dabei Calcite, die durch Säuren leicht angegriffen und gelöst werden können. Die dabei verwendeten Beizmittel sind als unbedenklich einzustufen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei verschiedenen Kunststoffen, die mit Hilfe der Calcite geschaffene Kavernenstruktur für einen ausreichenden Haftverbund nicht ausreicht. Die von der herkömmlichen Chrom(VI)-haltigen Vorbehandlungsmethode erzeugte Struktur ist deutlich feiner und homogener auf der Oberfläche verteilt. Außerdem werden die mechanischen Eigenschaften derart negativ beeinflusst, dass eine serientaugliche Anwendung gegenwärtig bezweifelt werden muss.

Innerhalb der durchgeführten Arbeiten stellte sich heraus, dass durch die Anwesenheit von Polyamid während der Vorbehandlung eine chemische Oberflächenmodifizierung erfolgt, die eine Paladiumbekeimung begünstigt und damit eine Beschichtung ermöglicht. Hier bot sich ein alternativer Lösungsansatz der eine Chrom6+ -freie Vorbehandlungsmethode in Aussicht stellt. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche, gemäß diesem neuen Lösungsansatz, zeigen gute Haftfestigkeiten, wobei sich vergleichbare Werte zu konventionell beschichteten Kunststoffen mit Chrom(VI) darstellen.

2. Projektziel

2.1. Zielspezifikation des Vorhabens

In den nachfolgenden Abbildungen wird das geplante Verfahren schematisch anhand von Prinzipdarstellungen skizziert. In Abb. 1 ist das fertige Kunststoff Compound schematisch zu sehen. In der Kunststoffmatrix liegen Feststoffpartikel fein verteilt im Kunststoff und dessen Oberfläche vor. Durch den Einsatz wässriger Lösemittel werden in der Vorbehandlung die Feststoffpartikel der Oberfläche herausgelöst. Zurück bleiben Hohlräume in der Oberfläche, so genannte Kavernen (Abb. 2). Der Kunststoff selbst wird durch diese Behandlung nicht angegriffen.

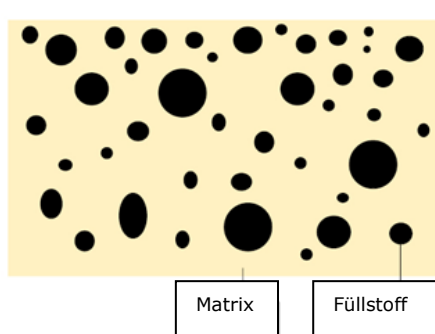


Abb. 1: Unbehandelter Kunststoff

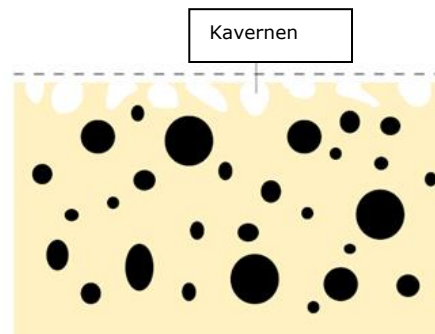


Abb. 2: Kunststoffoberfläche mit herausgelösten Feststoffpartikeln

Im weiteren Verlauf wird in der sogenannten Aktivierung ein Palladium-Zinn Kolloid an der Oberfläche angelagert, welches in einem weiteren Schritt, der Beschleunigung, von seiner Zinnhülle befreit wird und somit das metallische Palladium an der Oberfläche verbleibt.

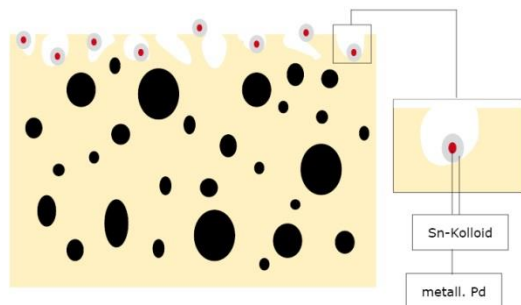


Abb. 3: Kunststoffoberfläche mit angelagerten Zinn-Palladium Kolloid nach der Aktivierung

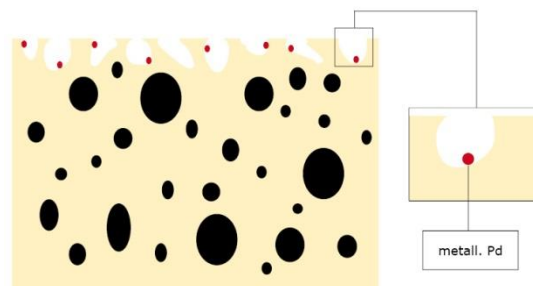


Abb. 4: Kunststoffoberfläche mit metallischem Palladium nach der Beschleunigung

Die an der Oberfläche angelagerten Palladiumkeime wirken als Katalysator in einem speziell eingestellten chemischen Metallisierungselektrolyten. Durch das Einbringen des behandelten Kunststoffsubstrates in den Elektrolyten beginnt spontan eine Metallabscheidung an den Palladiumkeimen durch eine Redoxreaktion. Der in Europa hauptsächlich verwendete chemische Nickelprozess ist autokatalytisch und endet erst wenn das Substrat aus dem Metallisierungsbad entfernt wird oder das zugegebene Reduktionsmittel verbraucht ist.

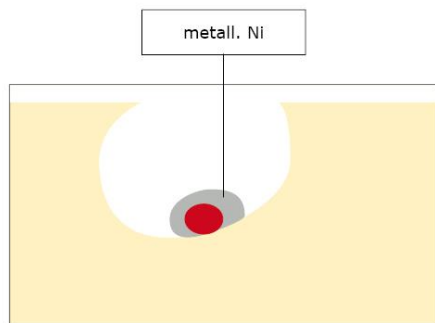


Abb. 5: vereinfachte Darstellung des Chemisch Nickelwachstums an einem Katalysatorkeim

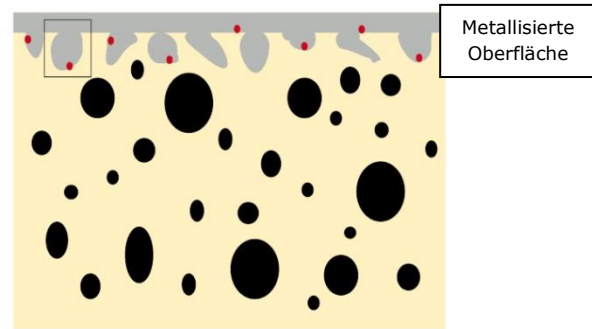


Abb.6: vereinfachte Darstellung des Chemisch Nickelwachstums an der Oberfläche

Die Oberfläche des behandelten Kunststoffes ist nun mit einer elektrisch leitfähigen Schicht überzogen und kann mit konventioneller Galvanotechnik, je nach Anforderungen, mit unterschiedlichen Metallen weiter beschichtet werden. Das Ziel dieses Vorhabens war die Abscheidung von haftfesten Metallschichten auf Kunststoff unter völligem Verzicht auf sechswertige Chromverbindungen im kompletten Vorbehandlungsprozess.

Tabelle 1: Gegenüberstellung des Stands der Technik und den Zielen des Vorhabens

	Stand der Technik		Projektvorhaben
Kavernenbildung	Entfernung der Butadienphase durch Beizen mit Chromschwefelsäure	Mechanische Oberflächenaufräumung	Entfernung Zuschlagstoff durch Beizen mit wässriger Lösung
Schädigung der Polymereigenschaften an der Oberfläche durch die Vorbehandlung	Nein	Ja	Nein
REACH-konformität	Nein	Ja	Ja
Galvanisierbare Kunststoffe	ABS, PC/ABS, Polyamid 6, 6.6	Grundsätzlich alle	Grundsätzlich alle
Zusätzlicher Peripheriebedarf für eine Standard-Kunststoffgalvanik	Nein	Ja	Nein
Einstufiger, kontinuierlicher Prozessverlauf	Ja	Nein, räumlich getrennter Zwischenschritt der mechanischen Aufräumung notwendig	Ja
Technischer Aufwand beim Wechsel des Basispolymers	Hoch (Jeder Kunststoff benötigt eine unterschiedliche Vorbehandlung, zusätzliche Becken, Chemikalien)	Gering (Anpassung der mechanischen Behandlungsparametern)	Gering (Anpassung von Beizzeit und Temperatur, ggf. Konzentration)
Weiterverarbeitung nach der Vorbehandlung	in Anlagentechnik integriert	Zeitlich begrenztes Verarbeitungsfenster nach der Aufräumung	in Anlagentechnik integriert

3. Planung der Arbeiten laut ursprünglichem Projektantrag

Das Projekt gliedert sich in sechs Arbeitspakete mit jeweils notwendigen Unterpunkten. Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitspakete (AP) erläutert.

3.1. AP1: Anforderungsprofil an System und Prozess

Das Arbeitspaket gliedert sich in drei Abschnitte.

3.1.1. Materialsysteme

In diesem Abschnitt wurde das Anforderungsprofil sowie die Materialauswahl für den Kunststoff erarbeitet. In Bezug auf die verschiedenen Branchen für den späteren Einsatz, sollen die Anforderungen hinsichtlich des erforderlichen mechanischen Verhaltens des neuen Compounds festgelegt werden. Dem soll die Auswahl geeigneter Matrixpolymere und geeigneten Zuschlagstoffen begegnet werden. Ferner zielt die Recherche nach Zuschlagstoffen auf gute Herauslösbarkeit durch wässrige Lösungen ab. Diesbezüglich und im Hinblick auf eine gute Compundierbarkeit ist eine geeignete Teilchengröße und Korngrößenverteilung des Zuschlagstoffes zu definieren.

Die Recherche nach geeigneten Lösemitteln erfolgt unter dem Gesichtspunkt einer guten Herauslösbarkeit der ausgewählten Zuschlagstoffe. Ferner darf das Lösemittel den Kunststoff nicht oder nur minimal angreifen. Darüber hinaus sollte es kommerziell gut zugänglich sein und umweltverträglich wie physiologisch unbedenklich sein.

Aufbauend auf den Erkenntnissen traditioneller Oberflächenverfahren soll die Oberflächenbeschaffenheit nach dem Lösungsprozess definiert werden.

3.1.2. Prozesse

In diesem Abschnitt sollen technische Fragestellung rund um die Prozesstechnik beantwortet werden. Dazu zählt die Auswahl geeigneter Probekörper für die Ermittlung der mechanischen Kennwerte, zur Durchführung von Haftungsversuchen und Temperaturwechseltests. Entsprechende Anpassungen an am KIMW vorhandene Versuchsspritzgießwerkzeuge werden entwickelt. Darüber hinaus werden die erforderlichen Komponenten der Extrudertechnik zur optimalen Verteilung der Feststoffe in Abhängigkeit des Basispolymers definiert. Dies beinhaltet z.B. das Schneckendesign und die Beschickungstechnik. Hinsichtlich der Galvanotechnik sind geeignete Gestelle für die ausgewählten Probekörpergeometrien zu konzipieren.

3.1.3. Prüf- und Analysetechnik

Dieser Arbeitsabschnitt umfasst die Festlegung geeigneter oberflächentechnische Prüf- und Analysetechniken sowie die Auswahl geeigneter Werkstoffprüftechniken. Weiterhin werden die Prüfscenarien für das beschichtete Bauteil zusammengetragen und mit entsprechendem Branchenbezug festgelegt.

Das AP 1 schließt mit dem Meilenstein 1 „Anforderungsprofil bekannt und mit Projektpartnern abgestimmt“ ab. Innerhalb dieser drei Bereiche werden die jeweiligen Anforderungen zusammengetragen und ein ganzheitliches Anforderungsprofil erstellt. Aufbauend auf diesem erfolgt die Materialbeschaffung, Verfahrens- und Prüfungsdurchführung für die folgenden Arbeitspakete.

3.2. AP2: Compoundieren

Das AP2 besteht ebenfalls aus drei Bereichen

3.2.1. Vorversuche

Die Vorversuche zur Compoundierung bestehen aus der Beschaffung von Polymeren und Zuschlagstoffen entsprechend dem Anforderungsprofil, sowie der Evaluierung geeigneter Compoundierparameter hinsichtlich des Schneckendesigns und der Beschickungstechnik mithilfe statistischer Versuchsplanung. Die Vorversuche werden durch rheologische Materialprüfungen validiert.

3.2.2. Materialentwicklung

Der Schwerpunkt dieses Arbeitspakets obliegt in der Materialentwicklung. Nur wenn die Feststoffpartikel feinverteilt an der Oberfläche vorliegen, können Sie dort über einen Vorbehandlungsschritt nasschemisch entfernt werden. Dabei gilt es die richtige Partikelgröße versuchstechnisch zu ermitteln, um eine gleichmäßige Oberfläche nach dem Beizen zu ermöglichen. Da die Feststoffe einen Einfluss auf das Temperaturprofil im Extruder besitzen, müssen die Temperaturführung und die Fördergeschwindigkeit bei der Compoundierung angepasst werden, um eine zu hohe thermische Belastung und Scherung der Kunststoffmasse zu verhindern und letztlich bestmögliche Polymereigenschaften zu erhalten. Die Evaluierung der Extruderparameter geschieht anhand mechanischer und rheologischer Kennwerte. Innerhalb dieses Arbeitspaketes erfolgt eine Verzahnung mit dem

AP 3 und AP 4, im Rahmen der Herstellung von Probekörpern und der Durchführung der Galvanovorbereitung.

Das Arbeitspaket schließt mit dem Meilenstein 2 „Versuchscompound hergestellt und optimiert“ ab.

3.2.3. Upscaling:

Zunächst soll eine Produktionsanlage der RIA-Polymers GmbH an die Herstellung des neuen Compounds angepasst werden. Anschließend erfolgt die Übertragung der Laborergebnisse aus AP 2.1 und 2.2 auf den Produktionsprozess und die Ergebnisvalidierung anhand der Herstellung der Materialrezepturen unter Serienbedingungen.

Das Arbeitspaket schließt mit dem Meilenstein 3 „Kunststoffgranulat hergestellt und optimiert“ ab. Ziel des AP 2 ist das bestmögliche Compound für diese Anwendung herzustellen. Dabei fließen Erkenntnisse der Extrudereinstellung, der Partikelgrößenverteilung und der Compoundrezeptur mit ein.

