

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

**Untersuchung adsorbierender
Korrosionsschutzadditive auf verzinkten
Stählen und deren Einfluss auf die
Phosphatierung**

Vanessa Husien Said
geboren in Hagen

2023

Lehrstuhl für Technische Chemie II, Fakultät für Chemie
Universität Duisburg Essen

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.01.2019 bis zum 31.12.2022 in der Forschung und Entwicklung von thyssenkrupp Steel Europe in Kooperation mit dem Institut für technische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht durchgeführt.

Erstgutachter: Prof. Dr. M. Ulbricht
Zweitgutachter: Prof. Dr. C. Mayer
Vorsitzende: PD Dr. Ursula Telgheder
Abgabedatum: 04.05.2023
Disputationstermin: 20.09.2023

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Phosphatschichtbildungsprozess verzinkter Stähle unter Einfluss eines Korrosionsschutzadditivfilms untersucht. Im Fokus der Untersuchungen stehen Verzinkungen aus Zn-Al-Legierungen und Zn-Al-Mg-Legierungen, auf welche sich über ihre Produktnamen von thyssenkrupp Steel Europe, Z für die Zn-Al-Legierung und ZM für die Zn-Al-Mg-Legierung, bezogen wird. Die Untersuchung beginnt mit der Einführung und Charakterisierung eines vereinfachten Oberflächensystems für die Verzinkungen, welche über eine physikalische Gasphasenabscheidung erzeugt wird. Anschließend wird eine Modellbeschichtung aus Ca-Sulfonaten zur Vereinfachung eines temporären Korrosionsschutzmittels erzeugt und auf die verzinkten Stähle Z und ZM und ihre Modellsysteme appliziert. Zunächst wird die Filmbildung des Ca-Sulfonats und anschließend sein Reinigungsverhalten auf den verschiedenen Oberflächensystemen verglichen. Während keine Unterschiede in der Filmbildung festgestellt werden können, zeigt sich eine verminderte Effizienz des Reinigungsschrittes auf Mg-haltigen Oberflächensystemen. Aufgrund der geringen Schichtdicke der Restbelegungen können diese Unterschiede nur mit besonders oberflächensensitiven analytischen Methoden nachgewiesen werden. Da keine chemische Wechselwirkung zwischen Ca-Sulfonat und Metalloxiden der Oberflächen nachgewiesen werden kann, wird dieses Verhalten auf die erhöhte Polarität und damit stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Mg-Oxid mit der polaren Kopfgruppe des Ca-Sulfonats im Vergleich zu Zn- oder Al-Oxiden zurückgeführt. Das Resultat ist eine geringere Wasserbenetzbarkeit von ZM im Gegensatz zu Z, was im nächsten Prozessschritt zu einer Störung der Aktivierungspartikelverteilung führt. Da diese die Kristallisationskeime für die ausfallenden Phosphatkristalle bietet, spiegelt sich die inhomogene Verteilung der Aktivierung während des Schichtbildungsprozesses der Phosphatierung durch eine verlangsamte Reaktionskinetik wider. Die resultierende Phosphatschicht zeigt eine inhomogene Kristallmorphologie aus kleinen, scheibenförmigen Kristallen in Bereichen mit hoher Aktivierungspartikeldichte und großen, flachen Kristallen in Bereichen mit niedriger Aktivierungspartikeldichte. Es kann gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung und die Kristallstruktur nicht beeinflusst werden. Es kann eine eindeutige Kausalität zwischen der Störung der Aktivierung und dem Reinigungsverhalten des Ca-Sulfonat Films nachgewiesen werden. Abschließend wird die Untersuchung auf das technische System aus feuerverzinktem Stahl und temporärem Korrosionsschutzmittel übertragen. Auch hier kann

der Effekt der Restbelegung von Korrosionsschutzadditiven auf die Wasserbenetzbarkeit und damit auf die Aktivierungspartikeldichte beobachtet werden.

Abstract

In this study, the phosphating layer formation process of zinc-coated steels under the influence of a corrosion protection additive film is investigated. The focus of the investigations is on zinc coatings made of Zn-Al alloys and Zn-Al-Mg alloys, which are referred to by their product names Z for the Zn-Al alloy and ZM for the Zn-Al-Mg alloy by thyssenkrupp Steel Europe. The investigation starts with the introduction and characterization of a simplified surface system for the zinc coatings, which is generated by a physical vapor deposition process. In order to model the interaction with corrosion protection additives from temporary corrosion protection products, a Ca-sulfonate film is applied to those surface systems and investigated regarding its cleaning behavior. It is observed that the film forming of the Ca-sulfonate does not differentiate between the surface systems used, however the efficiency of the subsequential cleaning step is decreased on Mg-rich surfaces. The residues of the Ca-sulfonate film after cleaning are only detectable with analytical methods with very high surface sensitivity. As no chemical interaction of the Ca-sulfonate and the metal oxides of the surface systems could be found, the different cleaning behavior must be a result of the comparably high polarity of Mg-oxides, leading to a higher dipole-dipole interaction strength between the polar head group of the Ca-sulfonate and the metal oxides. This ultimately results in poor wetting behavior after cleaning, which negatively affects the activator particle density in the following process step. Since they act as crystallization nuclei during phosphating, their inhomogeneity decelerates the reaction kinetics of the conversion coating. The result is an inhomogeneous morphology of the phosphate crystals, with small disc-like crystals in areas with high activator particle density and flat, bigger phosphate crystals in areas with low activator particle density. However, the chemical composition or crystal structure is not influenced by this. A clear causality between the affected activator particle density and the less efficient cleaning behavior due to the prior applied Ca-sulfonate film can be seen. An investigation of the technical sample system, consisting of zinc-coated steel and temporary corrosion protection also shows the effect of remaining corrosion protection additives after cleaning, resulting in poor wetting behavior and therefore inhomogeneous activator particle density.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/79071

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20231023-092324-7

Alle Rechte vorbehalten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Die Feuerverzinkung von Stahl	5
2.1.1	Zn-Al-Legierungen	7
2.1.2	Zn-Al-Mg-Legierungen	9
2.2	Temporäre Korrosionsschutzmittel	12
2.2.1	Detergentien in temporären Korrosionsschutzmitteln	13
2.3	Die Phosphatierung von Metallen in der Automobilindustrie	14
2.3.1	Reinigung von Metallen	16
2.3.2	Phosphatierung	18
2.3.3	Aktivierungsmechanismus	22
3	Motivation, Zielsetzung und methodische Vorgehensweise	25
3.1	Motivation und Zielsetzung	25
3.2	Methodische Vorgehensweise	26
4	Experimentelles	29
4.1	Experimentelles Vorgehen	29
4.1.1	Technisches Oberflächensystem: Feuerverzinktes Stahlblech . . .	29
4.1.2	Modelloberflächensystem: Beschichtung durch physikalische Gas- phasenabscheidung	29
4.1.3	Technisches Korrosionsschutzmittel	31
4.1.4	Modellbeschichtung aus Korrosionsschutzadditiv-Beschichtung . . .	31
4.1.5	Prozessablauf der Phosphatierung	32

4.1.6	Versuchsdurchführung	33
4.2	Experimentelle Charakterisierungsmethoden	34
4.2.1	Konfokalmikroskopie	34
4.2.2	Rasterelektronenmikroskopie REM	36
4.2.3	Optische Glimmentladungsspektroskopie GDOES	37
4.2.4	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma ICP-OES	38
4.2.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS	39
4.2.6	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie ToF-SIMS	40
4.2.7	Kontaktwinkelmessung	42
4.2.8	Ruhepotentialmessung OCP	43
4.2.9	Röntgendiffraktion XRD	43
5	Ergebnisse	45
5.1	Modellsystementwicklung	45
5.1.1	Entwicklung der Modelloberflächen mittels PVD Verfahren	45
5.1.2	Entwicklung der Modellbeschichtung aus Ca-Sulfonat	48
5.2	Übertrag des industriellen Phosphatierprozesses auf einen Laborprozess	51
5.2.1	Alkalische Reinigung	52
5.2.2	Untersuchungen des Phosphatierbades	55
5.2.3	Einfluss des Reinigungsergebnisses auf das Phosphatierergebnis	57
5.3	Untersuchung des Einflusses eines grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditivs auf die Phosphatschichtbildung	59
5.3.1	Oberflächenanalyse im Ausgangszustand	60
5.3.2	Charakterisierung eines Ca-Sulfonat-Films und dessen Reinigungsverhalten	69
5.3.3	Aktivierung und Phosphatierung	84
5.4	Vergleich mit einem technischen Korrosionsschutzmittel	98
6	Diskussion	109
6.1	Filmbildung und Reinigungsverhalten von Ca-Sulfonaten	109
6.2	Schichtbildungsprozess der Phosphatierung unter Einfluss von Korrosionsschutzadditiven	116

6.3	Einfluss der Reinigungsparameter auf den Phosphatschichtbildungsprozess	121
6.4	Einordnung der Untersuchung in die Prozesskette der automobiltypischen Weiterverarbeitung verzinkter Stähle	124
7	Ausblick	127
8	Anhang	129
	Literaturverzeichnis	164

Abbildungsverzeichnis

1.1	Fertigungskette von der Stahlproduktion beim Stahlhersteller bis zur Lackierung der Karosserie beim Automobilhersteller [2].	3
2.1	Schematische Darstellung einer Produktionsanlage zur kontinuierlichen Feuerverzinkung bestehend aus (1) Abwicklungsvorrichtung (2) Antriebsrolle (3) Schere (4) Schweißanlage (5) Ausgleichsschleifengrube (6) Antriebsrolle (7) Glühofen (8) Umlenkungsrolle (9) Schmelzbad (10) Richtungsmaschine (11) Aufwicklungsvorrichtung (12) Förderband und (13) Sortierung und Stapelung [22].	6
2.2	Binäres Phasendiagramm eines zink- und aluminiumhaltigen Systems [31].	8
2.3	REM Aufnahme einer Zn-Al-Legierung mit 0,2 Gew% Al im Querschnitt. Der Überzug bildet eine Fe_2Al_5 -Grenzschicht zum Stahl aus. Das Volumen des Überzuges besteht aus Zn-Mischkristallen η . An der Oberfläche bildet sich ein Al_2O_3 Film aus [42].	9
2.4	Ternäres Phasendiagramm eines zink-, aluminium-, und magnesium-haltigen Systems [47].	11
2.5	REM Aufnahme einer Zn-Al-Mg-Legierung mit 2,0 Gew% Al und 2,0 Gew% Mg im Querschnitt. Der Überzug bildet eine $Fe_x Al_y$ -Grenzschicht zum Stahl aus. Das Volumen des Überzuges besteht aus Zn-Mischkristallen, welche von eutektischen Phasen umgeben sind. An der Oberfläche bildet sich ein MgO- und Al_2O_3 -reicher Film aus [42].	12
2.6	Aufbau eines neutralen Ca-Sulfonats [65].	14
2.7	Schematische Darstellung einer Neunzonen-Spritz/Tauch-Durchlaufanlage [18].	15

