

Abb. 10. Steifheit von Werkstoffen, von links nach rechts: Aluminium, kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff, Stahl, glasfaserverstärkter Kunststoff.

Stahlstab wiegt aber fünfmal mehr als das Kohlenstofffaser-Produkt.

Kohlenstofffaser-Systeme werden außerdem durch Feuchtigkeit nicht beeinträchtigt. Von besonderem Vorteil ist auch ihre gute elektrische und thermische Leitfähigkeit.

Man wird diese Systeme insbesondere dort einsetzen, wo hohe Festigkeit und hohe Steifigkeit bei geringem Gewicht benötigt werden, also bei schnell rotierenden Bauteilen und

im Flugzeug- und Fahrzeugbau. Beispiele sind Turbinenschaufeln im Rolls-Royce-Mantelstromtriebwerk RB 211, Hochlast-Düsengehäuse, Kanten von Flugzeug-Tragflächen und Böden in Flugzeugen (in Kombination mit Wabenstrukturen).

Außerhalb der Luft- und Raumfahrttechnik bieten sich weitere Anwendungsmöglichkeiten, z.B. große Zentrifugen, Spinn- und Webereimaschinen, Sportwagenkarosserien, Bergsteigerausrüstungen sowie Maste für Segelboote.

Die Einsatztemperatur kohlenstofffaserverstärkter Kunststoffe wird durch die begrenzte Wärmebeständigkeit der Kunstharze beschränkt. Wesentliche Vorteile werden hier Kunstharze mit höherer Wärmebeständigkeit wie Polyimide und Polyimidazole bieten. Die Wärmebelastbarkeit der Verbundkörper wird sich durch Verwendung von Gläsern oder Metallen als Matrixmaterialien weiter erhöhen lassen<sup>[54, 55]</sup>. Kohlenstofffaserverstärkte Kohlenstoffkörper schließlich sind in inerter oder reduzierender Atmosphäre bis 3000 °C beständig. Allerdings ist ihre Herstellung noch im Versuchsmaßstab.

Die Weiterentwicklung dieser neuen faserverstärkten Hochtemperaturwerkstoffe wird den Kohlenstofffasern umfassende Anwendungsmöglichkeiten erschließen.

Eingegangen am 11. März 1970 [A 754]

[54] D. H. Bowen, R. A. J. Sambell, K. A. D. Lambe u. N. J. Maitlingley, DAS 1925009 (1968), U.K.A.E.A.

[55] A. A. Baker u. R. J. Bache, Brit. Pat. 1177301 (1968), Rolls Royce.

## Kunststoffgalvanisieren in Theorie und Praxis

Von Kurt Heymann, Wolfgang Riedel und Günter Woldt<sup>[\*]</sup>

*Galvanisierte Kunststoffe verbinden viele Vorzüge von Kunststoffen und Metallen: zum niedrigen Gewicht und der einfachen Formgebung des Kunststoffs kommen Glanz, Härte und elektrische Leitfähigkeit des Metalls. Wesentlich bei allen Verfahren zur Kunststoffgalvanisierung ist eine Vorbehandlung, die das Haften der Metallhaut auf der Kunststoffoberfläche gewährleistet. Das Beizaktivieren stellt ein neues, verkürztes und wirtschaftlicheres Verfahren der Kunststoffgalvanisierung dar.*

### 1. Einleitung

Die stürmische Entwicklung des Kunststoff-Verbrauchs in den letzten 20 Jahren ist in erster Linie auf die bequeme und unproblematische Art der Formgebung zu Gebrauchsgegenständen zurückzuführen. Dies kam den Ansprüchen der industriellen Verbraucher auf Vielgestaltigkeit der Typen und Formen sehr zugute, ohne daß dabei die Herstellungskosten wesentlich gestiegen wären, wie dies beispielsweise bei der Metallverarbeitung der Fall ist.

[\*] Dr. K. Heymann, Dipl.-Phys. W. Riedel und Dr. G. Woldt  
Schering AG, Galvanotechnik  
1 Berlin 65, Postfach 59

Aus diesem Grunde nahm man auch Nachteile, die in der Farbabstimmung, der elektrostatischen Anziehung von Staubteilchen und in der relativ weichen Oberfläche gespritzter Thermoplasten lagen, in Kauf.

Diese „Werkstoffe nach Maß“, wie die Kunststoffe manchmal bezeichnet werden, bieten dem Chemiker ein weites Betätigungsfeld. Durch die Art der Monomeren, der Polymerisationsbedingungen und der Pigmentierung sowie die Möglichkeit der Glasfaserverstärkung, um nur einige Beispiele zu nennen, können die Polymeren den verschiedensten Verwendungszwecken angepaßt werden. Aber dennoch steht der Kunststoff in Konkurrenz mit dem althergebrachten Werkstoff Metall.

Es lag deshalb nahe, sich nach einer sinnvollen Kombination von Kunststoff und Metall, d. h. nach einem echten Verbundmaterial aus Kunststoff und Metall umzusehen.

Sicher ist dabei nicht zu leugnen, daß der Wunsch, einer Kunststoffoberfläche aus dekorativen Gründen einen Metallglanz zu geben, eine große Rolle spielt. Breite Käuferschichten schätzen nun einmal den Glanz des Metalls. In der Tat kann man vom Ansehen nicht unterscheiden, ob man einen verchromten Gegenstand aus Metall oder aus Kunststoff vor sich hat; erst beim Anfassen spürt man den Unterschied. Galvanisierter Kunststoff fühlt sich warm an und ist vor allem bedeutend leichter. Ein geringeres Gewicht läßt sich besser transportieren und handhaben, und dies ist neben dem höheren Dekorationswert ein weiteres Argument für galvanisierten Kunststoff.

Kunststoffe lassen sich vielfältiger, einfacher und billiger formen als Metalle. Wünscht man glänzende Oberflächen, so poliert man die Form, in die der Kunststoff verspritzt wird, und nicht jedes fertige Einzelstück. Das Galvanisieren von Kunststoffoberflächen könnte man in Verkennung des Marktes für eine vorübergehende modische Spielerei halten, wenn nicht außer dem dekorativen Wert zahlreiche technische Vorteile dafür sprächen.

Manche Kunststoffe werden durch ultraviolette Strahlen geschädigt. Eine Metallhaut verhindert diese Schädigung. Auch die Entflammbarkeit von Kunststoffen wird durch Metallüberzüge verzögert.

In der Elektroindustrie verwendet man oft kompliziert geformte Chassis zu deren Herstellung mehrere Einzelteile ineinandergefügt und verschweißt werden müssen (Abb. 1). Die Praxis zeigt, daß ein solches Chassis, in einem Arbeitsgang spritzgegossen und anschließend galvanisiert, den gleichen Zweck erfüllt. Der Metallüberzug ist elektrisch leitend; es können Kontakte angebracht werden, wenn dabei schnell und nicht zu heiß gelötet wird.

In anderen Fällen braucht man einen Metallüberzug, um statische Aufladungen zu vermeiden. Weitere Anwendungen werden in Abschnitt 4 besprochen.

Seit es Kunststoffe gibt, wurde versucht, sie zu galvanisieren<sup>[1]</sup>. Es ist leicht einzusehen, daß Kun-

stoffe wie andere Nichtleiter einer Vorbehandlung bedürfen, damit sie für das Galvanisieren elektrisch leitend werden. Zunächst müssen die Oberflächen benetzbar und aktiv gemacht und in stromlos arbeitenden Bädern mit einer dünnen Metallschicht verspiegelt werden. Obwohl vielversprechende Methoden bekannt waren<sup>[1, 2]</sup>, blieben die Bemühungen über Jahre hinaus erfolglos, da es nicht gelang, Kunststoff und galvanisch aufgebrachte Metallschichten haftfest miteinander zu verbinden. Für eine gewisse Zeit schien Leitlacke das geeignete Bindeglied zu sein, doch scheiterten diese Vorhaben, weil die Leitlacke die Konturen der Oberflächen verwischten und die Metallpigmente nicht gleichmäßig freigelegt und galvanisch verstärkt werden konnten.

