

Bestimmung von Werkstoffkenngrößen mittels der instrumentierten Eindringhärteprüfung

Lothar SPIESS^{*}, Rolf GRIESELER^{*}, Markus WILKE^{**},
Gerd TEICHERT^{**}, Peter SCHAAF^{*}

^{*} Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik,
FG Werkstoffe der Elektrotechnik, Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau

^{**} MFPA-Weimar, Prüfzentrum Schicht- und Materialeigenschaften;
Gustav-Kirchhoff-Str. 5, 98693 Ilmenau
Kontakt: lothar.spieß@tu-ilmenau.de

Kurzfassung. Durch Korrosion entsteht in Deutschland jährlich ein volkswirtschaftlicher Schaden von 3,5 - 4 % des Bruttonationaleinkommens. Weiterentwickelte Passivierungsschichten für Zinkschichten ohne Chrom(VI)-Verbindungen lassen sich über instrumentierte Härteprüfungen unter kleinsten Lasten charakterisieren. Ebenso wird die Bestimmung des Brechungsindex an Preformen von Glasfaserlichtwellenleitern am Härteverlauf über dem Durchmesser gezeigt. Die Grundlagen des Messverfahrens werden vorgestellt und diskutiert.

1 Einführung

Im Bereich der Automobilindustrie wurde im Rahmen der EU-Altautoverordnung der Einsatz von hexavalentem Chrom in allen Fahrzeugbauteilen verboten. Seit ihrem Inkrafttreten im Juli 2007 ist der Einsatz der durch sehr gute Korrosionsschutzeigenschaften gekennzeichneten Cr(VI)-haltigen Gelb-, Schwarz- sowie Olivchromatierungen für Zink- und Zinklegierungsschichten stark eingeschränkt bzw. für einige Anwendungsfälle nicht mehr erlaubt [1]. Damit entfallen Vorteile dieser Systeme wie der „Selbstheilungseffekt“, bei dem lokale mechanische Verletzungen der Passivierungsschicht durch in der Schicht vorhandenes Chromat repassiviert und damit wieder versiegelt werden.

Aufgrund des Cr(VI)-Verbotes werden heute neben Blaupassivierungen vornehmlich Cr(III)-haltige Dickschichtpassivierungen eingesetzt. Diese sind aufgrund ihrer geringen Härte anfällig für mechanische Verletzungen, da die Korrosionsschutzwirkung vor allem durch die Passivierungsschichtdicke, standardmäßig zwischen 200 – 500 nm, sichergestellt wird. Durch den fehlenden „Selbstheilungseffekt“ im Vergleich zu klassischen Cr(VI)-haltigen Chromatierungen führen Kratzer, die Unterbrechungen in der Passivschicht darstellen, zu einer ungehinderten Korrosion der freiliegenden Zinkschicht und damit zu vorzeitigen Korrosionserscheinungen. Besonders anfällig ist dabei Trommelware, d.h. Massenware bzw. Kleinteile (z.B. Schrauben, Nieten, Muttern, aber auch komplexe kleine Bauteile) die aufgrund ihrer Größe und dem damit verbundenen Aufwand nicht an Gestellen, sondern in großen Trommeln unter ständiger Bewegung verzinkt und passiviert werden. Bei dem Herstellungsprozess und dem nachgeschalteten Transport auf Fließbändern bzw. in größeren Abpackungen sind durch den direkten Kontakt scharfkantiger Teile Beschädigungen der Passivierungsschicht unvermeidbar.

Durch den Hartstoffpartikeleinbau in die Passivierungsschicht lässt sich der Härte und Kratzfestigkeit des Systems erhöhen und damit eine Beschädigung der Konversionsschicht während des Bauteiltransportes sowie im Einsatzes minimieren.