2.8	Löslichkeit von Mg-, Zn- und Al-Ionen in Abhängigkeit des pH-Wertes einer wässrigen Lösung bei T=25 °C und einer Konzentration von $c=1 \cdot 10^{-6}$ mol/L [82].	18
2.9	Schematische Darstellung des Phosphatierens eines Zinküberzuges [17, 96].	20
2.10	A: Zn Phosphatschicht; B: Zn/Mn Phosphatschicht; C: Zn/Ni Phosphatschicht; D: Zn/Mn/Ni Phosphatschicht [104].	22
3.1	Darstellung der zu untersuchenden Schichtsysteme ausgehend vom Ausgangsmaterial ohne Nachbehandlung bis zur Phosphatierung.	28
4.1	Schematische Darstellung eines Plasmareaktors zur Erzeugung von Dünnschichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung [120].	30
4.2	Probenmatrix zur Untersuchung des Einflusses eines Ca-Sulfonat Films auf den Phosphatierprozess.	33
4.3	Probenmatrix zur Untersuchung des Einflusses eines temporären Korrosionsschutzmittels auf den Phosphatierprozess.	34
4.4	Schematischer Aufbau eines Konfokalmikroskops [127].	35
4.5	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [128].	37
4.6	Das Messprinzip der optischen Glimmentladungsspektroskopie [129].	38
4.7	Schematischer Aufbau einer XPS [131].	40
4.8	Der Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers [132].	41
4.9	Schematische Darstellung des Kontaktwinkels θ_c zwischen einer Festkörperoberfläche und einem Flüssigkeitstropfen [134].	42
4.10	Drop Shape Analyzer DSA100 der Firma Krüss GmbH [135].	43
4.11	Aufbau eines Bragg-Brentano Goniometers [137].	44
5.1	Darstellung des Schichtsystems aus ZE mit Mg-PVD Beschichtung mit steigender Schichtdicke d im Vergleich zu industriell gefertigten Feuerüberzügen Z und ZM.	46
5.2	Rauheitsprofile des Schichtsystems aus ZE+Mg, exemplarisch mit einer Schichtdicke von $d = 0,24 \mu\text{m}$, im Vergleich zu den Referenzsystemen Z und ZM.	47
5.3	Gesamtaufbau der Ca-Sulfonat Beschichtung auf ZM in Abhängigkeit der Badkonzentration ermittelt über GDOES Tiefenprofilanalyse.	49

5.4	Selbst anordnende Monolagen eines Tensids bei maximalem und minimalen Neigungswinkel der Kohlenwasserstoffketten θ	50
5.5	Mindestreinigungszeit von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Gerüstkonzentration im Reinigerbad bei einer konstanten Tensidkonzentration von 3 g/L und einer Badtemperatur von $T = 55^\circ\text{C}$	53
5.6	Mindestreinigungszeit von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Tensidkonzentration im Reinigerbad bei einer konstanten Gerüstkonzentration von 20 g/L und einer Badtemperatur von $T = 55^\circ\text{C}$	53
5.7	Mindestreinigungszeit von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Temperatur des Reinigerbades.	54
5.8	Analyse der Kationenkonzentration im Phosphatierbad (oben) und der freien Säure, der Gesamtsäure und des Säureverhältnisses (unten) in Abhängigkeit des Probendurchsatzes.	56
5.9	Kontaktwinkelmappings von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Reinigungsdauer t	58
5.10	Das Ergebnis der Phosphatierung von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Reinigungsdauer t . Für die Probenvariante mit $t=5$ min sind zusätzlich REM-Aufnahmen der optisch voneinander differenzierbaren Bereichen der Phosphatschicht dargestellt.	59
5.11	Schematische Darstellung des Schichtsystems im Ausgangszustand.	60
5.12	Probenmatrix zur Untersuchung des Ausgangszustandes.	61
5.13	REM-Aufnahmen von Z und ZM im Ausgangszustand 1).	61
5.14	ToF-SIMS Verteilungsbilder von ZM im Ausgangszustand 1).	62
5.15	ToF-SIMS Verteilungsbilder von Z im Ausgangszustand 1).	63
5.16	GDOES Tiefenprofilanalyse von Z und ZM im Ausgangszustand 1).	65
5.17	REM-Aufnahmen der Modelloberflächen ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).	66
5.18	ToF-SIMS Verteilungsbilder von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).	67
5.19	GDOES Tiefenprofilanalyse von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).	69
5.20	Schematische Darstellung des Schichtsystems vor der Reinigung (rechts) und nach der Reinigung (links).	70

5.21	Probenmatrix zur Untersuchung der Schichtbildung und des Reinigungsverhaltens eines Ca-Sulfonat Films.	70
5.22	Wasserkontaktwinkel aller Probenoberflächen in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat, 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und 3b) nach alkalischer Reinigung.	71
5.23	REM Aufnahmen aller Probenoberflächen in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3b) nach alkalischer Reinigung.	73
5.24	GDOES Tiefenprofilanalyse von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1) und 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3b) nach alkalischer Reinigung.	74
5.25	Auflage der Beschichtungselemente Ca, S und C des Ca-Sulfonat Films aller Probenoberflächen in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat, 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und 3b) nach alkalischer Reinigung.	76
5.26	XPS Detailspektren der Ca-Sulfonat Beschichtung auf Z in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3b) nach alkalischer Reinigung.	78
5.27	XPS Detailspektren des C 1s Signals aller Proben in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3b) nach alkalischer Reinigung.	80
5.28	ToF-SIMS Verteilungsbilder des Ca-Sulfonat Films auf 2) Z.	81
5.29	ToF-SIMS Verteilungsbilder des Ca ⁺ -Signals auf Z und ZM in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat, 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und 3b) nach alkalischer Reinigung.	82
5.30	ToF-SIMS Verteilungsbilder des Ca ⁺ -Signals auf ZE+Zn, ZE+Al und ZE+Mg in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat, 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und 3b) nach alkalischer Reinigung.	83
5.31	Schematische Darstellung des Schichtsystems nach der Aktivierung (rechts) und nach der Phosphatierung (links).	84
5.32	Probenmatrix zur Untersuchung der Aktivierung und Phosphatierung.	85

5.33	Auflage der Markerelemente der Aktivierung Na und P ermittelt über Integration der GDOES-Tiefenprofile auf Z und ZM (oben) und den Modelloberflächen (unten), in den Präparationszuständen 3b) nach Reinigung, 4a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 4b) nach Reinigung und Aktivierung.	86
5.34	REM Aufnahmen der Aktivierungspartikelverteilung auf Z und ZM in den Präparationszuständen 4a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 4b) nach Reinigung und Aktivierung.	87
5.35	Tof-SIMS Verteilungsbilder der Aktivierungspartikel und der Ca-Sulfonat Restbelegung auf ZM im Präparationszustand 4a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung.	89
5.36	Ruhepotentialmessung zwischen Z und ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung, und der Phosphatierlösung als Elektrolyt.	91
5.37	ICP-Analyse zur Bestimmung des Gesamtschichtgewichts der Phosphatschicht auf Z und ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.	92
5.38	REM Aufnahmen der Phosphatschicht mit steigender Phosphatierzeit von Z in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.	94
5.39	REM Aufnahmen der Phosphatschicht mit steigender Phosphatierzeit von ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.	95
5.40	Fotos der Phosphatschicht mit steigender Phosphatierzeit von ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.	96

5.41	XRD Pattern von Z und ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.	97
5.42	Probenmatrix zur Untersuchung des Reinigungsverhaltens eines temporären Korrosionsschutzmittels PL, sowie dessen Einfluss auf die Aktivierung und Phosphatierung.	99
5.43	Wasserkontaktwinkel auf Z und ZM in den Präparationszuständen 2) PL, 3b) nach alkalischer Reinigung und 3c) PL nach alkalischer Reinigung. . .	99
5.44	Auflage der Beschichtungselemente Ca, S und C des Additivfilms PL auf Z und ZM in den Präparationszuständen 2) PL, 3b) nach alkalischer Reinigung und 3c) PL nach alkalischer Reinigung.	100
5.45	XPS Detailspektren des C 1s, S 2p und Ca 2p Signals auf Z in den Präparationszuständen 2) PL, 3b) nach alkalischer Reinigung und 3c) PL nach alkalischer Reinigung	103
5.46	ToF-SIMS Verteilungsbilder des Ca^+ - und $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ -Signals auf Z und ZM im Präparationszustand 3c) PL nach alkalischer Reinigung.	104
5.47	Verteilung der Aktivierungspartikel auf Z und ZM in dem Präparationszustand 4c) PL nach Reinigung und Aktivierung.	105
5.48	Ruhepotentialmessung zwischen Z und ZM in den Präparationszuständen 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung, 5d) PL nach Reinigung und Aktivierung, und der Phosphatierlösung als Elektrolyt.	106
5.49	REM Aufnahmen der Phosphatschicht mit steigender Phosphatierzeit von ZM im Präparationszustand 5d) PL nach Reinigung und Aktivierung. . . .	107
6.1	Bildung des orientierten Adsorbats aus Ca-Sulfonat aus Metalloxiden und die wirkenden Kräfte	110
6.2	Reinigungsverhalten des Ca-Sulfonat Films auf einer oxidischen Oberfläche in einem alkalischen Reiniger.	112
6.3	Aufbau des Additivfilms abgeschieden aus einem technischen Korrosionsschutzmittel.	114
6.4	Mögliche Einflüsse einer hydrophoben Restbelegung eines Additivfilms auf die Adsorption von Aktivierungspartikeln.	117

6.5	Zeitlicher Verlauf der Phosphatschichtbildung auf einer Zinkoberfläche, welche nach der Reinigung noch eine Restbelegung mit Korrosionsschutzadditiven aufweist.	119
6.6	Schichtbildungsvorgang der Phosphatierung auf Z und ZM unter Einfluss eines Films aus dipolaren Korrosionsschutzadditiven.	120
6.7	Exemplarischer Potentialverlauf $P^*(t_x)$ von ZM unter Einfluss einer Additivrestbelegung nach alkalischer Reinigung in Abhängigkeit der Reinigungsdauer t_x	122
6.8	Das Ergebnis der Phosphatierung von beöltem und alkalisch gereinigtem ZM in Abhängigkeit der Behandlungsdauer t . Für $t=5$ sind zusätzlich die REM-Aufnahmen der hellen und dunklen Bereiche der Phosphatierung gezeigt.	123
6.9	Einfluss der Reinigungsleistung auf das Ergebnis der Aktivierung.	124
8.1	GDOES Tiefenprofile von ZM beschichtet mit Ca-Sulfonat bei steigender Ca-Sulfonat Konzentration im Bad.	129
8.2	XPS Übersichtsspektrum von Z und ZM im Ausgangszustand 1).	130
8.3	XPS Detailspektren von Z im Ausgangszustand 1).	131
8.4	XPS Detailspektren von ZM im Ausgangszustand 1).	132
8.5	GDOES Tiefenprofile von Z und ZM im Ausgangszustand 1).	133
8.6	REM Aufnahmen der Mikrostruktur von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).	133
8.7	XPS Übersichtsspektren von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).	134
8.8	XPS Detailspektren von ZE+Zn im Ausgangszustand 1).	135
8.9	XPS Detailspektren von ZE+Al im Ausgangszustand 1).	135
8.10	XPS Detailspektren von ZE+Mg im Ausgangszustand 1).	136
8.11	GDOES Tiefenprofile von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).	137
8.12	XPS Übersichtsspektrum aller Proben beschichtet mit Ca-Sulfonat 2).	138
8.13	XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) Z, 3a)Z und 3b) Z.	138
8.14	XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) ZM, 3a)ZM und 3b) ZM.	139
8.15	XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) ZE+Zn, 3a) ZE+Zn und 3b) ZE+Zn.	139