Um 1964 wurde durch die Arbeiten von *Narcus*<sup>[3]</sup>, *Saubestre*<sup>[4]</sup> und Mitarbeitern der Firma Marbon Chemical<sup>[5, 6]</sup> bekannt, daß sich der ABS-Kunststoff (Pfropfpolymerisate aus Acrylnitril-Butadien-Styrol) hervorragend für das Galvanisieren eigne. Auf dieser Grundlage und unter ständiger Verbesserung der Vorbehandlungsmethoden gelang es in nur fünf Jahren, das Kunststoffgalvanisieren zu einem in der Industrie anerkannten Verfahren zu entwickeln<sup>[7]</sup>.

## 2. Verfahrensablauf

Die Arbeitsfolgen für das Kunststoffgalvanisieren sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für den ersten Schritt der Vorbehandlung, das Beizen, werden die an Gestellen befestigten ABS-Gegenstände in 65 °C warme Chromschwefelsäure getaucht. Dadurch wird die Kunststoffoberfläche hydrophil; die Butadieneinheiten werden oxidativ abgebaut. An diesen Stellen entstehen Kavernen, in denen später der Metallüberzug mechanisch verankert wird<sup>[8, 9]</sup>. Zum Leitendmachen scheidet man stromlos Metall auf dem Kunststoff ab. Eine Metallabscheidung auf den in ein Kupfer- oder Nickel-Reduktionsbad eingetauchten Gegenständen ist jedoch nur möglich, wenn der Elektronenübergang vom Reduktionsmittel zu den zu entladenden Metallionen über die feste Phase erfolgen kann. Dazu muß die feste Phase ein guter Elektronenleiter sein und einen raschen Elektronenaustausch ermöglichen. Grundsätzlich wird diese Bedingung von vielen Metallen erfüllt; man bevorzugt jedoch Edelmetalle, da diese be-

[1] S. Wein: Metallizing Non-Conductors. Finishing Publ., Inc., Westwood 1945.

[2] S. Wein, Metal Finishing 58/60, 69 (1948).

[3] H. Narcus, Metalloberfläche 17, 284 (1963).

[4] E. B. Saubestre, C. J. Durney, J. Hajdu u. E. Bastenbeck, Plating 52, 982 (1965).

[5] J. B. McNamara, Metal Progr. 86, 112 (1964).

[6] C. R. Holt u. B. J. Jensen, Plastverarbeiter 2, 72 (1965).

[7] K. Heymann u. G. Woldt, Galvanotechnik 61, 221 (1970).

[8] K. Heymann, W. Riedel u. G. Woldt in H. Wiegand: Metallische Überzüge auf Kunststoffen. Hanser Verlag, München 1966, S. 48.

[9] K. Wiebusch, H. Hendus u. E. Zahn in H. Wiegand: Metallische Überzüge auf Kunststoffen. Hanser Verlag, München 1966, S. 9.

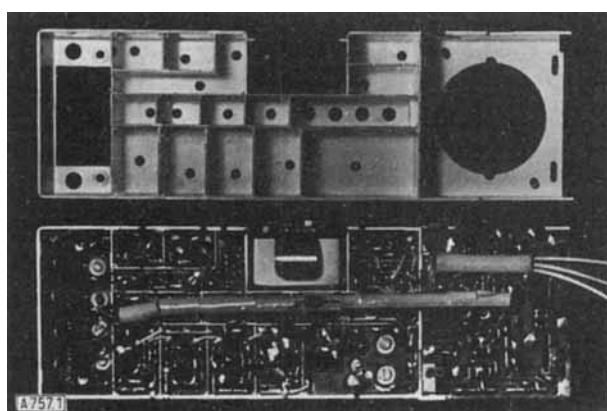


Abb. 1. Chassis aus ABS-Kunststoff. (Werkfoto: Bosch-Electronik GmbH.)

Tabelle 1. Arbeitsfolgen bei verschiedenen Verfahren zum Galvanisieren von ABS und Zinkdruckguß.

ABS Umsteckverfahren	ABS Durchfahr- verfahren	ABS Beizaktivie- ren (Durchfahr- verfahren)	Zinkdruck- guß Standard- verfahren
1. Beizen	Beizen	Beizen + Aktivieren	Mechan. Polieren
2. Sparspülen	Sparspülen	Sparspülen	Reinigen in Per
3. Entgiften	Entgiften	Entgiften	Entfetten
4. Spülen	Spülen	Spülen	Spülen
5. Aktivieren $\text{Sn}^{2+}$	Aktivieren $\text{Pd}^{2+}$	Beschleunigen	Dekapieren
6. Spülen	Spülen	Chem. Vernickeln	Spülen
7. Aktivieren $\text{Ag}^+$ oder $\text{Pd}^{2+}$	Reduzieren	Spülen	Galvanisieren
8. Spülen	Spülen	Galvanisieren	
9. Chem. Verkupfern oder Vernickeln	Chem. Verkupfern oder Vernickeln		
10. Spülen	Spülen		
11. Dekapieren	Dekapieren		
12. Galvanisieren	Galvanisieren		

sonders einfach aus ionischer Form durch Reduktion in den Kunststoffkavernen abgeschieden werden können. Es ist auch möglich, Edelmetall-Kolloide in die Kunststoffoberflächen einzubringen.

Die Erzeugung der die chemische Metallabscheidung katalysierenden Edelmetallpartikel wird in der Galvanotechnik „Aktivieren des Kunststoffes“ oder weniger schön „Bekeimen“ genannt. Dafür gibt es folgende Alternativen:

- Tauchen in Zinn(II)-chlorid-, danach, d.h. nach dem Spülen mit Wasser, in Silbernitrat-, Palladium(II)-chlorid- oder Gold(III)-chloridlösung;
- Tauchen in die Lösung eines Palladiumsalzes, danach in Hydrazinhydrat- oder Natriumtetrahydridoboratlösung;
- Tauchen in eine kolloidale Palladiumlösung;
- Beizaktivieren in edelmetallhaltiger Chromschwefelsäure.

Die Methode a) war zwar chemisch zuverlässig, ihre Anwendung erforderte jedoch zu viel Personal. Während die Teile nach der Zinn(II)-chloridaktivierung in Wasser gespült werden, bildet sich infolge Hydrolyse gelartiges Oxidchlorid, das nicht nur am ABS, sondern auch an den isolierten Gestellen adsorbiert bleibt.