3.3. AP 3: Spritzgießtechnik

Dieses Arbeitspaket besteht aus den Teilen Bemusterung sowie Prüf- und Analysetechnik

3.3.1. Bemusterung

In diesem Teilbereich werden zunächst die vorhandenen Spritzgießwerkzeuge zur Herstellung der in AP 1 definierten Probekörper angepasst. Die angepassten Werkzeuge werden anschließend zur Findung eines geeigneten Prozessfensters erstbemustert. Dabei soll ein Plattenwerkzeug und ein Probekörperwerkzeug für die späteren Galvanik- und

mechanischen Versuche eingesetzt werden. Ferner wird der Einsatz von variothermer Werkzeugtemperierung erprobt, um eine möglichst homogene Partikelverteilung, verbunden mit einer optimalen Oberflächenqualität zu ermöglichen. Anhand der gewonnenen Kenntnisse aus AP 3.2 erfolgen Optimierungsschleifen.

3.3.2. Prüf- und Analysetechnik

Dieses Arbeitspaket beschäftigt sich mit der Validierung der Versuche aus AP 3.1 anhand der Ermittlung gemäß dem Anforderungsprofil relevanter mechanischer Kennwerte an den hergestellten Probekörpern. Zudem erfolgt eine Bewertung der Oberflächencharakteristik wie Topographie, Rauheit oder Oberflächenenergie. Ebenso wird eine Analyse der Partikelverteilung in den spritzgegossenen Proben durchgeführt. Eine gleichmäßige Partikelverteilung an der Bauteiloberfläche ist insbesondere für den späteren Vorbehandlungsschritt und letztlich für eine gute Verbundfestigkeit der abgeschiedenen Metallschichten erforderlich. Aus den Prüfungen und Analysen werden Optimierungsschritte bzgl. der Spritzgießverarbeitung eingeleitet.

Das Arbeitspaket schließt mit dem Meilenstein 4 „Probekörper hergestellt und Materialkennwerte evaluiert“ ab. Bei diesem Meilenstein ist die spritzgießtechnische Herstellung von Probekörpern für die entwickelten Compounds optimiert. Die Probekörper werden für das AP 4 für den Galvanisierprozess weiterverwendet.

3.4. AP 4: Galvanoprozess

Dieses Arbeitspaket besteht aus drei Teilbereichen

3.4.1. Vorbehandlung

Innerhalb dieses Arbeitspaketes werden in Abhängigkeit des erarbeiteten Anforderungsprofils aus AP 1 die benötigten Chemikalien beschafft, die verschiedenen Beizbäder angesetzt und die Galvanikanlage für die Versuche umgerüstet. Es werden die Rezepturen für die in 4.2 angesetzten Galvanoversuche entwickelt und Beizversuche in unterschiedlichen Konzentrationen, Temperaturen und Zeiträumen durchgeführt. Diese sind zudem für die unterschiedlichen Kunststoffe und dadurch verwendeten Säuren und Lösemittel verschieden. Durch Beurteilung der Oberfläche im Rasterelektronenmikroskop kann die Oberfläche bezüglich des Beizbildes begutachtet werden und die Erkenntnisse wiederum führen zu einer Optimierung der Beizparameter.

3.4.2. Galvanoversuche

Unter diesem Arbeitspaket fällt die Vorbereitung der Anlage für die Versuche, insbesondere im Hinblick auf die Gestelltechnik für die verwendeten Probekörpergeometrien. In diesem Arbeitsbereich werden die unter AP 3 hergestellten Probekörper und unter Berücksichtigung der Vorbehandlungsergebnisse galvanisiert und die Parameter für eine optimale Abscheidung von haftfesten Metallschichten erarbeitet. Aufbauend auf den Erkenntnissen der Analysen aus 4.3 werden Optimierungsschleifen durchgeführt.

3.4.3. Prüf- und Analysetechnik

In diesem Arbeitspaket werden an den metallisierten Kunststoffkörpern Oberflächenprüfungen und Untersuchungen zur Schichthaftung durchgeführt. Entsprechend dem Anforderungsprofil durchlaufen die Bauteile Prüfscenarien zur Systemvalidierung.

Das AP 4 schließt mit dem Meilenstein 5 „Material für den Galvanoprozess entwickelt und unter praxisrelevanten Bedingungen beschichtet und geprüft“ ab. Innerhalb dieses Arbeitspaketes werden die Vorbehandlung und die Metallisierungsversuche soweit optimiert, dass diese Proben eine gute Haftfestigkeit und auch eine gute Klimawechselbeständigkeit nach den Prüfstandards der jeweiligen Branchen aufweisen.

3.5. AP 5: Demonstrator und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

3.5.1. Demonstrator

Innerhalb dieses Arbeitspaketes werden die Erkenntnisse aller Arbeitspakete für die Erstellung eines Demonstrators genutzt, welcher den Anforderungen des Anforderungsprofils aus AP 1 bestmöglich entspricht.

3.5.2. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

In diesem Arbeitspaket wird anhand des Demonstrators eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung aus Sicht der Materialherstellung und Galvanisierung im Vergleich zum Standardprozess durchgeführt.

Das AP 5 schließt mit dem Meilenstein „grundsätzlich marktfähiges System“ ab. Mithilfe dieses Demonstrators kann die Projektnachfolge, die Vermarktungs- und Marketingstrategie gestartet und unterstützt werden.

3.6. AP 6: Projektmanagement und Technologietransfer

Dieses Arbeitspaket dient dem Projektmanagement, der Abstimmung der Partner und der Verbreitung der Ergebnisse auf Basis der unter dem Punkt „Beschreibung Antragsteller“ beschriebenen Weisen und in Koordination/Kooperation mit der DBU.

3.6.1. Anlagen- und Equipment

Zur Durchführung der beschriebenen Entwicklungen im Rahmen dieses Vorhabens, stehen dem Projektkonsortium die notwendigen Anlagen und Analysemethoden zur Verfügung.

Das Kunststoff-Institut Lüdenscheid wird dabei folgende Anlagen im Rahmen des Projektes einbringen und nutzen:

- Gleichdrall-Doppelschneckenextruder: Compoundentwicklung
 - Galvanikanlage:
 - Technikums Maßstab mit 44 Becken
 - Alle Becken mit Badbewegung
 - unabhängig voneinander beheizbaren Becken, zur individuellen Prozessführung bei der Vorbehandlung und Galvanisierung
- Spritzgießmaschine mit erforderlicher Peripherie
- Versuchsspritzgießwerkzeuge zur Erstellung von Probekörpern

- Prüf- und Analysemethoden:
- Weisslichtinterferometer: Bestimmung der Oberflächentopographie
 - Raster-Elektronen-Mikroskop: Beurteilung von Beizbildern, Beurteilung der Verteilung des Zuschlagstoffes in der Polymermatrix
 - Digital-Mikroskop und Probenpräparation: Beurteilung von Schichtaufbauten und Schichtdickenvermessung
 - Coulometrische Schichtdickenbestimmung
 - Klima- und Wärmeschränke: Bauteilprüfung
 - Haftfestigkeitsprüfung mittels Bestimmung der Abzugskraft und Gitterschnitt
 - Zugprüfmaschine und Kerbschlagbiegemaschine: Ermittlung mechanischer Kennwerte des neuen Compounds
 - Hochdruck-Kapillar-Rheometer: Viskositätsermittlung des neuen Compounds

Die RIA Polymers GmbH wird folgende Anlagen im Rahmen des Projektes einbringen und nutzen:

Doppelschneckenextruder ZSE 40 zur Herstellung von Mustermaterial im Serienmaßstab.

4. Ergebnisse

4.1. Vorarbeiten

Innerhalb von Vorversuchen wurde das Potenzial des neuen Verfahrens durch die Herstellung von Kunststoff Compounds und der Erzeugung von galvanisierfähigen Oberflächen, durch unterschiedliche anorganische und organische, Cr(VI) -freie Beizen mit vielversprechendem Erfolg erprobt. In diesen Vorversuchen wurden unterschiedliche Füllstoffe in steigender Konzentration mit verschiedenen Lösemitteln getestet. Diese hergestellten galvanischen Schichten zeigten sich im Klimawechseltest nach Automobilstandard bereits als gut haftend.

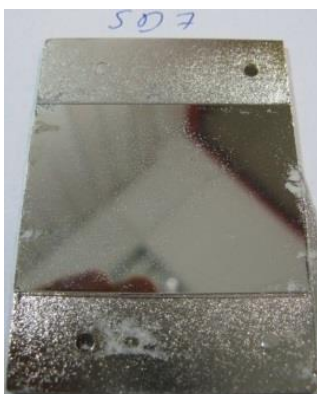


Abb. 7: Vor Versuchsergebnis an einem ABS-CaCO₃-Compound

Wie die Vorversuche am Kunststoff-Institut zeigten, wird bei den verwendeten Lösemitteln der Kunststoff selbst nicht angegriffen, sondern der Feststoff lediglich aus der Oberfläche herausgelöst. Es wurden umweltverträgliche Lösemittel eingesetzt. Auch lassen sich diese Vorbehandlungsschritte ohne weitere Peripherie in Galvanobetrieben umsetzen. Dieser Lösungsansatz zur Chrom⁶⁺ freien Vorbehandlung ist dem Stand der Technik nicht bekannt, so dass auf Grundlage der Ergebnisse der Vorversuche seitens des K.I.M.W. am 13. Februar 2014 eine Patentanmeldung (DE 10 2014 101 831.1) zu diesem Thema eingereicht wurde.

4.2. AP1: Anforderungen an System und Prozess

Galvanisierte Bauteile werden vornehmlich als Dekorteile in den folgenden Industriezweigen eingesetzt:

- Automotive
- Sanitär
- Konsumerware

Für die Anforderungsprofile der jeweiligen Industriezweige, wurde auf Daten aus vergangenen Projekten zurückgegriffen werden. Ein Auszug der Anforderungen für den jeweiligen Anwendungsbereich ist in Abb. 8 und Abb. 9 dargestellt.

	Automobil	Elektro	Haushalt
Dichte	gering		
Steifigkeit	+	+(+)	0 / +
Zähigkeit	0 / +		0 / +
Kratzfestigkeit	- / +	+(+)	+
therm. Eigenschaften	+(+)	+(+)	0 / +
Medienbeständigkeit	+(+)	+(+)	+(+)
Spannungsrisssbeständigkeit	++	++	++
UV-Beständigkeit	++	- / ++	0 / +
Hydrolysefestigkeit	+	+	+
geringer Geruch	++	+	+
Fogging	++	+	+
Preis	gering	gering	gering

Abb. 8: Auszug Teilnehmerumfrage Verbundprojekt Biokunststoffe

Industriezweige/Material	Automobil	Elektro	Konsumer
Mechanische Kennwerte	hoch	mittel - hoch	mittel - hoch
Schlagzähigkeit [kJ/m ²] - ISO 179/2 - 1eA	hoch	mittel - sehr hoch	z.B. PA tr: 65 / lf: 80
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²] - ISO 179/2 - 1eA	mittel (z.B. > 7-10)	-	z.B. 3,4 - 9,4 z.B. PA tr: >10 / lf: 20
Kratzbeständigkeit [N] - KIMW 002 - Teil2	gering - hoch	hoch - sehr hoch	hoch
Thermische Eigenschaften			
Wärmeformbeständigkeit	hoch - sehr hoch	hoch - sehr hoch	mittel - hoch
HDT 0,45/B MPa [°C] - ISO 75/1-2 / ASTM D 648	>180*	>180*	>100*
HDT 1,81/A MPa [°C] - ISO 75/1-2 / ASTM D 648	>150*	>150*	>80*
Spannungsrisssbeständigkeit (ESC 1%)	gefordert	gefordert	gefordert
Medienbeständigkeit	gefordert	gefordert	gefordert
Alterungsverfahren			
Heißlichtalterung (Periode/Stunden)	bis zu 10 Perioden*	bis zu 1000h*	bis zu 1000h*
Klimalagerung Reißfestigkeit Abnahme [%] nach 1000h	> 50% *	> 50%*	> 50%*
Geruchsverhalten			
Variante 1	≤ 3	gering ca. ≤ 3*	gering ca. ≤ 3*
Variante 2	≤ 3	gering ca. ≤ 3*	gering ca. ≤ 3*
Variante 3	≤ 3,5	gering ca. ≤ 3,5*	gering ca. ≤ 3,5*
Fogging-Test			
Fogging-Wert [mg]	VW-Norm (≤ 2)	gering (ca. ≤ 2*)	gering (ca. ≤ 2*)
CTI-Bestimmung			
CTI-Wert	-	250	-
PLC-Einstufung	-	2	-

Abb. 9: Auszug Teilnehmerumfrage Verbundprojekt Biokunststoffe

Für eine Marktakzeptanz des zu entwickelnden Materials gelten diese als Mindestanforderungen.

4.3. Entwicklung einer umweltfreundlichen Vorbehandlungsmethode in Verbindung eines neuartigen Materials

Für die Galvanisierung von Kunststoffen existieren nach dem Stand der Technik unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden. Die klassische Vorbehandlungsmethode mittels einer Chrom(VI)-haltigen Beize, sorgt infolge des Herausbeizens der Butadienphase aus einem ABS-Formteil, für einen guten Haftverbund durch mechanische Adhäsion der Schicht mit dem Substrat.

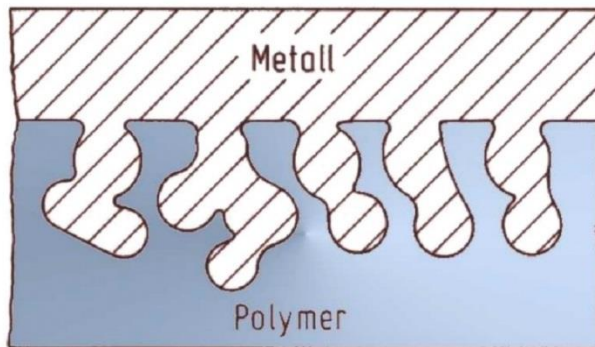


Abb. 10: Schematische Darstellung eines galvanisierten Kunststoffteils

Alternative Verfahren entstehen aus dem Bedarf heraus, die Chrom(VI)-haltige Vorbehandlung aus Umwelt- und gesundheitlichen Aspekten zu substituieren. Die Notwendigkeit der Substitution gewinnt dadurch noch zusätzlich an Bedeutung, dass Chrom(VI) im Annex XIV der REACH Verordnung gelistet ist und seit September 2017 ohne Ausnahmegenehmigung nicht mehr verwendet werden darf.

