

### Nano-Beschichtungen für die Galvanikindustrie

*H. Schmidt, Inst. f. Neue Materialien Saarbrücken*

#### 1. Einleitung

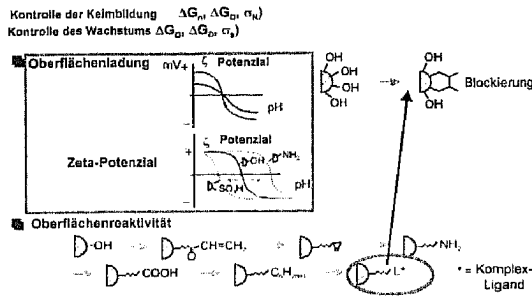
Nanopartikel sind aus verschiedenen Gründen für Werkstoffentwicklungen hochinteressant geworden. Dies hängt damit zusammen, dass nanostrukturierte Materialien besondere Eigenschaften aufweisen, sowohl im Hinblick auf Endigenschaften als auch im Hinblick auf prozesstechnische Eigenschaften. Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage nach der Verfügbarkeit und nach Verfahren zur Herstellung solcher Werkstoffe. Von besonderem Interesse sind Beschichtungen mit speziellen Eigenschaften, da diese wegen ihrer marktbedingten Begrenzung selten in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen. Durch die Möglichkeiten zur Erzielung neuer Werkstoffeigenschaften durch Nanopartikel ist auch die Frage nach neuen Beschichtungen mit interessanten neuen Eigenschaften aktuell geworden.

Die Technologie zur Schichtabscheidung ist in diesem Zusammenhang selbstverständlich auch von hoher Bedeutung; dies betrifft besonders die Abscheidungsmethode im Hinblick auf die Möglichkeit, galvanische oder der galvanischen Abscheidung ähnliche Methoden einzusetzen, aber auch die Frage, inwieweit neue Beschichtungswerkstoffe galvanisch abgeschiedene Schichten im Einzelfall substituieren können.

Die Gesamtproblematik gliedert sich damit in die Herstellung von Nanopartikeln, deren prozesstechnische Verarbeitung und die Abscheidung von Nanopartikeln oder nanopartikelhaltigen Systemen in Form von Schichten.

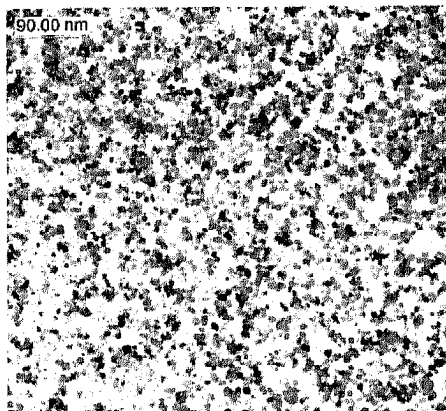
#### 2. Nanopartikelherstellung

Die Nanopartikelherstellung im Sinne prozesstechnisch eleganter verarbeitbarer Nanopartikel steht in diesem Zusammenhang nach wie vor im Mittelpunkt des Interesses. Dazu laufen Untersuchungen zur Herstellung in der Gasphase und in flüssiger Phase. Die Herstellung in flüssiger Phase zeichnet sich durch die breite Möglichkeit zur gleichzeitigen Oberflächenmodifikation und damit zur Beherrschung der Agglomeration und der Reaktivität von Nanopartikeln aus. Dazu wurden Verfahren entwickelt [1], die auf einer kontrollierten Fällung aufbauen und die in der Zwischenzeit in den Pilotmaßstab bis zur Leistungsfähigkeit von 50 kg/Tag übergeführt worden sind. Das Prinzip dabei basiert auf dem Einsatz von Oberflächenmodifikatoren, die zur Partikeloberfläche eine feste Bindung eingehen und in ihrer Molekülgröße sehr klein sind, so dass sie relativ wenig zur Partikelmasse beitragen. Dieses Prinzip (SMSM = Small Molecule Surface Modification) wurde in der Zwischenzeit für eine Vielzahl von Nanopartikeln erfolgreich eingesetzt. Mit diesem Prinzip ist es möglich, die chemischen Oberflächeneigenschaften von Nanopartikeln breit zu gestalten. Es können z. B. polymerisierbare Partikel, Partikel mit sauren oder basischen Oberflächeneigenschaften, aber auch mit Eigenschaften, die Weiterreaktionen, z. B. mit biologischen Molekülen ermöglichen, hergestellt werden. Die kolloidchemischen Grundprinzipien sind in Bild 1 dargestellt.



**Bild 1. Grundprinzipien der chemischen Nanopartikelherstellung**

Bild 2 zeigt auf diese Art und Weise hergestellte  $ZrO_2$ -Nanopartikel mit einer Partikelgröße von 6-9 nm.