Die Folge davon ist, daß Edelmetallkeime und schließlich Kupfer oder Nickel auch auf den Gestellisolierungen abgeschieden werden. Um die galvanische Metallabscheidung auf den ABS-Kunststoff zu beschränken, werden die Teile nach dieser Vorbehandlung auf andere isolierte Gestelle, die mit den Vorbehandlungsbädern nicht in Berührung waren, umgesteckt. Die Anstrengungen, diesen Nachteil zu umgehen und eine selektive Metallabscheidung auf dem

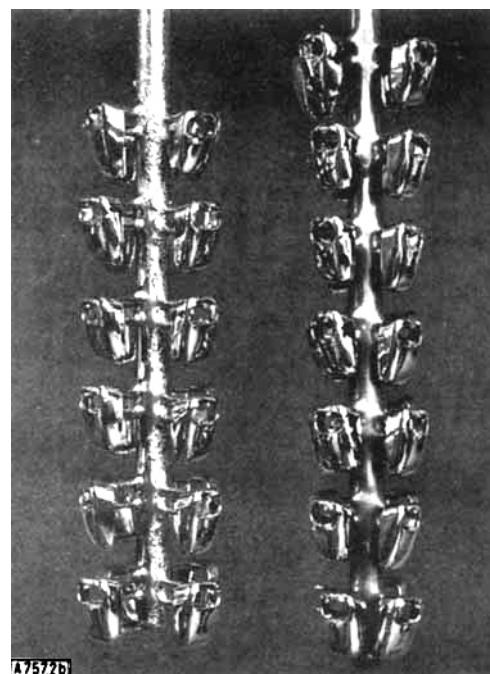


Abb. 2. Galvanisiergestelle mit Kappen aus ABS-Kunststoff. Links: Konventionelles Verfahren (Metallabscheidung auch auf den Gestellen); rechts: Durchfahrverfahren (Metallabscheidung nur auf dem ABS-Kunststoff).

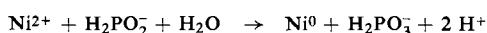
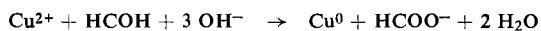
ABS zu erreichen, führten zunächst zur Einführung der Aktivierungsmethoden b) und c).

Verfahren, die ohne das Umstecken auskommen, bezeichnet man als „Durchfahrverfahren“, da die Gestelle mit den Gegenständen die Anlagen vom Beizen bis zum Verchromen ohne Unterbrechung durchfahren (Abb. 2).

Neuerdings gelang es, die Vorbehandlung durch das Beizaktivieren weiter zu rationalisieren<sup>[7]</sup>. Dadurch sind, wie Tabelle 1 zeigt, einige Verfahrensschritte entbehrlich geworden, so daß das Kunststoffgalvanisieren jetzt ebenso einfach ist wie das Galvanisieren von Metallen. Der Beize werden dabei Edelmetallverbindungen zugesetzt, die mit der Chromschwefelsäure in den Kunststoff eindringen.

Daß das Edelmetall auch unter diesen Bedingungen recht fest an den Kunststoff gebunden und nicht wieder herausgespült wird, läßt sich durch Versuche mit radioaktiven Isotopen bestätigen. In diesem Falle wurde eine Edelmetallverbindung zunächst im Kernreaktor durch Neutronen aktiviert und dann der Beize zugesetzt. Im so aktivierten Beizaktivator wurden jeweils mehrere ABS-Proben 4, 8 oder 12 Minuten bei 65 °C beizt und anschließend 1 oder 10 Minuten unter Einleiten von Luft intensiv gespült. Nach dem Trocknen der Proben wurde die Radioaktivität mit einem Geiger-Müller-Zählrohr bestimmt. Trotz des intensiven Spülens ging die Aktivität der Proben nur um etwa 10% zurück. Dieser geringe Abfall ist für die folgende chemische Metallabscheidung bedeutungslos<sup>[7]</sup>.

Nach dem Aktivieren erfolgt zunächst die chemische Metallabscheidung aus Kupfer- oder Nickel-Reduktionsbädern. Deren Hauptbestandteile sind die Metallsalze sowie Komplexbildner und Reduktionsmittel. Der Reduktionsablauf läßt sich für Kupfer-Formaldehyd- und Nickel-Hypophosphit-Lösungen folgendermaßen vereinfacht darstellen:



Im Gegensatz zur Silberverspiegelung, die in Silbersalz-Formaldehyd-Lösungen spontan verläuft, sind die Kupfer- und Nickelabscheidung stark gehemmt und setzen nur in Gegenwart katalytisch wirksamer Keime ein.

Anfangs war das Einschleppen geringer Mengen des Edelmetallaktivators in ein Metallisierungsbad für den praktischen Betrieb eine große Gefahr, da diese die Zersetzung des Metallisierungsbades hervorriefen. Erst mit der Entwicklung wirksamer Stabilisatoren, die die spontane Ausfällung des Kupfers oder Nickels vermeiden (als Stabilisatoren sind Schwefel-, Selen- und einige Schwermetallverbindungen sowie Cyanide und Sauerstoff geeignet), wurde diese Gefahr gebannt und die chemische Metallabscheidung wirtschaftlich [10].

Hat man die Kunststoffgegenstände durch chemische Metallabscheidung leitend gemacht, kann die Metallschicht galvanisch verstärkt werden. Der erste Schritt ist die galvanische Verkupferung aus einem schwefelsauren Elektrolyten. Danach kann jedes beliebige galvanisch abscheidbare Metall aufgebracht werden. Man bevorzugt dabei Elektrolyte mit Einebnungseffekt, bei denen die Metallabscheidung derart beeinflusst wird, daß in der Oberfläche eventuell noch vorhandene Vertiefungen bevorzugt ausgefüllt werden (Abb. 3).

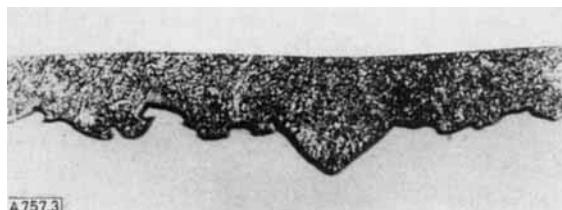


Abb. 3. Einebnung eines rauen Grundwerkstoffes durch galvanische Verkupferung.

Eine ca. 20  $\mu\text{m}$  dicke Kupfergrundlage gewährleistet, daß der Verbundwerkstoff trotz unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Kunststoff und Metall Wärme-Kälte-Wechselbeanspruchungen zwischen +80 °C und -40 °C aushält.

Der vom Arbeitskreis „Kunststoffgalvanisieren“ des Deutschen Normenausschusses für Qualitätsprüfungen erarbeitete Temperaturwechseltest [11] sieht folgende Beanspruchung vor:

105 min +80 °C

15 min Raumtemperatur

105 min -40 oder -30 oder -20 °C je nach Erfordernis

15 min Raumtemperatur

Dieser Zyklus muß dreimal durchlaufen werden. Dabei darf sich das Metall weder in Blasen abheben noch reißen. Haben der Kunststoffverarbeiter und der Bearbeiter in der Galvanik die für das Spritzgießen und Galvanisieren geltenden Regeln beachtet, so bestehen die geprüften Produktionsteile den Test. Werden dage-

gen spannungsreiche Kunststoffteile unter Mißachtung der Regel galvanisiert, nach der der Kupferüberzug doppelt so dick sein soll wie der darauf abgeschiedene Nickel-Chrom-Überzug, so wird die Qualitätsnorm im allgemeinen nicht erfüllt.