Die im Laborstadium befindlichen, alternativen Verfahren zielen auf eine nasschemische Chrom(VI)-freie Aufrauung der Substratoberfläche von ABS und PC/ABS mit demselben Mechanismus ab. Die alternativen Ansätze können derzeit die Eigenschaften, wie z. B. die Verbundfestigkeit der Metallschichten auf den unterschiedlichen Kunststofftypen, einer mit Chrom6+-vorbehandelten Oberfläche jedoch nicht erreichen.

Die diesem Projekt zugrundeliegende Idee verfolgt jedoch einen völlig neuen, differenzierten Ansatz. In die Kunststoffmatrix und damit auch in die Bauteiloberfläche sollen fein verteilte Feststoffpartikel eingebracht werden. Diese werden anschließend durch den Einsatz wässriger Lösungen gezielt aus der Oberfläche herausgelöst und ermöglichen somit die Bildung einer oberflächennahen Kavernenstruktur, wie sie aus den klassischen Vorbehandlungsverfahren bekannt sind. Der entscheidende Unterschied zum derzeitigen Stand der Technik besteht darin, dass nur die in das Material eingebrachten Feststoffe an der Oberfläche herausgelöst werden, die dazu verwendeten Lösemittel den Kunststoff jedoch nicht angreifen. Vorentwicklungen und -versuche, die am Kunststoff-Institut Lüdenscheid durchgeführt wurden, zeigen, dass dafür Lösemittel genutzt werden können, die weder umweltschädlich noch ein Gefahrstoff sind. Eine Adaption dieses Vorbehandlungsverfahrens kann nach dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Vorversuchen in vorhandenen Galvanobetrieben ohne die Anschaffung neuer Peripherie umgesetzt werden. Die im Vorfeld erzielten vielversprechenden Ergebnisse zeigen ein hohes Potential dieses Ansatzes, welches in dieser Form noch nicht dem Stand der Technik zuzuordnen ist. Aufbauend auf einer umfangreichen Patentrecherche wurde seitens des K.I.M.W. am 13. Februar 2014 eine Patentanmeldung (DE 10 2014 101 831.1) zu dieser Systematik eingereicht.

4.3.1. Untersuchungen an verschiedenen Materialsystemen

Innerhalb der in 4.1 beschriebenen Vorarbeiten wurde eine ABS der Type GP 22 der Styrolution GmbH mit 50% CaCO₃ in einem Compoundierprozess ausgerüstet und beschichtet. Im Zuge der ersten Versuchsreihen sollen die Ergebnisse der Vorversuche verifiziert und auch die Übertragbarkeit auf verschiedene Materialsysteme überprüft werden. Dabei wurde sich zunächst an den in den Vorversuchen verwendeten Materialien orientiert. Die verwendeten Füllstoffe sind in Tabelle 2 dargestellt.

Hersteller	Handelsname	Korngröße	Oberflächenbeschichtung
Omya	Omyalite 90 - OM	~ 1 µm	ohne
Provenscale	Mikhart MU08*	~ 1 µm	ohne

Tabelle 2: verwendete CaCO₃ Typen

Die Type „Mikhart MU08“ entspricht der in den Vorarbeiten verwendeten Type und dient in diesem Fall der Nachstellung. Die Type der Firma Omya ist von vergleichbarer Korngröße und wird aufgrund der besseren Verfügbarkeit verwendet.

Gemäß der in 4.2 beschriebenen Anforderungen wurden für den galvanotechnischen Anwendungsbereich Basismaterialien ausgewählt, die für potentielle Anwender interessant sein könnten. Hierbei wurde sich zunächst auf das Portfolio der RIA Polymers GmbH beschränkt und die in Tabelle 3 gelisteten Materialien verwendet. Das dort ebenfalls gelistete GP 22, wurde zur Nachstellung der Vorarbeiten herangezogen.

Handelsname	Matrixmaterial
RIABLEND H 310 00 SZ-Y natur	PA/ABS
RIABLEND A 025 00 G natur	PC/ABS
RIASAN S 140 00 Z natur	ASA
RIADUR 010 00 ST natur	ABS
Styrolution Terluran ABS GP 22*	ABS

Tabelle 3: Verwendete Basismaterialien

Die Compounds wurden mittels der am Kunststoff-Institut zur Verfügung stehenden Compoundieranlage, einer ZSK 26 der Firma Coperion, hergestellt. Das verwendete Schneckendesign ist in Abb. 11 dargestellt.

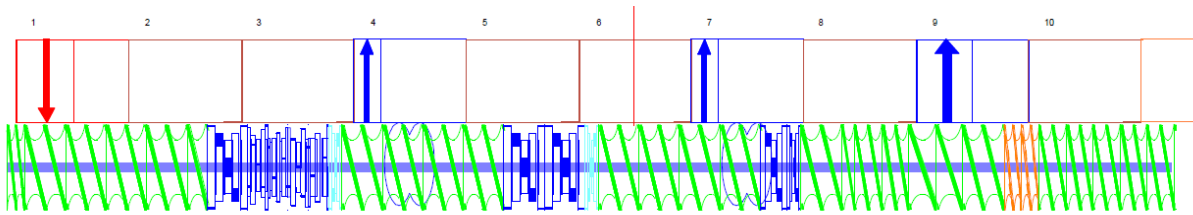


Abb. 11: Verwendetes Schneckendesign

Die erstellten Compounds wurden anschließend im Spritzgussprozess zu Normprobekörpern vom Typ 1A (Abb. 15) weiterverarbeitet.

Die Bewertung der mechanischen Kennwerte der produzierten Teile, erfolgte im Zugversuch nach ISO 527 sowie im Schlagversuch nach ISO 179/1eU. Die resultierenden Ergebnisse sind nachfolgend in den Diagrammen (Abb. 12-Abb. 14) im direkten Vergleich zu dem jeweiligen ungefüllten Naturmaterial dargestellt.

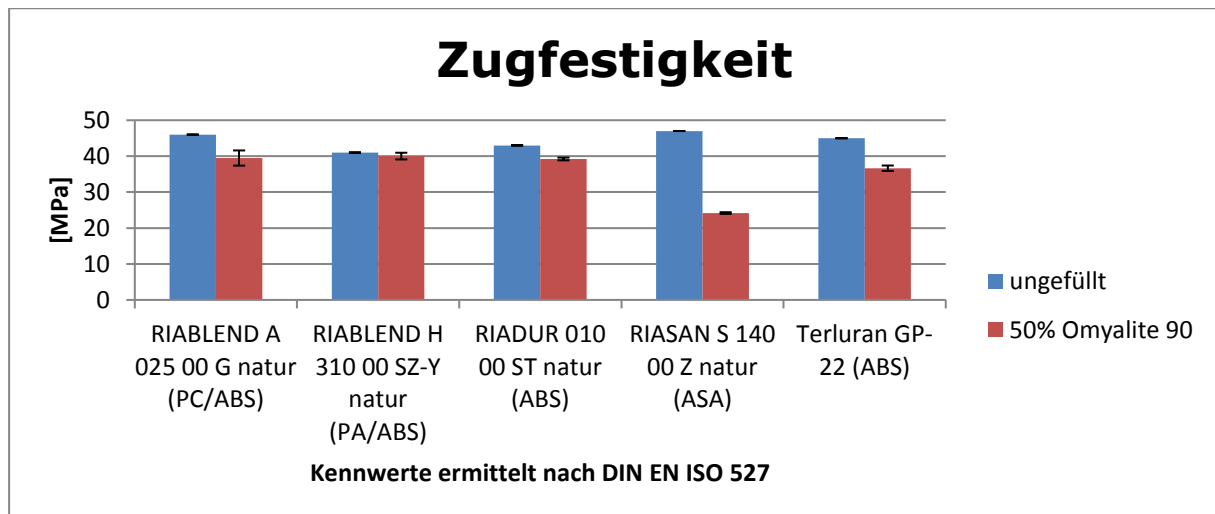


Abb. 12: Zugfestigkeit Versuchsreihe 1

Die ermittelten Werte der mechanischen Tests zeigen, dass die Festigkeitswerte der Compounds durch die Zugabe von 50% CaCO₃ etwa auf einem Niveau verbleiben. Lediglich in der Kombination mit ASA fällt die Festigkeit im Vergleich zum reinen Basismaterial stark ab (Abb. 12).

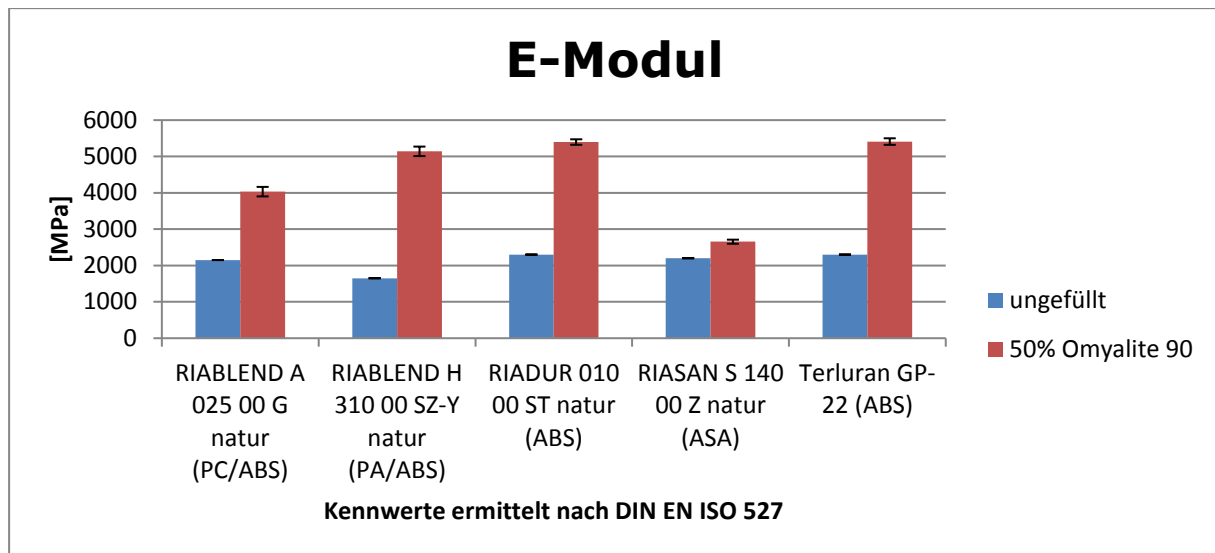


Abb. 13: E-Modul Versuchsreihe 1

Die in Abb. 13 dargestellte Veränderung der Steifigkeit zeigt ein typisches Verhalten für derart hohe Füllgrade bei den verwendeten Materialien. Mit Ausnahme des Materials ASA resultiert eine deutliche Zunahme der Versprödung.

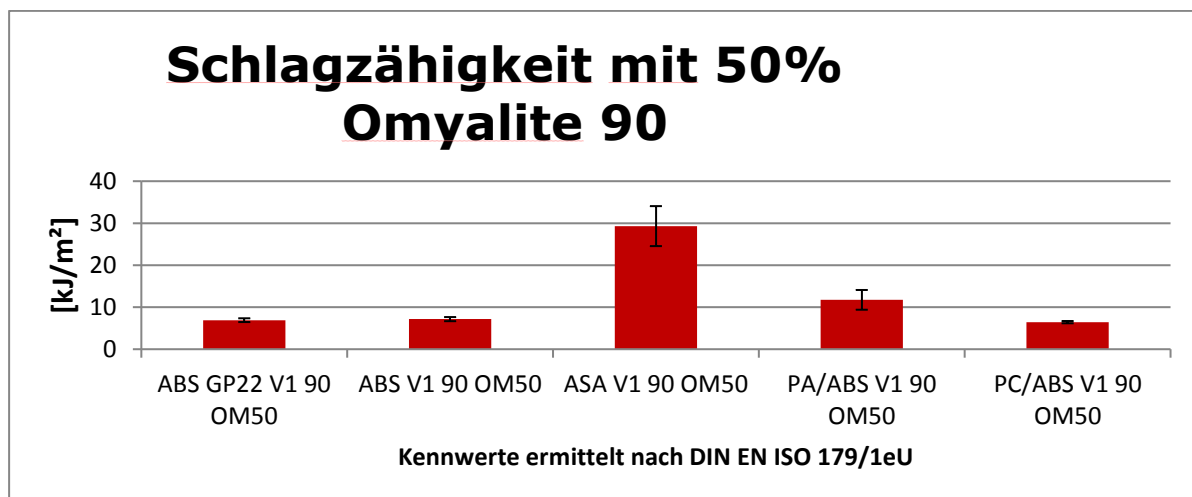


Abb. 14: Schlagzähigkeit Versuchsreihe 1

Die starke Versprödung wird deutlich wenn die Ergebnisse der Kerbschlagtests betrachtet werden. Alle verwendeten Materialien werden in der Regel als schlagzäh eingestuft. Diese Eigenschaft geht mit Ausnahme bei ASA nahezu verloren.

Um zu bewerten, auf welches der verwendeten Materialien in der weiteren Entwicklung der Fokus gelegt werden soll, wurden die erstellten Zugstäbe galvanisiert. Bei der Vorbehandlung wurde lediglich konzentrierte Salzsäure, welche zusätzlich 1:1 mit Wasser verdünnt wurde, verwendet. Die nachgeschaltete Beschichtung entsprach der herkömmlichen Verfahrensweise. Die Beschichtungsergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt.