Für die Herstellung von Lichtleiterfasern werden vor dem Ziehprozess entsprechende Preformen (preforms) aus hochreinem Quarzglas (fused silica) hergestellt. Lichtwellenleiter müssen im Kern einen höheren Brechungsindex aufweisen als an den Rändern. Der Brechungsindex wird schon an den Preformen bei deren Herstellung eingestellt. Für die gezielte Variation des Brechungsindex im Lichtleiter werden bereits die Preformen nach entsprechenden Kundenwünschen im Brechungsindex moduliert. Eine Möglichkeit hierzu bietet das nachträgliche Beschichten von Quarzglas-Stäben mit Fluor-dotiertem Quarzglas, um z.B. einen stufenförmigen Brechungsindexverlauf zu erzeugen. Die eigentliche Lichtleitfaser wird erst beim Ziehvorgang hergestellt, dabei wird beim Ziehen der in der Preform eingestellte makroskopische Brechungsverlauf auf den Faserdurchmesser skaliert. Der eingestellte Brechungsverlauf in der Preform bleibt dann im Lichtwellenleiter erhalten. Da diese Vorgehensweise neben der Änderung der optischen Eigenschaften auch Veränderungen der mechanischen Eigenschaften hervorruft, wurden solche Preformen mit der registrierenden Ultramikrohärteprüfung untersucht.

Die instrumentierte Eindringprüfung unter kleinsten Lasten ist ein seit dem Jahr 2003 unter dem Begriff Martenshärte mit der DIN EN ISO 14577 1-4 [3] ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung der Härte, des Eindringmodul EIT, der Bestimmung plastischer und elastischer Anteil der Verformung, der Verformungsenergie und gegebenenfalls der Schichtdicke. Bei spröden Werkstoffen ist der Intendor Auslöser für Mikrorisse, damit sind Untersuchungen zur Rissentstehung und zur Rissausbreitung möglich.

2 Proben

Die partikelhaltigen Dickschichtpassivierungen wurden unter Zuhilfenahme einer kommerziellen Passivierungslösung SLOTOPAS HK30 (Schlötter Galvanotechnik, Deutschland) sowie sterisch stabilisierten Al_2O_3 -Partikeln (20 g/l, 13 nm AluC Evonik, Deutschland) für 90 s auf verzinkten Stahlblechen abgeschieden. Die Tauchzeiten wurden bei den partikelfreien sowie SiO_2 -haltigen Passivierungsschichten konstant gehalten. Die Härtemessungen fanden auf polierten sowie verzinkten Stahlsubstraten mit einer Rauigigkeit $R_a < 0,2 \mu\text{m}$ statt.

Die Preformen wurden von der j-fiber GmbH in Jena zur Verfügung gestellt.

3 Durchführung

Die Untersuchungen erfolgten mit Fischerscope HM 2000 und Picodentor HM 500 (Helmut Fischer GmbH Sindelfingen) mittels des (ESP - Mode) zur Bestimmung tiefen aufgelöster Härteverläufe an Nanokompositschichtsystem und an Preformen für Lichtleitkabel.

Folgende Kenngrößen können aus den Kraft-Be- und Entlastungskurven ermittelt werden, Abb. 1a [3]:

- Martenshärte an jedem Messpunkt $H_{Mi} = \frac{F}{A_s(h_i)}$
- Vickershärte $H_V = H_{IT} \cdot 0,0945$ mit $H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p(h_c)}$ $h_c = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_r)$
- Eindringmodul EIT für h_{\max} und F_{\max} $E_{IT} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}$ mit $E_i = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_p(h_c)}} \cdot \left(\frac{dF}{dh} \right)_{h=h_{\max}}$

Beim ESP-Mode wird die gewählte Endkraft nicht mit einen mal, sondern in einer Folge von kleineren Kräften mittels jeweiliger zunehmender Be- und zeitweiliger Entlastung aufgebracht. Damit erhält man eine Serie von Kraft-Eindringkurven und kann an jeder Teilkurve die charakteristischen Werkstoffkennwerte ermitteln. Der Vorteil dieser Verfahrensweise ist damit der Erhalt von hoch aufgelösten Tiefen-Härteprofilen, wie sie zur Untersuchung in oberflächennahen Bereichen notwendig ist.