8.16	XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) ZE+Al, 3a) ZE+Al und 3b) ZE+Al.	140
8.17	XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) ZE+Mg, 3a) ZE+Mg und 3b) ZE+Mg.	140
8.18	GDOES Tiefenprofile aller Proben beschichtet mit Ca-Sulfonat 2).	141
8.19	ToF-Sims Verteilungsbilder der ZM Oberfläche beschichtet mit Ca-Sulfonat 2).	142
8.20	ToF-Sims Verteilungsbilder der PVD-Oberflächen beschichtet mit Ca-Sulfonat 2).	143
8.21	GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme nach alkalischer Reinigung 3b).	144
8.22	GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme beschichtet mit Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3a).	145
8.23	GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme beschichtet mit einem technischen Korrosionsschutz nach alkalischer Reinigung 3a).	146
8.24	XPS Übersichtsspektrum aller Oberflächensysteme nach alkalischer Reinigung 3b).	146
8.25	XPS Übersichtsspektrum aller Oberflächensysteme beschichtet mit Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3a).	147
8.26	GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme beschichtet mit Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und Aktivierung 4a).	148
8.27	GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme nach alkalischer Reinigung und Aktivierung 4b).	149
8.28	Chemische Zusammensetzung der Phosphatschicht auf Z.	150
8.29	Chemische Zusammensetzung der Phosphatschicht auf ZM.	151
8.30	GDOES Tiefenprofile von Z und ZM, mit einem aus einem technischen Korrosionsschutzmittel abgeschiedenen Additivfilm 2).	151
8.31	XPS Übersichtsspektrum von Z und ZM, mit einem aus einem technischen Korrosionsschutzmittel abgeschiedenen Additivfilm 2).	152
8.32	XPS Übersichtsspektrum von Z und ZM beschichtet mit einem technischen Korrosionsschutz nach alkalischer Reinigung 3a).	153

Tabellenverzeichnis

4.1	Prozessparameter der Plasmafeinreinigung.	31
4.2	Prozessparameter des PVD Beschichtungsprozesses.	31
4.3	Ergebnis der ICP-Analyse des verwendeten Korrosionsschutzmittels PL3802-39S.	32
4.4	Ergebnis der ICP-Analyse des verwendeten Ca-Sulfonats Calcinate NC . .	32
4.5	Verwendete Chemikalien zur Reinigung, Aktivierung und Phosphatierung.	33
5.1	Schichtdicken der Mg-PVD Beschichtung auf ZE.	46
5.2	Schichtdicke und Bezeichnung der weiterverwendeten Schichtsysteme aus ZE mit PVD Beschichtung.	48
5.3	Molekulare Dichte im Vergleich zur maximalen und minimalen Monolagendichte.	51
5.4	Prozessparameter für den alkalischen Reinigungsprozess.	55
5.5	Chemische Zusammensetzung der Z und ZM Oberfläche [At%] [139].	64
5.6	Chemische Zusammensetzung von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg [At%] im Ausgangszustand 1)[139].	68
5.7	Auswertung der Auflagenanalyse des Ca-Sulfonat Films auf allen Probenoberflächen im Präparationszustand 2).	77
5.8	Mittlere Aktivierungspartikelanzahl auf Z und ZM in den Präparationszuständen 4a) und 4b).	88
5.9	Mittlere chemische Zusammensetzung der Phosphatschichten bestimmt über ICP-Analyse.	97
5.10	Auswertung der Auflagenanalyse des Additivfilms PL.	101
6.1	Elektronegativitätsdifferenzen der hier untersuchten Metalloxide.	111

Abkürzungsverzeichnis

Z Zn-Al-Legierung von thyssenkrupp Steel Europe mit 0,7 Gew% Al

ZM Zn-Al-Mg-Legierung von thyssenkrupp Steel Europe mit 1,6 Gew% Al und 1,1 Gew% Mg

PVD Physical vapor deposition, deutsch: physikalische Gasphasenabscheidung

REM Rasterelektronenmikroskopie

GDOES Glow-discharge optical emission spectroscopy, deutsch: optische Glimmentladungsspektroskopie

ICP-OES Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, deutsch: optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma

XPS X-ray photoelectron spectroscopy, deutsch: Röntgenphotoelektronenspektroskopie

ToF-SIMS Time-of-flight secondary ion mass spectrometry, deutsch: Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

OCP Open circuit potential, deutsch: Ruhepotential

XRD X-ray diffraction, deutsch: Röntgendiffraktion

1 Einleitung

1.1 Motivation

Verzinkte Stähle bilden den Grundwerkstoff der Automobilindustrie. Sie erfüllen sowohl wirtschaftliche Aspekte, wie die Gewichtseinsparung am Fahrzeug, als auch Materialanforderungen, wie die Klebeeignung, Schweißbarkeit und Phosphatierbarkeit, bestmöglich [1]. Der als Automobilaußenhaut eingesetzte Werkstoff ist im Besonderen korrosionsgefährdet, was die Langlebigkeit des Autos reduzieren kann. Sowohl die Produktion des Werkstoffes, als auch die Weiterverarbeitung des Werkstoffes beim Automobilhersteller sind darauf ausgelegt die Korrosionsbeständigkeit des Materials durch mehrstufige Oberflächenmodifikationen zu optimieren. Entlang des Fertigungsprozesses vom Grundwerkstoff Stahl hin zur Automobilkarosserie entsteht so ein vielschichtiges Korrosionsschutzsystem [2].

Das erste Element des Korrosionsschutzsystems bildet die Verzinkung des Stahlwerkstoffes. Eine Verzinkung verbessert die Korrosionsbeständigkeit des Grundwerkstoffes nicht nur durch eine Barrierefunktion, sondern auch durch galvanischen Korrosionsschutz [3]. Bei der Produktion von Zinküberzügen auf Stahl wird zwischen elektrolytisch abgeschiedenen Verzinkungen und der Feuerverzinkung unterschieden [4, 5]. Bei der Feuerverzinkung wird das zu verzinkende Stahlband durch eine Schmelze gefahren, die neben Zink weitere Legierungselemente enthält. Aufgrund der geringen Dicke des Schichtsystems aus Stahl und Verzinkung von nur circa einem Millimeter werden die für die Automobilindustrie produzierten Produkte als Stahlfeinblech bezeichnet.

Durch eine Anpassung der Legierungselemente und -gehalte beim Feuerverzinken ist es möglich, weitere Optimierungen der Beschichtungseigenschaften vorzunehmen [6, 7]. Besonders verbreitet ist die Zugabe geringer Anteile Al von bis zu 0,8 wt% zur Schmelze, da so eine Fe_2Al_5 -Haftungsschicht zwischen dem Stahlwerkstoff und der Zinkschicht gebildet wird. Außerdem bildet sich während der Erstarrung eine Al-haltige Oxidschicht aus, welche die Korrosionseigenschaften des Überzugs positiv beeinflusst [8, 9]. Es existiert eine Vielzahl verschiedener Zink-Aluminium-Legierungen mit verschiedenen Al-Gehalten und teilweise weiteren Legierungselementen, beispielsweise Si, auf dem Markt [3]. Von besonderem Interesse für die Anwendung als Automobilaußenhaut sind außerdem Zink-Aluminium-Magnesium-Legierungen, die durch weitere Zugabe von Magnesium zur Schmelze erzeugt werden [10]. Solche Legierungen weisen gegenüber Zn-Al Legierungen

verbesserte Schnittkantenkorrosion und tribologische Eigenschaften auf. Die Legierung setzt sich aus Zink-Mischkristallen und binärem oder ternärem Eutektikum zusammen. Die sich bildende Oxidschicht weist im Allgemeinen einen geschichteten Aufbau aus Al- und Mg-Oxiden auf [11, 12].

Um die Oberflächenqualität nach Herstellung der Verzinkung zu erhalten und vor Schäden während Transport und Lagerung durch Korrosion zu schützen, wird ein temporäres Korrosionsschutzmittel als Nachbehandlung appliziert. Bei dieser Nachbehandlung handelt es sich im Allgemeinen um mineralölbasierte Produkte, welche eine auf den konkreten Anwendungsfall abgestimmte Additivkombination enthalten. Die für die Automobilindustrie applizierten Korrosionsschutzmittel besitzen zusätzlich zu ihren Korrosionsschutzeigenschaften Additive, welche die Umformeigenschaften der Oberfläche begünstigen [13].

Seitens des Automobilherstellers kann anschließend die Fertigung der einzelnen Bauteile aus dem Werkstoff, sowie das Zusammenfügen der Karosserie erfolgen. Eine weitere Oberflächenmodifikation als Element des Korrosionsschutzsystems bildet die Phosphatierung. Dabei handelt es sich um ein Standardverfahren der Automobilindustrie als Vorbehandlung der Zinkoberflächen vor dem eigentlichen Lackaufbau, welches das letzte Element des Korrosionsschutzsystems bildet [14]. Bei der Phosphatierung wird die metallische Oberfläche des Werkstoffes durch die Bedeckung mit Phosphatkristallen in eine nicht-metallische Oberfläche konvertiert. Dies erfolgt durch die Behandlung mit einer phosphorsauren Lösung, welche die schichtbildenden Kationen und Phosphate als Anionen enthält. Die Lösung befindet sich nahe ihrer Löslichkeitsgrenze, welche aufgrund eines Beizangriffs überschritten wird, wenn sie in Kontakt mit einer Metalloberfläche kommt. Es erfolgt eine Abscheidung von Phosphatkristallen an der Grenzfläche [15]. Durch die Phosphatierung werden die Korrosionseigenschaften, Umformbarkeit und die Gleiteigenschaften der Werkstoffoberfläche verbessert. Außerdem wird die Lackanbindung durch eine Vergrößerung der effektiven Oberfläche optimiert [16–18].

Die Prozesskette und die damit einhergehende Modifizierung des Schichtsystems ist in Abbildung 1.1 dargestellt [2]. Sie beginnt seitens des Stahlherstellers mit der Produktion des Stahlsubstrats und der anschließenden Verzinkung in einer Feuerverzinkungsanlage. Abgeschlossen wird der Prozess mit der Applikation des temporären Korrosionsschutzmittels. An dieser Stelle wird der Werkstoff an den Automobilhersteller übergeben, welcher in seiner eigenen Prozesskette die Bauteile für die Karosserie fertigt und zusammensetzt. Die letzte Oberflächenmodifikation findet im Paint Shop über die Phosphatierung und Lackierung der Karosserie statt.

Anhand der Komplexität des Schichtsystems, sowie der vielfältigen Einflussfaktoren bei den schichtbildenden Prozessschritten wird deutlich, dass eine Weiterentwicklung jeglicher zum Einsatz kommender Prozesskomponenten nur unter der Berücksichtigung des anschließenden Prozessschrittes erfolgen kann. Bei jeder Oberflächenneuentwicklung muss sichergestellt sein, dass sich alle Oberflächen trotz potentieller Unterschiede in ihrer Che-

mie und Topographie in die Prozesskette integrieren. Je nach Art des Bauteils in der Karosserie können verschiedene Verzinkungen gleichzeitig verbaut werden. Das Zusammenspiel der Prozesschemikalien mit den Werkstoffoberflächen stellt einen zentralen Punkt für die Entwicklung neuer Oberflächenkonzepte dar.