### 3. Theorie der Haftfestigkeit

Unter ABS-Kunststoffen werden Thermoplasten verstanden, die aus Acrylnitril, Butadien und Styrol entweder durch Co- oder Ppropfpolymerisation hergestellt sind. Sie sind chemisch gesehen Dreikomponentenwerkstoffe, die jedoch morphologisch und funktionell aus zwei Phasen, nämlich aus der fein dispergierten, weichen Butadienkautschukphase einerseits und der relativ steifen Styrol-Acrylnitril-Copolymerisatphase andererseits bestehen [12]. Abbildung 4 zeigt eine Durchstrahlungsaufnahme eines ABS-Ppropfpolymerisates [13]. Die in globulärer Form vorliegende Polybutadienphase ist durch Materialkontrast abge-

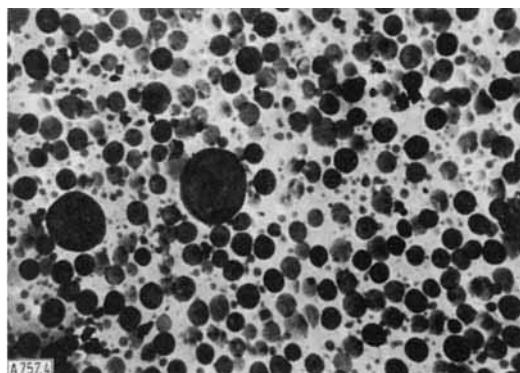


Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme von ABS-Ppropfpolymerisat (nach [13], Vergrößerung 3700-mal).

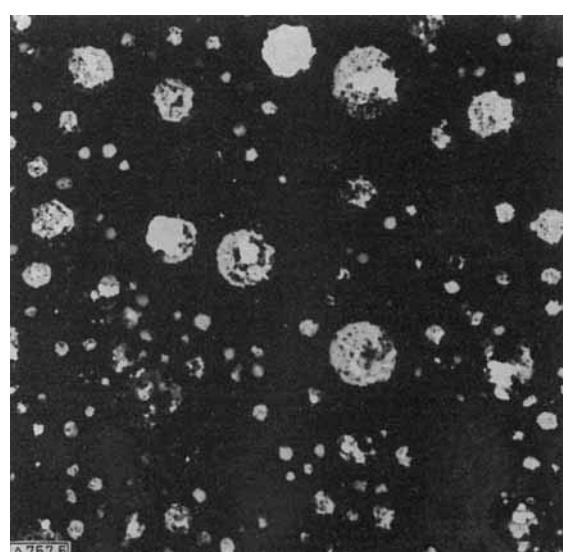


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme von gegossenem, gebeiztem und aktiviertem ABS-Kunststoff nach Wiesenberger (aus [8], Vergrößerung 6000-mal).

[10] G. Woldt, Jahrbuch der Oberflächentechnik 25, 178 (1969).

[11] Galvanotechnik 58, 669 (1967).

[12] K. Kato, Kolloid-Z., Z. Polymere 220, 24 (1967).

[13] E. Zahn u. K. Wiebusch, Kunststoffe 56, 773 (1966).

bildet worden. Die Kautschukpartikel haben je nach Kunststofftyp Durchmesser von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  cm.

Beim Beizen von ABS-Kunststoffen werden bevorzugt die Doppelbindungen des Polybutadiens oxidativ angegriffen, wobei diese Phase selektiv aus dem ABS-Kunststoff herausgelöst wird. In Abbildung 5 ist ein gebeizter und mit Silberkeimen aktivierter ABS-Film gezeigt, der aus einer Lösung gegossen wurde<sup>[8]</sup>. Die Herstellung eines derartigen Filmes aus einem Lösungsmittel führt naturgemäß zu einer relativ guten Homogenisierung der makromolekularen Komponenten. Durch das Beizen wurden überall dort, wo die Polybutadienkomponente im Film vorhanden waren, kugelförmige Löcher erzeugt.

Die Aktivierung und die chemische Metallabscheidung finden bevorzugt an den Lochinnenwänden statt, wie Abbildung 6 zeigt, die nach einer Verkupferungszeit von 45 s aufgenommen wurde. Nach 1.5 min sind bereits alle Hohlräume mit Kupfer ausgefüllt.

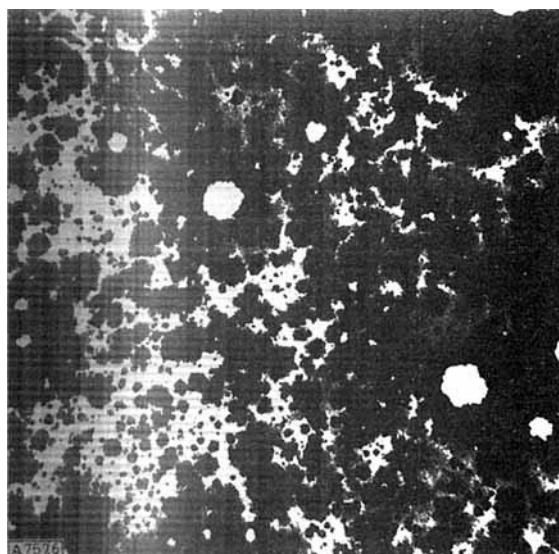


Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines ABS-Films mit beginnender Kupferabscheidung (nach [8], Vergrößerung 6000-mal).

Der chemische Angriff der Beize auf das ABS-Pfropfpolymerat führt also – wie deutlich zu erkennen war – zu einer Herauslösung des Elastomeren aus der Kunststoffoberfläche. Die entstandenen Hohlkugeln werden während der chemischen Metallisierung mehr oder weniger vollständig mit Metall ausgefüllt. Die gute Haftfestigkeit von Metall auf ABS-Kunststoff könnte somit durch mechanische Verankerung des Metalls im ABS-Gerüstpolymeren gedeutet werden<sup>[8, 14]</sup>. Abbildung 7 zeigt ein Modell einer mechanischen Verankerung („Druckknopftheorie“<sup>[17]</sup>).

Um zu prüfen, ob nach dieser Hypothese überhaupt ausreichende Haftfestigkeiten im Stirnabzugsversuch von etwa  $200 \text{ kp/cm}^2$  und Schälfestigkeiten von etwa  $4 \text{ kp/Zoll}$  zu erklären sind, wurde versucht, die Haftfestigkeit abzuschätzen<sup>[8, 15]</sup>.

[14] K. Heymann, W. Riedel, R. Blaschke u. G. Pfefferkorn, *Kunststoffe* 58, 309 (1968).

[15] W. Riedel, *Galvanotechnik* 57, 579 (1966).

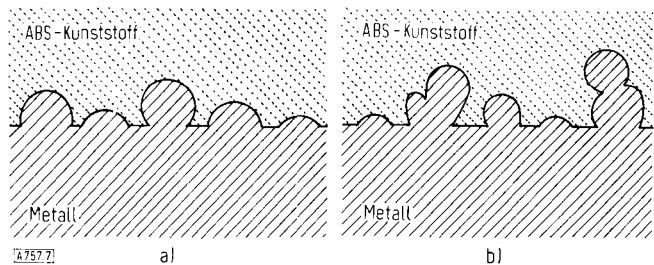


Abb. 7. Schematische Darstellung des Haftens von Metall auf ABS-Kunststoff. a) Ideales Modell, b) reale Struktur.

Die Kraft, die nötig ist, um eine Metallkugel mit dem Radius  $r$ , deren Mittelpunkt sich im Abstand  $a$  unter der Fläche befindet ( $a < r$ ), aus dem Gerüstpolymeren AS zu ziehen, beträgt:

$$K_L \approx 2\pi(r - \sqrt{r^2 - a^2}) S$$

$S$  = Zugfestigkeit der AS-Matrix

Bei statistisch schwankender Eindringtiefe  $a$  mit  $0 \leq a \leq r$  gilt für die Kraft im Stirnabzugsversuch, die zum Trennen von  $1 \text{ cm}^2$  Verbundfläche nötig ist:

$$K_S \approx \frac{2\pi r S}{e^2} \cdot \frac{1}{e} \int_0^{e/2} (r - \sqrt{r^2 - a^2}) da \approx \frac{2\pi r^3}{e^3} \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \cdot S$$

Bilden die Butadienkugelchen ein dreidimensionales, triviales Gitter mit der Gitterkonstanten  $e$ , so ist

$$e^3 = \frac{400\pi r^3}{3B}$$

$B$  = Volumenanteil Butadien im ABS-Kunststoff (%).