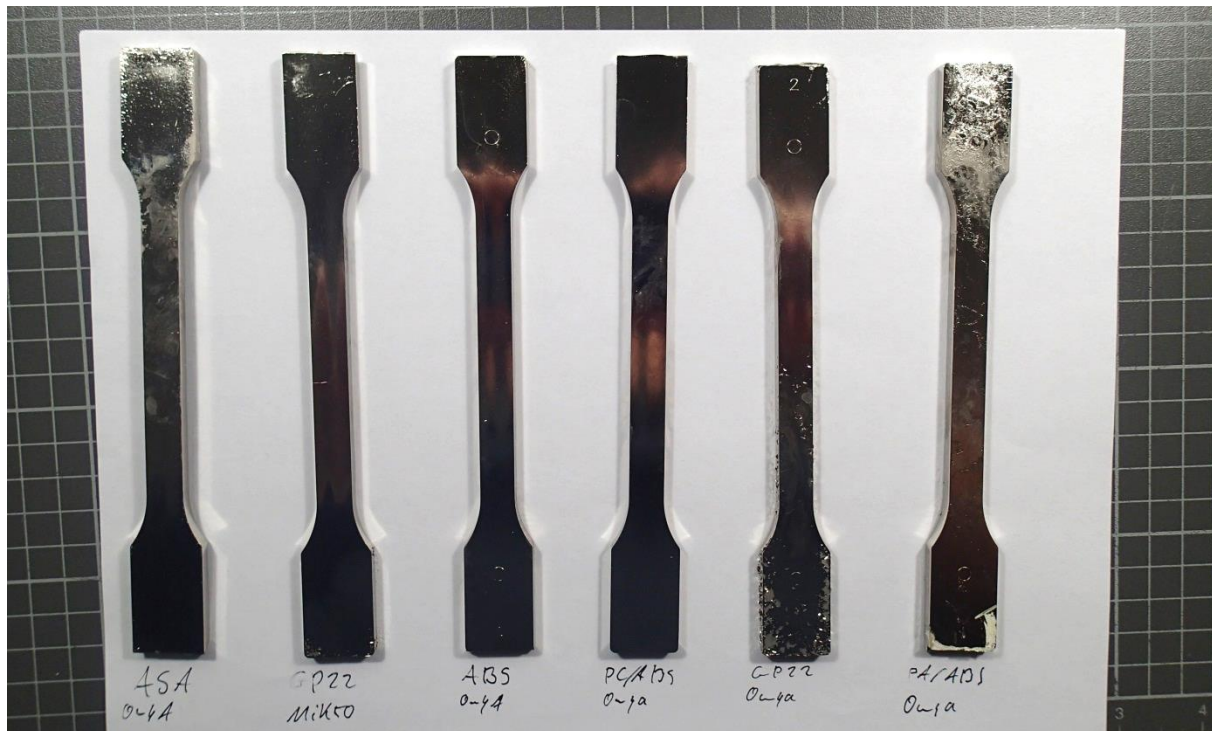


Abb. 15: Beizergebnis Versuchsreihe 1

Die Bewertung der Beschichtungsergebnisse erfolgte zunächst durch eine visuelle Betrachtung der Oberfläche. Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden außerdem die Ergebnisse der Vorversuche validiert (2. v. links). Die Ergebnisse der Vorversuche konnten hier deutlich übertroffen werden. Alle Materialien konnten ohne Schwierigkeiten beschichtet werden. Die Oberfläche der verwendeten PC/ABS Type aus dem Hause RIA Polymers wurde dabei als positiver im Vergleich zu allen anderen Materialien bewertet. Aus diesem Grund wurde dieses Material für die weitere Materialentwicklung favorisiert.

4.3.2. Bewertung des Einflusses des Füllgrades

Durch die innerhalb der ersten Versuchsreihe gewonnen mechanischen Kennwerte bei einem Füllgrad von 50%, wurde deutlich, dass dieser einen derart negativen Einfluss hat, dass die Einsatzfähigkeit im Feld angezweifelt werden muss. Nachfolgend galt es zu untersuchen, in wie weit das Beschichtungsergebnis vom verwendeten Füllgrad abhängt. Der eingesetzte Füllstoff dient der Kavernenbildung. Demnach ist davon auszugehen, dass bei sinkender Füllung mit einer Abnahme der Beschichtbarkeit und Haftfestigkeit der aufgetragenen Metallschicht zu rechnen ist. Es wurden Compounds unter gleichen Bedingungen wie in Versuchsreihe 1 mit den folgenden Füllgraden an CaCO_3 hergestellt:

- 5%
- 10%
- 20%
- 30%
- 40%

Auch diese Compounds wurden anschließend zu Normprobekörpern verarbeitet und dem Vorbehandlungsprozess sowie der Metallisierung zugeführt. Es zeigte sich, dass eine Metallabscheidung an diesen Materialien nicht möglich war. Das Beschichtungsergebnis ist beispielhaft in Abb. 16 dargestellt.

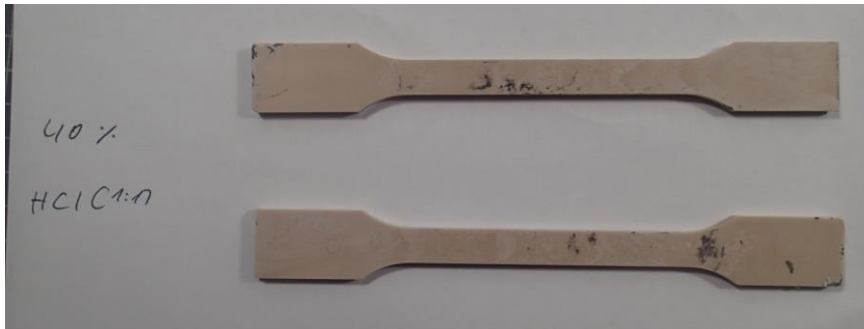


Abb. 16: Beschichtungsergebnis Konzentrationsstudie

Die Ursache für das nicht erfolgreiche Beschichten konnte auf den ersten Blick nicht eruiert werden. Die Prozessparameter bei der Verarbeitung sowie der Beschichtung haben sich zur vorherigen Versuchsreihe nicht unterschieden. Die einzige Varianz, die festzustellen war, ist die Anwesenheit unterschiedlicher Basismaterialien während der Vorbehandlung in der Salzsäure.

In Versuchsreihe 1 gelang eine Beschichtung auf allen getesteten Basismaterialien. Die dort erstellten Teile wurden nun einzeln dem Beschichtungsprozess zugeführt. Für jedes Material wurde eine frische Beizlösung (HCl) angesetzt. Es zeigte sich, dass nun ebenfalls keine erfolgreiche Abscheidung möglich war. Die Ergebnisse aller Materialien, waren denen in Abb. 16 ähnlich.

Es wurden anschließend Versuche durchgeführt, um einen möglichen Synergieeffekt zwischen den Basismaterialien zu untersuchen. Hier zeigte sich, dass ein vorgeschalteter Beizvorgang eines PA/ABS Materials aus Versuchsreihe 1 eine Beschichtung ermöglichte. PA ist in sauren Medien nicht beständig, zersetzt sich und geht dabei in Lösung. Es wurde die Annahme getroffen, dass durch das in Lösung befindliche PA eine chemische Oberflächenmodifizierung induziert wird welche die Beschichtung ermöglicht. Dies konnte durch das Lösen von PA6 bzw. PA66 Granulat nachgestellt werden. Durch die Anwesenheit von PA in der Beizlösung gelang eine Beschichtung auf jedem der getesteten Materialien. Unabhängig vom eingebrachten Füllgrad war eine Metallabscheidung möglich. In Abb. 17 sind exemplarisch die Beschichtungsergebnisse auf Probekörpern mit Füllgraden von 5% und 50% dargestellt.



Abb. 17: Beschichtungsergebnis durch PA dotierte Beizlösung

Zur Untersuchung dieses Effektes, wurden XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) Analysen an Teilen durchgeführt, welche im Vorfeld mit einer durch Polyamid dotierten Beize behandelt wurden. Zum Vergleich wurden sowohl unbehandelte Teile als auch mit Salzsäure behandelte Teile untersucht. Die Nomenklatur der in Tabelle 4 und Tabelle 5 dargestellten Ergebnisse ist wie folgt zu lesen:

- Rohteil: ungebeizt
- Beize A: HCl 18% 2g/l PA6
- Beize D: HCl 18% 2g/l PA66
- Beize 0: HCl 18%

Es wurde die Elementzusammensetzung der Oberfläche bestimmt sowie Kohlenstoffdetailspektren aufgenommen.

Sample Identifier	C	O	N	Cl	Si	Ca	F	Sn	Zn	Cu	Br
01a - Rohteil Oberfläche	84.2	10.6	1.8	0.5	2.9						
01b - Rohteil Oberfläche	84.7	10.7	1.9	0.6	2.1						
02a - Rohteil Volumen	93.4	4.5	2.1	0.0	0.0						
02b - Rohteil Volumen	93.3	5.0	1.7	0.0	0.0						
03a - Beize A	80.3	11.3	4.4	0.9		0.9	0.9	1.3			
03b - Beize A	76.0	12.8	4.0	1.8		2.4	1.8	1.2			
04a - Beize D	60.9	13.9	3.6	11.6	0.4	6.1	2.8		0.6	0.2	
04b - Beize D	74.8	11.5	4.2	5.5	0.4	2.3	1.0		0.3	0.1	
05a - Beize 0	86.9	8.3	3.1	0.8	0.2						0.7
05b - Beize 0	86.2	8.5	3.3	0.7	0.5						0.8

Tabelle 4: XPS - Elementzusammensetzung

Die Proben weisen nach den Beizprozessen eine massiv veränderte Oberflächenzusammensetzung auf. Dabei steigt der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt im Vergleich zur unbehandelten Probe, besonders bei den Beizen A & D, stark an. Auf den gebeizten Oberflächen können weitere Elemente nachgewiesen werden, primär Chlor. Zudem, je nach Beize, Si, Ca, F, Sn, Zn, Cu und Br. Diese Elemente könnten aus Additiven oder Prozesshilfsmitteln der Matrixmaterialien stammen.

Sample Identifier	PC1 %	PC2 %	PC3 %	PC4 %	ABS1 %	ABS2 %	C1 %	C2 %
01a - Rohteil	27.8	8.3	5.6	2.8	49.6	3.5	2.4	
01b - Rohteil	27.7	8.3	5.5	2.8	49.7	3.5	2.3	
02a - Rohteil Volumen	22.6	6.8	4.5	2.3	59.6	4.2		
02b - Rohteil Volumen	22.6	6.8	4.5	2.3	59.6	4.2		
03a - Beize A	26.7	8.0	5.3	2.7	46.0	7.9	3.4	
03b - Beize A	24.3	7.3	4.9	2.4	49.4	7.9	3.8	
04a - Beize D	14.0	4.2	2.8	1.4	61.3	8.2	6.0	2.2
04b - Beize D	19.3	5.8	3.9	1.9	54.9	8.2	5.2	0.9
05a - Beize 0	30.3	9.1	6.1	3.0	42.3	7.7	1.5	
05b - Beize 0	21.7	6.5	4.3	2.2	54.2	9.5	1.6	

Tabelle 5: XPS - Kohlenstoffdetailspektren

Die Signale PC1-PC4 und ABS1-2 sind typische Signale für PC/ABS. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den gebeizten Proben und dem Rohteil ist die Verschiebung des C1 Signals von 285,8 eV hin zu 287,5 eV sowie der starke Anstieg des ABS2 Signals. Das lässt eine Veränderung der chemischen Umgebung der Butadienkomponente vermuten. Bei Beize D lässt sich außerdem ein weiteres Signal(C2) erkennen.

Da es sich hier um ein gelöstes PA66 handelt könnten sich hier die beiden Monomere angelagert haben. Die Ergebnisse der XPS Analysen weisen darauf hin, dass die Beschichtung von einer durch die Vorbehandlung induzierten Veränderung der Oberfläche zurückzuführen ist.

Zur Bewertung der Haftfestigkeit der aufgetragenen Schicht wurden DIN-A5 Platten im Spritzgussprozess hergestellt, um Rollenschälversuche durchzuführen. Die erzielten Haftfestigkeiten sind in Abb. 18 dargestellt. Es zeigt sich, dass bis zu einem Füllgrad von 30% die Haftfestigkeiten auf einem Niveau verbleiben. Erst darüber steigt die Haftfestigkeit, wobei die Werte im Vergleich zur konventionellen Beschichtungsmethode als sehr gering einzustufen sind.

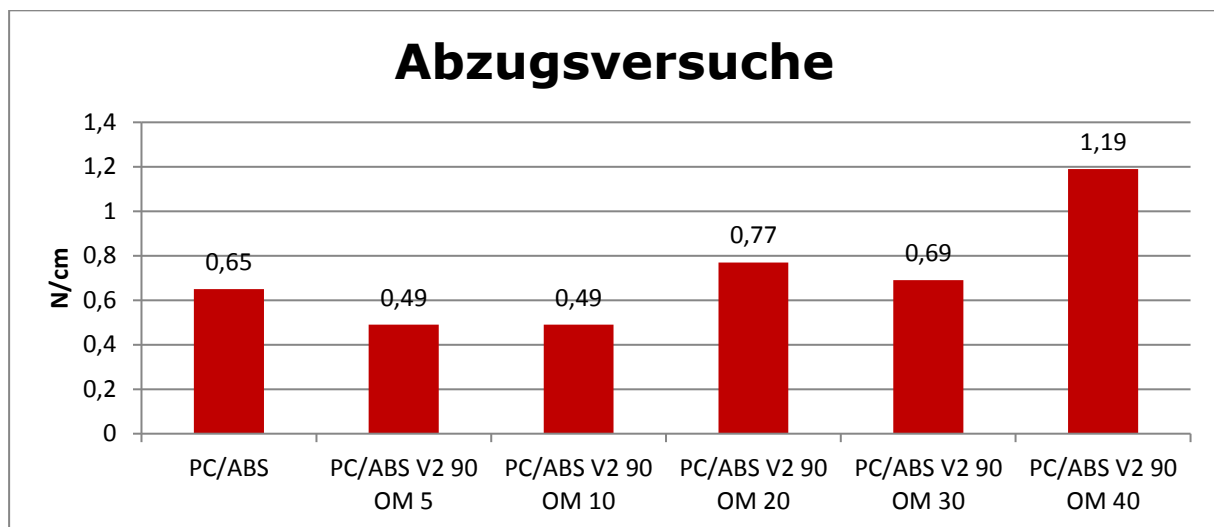


Abb. 18: Haftfestigkeit der Metallschicht in Abhängigkeit des Füllgrades

4.3.3. Bewertung der durch den Spritzguss erzeugten Oberfläche

Die beim Spritzguss abgeformte Oberfläche auf den Teilen ist entscheidend für die Metallisierung. In wie weit eine Oberfläche für die konventionelle Methode beschaffen sein muss, ist bekannt. Ist die Oberfläche inhomogen erfolgt der chemische Angriff während der Vorbehandlung ebenfalls nicht homogen, was zu einem schlechten Beschichtungsergebnis führt. Wie die Oberfläche der alternativen Cr(VI) freien Methode durch das Herauslösen von Calciten von der Oberflächenqualität abhängt gilt es innerhalb dieser Spritzgussstudie zu untersuchen.