Abbildung 1.1: Fertigungskette von der Stahlproduktion beim Stahlhersteller bis zur Lackierung der Karosserie beim Automobilhersteller [2].

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel werden die relevanten technischen und theoretischen Grundlagen für das Verständnis der in Kapitel 1 untersuchten Prozesskette, beginnend mit der Feuerverzinkung bis hin zur Phosphatschichtbildung, erläutert. Die dafür notwendigen physikalischen und chemischen Konzepte werden mit Blick auf ihren vorliegenden Anwendungsfall beschrieben. Die abgebildete Prozesskette beginnt mit der Legierungsbildung durch Feuerverzinken, welche anhand der Phasendiagramme des vorliegenden Systemes erläutert wird. Anschließend werden die chemischen Prozesse, auf denen die chemischen Vor- und Nachbehandlungen basieren, beleuchtet. Abschließend werden die Grenzflächenphänomene der Phosphatschichtbildung erläutert. Die Herstellung von Stählen wird hierbei nicht genauer betrachtet, da die Phosphatierung eine Oberflächenmodifikation des Zinküberzugs darstellt und die dabei ablaufenden chemischen und elektrochemischen Prozesse unabhängig vom verwendeten Stahlsubstrat ablaufen. Außerdem werden die relevanten Forschungsergebnisse bezüglich der hier untersuchten Zinküberzüge und Phosphatschichten, an denen diese Arbeit anknüpft, kurz zusammengefasst.

2.1 Die Feuerverzinkung von Stahl

Verzinkungen werden häufig als Korrosionsschutzbeschichtungen für Stähle eingesetzt. Sie bieten passiven Korrosionsschutz, indem sie eine Barriere zwischen dem Stahlsubstrat und der korrosiven Umgebung bilden. Demnach korrodiert zunächst die Zinküberzug, bis die Barrierefunktion nicht mehr gegeben ist. Darüber hinaus besitzen Zinküberzüge galvanischen Korrosionsschutz, da Zink weniger edel als Eisen ist [19]. Es korrodiert auch dann zuerst, wenn keine Barrierefunktion aufgrund von Schnittkanten oder mechanischen Beschädigungen des Zinküberzugs mehr gegeben ist [20]. Gängige Methoden zur Erzeugung von Zinkbeschichtung sind beispielsweise elektrochemische Verfahren oder thermische Spritzverfahren [21]. Standard der für die Automobilindustrie gefertigten Werkstoffe ist das Feuerverzinken [5].

Die Feuerverzinkung ist ein Verfahren bei dem Zink und weitere Legierungselemente in einer Schmelze vorliegen. Der Überzug entsteht, indem das Band in die Schmelze getaucht wird. Beim Verlassen des Bandes aus der Schmelze erstarrt die auf dem Band befindliche Flüssigphase zum Zinküberzug. So ist eine kontinuierliche Beschichtung von Stahlbän-

dern mit Zink und Zinklegierungen möglich. Der Prozess des Feuerverzinkens geht auf eine Erfindung von Frenchman Malouin aus dem Jahre 1742 zurück. Erste Patente auf einen Prozess zur Verzinkung und die kommerzielle Vertreibung verzinkter Metallwerkstoffe folgen im 19. Jahrhundert. Eine bedeutende Entwicklung stellt das kontinuierliche Verzinken dar, welche im Jahre 1860 zunächst an Drähten und 1936 auch für Bandbeschichtung Stand der Technik wird. Eine schematische Darstellung einer industriellen Feuerverzinkungsanlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt [22].

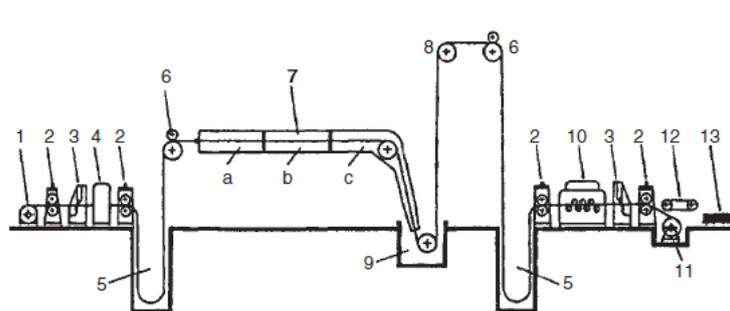


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Produktionsanlage zur kontinuierlichen Feuerverzinkung bestehend aus (1) Abwicklungsvorrichtung (2) Antriebsrolle (3) Schere (4) Schweißanlage (5) Ausgleichsschleifengrube (6) Antriebsrolle (7) Glühofen (8) Umlenkungsrolle (9) Schmelzbad (10) Richtungsmaschine (11) Aufwicklungsvorrichtung (12) Förderband und (13) Sortierung und Stapelung [22].

Eine Feuerverzinkungsanlage verfügt über ein Transportsystem aus Antriebs- und Umlenkrollen, welche es ermöglichen, ein sogenanntes Stahlcoil, also ein aufgerolltes Stahlband, voranzutreiben. Die Verzinkung beginnt mit einem Glühofen mit Verbrennungs-, Oxidations- und Redoxidationszone, in der das Band gesäubert wird. Darauf folgt, gegebenenfalls unter einer Schutzatmosphäre, das Eintauchen in die flüssige Zinkschmelze. Beim Verlassen der Schmelze werden Abstreifwalzen oder Lüftdüsen passiert, um die Dicke der Zinkbeschichtung einzustellen und die Oberfläche zu glätten. Nach einer Kühlpassage wird das Band erneut zu Coils gewickelt. Die Bandgeschwindigkeit kann, je nach Stahlsubstrat und gewünschter Zinkschichtdicke, bis zu 200 m/min betragen. Es existiert also nur eine kurze Kontakt- und damit Reaktionszeit zwischen Stahlsubstrat und Zinkschmelze. Dies ermöglicht die Bildung von Zinkbeschichtungen, die nur eine extrem dünne Grenzschicht zum Stahl aufweisen und fast ausschließlich aus der Zinklegierung bestehen. Beim Verlassen des Bandes aus der Schmelze erstarrt die oberflächennahe Schicht in der Flüssigphase zu kristallinen Strukturen. Die Morphologie dieser ist abhängig von den genauen thermodynamischen Bedingungen, die während der Produktion vorherrschen. An der Grenzfläche zur Atmosphäre finden außerdem chemische Korrosionsprozesse statt, welche zur Bildung einer Oxidschicht auf der Zinkbeschichtung führen [22]. Moderne Feuerverzinkungsanlagen

besitzen außerdem ein Dressiergerüst und eine Vorrichtung zur Applikation von chemischen Nachbehandlungen. Das Dressieren ist ein Walzprozess, welcher die Topographie der Werkstoffoberfläche und damit ihre Sekundäreigenschaften verändert [21]. Dies wird separat für Zn-Al und Zn-Al-Mg Legierungen in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 diskutiert. Chemische Nachbehandlungen, welche als temporäre Korrosionsschutzmittel eingesetzt werden, werden in Abschnitt 2.2 behandelt.

Die Zusammensetzung der Schmelze ist essentiell für die Eigenschaften des entstehenden Zinküberzugs. Kern vieler Entwicklungsarbeiten ist es, möglichst vorteilhafte Legierungen, also Mischungen aus mindestens einer metallischen und einer weiteren Komponente, zu erzeugen. Sie besitzen metallische Eigenschaften und darüber hinaus bessere Materialeigenschaften als ihre Einzelkomponenten. Neben mechanischen Kennwerten, wie ihrer Härte, sind für die Stahlindustrie vor allem verbesserte Korrosionseigenschaften einer Legierung relevant [23, 24]. Die Morphologie, welche sich bei der Erstarrung eines Überzuges ergibt, hängt zum einen von den gegebenen Elementkonzentrationen in der Schmelze und zum anderen von den externen Produktionsbedingungen, beispielweise der Abkühlrate, ab [25, 26].

2.1.1 Zn-Al-Legierungen

Erste Unternehmungen zur Zugabe von Al zu Zinkschmelzen bei Feuerverzinkungen gehen darauf zurück, bessere Biege-Eigenschaften des Werkstoffes zu erreichen, indem die Grenzschicht zwischen Stahlsubstrat und Zinküberzug angepasst wird. Bei reinen Zinkschmelzen bilden sich intermetallische Fe_xZn_y -Phasen, welche durch ihre Härte eine Delamination des Zinküberzugs bei Umformung zur Folge haben können. Durch Zugabe von bereits geringen Anteilen Al zur Zink-Schmelze wird eine Reaktion zwischen dem Zink der Schmelze und dem Eisen des Stahlsubstrats unterbunden. Es bildet sich keine Zn-Fe-Grenzschicht, sondern eine Zn-haltige Fe_2Al_5 - oder FeAl_3 -Grenzschicht aus. Diese bietet Vorteile für die mechanischen Kennwerte des Überzuges. Unter der Annahme, dass eine Fe_2Al_5 -Grenzschicht vorliegt, konnte ihr eine Schichtdicke von ca. $0,08\ \mu\text{m}$ zugeordnet werden [27–29].

Um zu veranschaulichen, welche Phasen sich im Volumen des Überzuges bei der Erstarrung der Schmelze ergeben, werden die Zustandsdiagramme der entsprechenden Mehrstoff-Systeme unter Gleichgewichtsbedingungen betrachtet, auch wenn diese im technischen Prozess nicht vorliegen. Die Aggregatzustände eines Einstoffsystems werden in Abhängigkeit des Drucks p und Temperatur T in ein Phasendiagramm eingetragen. Die Zustände zweikomponentiger Systeme werden in einem binären Phasendiagramm in Abhängigkeit der Temperatur T und Konzentration c des Systems abgebildet. Das binäre Phasendiagramm wird bei konstantem Druck, normalerweise dem atmosphärischem Druck p_0 betrachtet [30]. In Abbildung 2.2 ist das entsprechende binäre Phasendiagramm eines

Systems aus Zink und Aluminium dargestellt. Daraus geht hervor, welche Phasen sich abhängig von der Zinkkonzentration und Temperatur in einer homogenen Mischung aus Zink und Aluminium bilden. Es ist zu erkennen, dass bei hohen Zinkkonzentrationen bei Überschreitung der Erstarrungstemperatur erst Zn-Mischkristalle $L + (Zn)$ ausgebildet werden, in denen das gelöste Al eingebaut wird. Die Mischkristalle kristallisieren solange aus der Schmelze heraus, bis die eutektische Zusammensetzung erreicht wird. Im eutektischen Punkt erstarrt die Schmelze vollständig unter gleichmäßiger Abscheidung ihrer Bestandteile in lamellaren oder globularen Strukturen. Bei weiterer Abkühlung findet ein Phasenübergang zum Eutektoid $\alpha Al + (Zn)$ statt [31].