Somit gilt für die Haftfestigkeit im Stirnabzugsversuch

$$K_S \approx 3.22 \cdot 10^{-3} S \cdot B$$

Berücksichtigt man einige Faktoren zweiter Ordnung, z. B. die Kompressibilität des Metalls, die Polydispersität und den Formfaktor der Löcher sowie eine Mikrorauigkeit, so erhält man mit  $S \approx 750 \text{ kp/cm}^2$  und  $B \approx 25\%$  Werte für  $K_S$  in der Größenordnung von  $150 \text{ kp/cm}^2$ . Sie entsprechen damit nahezu den experimentell bestimmten Haftfestigkeiten<sup>[8, 16]</sup>.

In der Praxis versteht man unter Haftfestigkeit meist nicht die Stirnabzugsfestigkeit, sondern die Schälfestigkeit nach DIN 40802. Die Schälfestigkeit ist als diejenige Kraft definiert, die notwendig ist, von einem 1 Zoll breiten Kunststoffstreifen den Überzug parallel zur Flächennormale abzuziehen.

Die Schälfestigkeit  $P$  setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, wobei eine der Deformation des Metalls und die andere der Überwindung des Haftens Rechnung trägt<sup>[15]</sup>:

$$P = P_V + P_H = \frac{E \cdot \bar{a} \cdot b \cdot h^3}{4y^3} + \frac{K_L \cdot y \cdot b}{e^2}$$

$E$  = Elastizitätsmodul des Metalls,  $\bar{a}$  = mittlere „Eintauchtiefe“ der Druckknöpfe,  $b$  = Schichtbreite des Metalls 2.5 cm,  $h$  = Metallschichtdicke,  $y$  = Kontaktlänge.

Die unbekannte Kontaktlänge  $y$ , d.h. die Länge der Zone, in der Spannungen zur Lösung des Kontaktes vorhanden sind, kann durch eine Optimierung eliminiert werden:

$$y(h) = \left( \frac{3 \cdot E \cdot \bar{a} \cdot h^3 \cdot d^2}{4 K_L} \right)^{1/4}$$

[16] N. F. Murphy u. E. F. Swanson, *Plating* 56, 371 (1969).

[17] K. Heymann, *Galvanotechnik* 56, 413 (1965).

Somit folgt für die Schälfestigkeit

$$P = 1.76 \left( \frac{E \cdot \bar{a} \cdot h^3 b^4 \cdot K_L^3}{4 d^6} \right)^{1/4}$$

mit  $E = 1.3 \cdot 10^6 \text{ kp/cm}^2$ ,  $\bar{a} = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ,  $K_L = 1.65 \cdot 10^{-6} \text{ kp}$ ,  $d = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ,  $h$  (in cm), folgt  $P = 222 \cdot h^{3/4}$ .

Die Schälfestigkeit eines Kupferüberzuges ist somit nach der Theorie stark von der Schichtdicke des Metalls abhängig. Abbildung 8 zeigt die gemessene und abgeschätzte Abhängigkeit der Schälfestigkeit von der Dicke des Kupferüberzuges. Bei einer Schichtdicke von  $40 \mu\text{m}$  kann man unter Voraussetzung des Haftens nach der Theorie der mechanischen Verankerung – der „Druckknopftheorie“ – eine Schälfestigkeit von  $3.5 \pm 1.5 \text{ kp/Zoll}$  erwarten. Gemessene und geschätzte Werte stimmen weitgehend überein. Demnach kann geschlossen werden, daß die Bindung zwischen Kunststoff und Metall mechanisch-physikalischer Natur sein kann. Es besteht somit keine Notwendigkeit, die Existenz von chemischen, Dipol- oder van-der-Waals-Kräften zwischen den Kontaktwerkstoffen zu postulieren, wie es *Saubestre et al.*<sup>[4]</sup> sowie *Logie und Rantell*<sup>[18]</sup> taten.

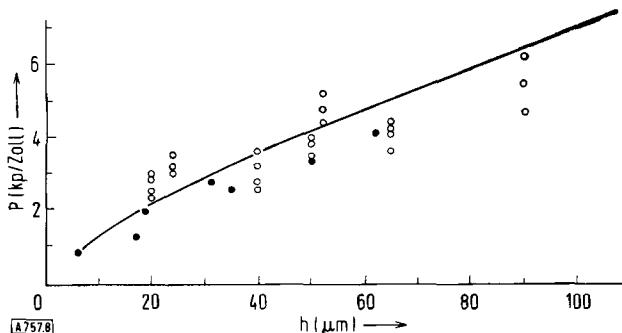


Abb. 8. Abhängigkeit der Schälfestigkeit  $P$  von der Schichtdicke  $h$  des Kupferüberzuges (nach [15]); — berechnet, ● eigene Meßwerte, ○ Werte von *Saubestre*.

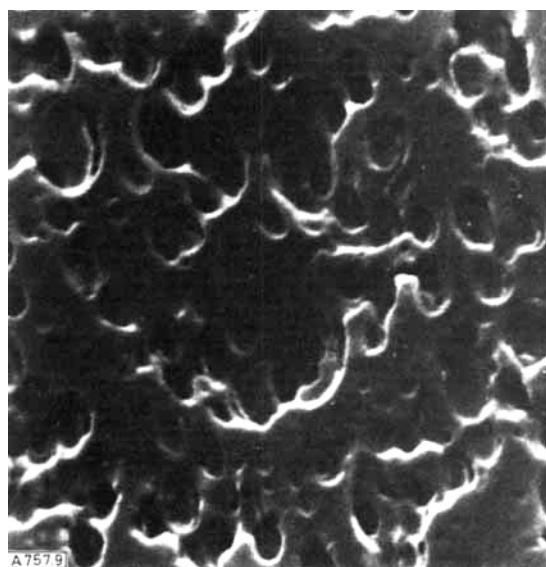


Abb. 9. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von 2 min gebeiztem ABS-Kunststoff (Vergrößerung 6000-mal).

[18] G. R. Logie u. A. Rantell, Trans. Inst. Metal Finishing 46, 91 (1968).

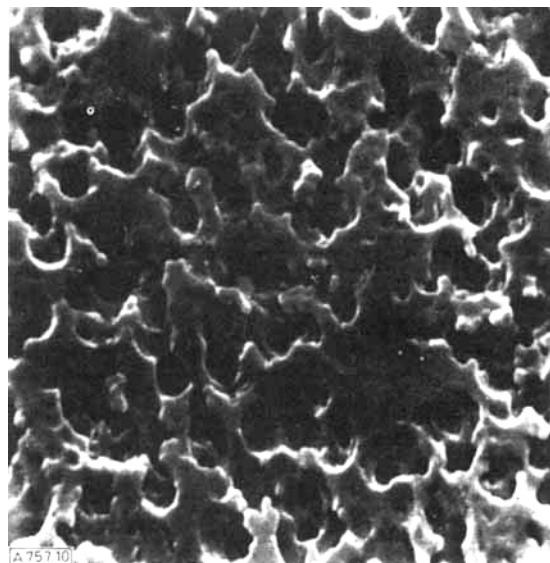


Abb. 10. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von 8 min gebeiztem ABS-Kunststoff (Vergrößerung 6000-mal).