Zur Bewertung des Haftverbunds zwischen dem Substrat und der aufgetragenen Metallschicht wurden aus einem mit 20 gew.% CaCO₃ gefüllten PC/ABS DIN A5 Platten im Spritzgussverfahren hergestellt. Die Platten wurden anschließend metallisiert und die Haftung mittels Abzugstests überprüft. Innerhalb des Spritzgießprozesses wurden die Werkzeugwandtemperatur, der Nachdruck und die Einspritzgeschwindigkeit in schonender, moderater und extremer Einstellung miteinander kombiniert. Im Vorfeld wurde sich dabei an Prozessparametern des Herstellers orientiert. Die Qualität der Oberfläche auf den Platten hat üblicherweise einen großen Einfluss auf das Beschichtungsergebnis und soll somit bewertet werden.

Die Ergebnisse der Abzugsversuche sind in Abb. 19 dargestellt.

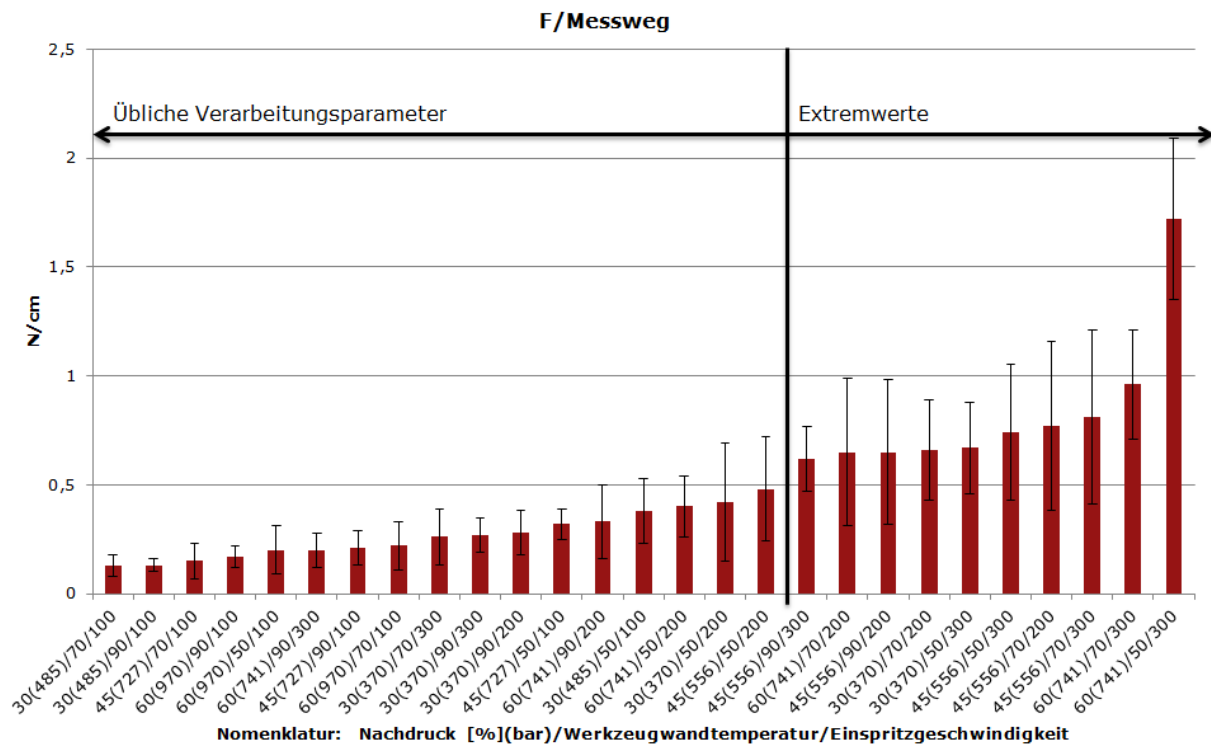


Abb. 19: Ergebnisse Spritzgussstudie an dotierten Materialsystemen

Es zeigt sich, dass eine niedrige Werkzeugwandtemperatur, hoher Nachdruck und schnelle Einspritzgeschwindigkeiten zu einem besseren Haftverbund führen. Die gewählten Einstellungen führen hier zu einer sehr rauen Oberfläche. Dies spiegelt sich deutlich in den REM Aufnahmen wieder (Abb. 20). Hier wird eine Kaltverschiebung beobachtet, die durch eine niedrige Werkzeugwandtemperatur erzeugt wird. Dabei wird erstarrtes Material über die Werkzeugoberfläche geschert.

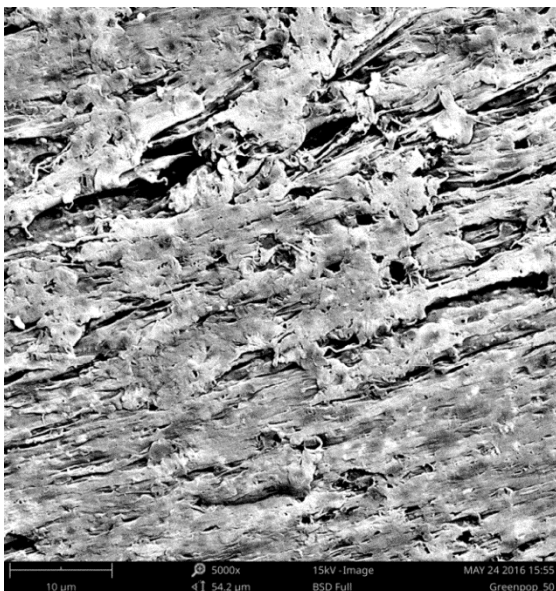


Abb. 20: Oberfläche eines 20% gefüllten PC/ABS

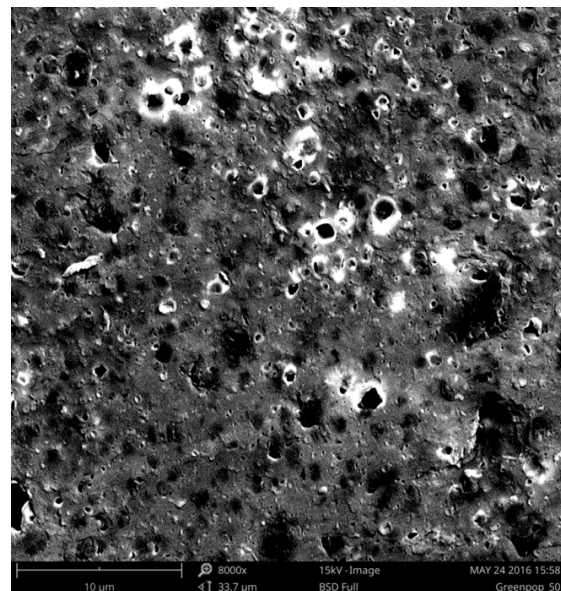


Abb. 21: Beizbild PC/ABS 50%

Eine solche Oberfläche lässt sich auch durch einen höheren Füllgrad des Basismaterials erzeugen (Abb. 21). Der hohe mineralische Füllstoffgehalt erhöht die Wärmekapazität, die wiederum ein verfrühtes Erstarren der Schmelze bewirkt.

4.4. Bewertung der Korngröße

Die nach der Vorbehandlung erzielte Kavernenstruktur auf der Oberfläche der Kunststoffteile ist entscheidend für den mechanischen Verbund zwischen Substrat und aufgebrachtener Metallschicht. Wie in Abb. 21 deutlich wird, ist die bisher erzielte Struktur sehr grob. In Abb. 22 ist zum Vergleich eine durch herkömmliche Cr(VI) Vorbehandlung erzeugte Struktur dargestellt.

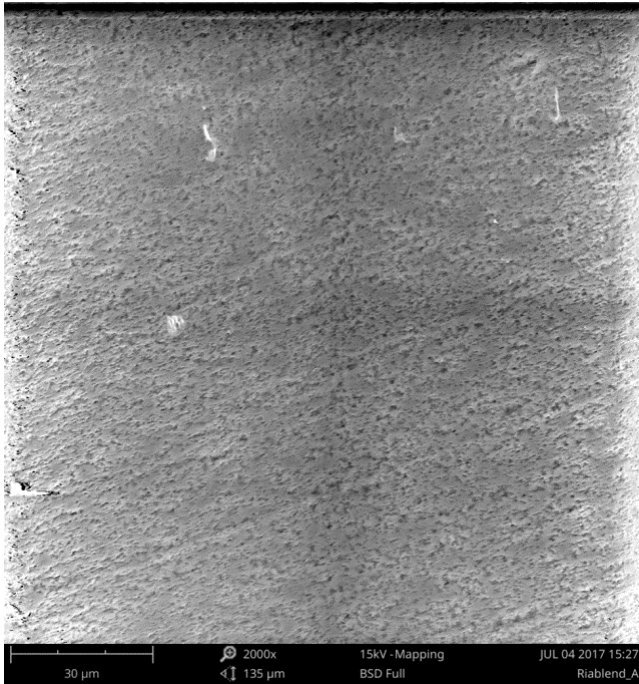


Abb. 22: PC/ABS mit Cr⁶⁺ Vorbehandlung

Es wird deutlich, dass die herkömmliche Methode eine weitaus homogenere und feinere Struktur hervorbringt. Die Versuche zielen darauf ab, durch den Einsatz von feineren Qualitäten von CaCO₃ ein feineres und homogenes Beizergebnis zu erzeugen. In den nachfolgenden Abb. 23 bis Abb. 25 sind Beizbilder von PC/ABS Compounds dargestellt, welche mit einer Korngröße von 0,35-1,6 µm ausgerüstet sind.

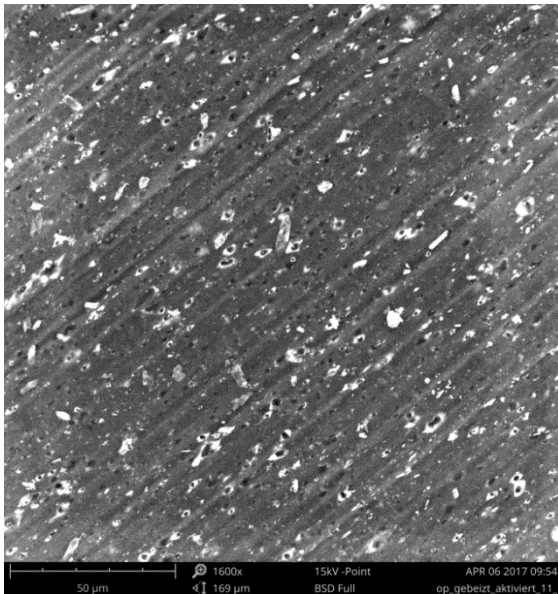


Abb. 23: PC/ABS Korngröße 0,7µm

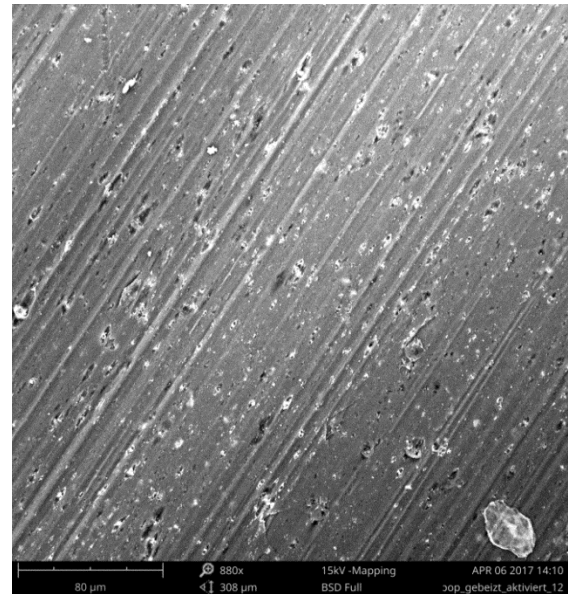


Abb. 24: PC/ABS Korngröße 0,35µm

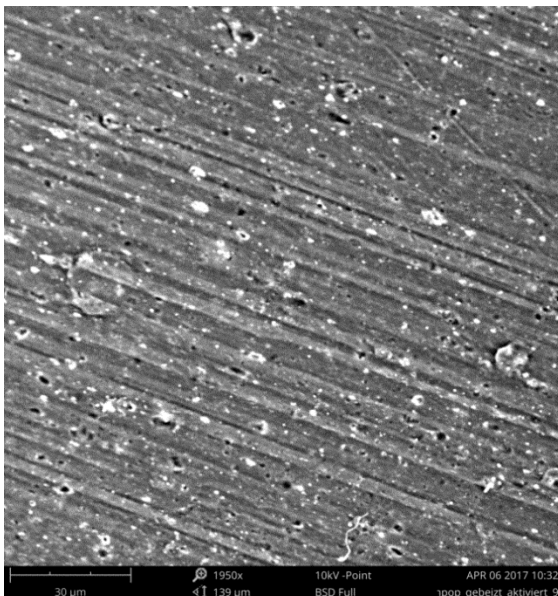


Abb. 25: PC/ABS Korngröße 1,6µm

Es wird deutlich, dass weder durch den Einsatz einer gröberen noch einer feineren Qualität ein großer Einfluss auf die erzielte Kavernenqualität genommen werden kann. Die Größe der Kavernen lässt sich über die Zugabe und das anschließende Lösen von mineralischen Füllstoffen nicht so fein abstimmen wie durch das selektive herausbeizen der Butadienkomponente in ABS Werkstoffen.

5. Bewertung und alternativer Lösungsansatz

Die unter Abschnitt 4 beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Möglichkeit der Beschichtung alleine von der Anwesenheit von Polyamid in der Beizlösung abhängt. Außerdem wird deutlich, dass die erzeugte Kavernenstruktur nicht genügt, um einen ausreichenden Haftverbund zwischen Metall und Substrat zu erzeugen. Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass eine raue Oberfläche zu besseren Haftungseigenschaften führt. Das kann durch einen hohen Füllgrad oder durch extreme Verarbeitungsparameter erreicht werden. Hohe Füllgrade jedoch wirken sich derart negativ auf die Verarbeitung und die mechanischen Eigenschaften aus, dass eine Anwendung in der Praxis nicht denkbar ist. Die weiterführende Entwicklung mit CaCO_3 als Füllstoff zur Kavernenerzeugung ist nach aktueller Lage der Ergebnisse nicht zielführend.