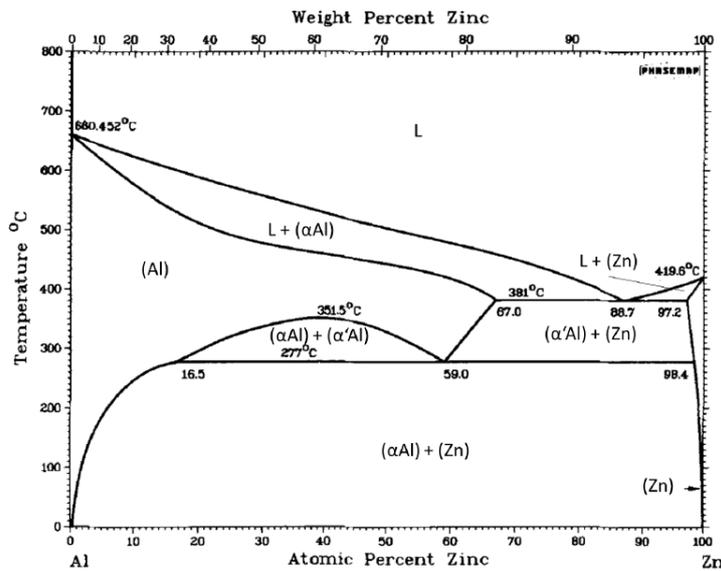


Abbildung 2.2: Binäres Phasendiagramm eines zink- und aluminiumhaltigen Systems [31].

Es konnten in vielen Studien Zusammenhänge zwischen der sich ergebende Mikrostruktur, beziehungsweise dem entstehenden Verhältnis von Zinkmischkristallen zu eutektischen Phasen, sowie der Korngröße, und mechanischen Eigenschaften der Legierung gefunden werden [32–34]. Es besteht außerdem ein Zusammenhang zwischen der Korngröße und den Korrosionseigenschaften des Materials [35].

In einer XPS-Untersuchung verschiedener Zink-Aluminium Legierungen von Feliu et al. konnte die Ausbildung eines Al_2O_3 -Films auf allen Oberflächen, trotz der verschiedenen Legierungszusammensetzungen, beobachtet werden. Dabei ist der Al-Gehalt an der Oberfläche mindestens so hoch wie im Volumen des Überzuges, in der Regel jedoch höher. Dies wird auf Segregationsprozesse beim Erstarren des Überzuges zurückgeführt [8, 9]. Die Löslichkeit von festem Aluminium in Zink ist stark begrenzt, da Al als fcc Gitter und Zink als hcp Gitter vorliegt. Liegen beide Komponenten als Flüssigphasen vor, liegen kei-

ne geordneten Kristallstrukturen vor und die Löslichkeit steigt an. Beim Abkühlen der Schmelze ist es für Al thermodynamisch unvorteilhaft in Zink gelöst zu bleiben. In Folge dessen migriert es aus der Zn-reichen Phase an die Korngrenzen der Zinkmischkristalle und an die Oberfläche [36]. Auf die Oberflächenchemie, sowie die Topographie wirkt sich weiterhin der Dressiervorgang aus [37]. In den beim Dressieren mechanisch beanspruchten Bereichen wird die Al-reiche Oxidschicht zerstört und oberflächennahes Zink wird zunächst oxidiert, bzw. hydroxiliert. Bei weiterer Exposition der Oberfläche diffundiert Al an die Oberfläche, sodass sich der Zn-Anteil der Oberfläche wieder reduziert [38].

Aufgrund der Al-reichen Oberfläche von Zn-Al-Legierungen kann ein besserer Korrosionsschutz in wässrigen Medien und hohen Temperaturen, sowie unter Freibewitterung gegenüber Reinzink Überzügen nachgewiesen werden [39–42]. Das Schichtsystem aus Stahlwerkstoff, der Fe_2Al_5 -Phasengrenze, Zn-Mischkristallen η und der Al_2O_3 -Oxidschicht ist in Abbildung 2.3 dargestellt [42]. Der in dieser Arbeit untersuchten Zn-Al-Legierung sind 0,5 Gew% Al in der Schmelze zugesetzt. Auf diese Verzinkung wird sich im Folgenden mit dem Produktnamen Z bezogen.

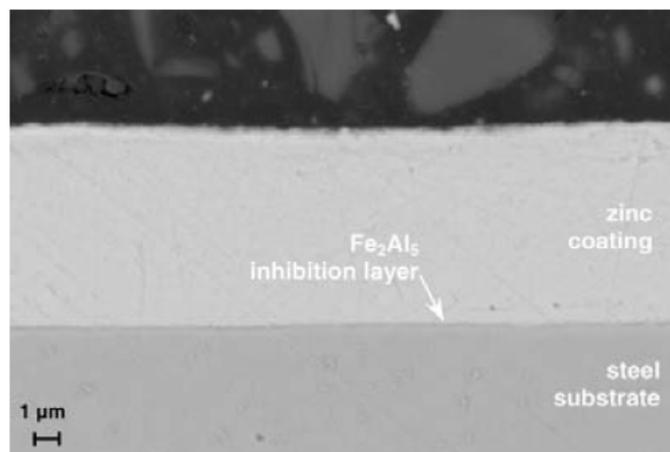


Abbildung 2.3: REM Aufnahme einer Zn-Al-Legierung mit 0,2 Gew% Al im Querschnitt. Der Überzug bildet eine Fe_2Al_5 -Grenzschicht zum Stahl aus. Das Volumen des Überzuges besteht aus Zn-Mischkristallen η . An der Oberfläche bildet sich ein Al_2O_3 Film aus [42].

2.1.2 Zn-Al-Mg-Legierungen

Der Zusatz von geringen Mengen Mg zu Zn-Al-Schmelzen ist ein vielversprechender Ansatz für die Weiterentwicklung von Zn-Al-Legierungen, denn Magnesium besitzt ein stark negatives Elektrodenpotential und bietet auf Basis dessen potentiell verbesserte Korrosi-

onsschutzeigenschaften. Außerdem ist das Verzinken bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen möglich, da der Schmelzpunkt eines Zn-Al-Mg Gemischs niedriger liegt, als bei Zn-Al-Gemischen [11].

Weiterhin bleiben die Ausbildung einer Fe_xAl_y -Grenzschicht und damit ihre technischen Vorteile durch Zugabe von Mg zur Schmelze erhalten. Die Morphologie der Haftungsschicht zwischen Stahl und Zinküberzug ist abhängig von den vorliegenden Produktionsbedingungen. Insbesondere der Mg-Gehalt in der Schmelze nimmt Einfluss auf die Ausprägung dieser Grenzschicht. Es kann beobachtet werden, dass die Dicke der Haftungsschicht bei einem auf bis zu 5 Gew% steigendem Mg-Gehalt reduziert wird. Außerdem sinkt die Korngröße der intermetallischen Fe_xAl_y -Phasen. Welche Fe_xAl_y -Phasen vorliegen, kann nicht allgemein beantwortet werden. Verschiedene Studien können sowohl Fe_2Al_5 - und Fe_4Al_3 -Phasen, teilweise mit Zinkeinschlüssen, nachweisen [43–45].

Zn-Al-Mg-Überzüge bilden beim Erstarren eine kompliziertere Morphologie als Zn-Al-Überzüge aus. Die Erstarrung einer Zn-Al-Mg-Schmelze wird erst unter Gleichgewichtsbedingungen in einem ternären Phasendiagramm mit den Konzentrationen des Gemischs auf den Koordinatenachsen betrachtet. In Abbildung 2.4 ist dies als Liquidusprojektion dargestellt. Der Darstellung lässt sich entnehmen, welche Phasen bei gegebener Konzentration unter isothermen Bedingungen aus der Schmelze erstarren. Da sich die Zusammensetzung der Schmelze in Folge der Separierung erstarrter Phasen verändert, ergeben sich Pfade in Richtung niedriger Temperaturen an den Grenzen der Erstarrungszonen [46]. Aus dem Diagramm geht hervor, dass beim Erstarrungsprozess einer zinkreichen Schmelze erst die Zn-Phasen und die intermetallischen $\Theta = \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ und $\eta = \text{MgZn}_2$ Phasen abgeschieden werden, bis der eutektische Punkt E_3 erreicht wird und sich die eutektische Phase aus der Zn, $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ und einer Zn-Al-Mischphase bildet [47].

Analog zum beschriebenen Phasendiagramm bestehen industriell gefertigte Zn-Al-Mg-Legierungen im Querschnitt aus der zuvor beschriebenen Fe_xAl_y -Grenzschicht zum Stahl und Al-haltigen Zinkmischkristallen, welche von binärem und ternärem Eutektikum umgeben sind. Der Anteil von eutektischen Phasen gegenüber Zn-Mischkristallen nimmt mit steigendem Mg-Anteil in der Schmelze zu. Die im Phasendiagramm beschriebenen $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ und MgZn_2 Phasen können ebenfalls nachgewiesen werden, wobei diese ebenfalls abhängig vom Mg-Anteil auftreten. Die Morphologie beeinflusst letztendlich die Sekundäreigenschaften des Überzugs. So kann eine Erhöhung der Mikrohärtigkeit und ein verbesserter Korrosionsschutz durch Reduktion der Zinkkorngröße mit steigendem Mg-Gehalt erreicht werden [48–50].

Auch die Oxidschicht an der Oberfläche der Zn-Al-Mg-Legierungen bildet sich abhängig von der Morphologie des Überzuges aus und ist damit ebenfalls abhängig von den vorliegenden Konzentrationen von Mg, Zn und Al. Viele an verschiedenen Zn-Al-Mg durchgeführten Studien untermauern, dass sich im Allgemeinen eine Mg-dominante Oxidschicht mit einer Dicke von circa 4 nm bis 5 nm ausbildet. Dies lässt sich analog zu Zn-

Al-Legierungen darauf zurückführen, dass diejenigen Elemente mit der höchsten Sauerstoffaffinität in der Flüssigphase durch Segregationsprozesse an der Oberfläche mit Sauerstoff reagieren. Neben MgO kann auch Al_2O_3 in der Oxidschicht nachgewiesen werden. Die Oxidation von Zink wird durch die Ausbildung der Mg- und Al-reichen Oxidschicht verhindert. Der Al-Anteil in der Oxidschicht nimmt mit steigendem Al-Gehalt in der Schmelze zu. Ist eine Zusammensetzung erreicht, bei der sich keine Zn-Dendriten mehr ausbilden, übernimmt Al den höchsten Anteil in der Oxidschicht. Weiterhin ist die chemische Zusammensetzung der Oberfläche abhängig von der sich darunter befindlichen Phase. Beispielsweise bildet sich über den Zn-Mischkristallen eine dünnere und ZnO lastigere Oxidschicht, ähnlich wie bei Zn-Al-Legierungen, aus. Der Effekt nimmt ab, je mehr Al und Mg im Überzug enthalten sind [12, 51, 52].