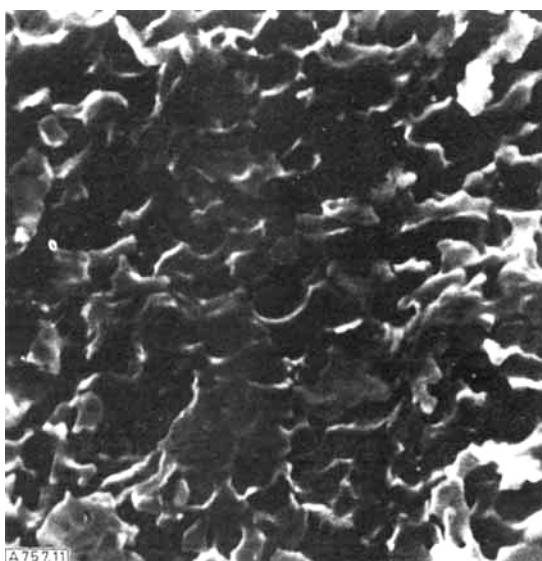


Abb. 11. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von 32 min gebeiztem ABS-Kunststoff (Vergrößerung 6000-mal).

Die Oberflächen gebeizter, kompakt-gespritzter oder extrudierter ABS-Teile zeigen naturgemäß eine differenziertere Morphologie als die gegossenen ABS-Filme. Die Abbildungen 9, 10 und 11 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines ABS-Kunststoffes, der 2 min, 8 min bzw. 32 min gebeizt wurde. Die Ähnlichkeit der Morphologie der optimal gebeizten Probe (Abb. 10) mit der der Abbildung 5 ist unverkennbar.

Abbildung 12 zeigt einen Querschliff durch den Verbundwerkstoff ABS-Metall nach *Zahn* und *Wienbusch*<sup>[13]</sup>, die die mechanische Verankerung des Metallfilms im Kunststoff erkennen läßt.

Für die Praxis stellt sich nun die Frage: Lassen sich auch andere Kunststoffe als ABS haftfest galvanisieren? Nach der Theorie der mechanischen Verankerung läßt sich voraussagen, wie galvanisierbare Kunststoffe zusammengesetzt sein müssen:



Abb. 12. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs der Grenzfläche ABS-Metall (nach [13], Vergrößerung 9250-mal).

Ein galvanisierbarer Kunststoff muß aus wenigstens zwei Phasen bestehen, von denen eine Wattebauschstruktur in noch kolloidalen Dimensionen besitzen muß<sup>[14]</sup>. Diese Phase muß sich in einem Angriffsmittel (Beize) wesentlich schneller als die anderen Phasen lösen. Die im Angriffsmittel weniger löslichen Phasen müssen zusammenhängend und mechanisch stabil sein. Ferner muß die Möglichkeit bestehen, auf den gebeizten Oberflächen – insbesondere in den Löchern – Keime zur chemischen Metallisierung abzuscheiden.

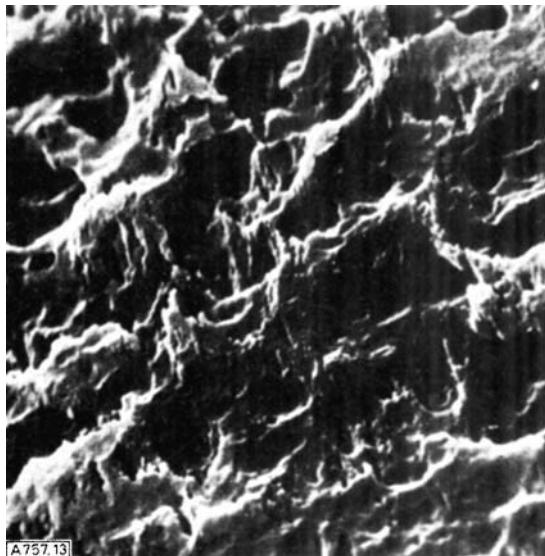


Abb. 13. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gebeiztem, modifiziertem PPN (nach [19], Vergrößerung 6000-mal).

In der Tat gelang es, auch andere Kunststoffe zu galvanisieren; die gemessenen Schälfestigkeiten erwiesen sich denen von ABS ähnlich, teilweise sogar überlegen. Die Abbildungen 13, 14 und 15 zeigen drei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von optimal gebeizten, galvanisierbaren Kunststoffen: modifiziertem Polypropylen (PPN), modifiziertem Polyphenylenoxid (PPO) und einem Haftvermittler zur Herstellung gedruckter Schaltungen nach einem Additivverfahren<sup>[20]</sup>.

[19] G. Woldt, Trans. Inst. Metal Finishing 47, 236 (1969).

[20] H.-J. Ehrich, Galvanotechnik 61, 14 (1970).

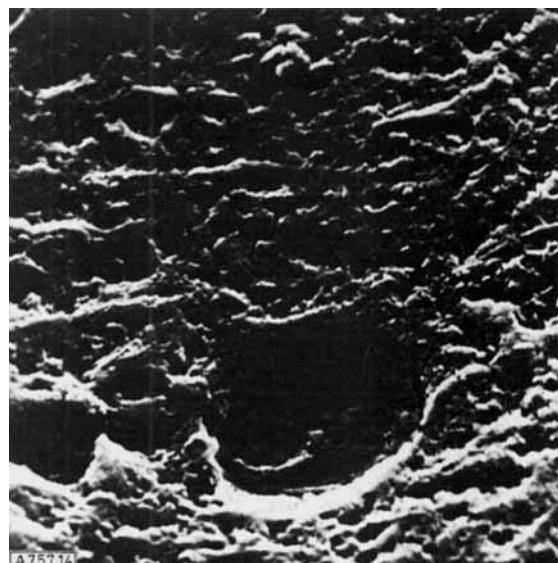


Abb. 14. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gebeiztem, modifiziertem PPO (nach [19], Vergrößerung 6000-mal).

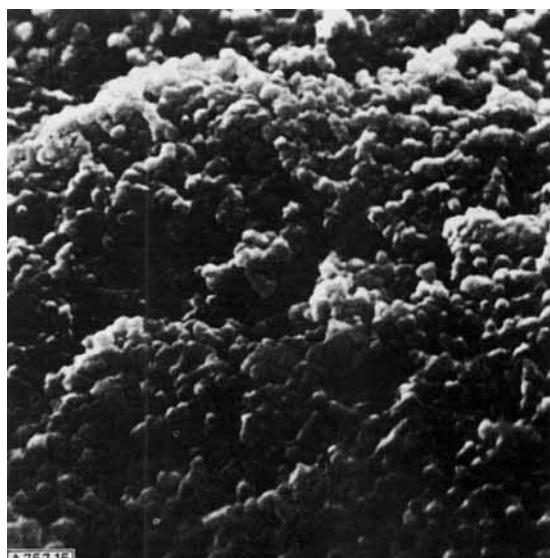


Abb. 15. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von gebeiztem Haftvermittler (nach [20], Vergrößerung 6000-mal).

Die Modifizierung dieser Kunststoffe erfolgte durch Copolymerisation bzw. organische oder anorganische Füllstoffe. Es besteht eine deutliche Ähnlichkeit der gebeizten Oberflächen mit denen von optimal gebeiztem ABS; sie sind relativ gleichmäßig aufgerauht, und die hellen Kanten an den Lochrändern zeigen deutlich Unterhöhlungen, in denen sich das Metall verankern kann.

Man kann also zusammenfassend nach dem heutigen Stand des Wissens sagen, daß ein Kunststoff, der haftfest galvanisierbar sein soll, wenigstens zwei Phasen haben muß, wobei es sich auch nur um den geringen Unterschied zwischen Kristallinität oder Nichtkristallinität handeln kann. Im Sinne des Modells der mechanischen Haftfestigkeit (Druckknopfmodell) muß die chemisch herauslösbar Phasen homogen in den Oberflächenbereichen der Spritzgußartikel verteilt sein.