Der während der Vorbehandlung beobachtete Effekt, dass die Anwesenheit von Polyamid die Beschichtung von diversen Werkstoffen katalysiert, bietet einen alternativen Lösungsansatz eine chromfreie Vorbehandlungsmethode zu realisieren. Bereits durch eine kleine Menge an gelöstem Granulat konnte an diversen Matrixmaterialien eine Metallabscheidung beobachtet werden. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen, wurden XPS Oberflächenanalysen durchgeführt. Die dort aufgenommenen Spektren weisen auf eine Polarisierung der Oberfläche hin, die eine Palladiumbekeimung begünstigt. Dies gelingt sowohl mit einem gelösten PA6 als auch mit einem PA6.6. Die herkömmliche Chrom(VI) -haltige Vorbehandlungsmethodik bei ABS Werkstoffen zielt darauf ab, die Butadien-Komponente chemisch zu modifizieren um eine polare Struktur zu schaffen, die eine Bekeimung begünstigt. Bei diesem Vorgang löst sich außerdem ein Teil dieser Komponente, wodurch eine feine Kavernenstruktur auf der Oberfläche verbleibt, die für einen besseren mechanischen Haftverbund verantwortlich ist. Das lässt den Schluss zu, dass PA Blendwerkstoffe für einen derartigen Prozess geeignet sein können. PA kann hierbei sowohl für die Kavernenbildung als auch als Katalysator für eine Bekeimung fungieren.

6. Beschichtung von PA-Blendwerkstoffen

6.1. Untersuchungen mit verschiedenen Beizmedien

Innerhalb von Vorversuchen wurde das Potenzial des PA-Blendwerkstoffes durch die Verwendung verschiedener Beizmedien zur Erzeugung von galvanisierfähigen Oberflächen erprobt. Hierzu wurden Versuche an Polyamid Blendwerkstoffen durchgeführt, wobei ähnlich dem ABS selektiv eine Komponente herausgeätzt wurde. Die Vorversuche bestehen aus der Variation von 3 verschiedenen Beizmedien, wobei es sich um zwei organische Säuren und eine Säure anorganischer Herkunft handelt. Die Beizzeit betrug bei allen Versuchen 5 Minuten.

Die gebeizten Oberflächen wurden mittels Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen bewertet und es wurde versucht, diese mit der konventionellen kolloidalen Vorbehandlung zu galvanisieren.

Die REM-Aufnahmen der Beizbilder mit den untersuchten Medien sind in den Abb. 26 bis Abb. 28 dargestellt.

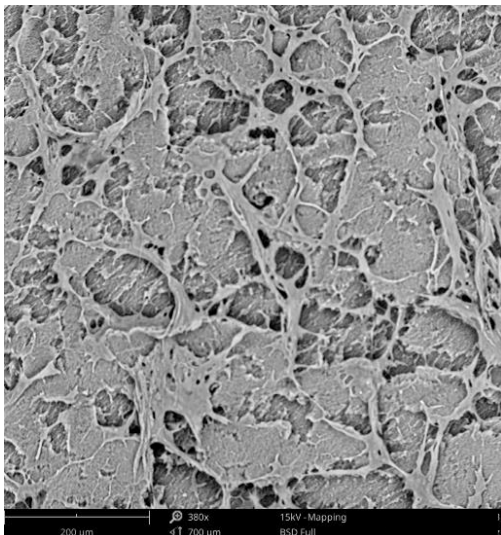


Abb. 26: REM-Aufnahme, Beizmedium 1

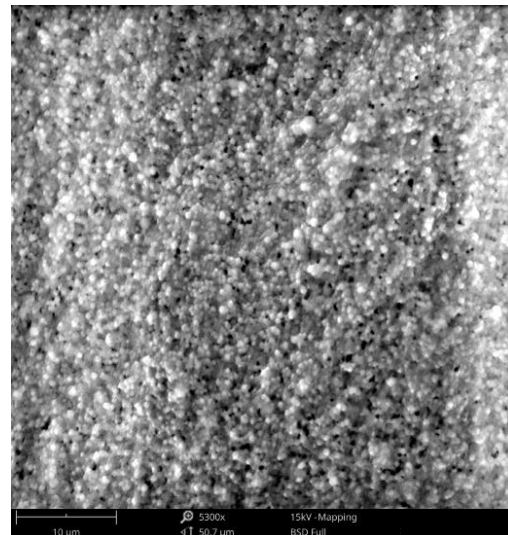


Abb. 27: REM-Aufnahme, Beizmedium 2

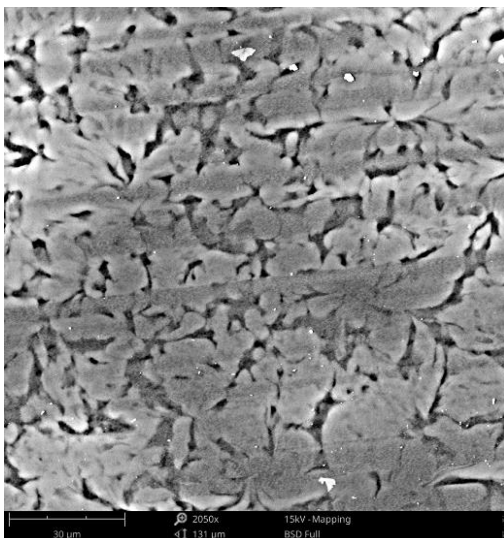


Abb. 28: REM-Aufnahme, Beizmedium 3

Es konnte beobachtet werden, dass bei den verwendeten Beizmedien 1 und 3 ein deutlicher chemischer Angriff stattgefunden hat, wobei die mit Säure 1 behandelte Oberfläche eine starke Überbeizung aufwies. Es wird vermutet, dass der ausgeprägte Angriff bei Beizmedium 3 dadurch hervorgerufen wird, weil es sich um eine mehrprotonige Säure handelt, die einen höheren Dissoziationsgrad in wässriger Lösung besitzt. Säure 1 hinterlässt eine viel feinere Struktur auf der Oberfläche. Der Angriff ist hier selektiver. Durch Verwendung von Beizmedium 2 wurde eine fein verteilte Struktur geschaffen, die den Kavernen einer mit Chrom-Schwefelsäure gebeizten ABS-Oberfläche am nächsten kommt. Auf Basis der hier durchgeführten optischen Oberflächenanalyse stellt sich die Verwendung des Beizmediums 2 als potenziell am geeignetsten dar.

6.2. Untersuchungen mit verschiedenen Beschichtungsparametern

Als wichtige Beschichtungsparameter wurden die Beizmedien, -zeit, Einsatz von Promotoren, Aktivierungs- und Beschleunigungszeiten innerhalb dreier Versuchsreihen variiert.

Versuchsreihe 1

Behandlungsschritt	Versuch 1.1	Versuch 1.2	Versuch 1.3
Beize 1	5 min	1 min	1 min
Promotor	-	-	5 min
Aktivator	2 min	3 min	5 min
Beschleuniger	2 min	2 min	3 min
Chemisch Nickel	10 min	10 min	10 min

Tabelle 6: Parameter Versuchsreihe 1 mit Säure 1

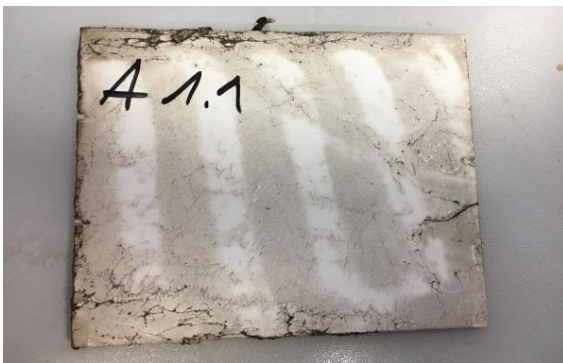


Abb. 29: Ergebnis Versuch 1.1
(vgl. Tabelle 6)

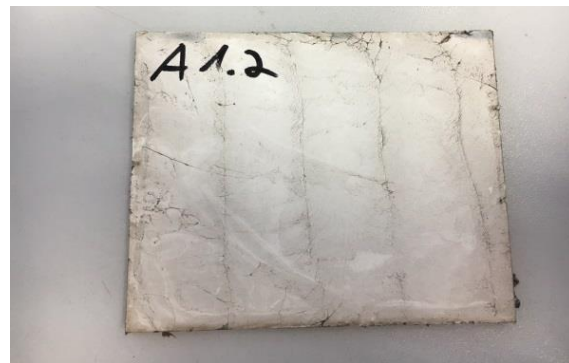


Abb. 30: Ergebnis Versuch 1.2
(vgl. Tabelle 6)

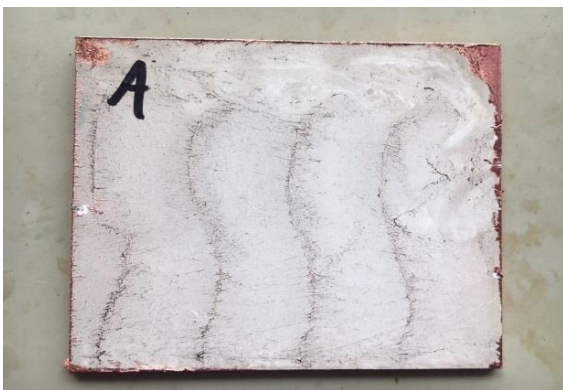
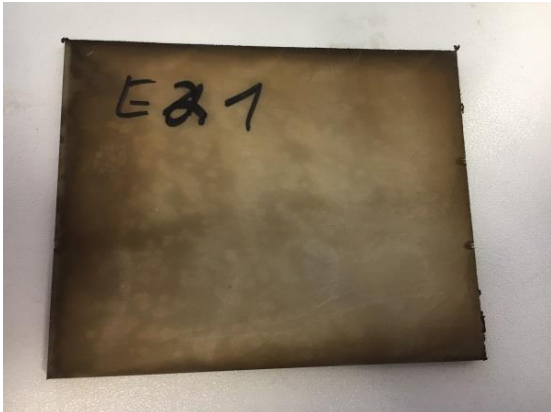
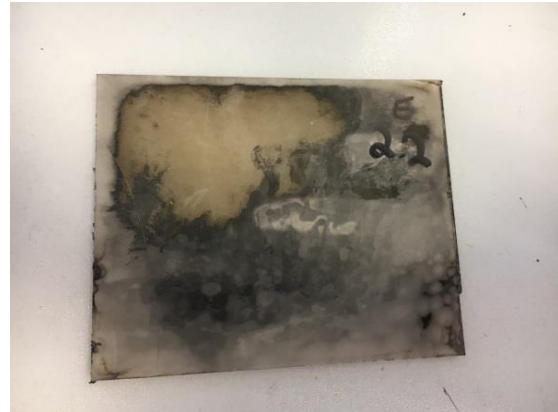


Abb. 31: Ergebnis Versuch 1.3
(vgl. Tabelle 6)

Versuchsreihe 2

Behandlungsschritt	Versuch 2.1	Versuch 2.2	Versuch 2.3
Beize 2	5 min	5 min	5 min
Promotor	-	-	5 min
Aktivator	2 min	3 min	5 min
Beschleuniger	2 min	2 min	3 min
Chemisch Nickel	10 min	10 min	10 min

Tabelle 7: Parameter Versuchsreihe 2 mit Säure 2

Abb. 32: Ergebnis Versuch 2.1
(vgl. Tabelle 7)Abb. 33: Ergebnis Versuch 2.2
(vgl. Tabelle 7)Abb. 34: Ergebnis Versuch 2.3
(vgl. Tabelle 7)**Versuchsreihe 3**

Behandlungsschritt	Versuch 3.1	Versuch 3.2	Versuch 3.3
Beize 3	5 min	5 min	5 min
Promotor	-	-	5 min
Aktivator	2 min	3 min	5 min
Beschleuniger	2 min	2 min	3 min
Chemisch Nickel	10 min	10 min	10 min

Tabelle 8: Parameter Versuchsreihe 3 mit Säure 3

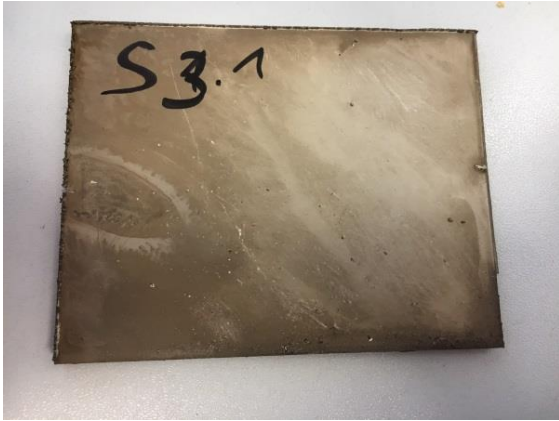


Abb. 35: Ergebnis Versuch 3.1
(vgl. Tabelle 8)

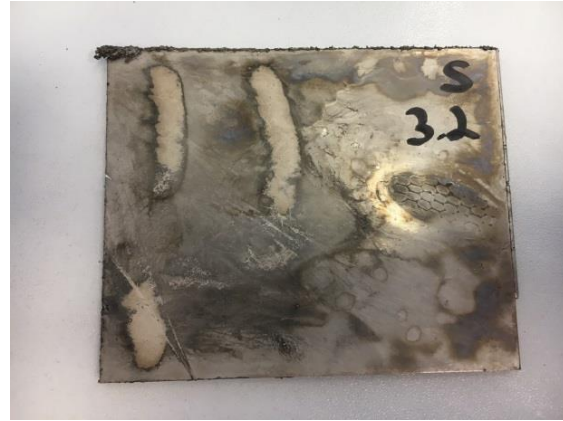


Abb. 36: Ergebnis Versuch 3.2
(vgl. Tabelle 8)



Abb. 37: Ergebnis Versuch 3.3
(vgl. Tabelle 8)

Die Galvanisierungsversuche zeigten, dass lediglich die Platte die mit Säure 2 gebeizt wurde ausreichend galvanisierbar war. Anhand dieser Ergebnisse wurden das Beizmedium und erste Beschichtungsparameter festgelegt.