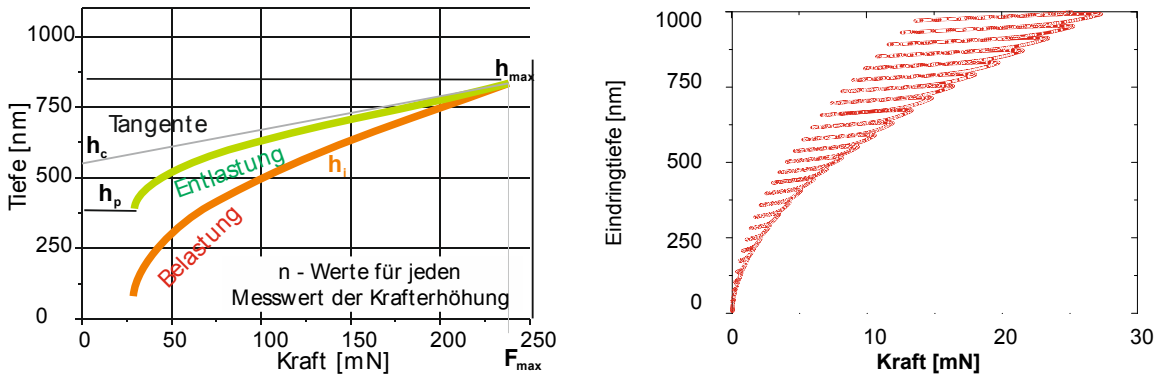


Abbildung 1: a) Prinzipielle Kraft – Be- und Entlastungskurven und daraus ermittelbare Werte
b) Messkurven vom ESP-Mode

4 Ergebnisse

4.1 Nanokompositschichten

Aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeiten sowie der geringen Passivierungsschichtdicke wurden für die Härtemessungen sowie mikrotribologischen Untersuchungen polierte Stahlsubstrate verwendet. Die Oberflächenrauheit R_a der verzinkten Testbleche betrug $< 0,2 \mu\text{m}$. GD-OES Messungen zeigten keine Unterschiede in der Passivschichtzusammensetzung sowie dem Partikeleinbau, so dass die gewonnen Ergebnisse auf die technischen Substrate übertragen werden können.

Durch den Al_2O_3 -Hartstoffpartikeleinbau über die gesamte Tiefe konnte die Schichthärte der hergestellten Dickschichtpassivierungen signifikant erhöht werden. In Abb. 2a ist zu erkennen, dass die Konversionsschicht ohne Nanopartikel eine Martenshärte aufweist, die um ca. 30 % unter der Schichthärte der galvanisch abgeschiedenen Zinkschicht von 940 N/mm^2 ($\sim 105 \text{ HV}$) liegt. Dies erklärt auch die hohe Kratzeranfälligkeit konventioneller Cr(III)-haltiger Dickschichtpassivierungen. Bei dem Einsatz von SiO_2 -Partikeln wird durch die beschriebene oberflächennahe Anlagerung vor allem eine Härtesteigerung an der Oberfläche erreicht, die Martenshärte der eigentlichen Dickschichtpassivierung liegt weiterhin unterhalb des Wertes der galvanischen Zinkschicht, Abb. 2b. Mit dem Einbau von Al_2O_3 -Partikeln konnte die Härte nahezu homogen über den gesamten Schichtbereich erhöht und auf den Wert der Zinkschicht angehoben werden, Abb. 2c.