**Bild 2.  $ZrO_2$ -Nanopartikel**

### 3. Verarbeitung

Zur Verarbeitung der Nanopartikel sind insbesondere die obengenannte Oberflächenmodifikationen von Interesse, da sie weitere Reaktionen der Nanopartikel entweder mit sich selber oder mit einer Matrix ermöglichen. Ein sehr intensiv untersuchtes System stellt die Oberflächenmodifizierung mit Epoxygruppen oder Methacryloxygruppen dar, die bei  $ZrO_2$  entweder über die Reaktion mit entsprechenden Epoxysilanen oder mit Carbonsäuren, wie z. B. der Methacrylsäure, realisiert werden kann. Der Einbau von Zirkon- oder Aluminiumoxid-Nanopartikeln (die auf ähnliche Weise oberflächenmodifiziert werden) in Lackmatrices führt nun zu Beschichtungen, die besondere Eigenschaften haben. Für

den Korrosionsschutz auf Aluminium- oder Al/Mg-Legierungsoberflächen konnte ein langanhaltender Korrosionsschutz erzielt werden: Auch nach 8.000 Stunden Salzsprühtest, bei dem zusätzlich ein Kratzer durchgehend auf die Oberfläche angebracht wurde, zeigen sich noch keinerlei Spuren von Korrosion oder Unterwanderung. Die Abriebsfestigkeiten solcher Schichten reichen durchaus an die Schichten heran, die über eine anodische Oxidation erzeugt werden können. Die neuen Schichten sind mit einem zweiten Typ von Nanopartikeln [2] ausgestattet, die einen zusätzlichen Passivierungseffekt durch die Freisetzung von Passivierungskomponenten ermöglichen.

Durch die Möglichkeit, über das  $\zeta$ -Potential auf Oberflächenladungen Nanopartikel aufzubringen, bietet sich die elektrophoretische Abscheidung als ein Beschichtungsverfahren an [3]. Entsprechende Untersuchungen an  $ZrO_2$  haben gezeigt, dass es gelingt,  $ZrO_2$ -Schichten mit einer „keramischen Sprühdichte“ von bis zu 60 % abzuscheiden. Solche Beschichtungen lassen sich durch einen nachfolgenden Sinterprozess zu keramischen Schichten verdichten. Grundsätzlich ist auch die Möglichkeit gegeben, im Rahmen einer entsprechenden Optimierung solche Partikel in galvanische Prozesse mit zu integrieren und damit Composite wie z. B. Cermets abzuscheiden. Da diese Prinzipien generalisierbar sind, steht einer stofflichen Variation nichts im Wege, d. h. auf solche Art und Weise lassen sich sehr viele verschiedene Stoffsysteme nutzen.

Eine komplett andere Anwendung im Bereich der Galvanik resultiert aus den Eigenschaften superparamagnetischer Nanopartikel. Mit derartigen Partikeln lassen sich magnetische Eigenschaften mehr oder weniger aus- und einschalten. Werden solche Partikel in größere Einheiten, z. B. Glaspartikel, im  $\mu\text{m}$ -Bereich integriert, und diese Glaspartikel mit Rezeptoren für Schwermetalle versehen, so lässt sich eine elegante Verfahrenstechnik zum „Heraus-

fischen“ von Schwermetallionen aus galvanischen Abwässern aufbauen. Aufbauend auf diesem Prinzip wurden Systeme entwickelt, mit denen es gelingt, Cr<sup>III</sup>-Ionen aus Wässern bis herunter auf 5 ppm zu entfernen.

#### 4. Schlussfolgerungen

Die Verwendung von Nanopartikeln im Umfeld der Galvanotechnik steht erst am Anfang. Grundsätzlich jedoch lässt sich sagen, dass durch eine konsequente Nutzung der werkstofflichen und der prozesstechnischen Eigenschaften von Nanopartikeln ein interessantes Potenzial darin besteht, Beschichtungen zu entwickeln, die einerseits in der Lage sind, über galvanische oder ähnliche Verfahren neue Komposite auf Oberflächen abzuscheiden, oder die andererseits auch in der gesamten galvanischen Prozesstechnik eingesetzt werden können.

- 
- [1] H. Schmidt, KONA Powder and Particle: "Relevance of sol-gel methods for synthesis of fine particles", No. 14, 1996, 92 - 103
  - [2] H. Schmidt, P. Müller, C. Dittfurth, S. Albayrak und A. Puhl, Proc. EURO-CORR 2000: Past Successes – Future Challenges: „Sol-gel derived nanocomposite materials for corrosion protection of aluminium alloys“, 2000
  - [3] H. Schmidt, Praxis der Naturwissenschaften – Chemie; Themenheft: Glas, Porzellan, Silicate: „Elektrophoretische Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus nichtwässrigen Suspensionen“, 8, 39, 1990, 34 - 37