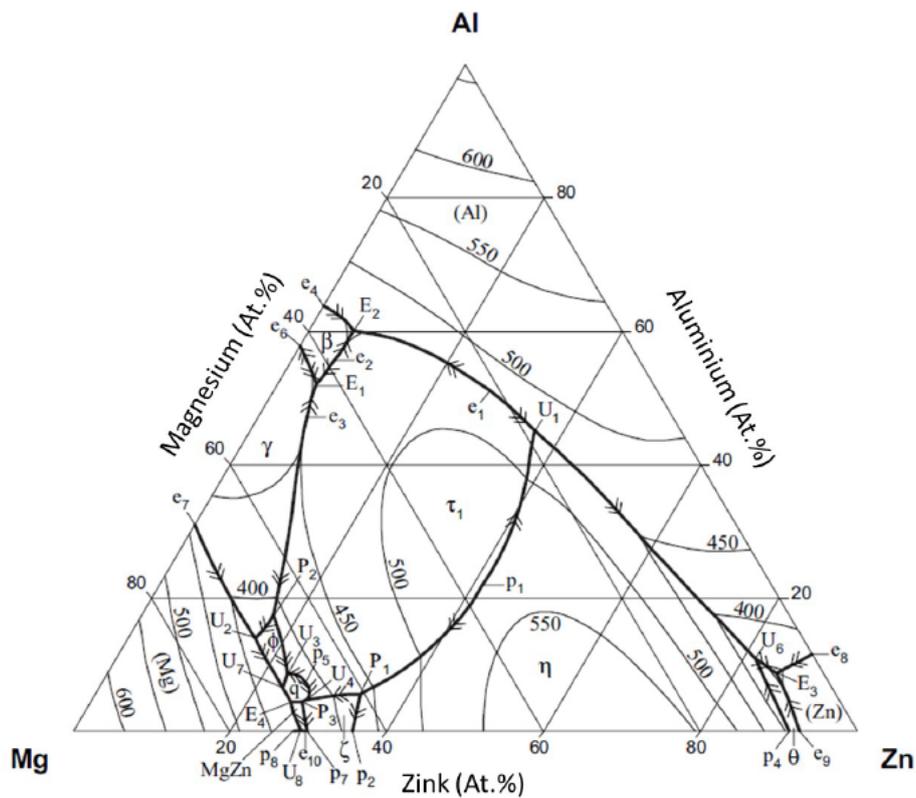


Abbildung 2.4: Ternäres Phasendiagramm eines zink-, aluminium-, und magnesiumhaltigen Systems [47].

Da die Oxidschicht härter und brüchiger ist, als die sich darunter befindlichen metallischen und intermetallischen Phasen, zerbricht diese in den beim Dressiervorgang mechanisch beanspruchten Bereichen. Die darunter befindlichen Phasen erreichen die Oberfläche und

es bildet durch den Kontakt mit der Atmosphäre eine dünnere, Al-reichere Oxidschicht aus [12].

Zn-Al-Mg-Überzüge sind vor Allem für die Automobilindustrie von besonderem Interesse. Sie eignen sich nicht nur aufgrund ihrer geringeren Dichte für den Leichtbau, sondern ermöglichen ebenfalls Einsparung in der Schichtdicke aufgrund ihrer verbesserten Korrosionsschutzeigenschaften [42, 53]. So bieten sie das Potential, Autos und Kraftfahrzeuge günstiger, ökonomischer und ökologischer herzustellen [54]. Der vorliegende Zn-Al-Mg-Überzug bestehend aus 1,6 Gew% Al und 1,1 Gew% Mg, wird im Folgenden als ZM bezeichnet.

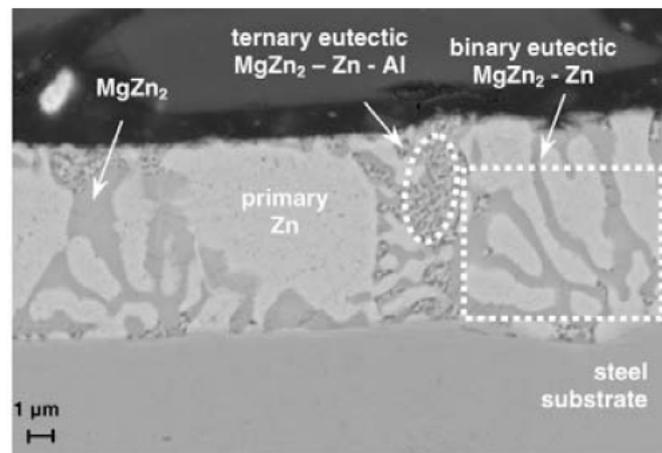


Abbildung 2.5: REM Aufnahme einer Zn-Al-Mg-Legierung mit 2,0 Gew% Al und 2,0 Gew% Mg im Querschnitt. Der Überzug bildet eine Fe_xAl_y -Grenzschicht zum Stahl aus. Das Volumen des Überzuges besteht aus Zn-Mischkristallen, welche von eutektischen Phasen umgeben sind. An der Oberfläche bildet sich ein MgO- und Al_2O_3 -reicher Film aus [42].

2.2 Temporäre Korrosionsschutzmittel

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, werden als abschließendes Korrosionsschutzsystem temporäre, mineralölbasierte Produkte auf die Zinküberzüge appliziert. Sie werden als temporär bezeichnet, da sie grundsätzlich im Zuge der Weiterverarbeitung des Werkstoffes entfernt werden. Sie dienen dazu, die Oberflächen während Transport und Lagerung vor Korrosion zu schützen. Korrosionsreaktionen führen über lange Zeiträume zu einer Schädigung des Werkstoffes, was unter wirtschaftlichen, ökologischen und sicherheitsrelevanten Aspekten zu vermeiden ist. Aus wissenschaftlicher Sicht bezeichnet Korrosion eine chemische oder elektrochemische Reaktion einer metallischen Oberfläche mit einer Che-

mikalie, mit der sie sich in Kontakt befindet. Bei einer rein chemischen Korrosion wirkt eine nicht-leitenden Chemikalie auf eine metallische Oberfläche ein. Als relevantes Beispiel ist die Bildung von Metalloxydation durch die Einwirkung der Umgebungsluft auf eine Metalloberfläche zu nennen. Die elektrochemische Korrosionsreaktion lässt sich auf die Bildung von Zonen positiver und negativer Ladung an der Grenzfläche zwischen einer Werkstoffoberfläche und einem Elektrolyt zurückführen. Durch die Potentialunterschiede zwischen lokaler Kathode und Anode wird ein Elektronenstrom im Metall und ein Ionenstrom im Elektrolyt erzeugt, welcher die chemische Zusammensetzung der Oberfläche verändert [55–57].

Die Funktionsweise dieser Produktkategorie resultiert aus dem physikalischen Schutz durch die Mineralölbasis. Diese bildet eine Barriere zwischen der Werkstoffoberfläche und der Atmosphäre. Da durch Diffusionsprozesse dennoch korrosive Moleküle an die Oberfläche gelangen können, sind einem temporärem Korrosionsschutz darüber hinaus Korrosionsschutzadditive zugesetzt, welche die Korrosionsreaktion unterbinden oder abschwächen sollen. Zu den häufigsten Additivklassen zählen Detergentien, Antioxidantien, Korrosionsschutzadditive, antiwear/extreme pressure Additive, sowie Viskositäts- und Reibungsmodifizierende Additive. Oft übernimmt ein Additiv auch mehrere dieser Funktionen [58]. Im Folgenden wird die chemische Struktur und Wirkungsweise von Detergentien dargestellt.

2.2.1 Detergentien in temporären Korrosionsschutzmitteln

Bei Detergentien handelt es sich um in Öl gelösten Tenside. Sie bestehen wie alle Tenside aus einer polaren und damit hydrophilen Kopfgruppe und einem unpolaren lipophilen Rest. Dies ermöglicht es ihnen, an der Grenzfläche zwischen zwei unmischbaren Phasen zu wirken. Sulfonate, Phenate und Salicylate sind die häufigsten eingesetzten Tenside. Sie werden aus der Neutralisation der jeweiligen organischen Säure mit Alkalimetallen hergestellt. Bei ungefähr gleichem Verhältnis von Base zu Säure werden die Tenside als neutral bezeichnet. Überbasische Tenside bilden inverse Mizellenstrukturen um die Nanopartikel des Metallcarbonats aus dem neutralen Tensid aus.

Partikelartige Ablagerungen von polaren Spezies an der Metalloberfläche, welche in Folge von Oxidationsprozessen entstehen, werden durch Sulfonate dispergiert und im Falle von überbasischen Sulfonaten neutralisiert [59, 60]. Weiterhin haben sie filmbildende Eigenschaften, wodurch sich die Gleit- und Reibungseigenschaften der Oberfläche verbessern [61–63]. Dieser Eigenschaft können sowohl chemische, als auch physikalische Wechselwirkungsmechanismen zu Grunde liegen. Eine physikalische Adsorption der Sulfonate durch Van-der-Waals Kräfte oder elektrostatische Anziehung weist eine hohe Adsorptionsrate auf, durch die sich Multilagen des Adsorbats bilden können. Da die Bindungskräfte vergleichsweise schwach sind, ist die Anbindung reversibel und temperaturabhängig. Adsorption durch eine chemische Bindung resultiert in der Formation von Monolagen. Die

chemischen Bindungskräfte sind deutlich höher, dementsprechend ist auch die Bildung des Adsorbats stabiler und irreversibel. Mögliche Adsorptionsmechanismen sind Ionenaustausch, Ionenpaarung, Säure-Base Wechselwirkungen, Polarisierung des π -Elektrons, Wirkung von Dispersionskräften und Wasserstoffbrückenbildung. Die Filmbildung ist sowohl unter chemischer, als auch unter physikalischer Wechselwirkung auf die Wechselwirkung einzelner Tenside, nicht deren Mizellenstrukturen, mit einer Oberfläche zurückzuführen [64].

Häufig wird Ca-Sulfonat als Detergent eingesetzt. Der Aufbau des Sulfonats aus polarer Kopfgruppe und unpolare Kohlenwasserstoffkette ist in Abbildung 2.6 dargestellt [65].

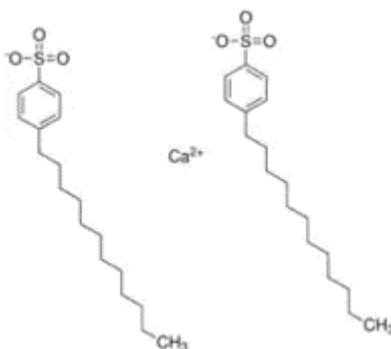


Abbildung 2.6: Aufbau eines neutralen Ca-Sulfonats [65].