Sind diese Forderungen erfüllt, dann müssen im Spritzgußbetrieb noch einige leicht realisierbare Bedingungen einge-

halten werden. Die Art und die Anzahl der Angüsse muß die Herstellung von Formteilen, die möglichst frei von Spannungen und Orientierungen sind, gewährleisten. Es ist zu beachten, daß die vom Rohstoffhersteller ausgesprochenen Empfehlungen hinsichtlich der Granulat-Vortrocknung, der Masse- und Formentemperatur, des Spritzdruckes und der Spritzgeschwindigkeit eingehalten werden. Das Entformen hat ohne Zuhilfenahme von Trennmitteln zu geschehen. Die Gegenstände müssen selbstverständlich galvanisiergerecht konstruiert sein<sup>[21]</sup>.

#### 4. Anwendungen

Die Anzahl der nötigen Arbeitsgänge und Wannen ist in Tabelle 1 skizziert. Eine Großanlage sollte, wie in der Abb. 16 dargestellt, über ein vollautomatisiertes Transportsystem verfügen. Die Ausführung der bis zu 2000 l fassenden Behälter richtet sich nach deren Inhalt. Für stark saure Beizen werden Stahlblechwannen mit Bleiauskleidung, für die verdünnteren Lösungen PVC-Polyester-Verbundwannen und für Spülwasser Wannen aus glasfaserverstärktem Polyester verwendet. Die Abwasserentgiftung erfolgt separat. Als Zubehör sind an einigen Stationen Tauchbadwärmere, Filterpumpen, Absaugeinrichtungen und – im galvanischen Teil – Gleichrichter erforderlich. Die mit der Ware bestückten Gestelle werden nacheinander für festgelegte Zeiten in die Bäder eingefahren.

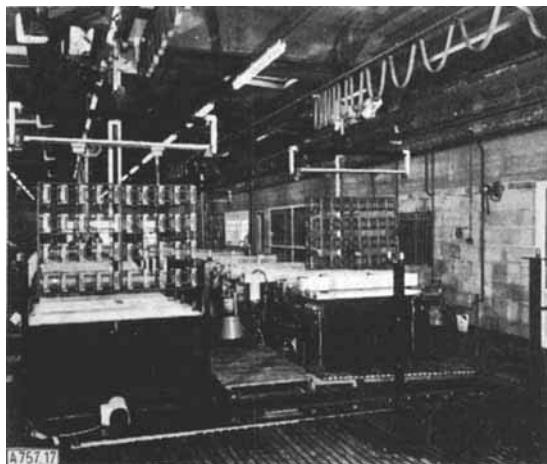


Abb. 16. Vollautomatische Reihenanlage zum Verkupfern, Vernickeln und Verchromen von Kunststoffteilen bei der Fa. Overpelt, Belgien.

Das Kunststoffgalvanisieren hat bisher u.a. in der Automobilindustrie, Rundfunk- und Phonoindustrie, Möbel-, Uhren-, Foto-, Haushaltswaren- sowie Geschenkartikel- und Textilindustrie Eingang gefunden. Aus der Vielzahl der Anwendungen seien einige Beispiele herausgegriffen.

Abbildung 17c zeigt einen Kraftfahrzeug-Außen- spiegel. Durch die Verwendung von Kunststoff wird das mechanische Polieren, das bei der Metallausführung nötig war, eingespart; das gleiche gilt für den Armlehnenabschluß (Abb. 17b) und die Kleinradioabdeckung (Abb. 17h). Die Abbildung 16d eines Türknopfes und eines Uhrengehäuses (Abb. 17i) zeigen,

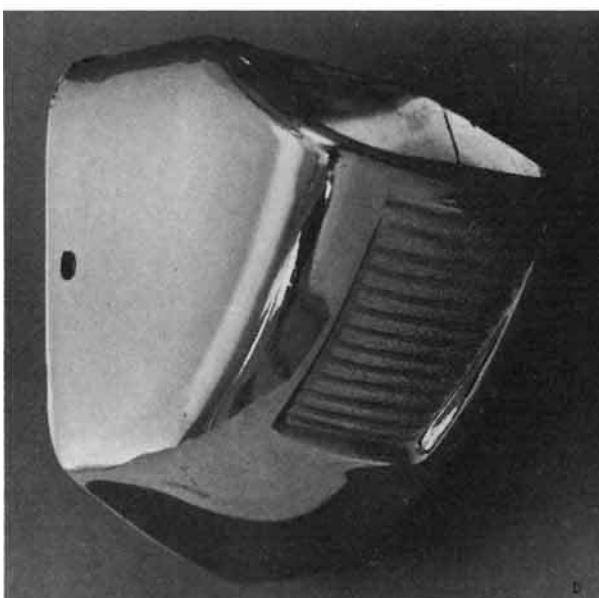
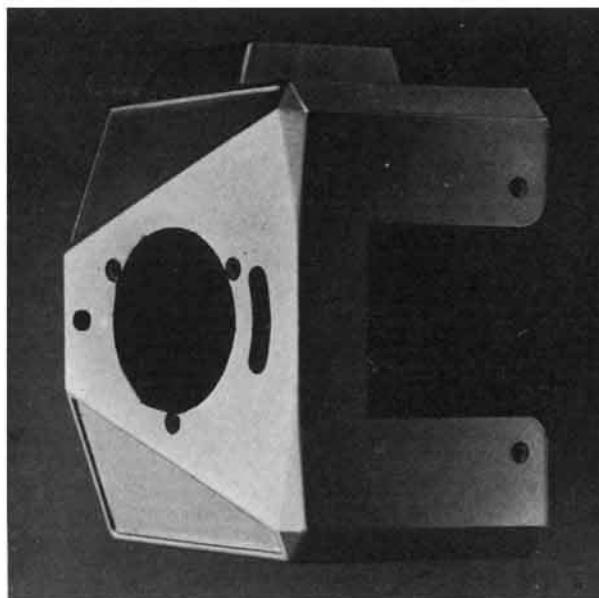


Abb. 17. Beispiele für galvanisierte Kunststoffteile (a–i siehe Text).

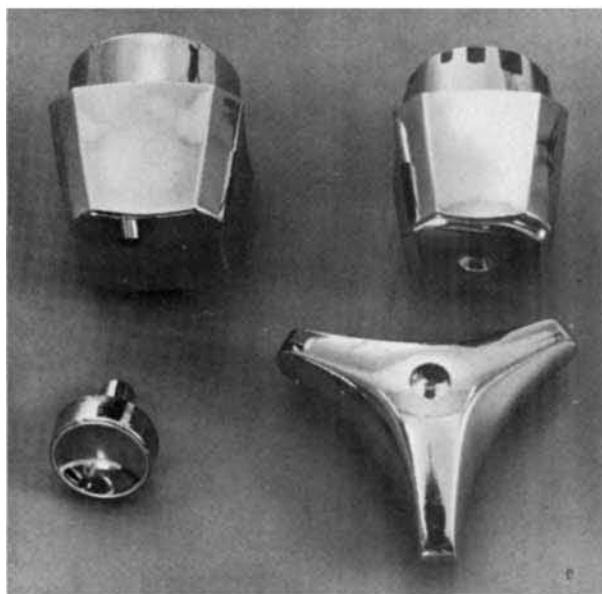
[21] P. Spiess, Ingenieur Digest 7, Nr. 9 (1968).