Der Einfluss der Beizzeit auf das Beschichtungsergebnis wurde in einer darauffolgenden Versuchsreihe überprüft (Tabelle 9).

Behandlungsschritt	Versuch 2.4	Versuch 2.5	Versuch 2.6
Beize 2	5 min	10 min	15 min
Promotor	5 min	5 min	5 min
Aktivator	5 min	5 min	5 min
Beschleuniger	3 min	3 min	3 min
Chemisch Nickel	10 min	10 min	10 min

Tabelle 9: Variation der Beizzeit mit Säure 2 als Beizmedium

Hieraus ergab sich, dass eine Beizzeit von mehr als 5 Minuten einen negativen Einfluss auf die Haftfestigkeit der Beschichtung hatte. Die Haftfestigkeitsprüfung mittels Kreuzschnitt wurde nur von einem Probanden bestanden, der 5 Minuten in Säure 2 gebeizt wurde (Abb. 38).

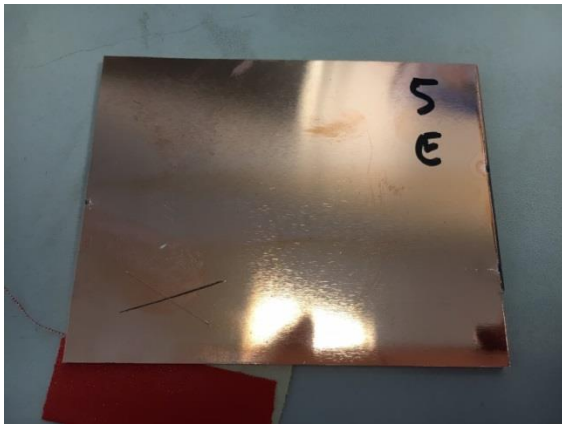


Abb. 38: Ergebnis Versuch 2.4
(vgl. Tabelle 9)



Abb. 39: Ergebnis Versuch 2.5
(vgl. Tabelle 9)



Abb. 40: Ergebnis Versuch 2.6
(vgl. Tabelle 9)

Auf Basis der ermittelten Ergebnisse wurden das Beizmedium und die Beschichtungsparameter, wie in Tabelle 10 dargestellt, festgelegt.

Behandlungsschritt	festgelegte Parameter
Beize 2	5 min
Promotor	5 min
Aktivator	5 min
Beschleuniger	3 min
Chemisch Nickel	10 min

Tabelle 10: finalisierte Parameterauswahl

6.3. Untersuchungen der Haftfestigkeit

6.3.1. Haftfestigkeit an ABS/PC und PA/ABS

Die Bestimmung der Abzugskraft der Metallschicht eines galvanisierten Kunststoffteils nach der Norm DIN 53 494 ermöglicht an Probekörpern mit glatten, ebenen Flächen eine vergleichende Beurteilung von Bearbeitungsverfahren, eine Betriebsüberwachung und Untersuchungen über den Einfluss von Bearbeitungsparametern. Umgekehrt können bei Anwendung von definierten Bearbeitungsbedingungen mit Hilfe dieser Prüfung Rohstoffe verglichen oder die Verarbeitungsbedingungen eines Rohstoffes optimiert werden.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, gilt diese Prüfung nur für galvanisierte Kunststoffteile, deren Metallschicht aus einem sauren Glanz-Kupferelektrolyten abgeschieden wurde.

Probekörper: Breite = (25 ± 5) mm, Länge ≥ 50 mm

Dicke des Probekörpers ohne Kupferschicht $\geq 1,5$ mm

Dicke der Kupferschicht = (40 ± 4) μm .

Mittels dieser Abzugsversuche wurden Werte von dem PA/ABS Riablend H und einem Standard PC/ABS Bayblend T45PG von der Firma Covestro AG ermittelt und anschließend gegenübergestellt (Abb. 41).

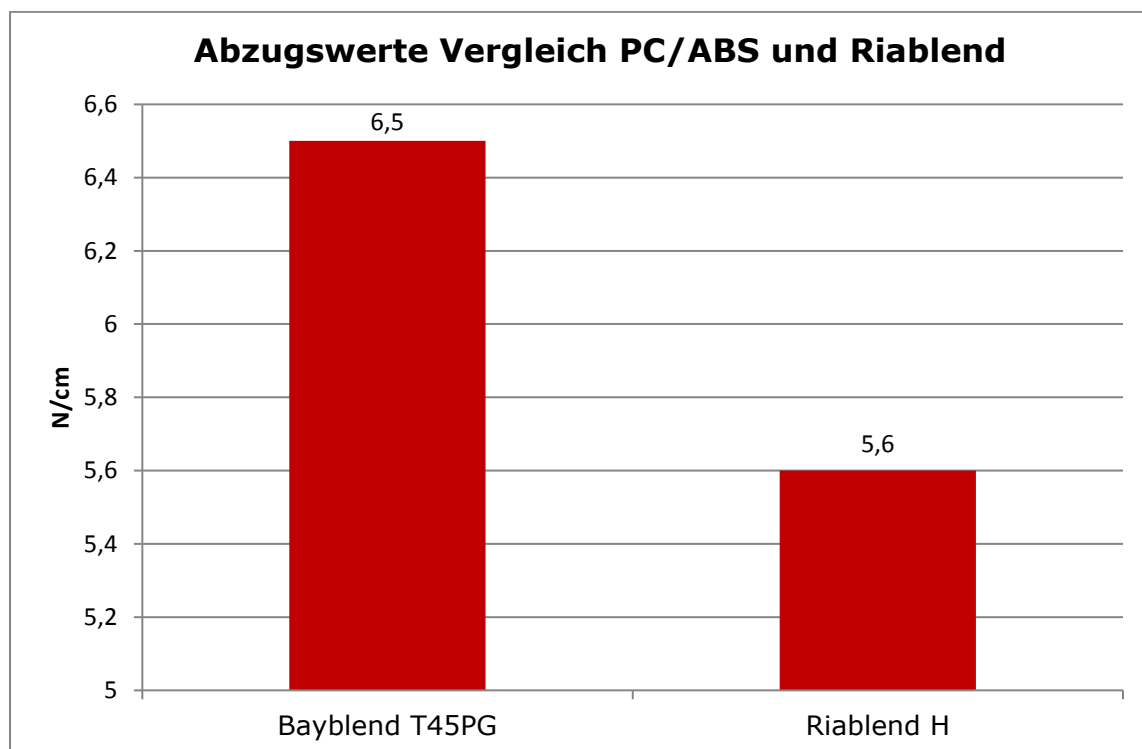


Abb. 41: Ergebnisse aus den Abzugsversuchen ABS/PC und PA/ABS

Hieraus ergab sich, dass die Haftfestigkeiten des galvanischen Überzugs auf dem PA/ABS nahe an die Werte des PC/ABS herankamen. Die Anforderungen der Industrie, welche mit einem Mindestwert von 3,5 N/cm bei einem PC/ABS in der TL528 angegeben sind, werden erfüllt.

6.3.2. Untersuchungen verschiedener Promotoren

Der Einfluss verschiedener Promotoren wurde in einer weiteren Versuchsreihe getestet. Der Promotor ist ein sehr wirksamer Prozess, der die Katalysatoraufnahme bei schwer zu beschichtenden Kunststoffen fördert und eine Polaritätsänderung bewirkt.

Zum Test wurden zwei verschiedene Promotoren eingesetzt. Die Haftfestigkeiten nach der Beschichtung, unter Verwendung der beiden Promotoren, unterscheiden sich gravierend (Abb. 42).

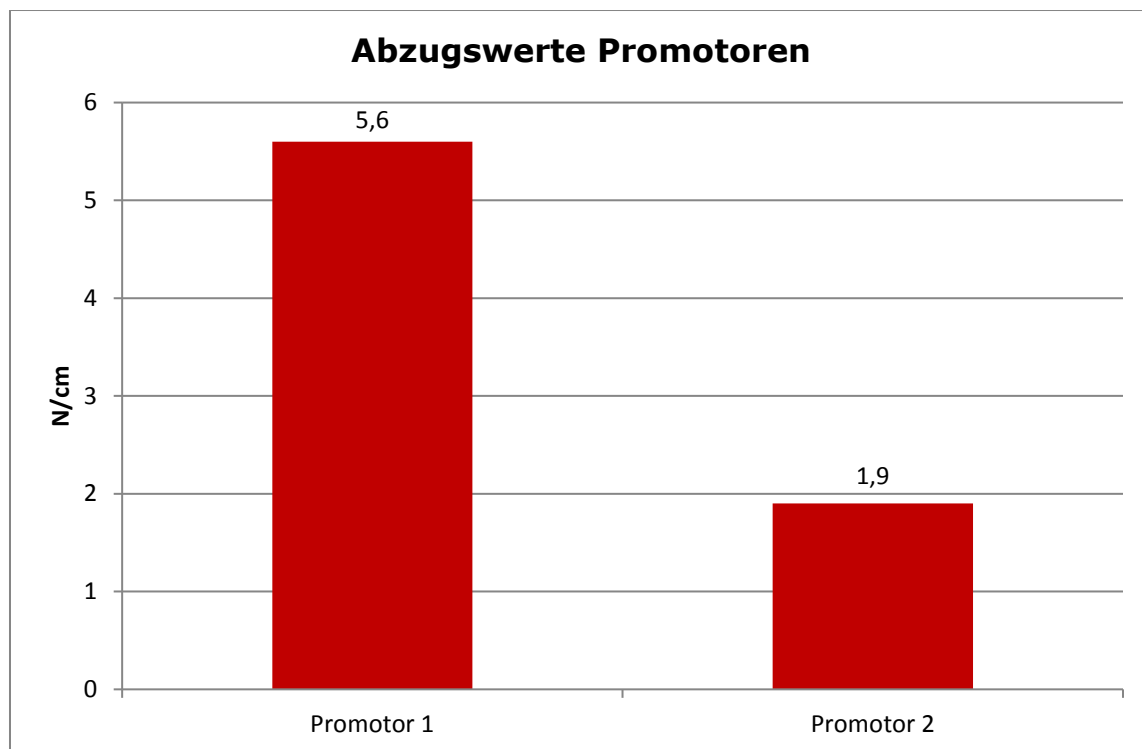


Abb. 42: Ergebnisse der Abzugsversuche mit zwei verschiedenen Promotoren

Durch die Ergebnisse wird deutlich, dass der Promotor 1 eine deutlich bessere Polaritätsänderung der Kunststoffoberfläche hervorruft, sodass sich das Palladium aus dem Aktivator besser anlagern kann. Alle darauffolgenden Versuche wurden daher mit diesem Promotor fortgeführt.

6.3.3. Untersuchungen der Haltbarkeit

Die Standzeit der Beize wurde anhand von zwei verschiedenen Faktoren analysiert.

Ein wichtiger Faktor ist dabei die Zeit, der andere ist der Durchsatz. Im ersten Versuch wurde die Beize 30 Tage lang in einem abgedeckten Behälter mit einem Volumen von vier Litern gelagert, anschließend wurde eine Musterplatte DIN A5 darin gebeizt, galvanisiert und einer Abzugsprüfung unterzogen, um mögliche Unterschiede in der Haftfestigkeit zu ermitteln (Abb. 43).

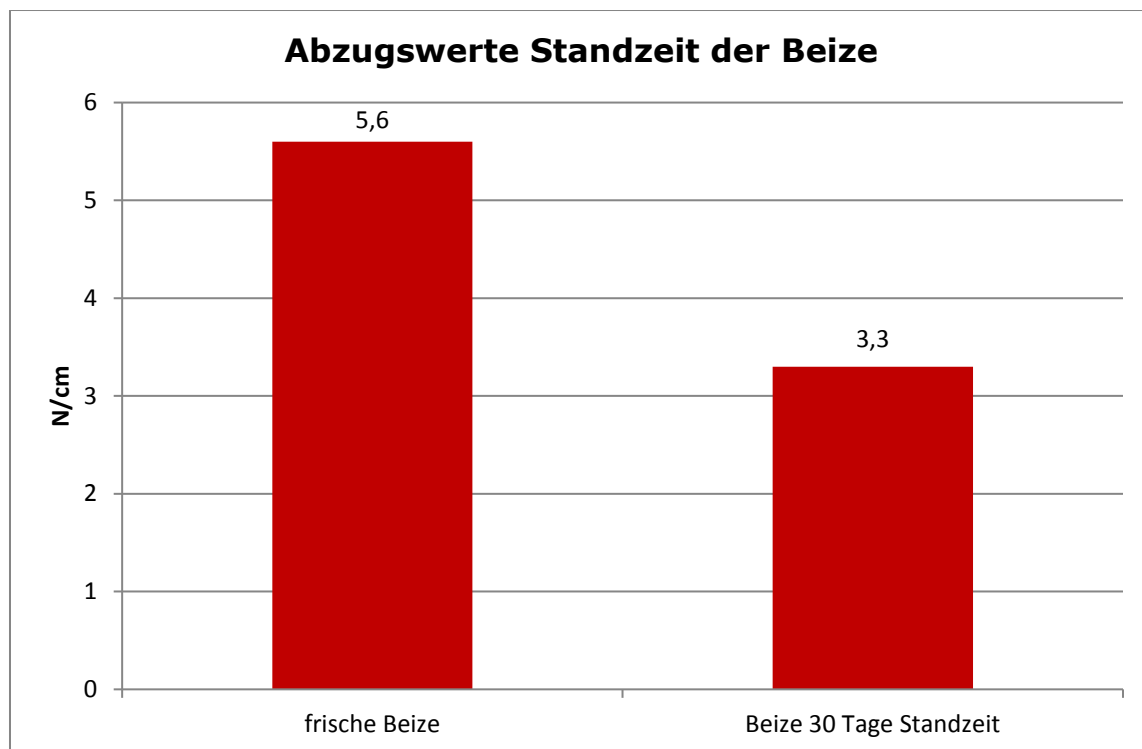


Abb. 43: Ergebnisse aus den Abzugsversuchen bezüglich der Standzeit der Beize

Innerhalb dieser Versuchsreihe stellte sich heraus, dass die Beizwirkung nach einer Standzeit von 30 Tagen bereits nachlässt und deshalb schlechtere Haftfestigkeiten erreicht werden.

In den darauffolgenden Versuchen wurde die Standfestigkeit in Hinblick auf den Durchsatz betrachtet.