2.3 Die Phosphatierung von Metallen in der Automobilindustrie

Die Phosphatierung von Metallen geht auf eine Erfindung aus dem Jahre 1911 von Thomas Coslett zurück, bei der Zinkphosphate auf einer Eisenoberfläche durch das Kochen in einer zink- und phosphorsäurehaltigen Lösung abgeschieden werden, um den Korrosionsschutz des Werkstoffes durch die schützende Beschichtung zu verbessern [17]. Heute wird die Phosphatierung von der Automobilindustrie als ein mehrstufiger chemischer Vorbehandlungsprozess genutzt, welcher nicht nur den Korrosionsschutz des phosphatierten Werkstoffes verbessert, sondern auch eine optimale Haftung des folgenden Lacksystems garantiert [18, 66]. Es bildet sich eine mikrokristalline Zinkphosphatbeschichtung auf der metallischen Werkstoffoberfläche durch den Kontakt mit einer sauren Lösung aus Phosphorsäure, Zinkionen und Nitriten als Beschleuniger. Der Aufbau einer hierfür typischerweise genutzten industriellen Phosphatieranlage ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

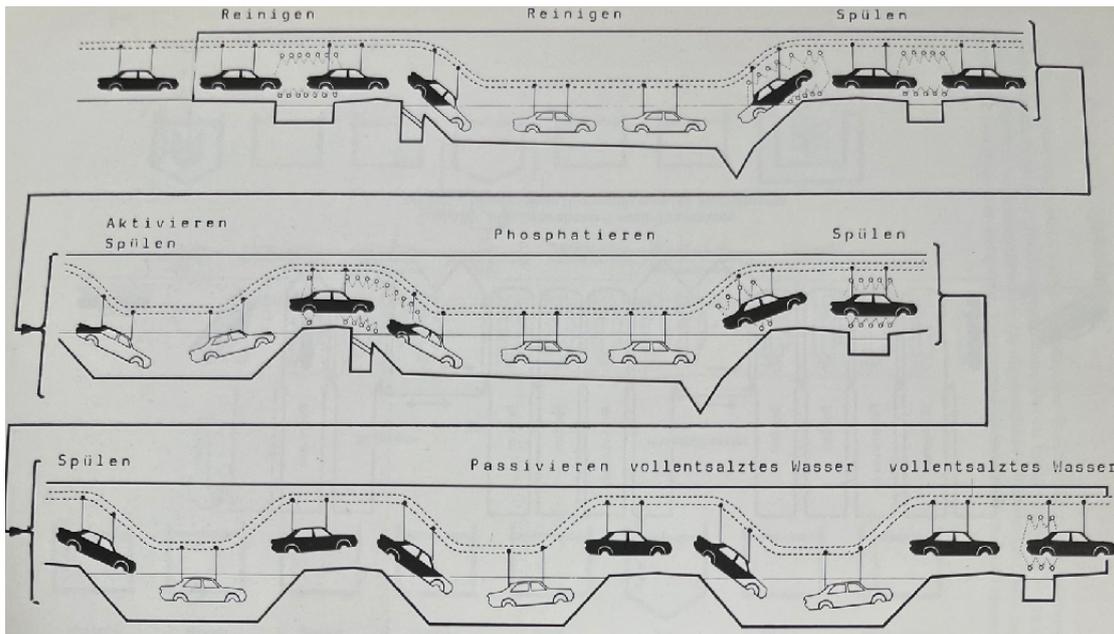


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer Neunzonen-Spritz-/Tauch-Durchlaufanlage [18].

Bei der Oberflächenkonditionierung in einer Phosphatierlinie wird die zu behandelnde Werkstoffoberfläche sukzessiv in Kontakt mit den notwendigen chemischen Behandlungsmedien gebracht. Als Vorbehandlung wird eine alkalische Reinigung und eine Aktivierungsstufe durchlaufen. Die Konversion der metallischen Oberfläche findet bei Kontakt mit der Phosphatierlösung statt. Für die Applikation der Behandlungslösungen kommen prinzipiell mehrere Methoden in Frage. Für Flachbandprodukte und geringere Stückzahlen sind das Aufstreichen der Lösungen per Hand, Spray-Coatings und Aufwalzverfahren möglich. In der Automobilindustrie werden am häufigsten Tauch- und Spritzverfahren oder eine Kombination der beiden Verfahren eingesetzt, da sie keine Begrenzungen für Menge und Größen der zu phosphatierenden Flächen besitzen und hohen Durchsatz ermöglichen. Der Hauptunterschied zwischen Spritz- und Tauchverfahren ist die Relativbewegung zwischen der Behandlungslösung und der Werkstoffoberfläche. Während diese bei Tauchverfahren relativ gering ist und nur durch Umwälzung des Bades beeinflusst werden kann, ist diese bei Spritzverfahren insgesamt höher und durch den Spritzdruck variabel. Dabei sind Drücke von 1 bar bis hin zu 50 bar möglich, jedoch ist der Energieverbrauch von höheren Drücken unvorteilhaft und nur für geringe Stückzahlen sinnvoll [18]. Bei der in Abbildung 2.7 dargestellten Anlage handelt es sich um eine Neunzonen-Spritz-/Tauch-Durchlaufanlage. Bei diesem Anlagentyp können die Spritzzonen ausgelassen werden, sodass sie auch als reine Tauchanlage verwendet werden kann. Über eine Transportvorrichtung werden die zusammengefügte Karosserien durch die Behandlungs-

zonen der Phosphatieranlage gefahren. Die Reinigungs- und Phosphatierlösung verfügen über eine Badheizung. Das Phosphatierbad besitzt weiterhin eine Vorrichtung zur Erfassung von ausfallendem Eisenphosphat. Zwischen den Prozessschritten sind Spülen eingebaut, um die Lösungsreste des vorherigen Prozessschrittes zu entfernen. Für diese Spülen und den Ansatz des Reinigungs- und Phosphatierbades kann Trinkwasser mit einem Gesamtsalzgehalt von 300 mg/L verwendet werden. Die letzte Spüle in der Phosphatieranlage wird mit vollentsalztem Wasser durchgeführt, da dies die Blasenbildung des anschließenden Lacksystems reduziert [18].

Ein wichtiger Punkt ist die Aufbereitung des beim Phosphatieren entstehenden Abwassers, denn dieses enthält umweltschädliche organische und anorganische Verbindungen. Während aus dem Reinigungsbad vor allem Öle, Fette und Emulgatoren anfallen, entstehen durch den Phosphatierschritt giftige chromat-, cyanid-, nitrit- und insbesondere nickelhaltige Abfälle. Aufgrund der hohen Gesundheits- und Umweltbelastung [67–70], sowie den hohen Kosten für die Entsorgung Ni-haltiger Abfälle besteht großes Interesse daran, nickelfreie Phosphatierungen oder gänzlich neue Vorbehandlungen zu entwickeln, welche die klassische Phosphatierung ersetzen [71]. Beispielsweise sind Silan- oder Zr-Oxid basierte Vorbehandlungen als vielversprechende Ansätze zu nennen [17, 72–75].

2.3.1 Reinigung von Metallen

Die Reinigung der Werkstoffoberfläche ist ein entscheidender Prozessschritt in der Phosphatierlinie, denn die Konversionschemie der Phosphatierlösung beruht auf einem sauren Beizangriff auf die metallische Oberfläche. Hierfür muss die Oberfläche durch einen Reiniger von Fetten, Ölen und Verschmutzungen befreit werden, ohne diese exzessiv zu beschädigen [76].

Für eine vereinfachte, systematische Betrachtung eines Reinigungsprozesses werden die chemischen Zusammensetzung des Reinigungssystems, mechanische Einwirkung des Reinigers auf eine Oberfläche, thermische Effekte und die Kontaktzeit zwischen Reiniger und Oberfläche als relevante Faktoren isoliert betrachtet [77]. In technischen Prozessen erfolgt die Wahl dieser Parameter nicht unabhängig voneinander. Weiterhin ist in großtechnischen Anlagen nicht nur eine optimale Reinigungsleistung, sondern auch die Wirtschaftlichkeit der Reinigungszone relevant. Davon sind in besonderem Maße die Temperatur des Reinigers aufgrund der Energiekosten und die Kontaktzeit zwischen Reiniger und Werkstoff betroffen, da diese vom Durchsatz der Anlage abhängig ist. Stand der Technik sind wässrige alkalische Reiniger. Sie sind weniger umweltschädlich und gesundheitsschädlich als organische Lösungsmittel [78].

Alkalische Reiniger bestehen im Allgemeinen aus einem Reinigergerüst, durch dessen Lösung in Wasser pH-Werte von bis zu 14 erreicht werden können. Zusätzlich neutralisieren und dispergieren sie saure Bodensätze. Hierfür können beispielsweise NaOH oder KOH

verwendet werden. Ihre Reinigungswirkung basiert auf der Verseifung von tierischen oder pflanzlichen Fetten und Fettsäuren. Weiterhin können Silikate eingesetzt werden, welche Alkalität über Hydrolyse erzeugen. Silikate bilden beim Reinigungsprozess dünne Filme auf Metalloberflächen, welche sie vor Korrosion durch die Reinigerlösung schützen [79, 80]. Tenside werden einem Reiniger zugegeben, da sie die Benetzungseigenschaften des Reinigers verbessern, indem sie die Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenspannung des Gemischs herabsetzen. Durch sie können außerdem wasserunlösliche Komponenten emulgiert werden. Kationische Tenside sind für den Einsatz in der metallverarbeitenden Industrie im Gegensatz zu nicht-ionischen und anionischen Tensiden weniger verbreitet, da diese vermehrt an die Metalloberfläche adsorbieren können und so potentiell Folgeprozesse stören [78, 79]. Darüber hinaus können Reiniger Phosphate, beispielsweise Pyrophosphat, Orthophosphat oder Polyphosphat, und Komplexbildner wie Alkanolamine, Gluconate und Phosphonate enthalten, da diese Wasser enthärten und oxidische und hydroxidische Verbindungen auf der Metalloberfläche entfernen können [80].

Die Reinigung einer Oberfläche stellt im Wesentlichen ein Grenzflächenphänomen dar. Die Reinigung basiert auf der Benetzung der zu behandelnden Oberfläche mit dem Reiniger. Die im Flüssigkeitsvolumen gelösten Tenside umnetzen und lösen den Ölfilm auf der Oberfläche, indem sie Mizellen bilden in denen das Öl eingeschlossen wird. Die Mischphase aus Öl und Tensiden wird in das Volumen der Lösung abtransportiert [81]. Inwieweit ein Reiniger mit der Werkstoffoberfläche reagieren kann hängt von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und des Reinigers, sowie dem vorliegenden pH-Wert der Lösung ab. In Abbildung 2.8 ist die Löslichkeit der Legierungselemente von Z- und ZM-Überzügen in Abhängigkeit des pH-Wertes des Mediums dargestellt [82, 83]. Es ist zu erkennen, dass die Löslichkeit von Zn-Ionen im gesamten dargestellten pH-Intervall gegeben ist. Al-Ionen hingegen besitzen eine geringere Löslichkeit in neutralen pH-Bereich von ca. 4 bis 8 durch die Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$. Mg-Ionen sind bis zu einem pH-Wert von ca. 12 gut löslich, bei höheren pH-Werten bildet sich passivierendes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus [82].

Die Auswirkungen einer alkalischen Reinigung werden auch an feuerverzinkten Oberflächen untersucht. Mehrere Studien sind zu dem Ergebnis gekommen, dass sich durch alkalische Medien die chemische Zusammensetzung der Oberfläche von Z und ZM Überzügen verändert. Durch oberflächenanalytische Untersuchungen an alkalisch gereinigten Z Proben konnten Berger et al. eine Reduktion von Kohlenstoffhaltigen Belegungen und das Herauslösen von Al-Oxiden aus der Oxidschicht nachweisen. Diese besteht nach alkalischer Behandlung zunehmend aus Zn-Oxiden/-Hydroxiden. Durch eine Verlängerung der Behandlungsdauer oder eine Erhöhung der Temperatur verstärkt sich dieser Effekt, bis praktisch kein Al mehr an der Oberfläche nachweisbar ist [84]. Die Veränderung der Oxidschichtzusammensetzung konnte auch von Saarimaa et al. beobachtet werden [85]. Es wurde festgestellt, dass sich die Reaktivität der Oberfläche, gemessen an der Zinkkorrosion in einem feuchten CO_2 -haltigen Milieu, erhöht. Die Auflösung von Al ist ebenso für Zn-Al-Legierungen mit anderen Legierungszusammensetzungen nachweisbar [86, 87].