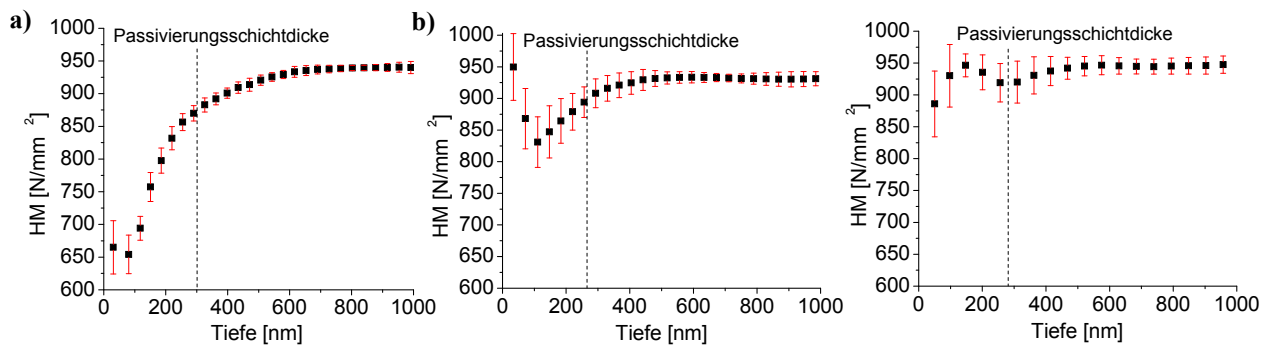


Abbildung 2: Verdeutlichung der Martenshärte für Passivierungsschichten:
 a) ohne Partikel, b) mit SiO₂- Partikel, c) mit Al₂O₃-Partikel, ESP-Modus
 mit 100 mN Endkraft, sowie 50 Be-/Entlastungszyklen

4.2 Preform

Abb. 3 zeigt den Härteverlauf entlang der eingezeichneten Messwege. Deutlich ist der Härteabfall am Rand. Aus diesen Änderungen ist dann wie eingezeichnet der Bereich mit höherem Brechungsindex ableitbar.

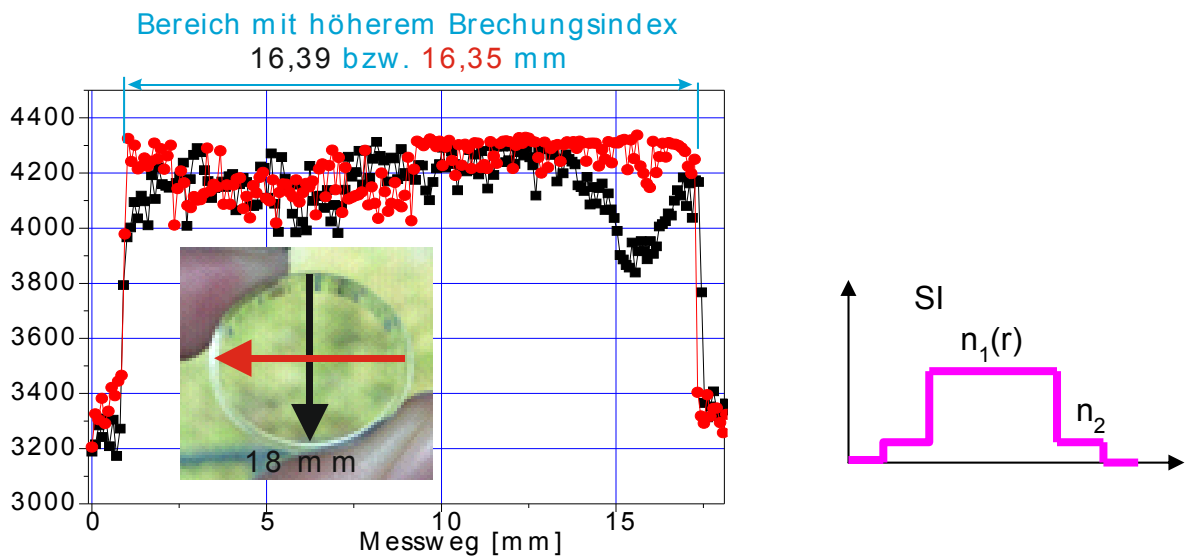


Abbildung 3: Ergebnis Härtemessung über Durchmesser b) prinzipieller geforderter Verlauf des Brechungsindex über Durchmesser eines Lichtleiters einer Single-Mode-Faser (SI) [2]

5 Zusammenfassung

Die instrumentierte Eindringprüfung unter kleinsten Lasten ist ein quasi zerstörungsfreies Verfahren zur Ermittlung von Werkstoffkennwerten im oberflächennahen Bereich. Man kann damit erfolgreich die Eigenschaften in Nanokompositschichten, die zunehmend an Bedeutung gewinnen, erfolgreich testen. Mittlerweile sind die Verfahren so robust und ausgereift, dass daraus auch Verfahren zur Qualitätssicherung etabliert werden können.

Referenzen

- [1] Richtlinie 2002/95/EG – RoHS
- [2] Schiffner, G.: Optische Nachrichtentechnik; 6. Auflage, Teubner, 240 S, 2005, ISBN 978-3519004462
- [3] DIN EN ISO 14577-1-4 – Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter, Mai 2003