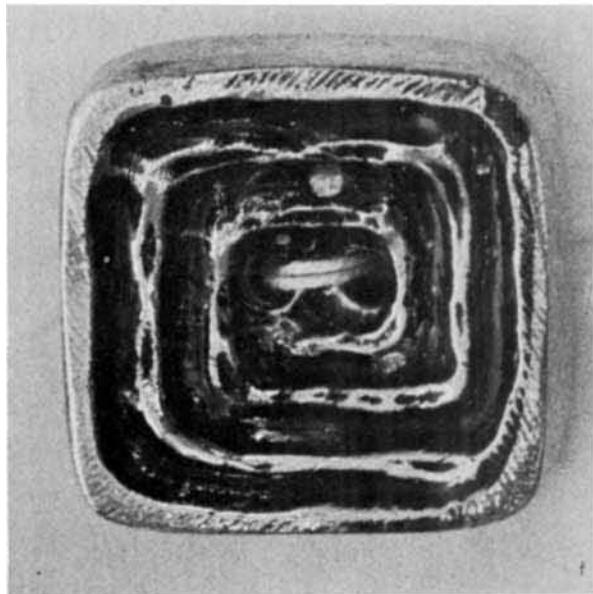
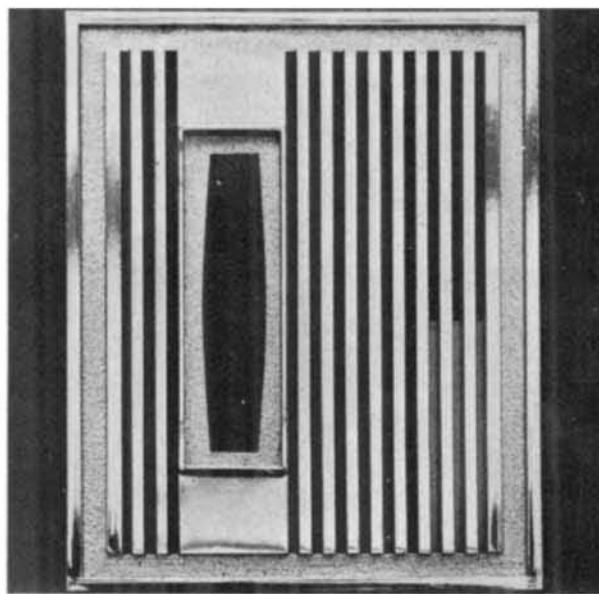
d



A 757.16



e



f



Fortsetzung Abb. 17. d-i.

welche Möglichkeiten dem Formgestalter offenstehen. In dieser Beziehung besteht im Entwurf von Textilköpfen eine noch größere Vielfalt (Abb. 17f). Die in Abbildung 17g dargestellte Frontplatte einer Kamera wird vollständig galvanisiert, obwohl nach dem Aufbringen einer schwarzen Folie und der Montage nur die verchromten Kanten sichtbar bleiben. Wegen der Einsparung des Polierens ist diese Ausführung mit geringeren Kosten verbunden als die Herstellung einer Frontplatte aus Zinkdruckguß oder Leichtmetall. Das in Abbildung 17a gezeigte Gehäuse eines Belichtungsmessers läßt sich kostensparend in einem Stück spritzgießen. Es wird mattvernicket und verchromt. Ebenso hat sich die Verarbeitung von Wasserleitungsarmaturen aus Kunststoff als besonders wirtschaftlich erwiesen (Abb. 17e). Weitere Anwendungen sind Positions-lampengehäuse für Motorboote, Kühlergrills, Heckleuchtengehäuse, Thermoskannen, Parfümflakons und Mischventile für Badezimmerarmaturen, um nur einige zu nennen.

Die Anwendungen sind nicht auf größere Gegenstände, die an Gestellen befestigt werden müssen, beschränkt. Auch Kleinteile können galvanisiert werden. Schüttgut wird zunächst in Siebkörben vorbehandelt. Nach dem Leitendmachen werden die Teile in Trommeln galvanisch verkupfert, vernickelt, versilbert oder vergoldet. Hierzu ist jedoch eine Spezialtrommel erforderlich, in der durch mehrere Kathodenkontakte für einen zuver-

lässigen Stromübergang gesorgt wird. Es wird also verhindert, daß die spezifisch leichten Kunststoffteile von den Kontakten fortschwimmen.

Mit diesen Beispielen läßt sich darstellen, welchen Umfang das Kunststoffgalvanisieren in wenigen Jahren angenommen hat. Durch die Rationalisierung des Verfahrens und die Vermittlung von Sicherheit, auch beim Betrieb der in der Praxis bisher ungewohnten Technik stromlos arbeitender Metallisierungsbäder, wurde Vertrauen auf Seiten der Anwender erworben und sowohl der Kunststoffverarbeitung als auch der Galvanotechnik ein neues Anwendungsgebiet erschlossen.

Metallisierter Kunststoff als leicht zugängliches und rationell herstellbares Verbundmaterial wird allein schon wegen der in enormer Expansion befindlichen Kunststofferzeugung ein Material der Zukunft werden. Das ununterbrochen schnelle Wachstum der Kunststofferzeugung hält nunmehr schon seit 30 Jahren an. Pro Kopf der Bevölkerung stieg der Verbrauch von Kunststoffen in den USA seit 1953 um 413%! Der Kunststoffverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland liegt zur Zeit mit 34.1 kg/Kopf der Bevölkerung höher als in allen anderen Ländern. 1980 will die deutsche Industrie über 5 Millionen to Kunststoff verarbeiten. Die Zukunft wird dem Verbundwerkstoff gehören, dem Werkstoff aus Kunststoff und Metall.

Eingegangen am 11. März 1970 [A 757]

## Phototropes Glas

Von Georg Gliemeroth und Karl-Heinz Mader<sup>[\*]</sup>

*Phototropes Glas ändert seine Lichtdurchlässigkeit reversibel entsprechend der Lichteinwirkung. Die Phototropie dieser Gläser wird von den Silberhalogenid-Partikeln bestimmt, die in der Größenordnung von  $>50\text{ \AA}$  in homogener Verteilung im Glas ausgeschieden werden. Nach einer Besprechung der theoretischen Grundlagen werden die vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten phototropen Glases behandelt.*

### 1. Phototropie und phototrope Materialien

Als Phototropie bezeichnet man die durch Licht (Photonen), allgemeiner die durch elektromagnetische Strahlung hervorgerufene reversible Änderung zwischen Zuständen unterschiedlicher Absorption. Als Photochromie wird ein Sonderfall der Phototropie bezeichnet, bei dem mindestens einer der Zustände sichtbares Licht absorbiert.

Die Phototropie als photochemischer Vorgang folgt dem Grothus-Draper-Gesetz: nur das von der phototropen Substanz absorbierte Licht ist wirksam. Bei fortgesetzter Belichtung ändert sich die Farbe solange, bis ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion erreicht ist.

Die Phototropie ist reversibel; wenn die Lichtquelle abgeschaltet wird, kehrt das System in seinen Originalzustand zurück:



Die Wellenlänge des Lichtes, die die Änderung der Lichtdurchlässigkeit bewirkt, und die Geschwindigkeit, mit der der Prozeß abläuft, hängen von der Art der Substanz und der Temperatur ab. Eine Temperaturerhöhung verschiebt die Absorptionsbande zu

[\*] Dr. G. Gliemeroth  
Laboratorium Entwicklung Spezieller Gläser I,  
Jenaer Glaswerk Schott & Gen.,  
65 Mainz, Hattenbergstraße 10

Dr. K.-H. Mader  
Wissenschaftliches Laboratorium,  
Deutsche Spiegelglas AG,  
3224 Grünenplan über Alsfeld/Leine