Hierbei wurde die Beizlösung in ein Becherglas mit einem Volumen von vier Litern gefüllt und nacheinander 20 Musterplatten DIN A5 darin gebeizt. Die zwanzigste Platte und das einundzwanzigste Plättchen wurden anschließend galvanisiert. Die Haftfestigkeiten wurden hier mittels eines Abzugsversuchs an der Musterplatte (Abb. 44) und eines Querschnitts an dem Musterplättchen (Abb. 45) bewertet.

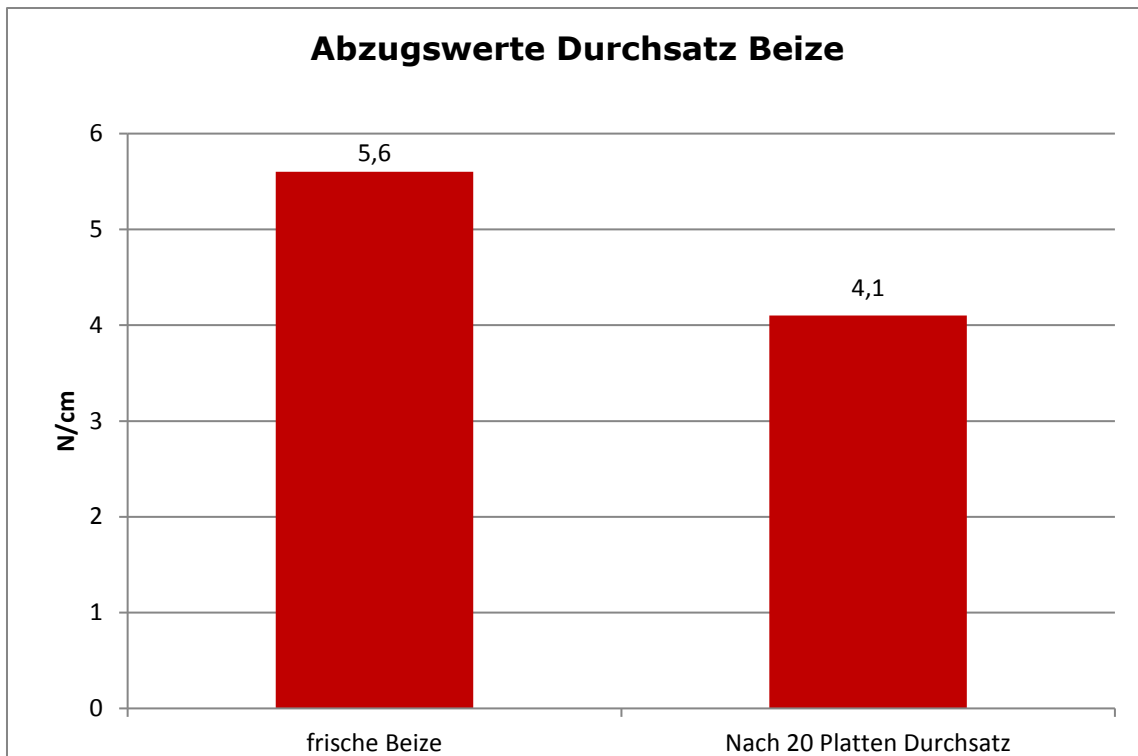


Abb. 44: Ergebnisse aus den Abzugsversuchen bezüglich des Durchsatzes der Beize

Ein leichter Rückgang der Haftfestigkeiten bei erhöhtem Durchsatz konnte verzeichnet werden.

Der Kreuzschnitt wurde mit einer scharfen, dünnen Klinge bis in das Substrat geschnitten. Anschließend wurde ein Klebeband fest angedrückt und ruckartig abgezogen. Der spitze Winkel des Andreaskreuzes ist besonders empfindlich gegen das Aufreißen der Beschichtung. Die Oberfläche eines Versuchsplättchens beträgt 0,65 dm². Der Maximaldurchsatz in dem Versuch beträgt 20 Musterplättchen.



Abb. 45: Ergebnis nach 21 Platten Durchsatz

Das Ergebnis der Kreuzschnittprüfung war positiv und auch nach einem Durchsatz von 20 Platten in der Größe ~DIN A5 ist eine ausreichende Haftfestigkeit gegeben.

6.4. Untersuchungen der Oberflächendefekte

Während der Beschichtungsversuche ist aufgefallen, dass die Hochglanzoberfläche kleine optische Defekte aufweist. Es handelt sich um kreisrunde Fehlerstellen bzw. Vertiefungen auf der Oberfläche.

Um herauszufinden woher diese Defekte rühren, wurden Querschliffe der Fehlerstellen angefertigt (vgl. Abb. 46 und Abb. 47)



Abb. 46: Querschliff durch Fehlerstelle 1

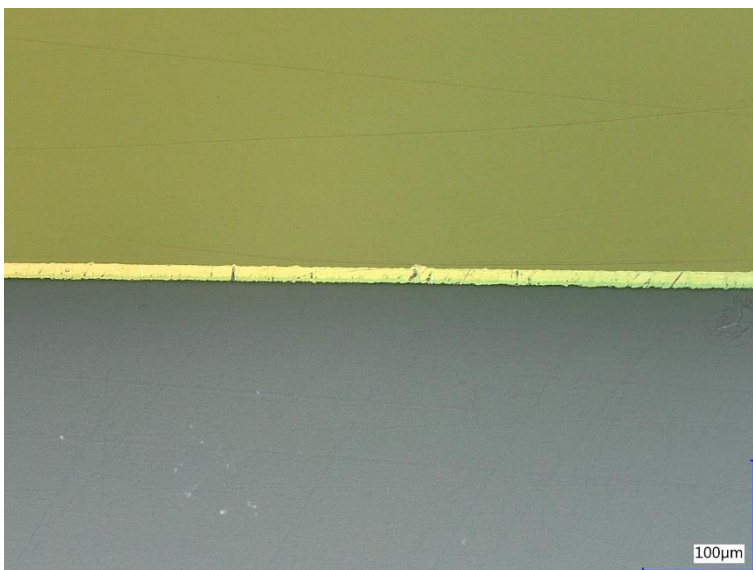


Abb. 47: Querschliff durch Fehlerstelle 2

Die Schliffbilder lassen vermuten, dass die Fehler durch Rückstände von Säure 2 nach dem Beizvorgang auf bzw. in der Oberfläche dazu führen, dass die darauffolgenden Schichten punktuell nicht abgeschieden werden können. Die Säurereste verhindern eine vernünftige Anlagerung von Palladium, wodurch sich Röhren innerhalb der Schichten ausbilden. Diese führen dazu, dass die Oberfläche unregelmäßig erscheint. Es wird davon ausgegangen, dass durch eine Verbesserung der Spültechnik, im Anschluss an den Beizvorgang, Abhilfe geschaffen werden kann.

6.5. Beschichtung von Realbauteilen aus PA/ABS

Um die Einsatzfähigkeit an Realbauteilen zu überprüfen wurde das Demonstratorbauteil „Naviblende“ des Kunststoff-Instituts Lüdenscheid aus PA/ABS gespritzt und mit diesem Verfahren galvanisiert.

Alle vorher ermittelten, besten Parameter wurden für die Galvanisierung verwendet und die Spülzeit nach dem Beizen wurde verlängert (vgl. Tabelle 11: Beschichtungsparameter für die „Naviblende“).

Behandlungsschritt	Parameter	Strom/Spannung
Beize 2	5 min	-
Promotor	5 min	-
Aktivator	5 min	-
Beschleuniger	3 min	-
Chemisch Nickel	10 min	-
Vornickel	2 x 5 min	1,8 V / 2,2 V
Kupfer	50 min	3 A/dm ²
Glanznickel	15 min	3 A/dm ²
Chrom	6 min	3,8 V / 4,7 V

Tabelle 11: Beschichtungsparameter für die „Naviblende“

Als Ergebnis konnte eine gut haftende und geschlossene Galvanikschicht erzielt werden, jedoch mit leichten Oberflächenunebenheiten (vgl. Abb. 48 und Abb. 49).



Abb. 48: Naviblende mit Kupfer-Nickel-Chrom Beschichtung



Abb. 49: Detailaufnahme Naviblende

7. Fazit

Das Projekt konnte durch die Verlängerung der Laufzeit zeitlich und inhaltlich zielgerecht umgesetzt werden.

Die Ergebnisse der ersten Versuche, wobei verschiedene Kunststoffe mit Zugschlagstoffen in Form von Calciten verwendet wurden, zeigen, dass die geschaffene Kavernenstruktur für einen ausreichenden Haftverbund nicht ausreicht. Die von der herkömmlichen Chrom(VI)-haltigen Vorbehandlungsmethode erzeugte Struktur ist deutlich feiner und homogener auf der Oberfläche verteilt. Außerdem werden die mechanischen Eigenschaften derart negativ beeinflusst, dass eine serientechnische Anwendung bezweifelt werden muss.

Das neu entwickelte Verfahren, bei dem ein PA-Blendwerkstoff in einer Säure vorbehandelt wird, konnte aussichtsreich umgesetzt werden. Dabei wird die Oberfläche des PA-Werkstoffs ähnlich aufgeraut, wie es beim herkömmlichen Galvanikprozess von ABS üblich ist. Eine anschließende Bekeimung mit Palladiumionen wurde erfolgreich durchgeführt. Die industriell geforderten minimalen Haftungswerte von 3,5 N/cm (VW TL 528) konnten dabei übertroffen werden. Ebenfalls war der hier entwickelte Prozess reproduzierbar durchzuführen.

Um den Prozess zielführend in die Serie zu überführen, gilt es u.a., die in Absatz 6.4 beschriebenen Oberflächendefekte, welche vermutlich durch einen Rückstand vom Beizmedium auf und zwischen den Polymerketten hervorgerufen werden, zu optimieren. Des Weiteren konnten innerhalb dieses Projekts die Standzeiten und möglichen Durchsätze nur in diversen Versuchsreihen im Technikumsmaßstab untersucht werden. Deshalb sollte das neu entwickelte Verfahren in Zusammenarbeit mit einem potenziellen Endanwender weiterentwickelt und validiert werden, um weitere mögliche Schwachstellen aufzudecken und zu beseitigen.

8. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Unbehandelter Kunststoff	7
Abb. 2: Kunststoffoberfläche mit herausgelösten Feststoffpartikeln	7
Abb. 3: Kunststoffoberfläche mit angelagerten Zinn-Palladium Kolloid nach der Aktivierung ..	7
Abb. 4: Kunststoffoberfläche mit metallischem Palladium nach der Beschleunigung	7
Abb. 5: vereinfachte Darstellung des Chemisch Nickelwachstums an einem Katalysatorkeim .	8
Abb.6: vereinfachte Darstellung des Chemisch Nickelwachstums an der Oberfläche	8
Abb. 7: Vorversuchsergebnis an einem ABS-CaCO ₃ -Compound	13
Abb. 8: Auszug Teilnehmerumfrage Verbundprojekt Biokunststoffe.....	14
Abb. 9: Auszug Teilnehmerumfrage Verbundprojekt Biokunststoffe.....	14
Abb. 10: Schematische Darstellung eines galvanisierten Kunststoffteils	15
Abb. 11: Verwendetes Schneckendesign	17
Abb. 12: Zugfestigkeit Versuchsreihe 1	17
Abb. 13: E-Modul Versuchsreihe 1	18
Abb. 14: Schlagzähigkeit Versuchsreihe 1	18
Abb. 15: Beizergebnis Versuchsreihe 1	19
Abb. 16: Beschichtungsergebnis Konzentrationsstudie	20
Abb. 17: Beschichtungsergebnis durch PA dotierte Beizlösung.....	20
Abb. 18: Haftfestigkeit der Metallschicht in Abhängigkeit des Füllgrades	22
Abb. 19: Ergebnisse Spritzgussstudie an dotierten Materialsystemen	23
Abb. 20: Oberfläche eines 20% gefüllten PC/ABS	23
Abb. 21: Beizbild PC/ABS 50%	23
Abb. 22: PC/ABS mit Cr ⁶⁺ Vorbehandlung	24
Abb. 23: PC/ABS Korngröße 0,7µm	25
Abb. 24: PC/ABS Korngröße 0,35µm	25
Abb. 25: PC/ABS Korngröße 1,6µm	25
Abb. 26: REM-Aufnahme, Beizmedium 1	27
Abb. 27: REM-Aufnahme, Beizmedium 2	27
Abb. 28: REM-Aufnahme, Beizmedium 3	27
Abb. 29: Ergebnis Versuch 1.1 (vgl. Tabelle 6)	28
Abb. 30: Ergebnis Versuch 1.2 (vgl. Tabelle 6)	28
Abb. 31: Ergebnis Versuch 1.3 (vgl. Tabelle 6)	28
Abb. 32: Ergebnis Versuch 2.1 (vgl. Tabelle 7)	29
Abb. 33: Ergebnis Versuch 2.2 (vgl. Tabelle 7)	29
Abb. 34: Ergebnis Versuch 2.3 (vgl. Tabelle 7)	29
Abb. 35: Ergebnis Versuch 3.1 (vgl. Tabelle 8)	30
Abb. 36: Ergebnis Versuch 3.2 (vgl. Tabelle 8)	30
Abb. 37: Ergebnis Versuch 3.3 (vgl. Tabelle 8)	30
Abb. 38: Ergebnis Versuch 2.4 (vgl. Tabelle 9)	31
Abb. 39: Ergebnis Versuch 2.5 (vgl. Tabelle 9)	31
Abb. 40: Ergebnis Versuch 2.6 (vgl. Tabelle 9)	31
Abb. 41: Ergebnisse aus den Abzugsversuchen ABS/PC und PA/ABS	32
Abb. 42: Ergebnisse der Abzugsversuche mit zwei verschiedenen Promotoren.....	33
Abb. 43: Ergebnisse aus den Abzugsversuchen bezüglich der Standzeit der Beize	34
Abb. 44: Ergebnisse aus den Abzugsversuchen bezüglich des Durchsatzes der Beize	35
Abb. 45: Ergebnis nach 21 Platten Durchsatz	35
Abb. 46: Querschliff durch Fehlerstelle 1	36
Abb. 47: Querschliff durch Fehlerstelle 2.....	36
Abb. 48: Naviblende mit Kupfer-Nickel-Chrom Beschichtung.....	37
Abb. 49: Detailaufnahme Naviblende	37