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ist der Aufbau der Oxidschicht von ZM-Überzügen komplexer. Er unterscheidet sich durch seinen Mg-Gehalt von Zn-Al-Legierungen. Eine Studie von Pohl et al. konnte ebenfalls eine Erhöhung des Gehalts von oberflächlichem Zn^{2+} feststellen und diese auf das Lösen von Mg/Al-Oxiden/-Hydroxiden zurückführen [88]. Ortsaufgelöste Untersuchungen von Cetinkaya et al. zeigen, dass durch Defektstellen in der Oxidschicht auch aus den ternären eutektischen Phasen metallisches Al gelöst wird. Auf Zinkmischkristallen lässt sich eine Aufrauung beobachten, welche nahelegt, dass auch diese mit einer alkalischen Lösung wechselwirken [82].

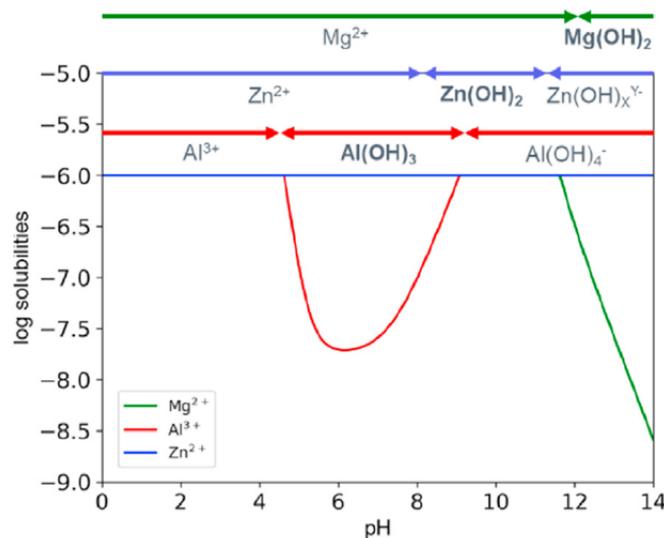


Abbildung 2.8: Löslichkeit von Mg-, Zn- und Al-Ionen in Abhängigkeit des pH-Wertes einer wässrigen Lösung bei $T=25^\circ\text{C}$ und einer Konzentration von $c=1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ [82].

2.3.2 Phosphatierung

Die Zinkphosphatierung ist ein chemisches Verfahren zur Abscheidung einer unlöslichen kristallinen Phosphatschicht auf Metalloberflächen. Die Konversionschemie basiert auf dem Beizangriff der metallischen Oberfläche bei Kontakt mit der Prozesslösung, bei dem Metallionen in diese übergehen. In Folge fallen Phosphatkristalle durch das Überschreiten ihrer Löslichkeitsgrenze an der Metalloberfläche aus, sodass keine zusätzliche Stromzufuhr benötigt wird [16]. Phosphatierverfahren sind prinzipiell auf vielen verschiedenen Oberflächen, beispielsweise Eisen-, Zink-, Cadmium-, Magnesium- und Manganlegierungen anwendbar [89]. In diesem Abschnitt wird sich auf das Verfahren zur Phosphatierung von Zink und dessen Legierungen beschränkt.

Die Prozesslösung zur Phosphatierung besteht im Wesentlichen aus der wässrigen Lösung der für den Beizangriff benötigten Säure. Hierfür werden typischerweise anorganische Säuren, vorzugsweise Phosphorsäure und Salpetersäure verwendet. Die Phosphatierlösung besitzt einen pH-Wert von ca. 3. Industriestandard sind sogenannte beschleunigte Phosphatierbäder, denen beispielsweise Nitrit, Nitrat, Chlorate oder Peroxide zugesetzt werden. Diese erhöhen die Reaktionskinetik und sind für den Abtransport von entstehendem Wasserstoff zuständig. Für die Phosphatierung von Al-haltigen Oberflächen, wie es bei feuerverzinktem Material der Fall ist, sind Fluoride oder Fluoridverbindungen enthalten [16, 90].

Der Schichtbildungsmechanismus der Phosphatierung verläuft in drei Teilschritten, welche hier für eine Zinkoberfläche beschrieben werden. Die Schichtbildung beginnt mit dem Beizangriff der Phosphorsäure auf die Zinkoberfläche an einer lokalen mikroskopischen Anode. Unterhalb eines pH-Wertes von 5,4 gehen Zink und dessen Oxide als Zn_2^+ in Lösung [91, 92]



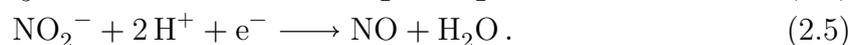
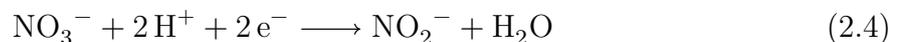
Gleichzeitig erfolgt eine Reduktion an einer Mikrokathode, bei der sich die aus der Oxidationsreaktion zurückbleibenden Elektronen mit Wasserstoff aus der Lösung verbinden. Dieser liegt zunächst als Adsorbat auf der Oberfläche vor und geht dann in Lösung [17]



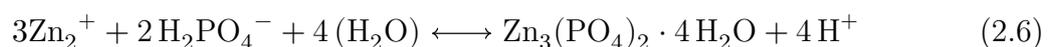
Lokale kathodische und anodische Zonen liegen auf einer realen metallischen Oberfläche aufgrund von Inhomogenitäten, beispielsweise intermetallischen Korngrenzen vor. Durch sie werden geringe Potentialunterschiede innerhalb einer Oberfläche erzeugt, welche elektrochemische Reaktionen auslösen können [17]. Durch die Redox-Reaktion



steigt der pH-Wert an der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und Lösung. Durch in-situ Messungen des pH-Wertes kann ein lokaler Anstieg auf 4,5 nahe der Grenzfläche nachgewiesen werden [93]. In beschleunigten Systemen findet außerdem die Reduktion des Beschleunigers statt [94]



Wenn das Löslichkeitsprodukt des ternären Zinkphosphats $K_L(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 5 \cdot 10^{-36}$ [95] erreicht wird, fällt es gemäß



an der Oberfläche als Mineral aus. Dieses wird als Hopeit bezeichnet. Solange, wie das Metall mit der Säure in Kontakt bleibt, wird diese Reaktionskette aufrecht erhalten. Bei steigendem Bedeckungsgrad der metallischen Oberfläche mit Phosphat nimmt der Beizangriff auf die Oberfläche und in Folge die Schichtbildung ab [17, 94]. Die bei der Phosphatierung von Zinküberzügen ablaufenden chemischen Prozesse sind in Abbildung 2.9 dargestellt.

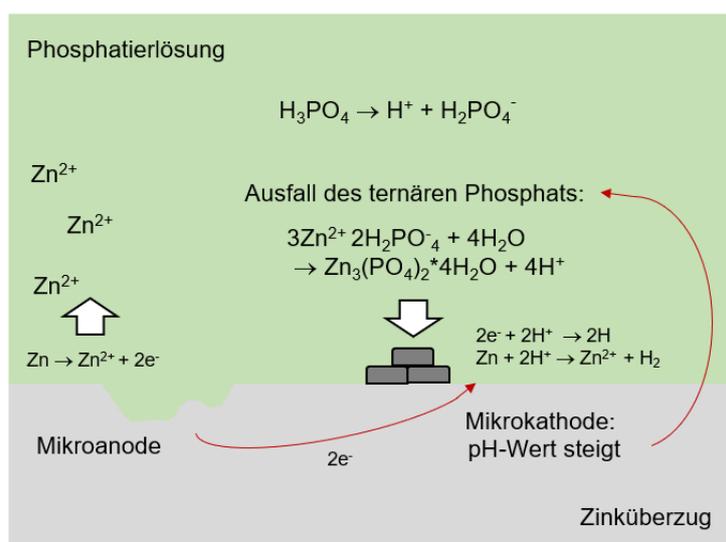
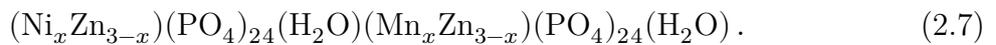


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Phosphatierens eines Zinküberzuges [17, 96].

Die Qualität einer abgeschiedenen Phosphatschicht wird anhand diverser Kennwerte kontrolliert. Gravimetrische Methoden ermöglichen die Bestimmung des Schichtgewichts, beziehungsweise des Flächengewichts, durch Messung des Gewichtsverlust der Probe nach chemischen Ablösen der Phosphatschicht. Der Zusammenhang zwischen Flächengewicht und Schichtdicke wird über die effektive Dichte der Phosphatschicht gegeben. Hopeit besitzt eine Dichte von $3,04 \text{ g/cm}^3$, jedoch sind Abweichungen von diesem theoretischen Wert aufgrund der Porosität und Inhomogenität der Kristalle zu erwarten. Daher wird für Phosphatschichten die sogenannte scheinbare Dichte als Maß herangezogen. Diese Größe kann stark schwanken und Werte im Bereich von $0,9 \text{ g/cm}^3$ bis $2,07 \text{ g/cm}^3$ annehmen [18]. Die Porenverteilung und die Porenfläche wird über elektrochemische Verfahren, beispielsweise der durch Messung des elektrischen Stromwiderstandes zwischen zwei unphosphatierten und zwei phosphatierten Proben, bestimmt. Dabei entspricht die ermittelte Widerstandsdifferenz dem Widerstand der Poren, welche sich mit dem Elektrolyt befüllen. So konnten dem Hohlraumvolumen 0,01% bis 0,05% des Gesamtvolumens verschiedener Phosphatschichten zugeordnet werden. Weiterhin kann mittels Taststiften oder Rasterkraftmikroskopie die Rauheit der Phosphatschicht bestimmt werden. Die auf

der Oberfläche abgeschiedenen Kristalle können hinsichtlich ihrer Größe und Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie und ihrer Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden [18].

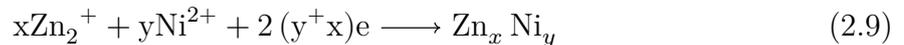
Besonders die Porosität einer Phosphatschicht ist eine technisch relevante Größe [97]. Poren bieten eine gute Lackanbindung durch die Erhöhung der effektiven Oberfläche, jedoch machen sie die Metalloberfläche anfällig für Korrosion. Es konnte mehrfach gezeigt werden, dass sich durch den Zusatz von Triaktionen in die Phosphatierung, welche zusätzlich Ni^{2+} und Mn^{2+} als schichtbildende Elemente enthalten, eine feinere und homogenere Phosphatschicht abscheidet. Da so weniger Kontakt zu einer korrosiven Umgebung geboten wird, verbessern sich auch die Korrosionseigenschaften des Schichtsystems [98–101]. Satoh et al. konnte zeigen, dass Mn^{2+} und Ni^{2+} gemäß



in die Phosphatkristalle eingebaut werden [99]. Sie können das Zink in der Kristallstruktur des Hopeits ersetzen, da sie ungefähr den gleichen Ionenradius besitzen [71]. Auch die Stabilität gegenüber alkalischen Medien wird verbessert, da sich bei Kontakt mit dem alkalischen Medium ein weniger gut löslicher Mn-Hydroxidfilm bildet [102–104]. Zimmermann et al. haben den Einfluss von Ni^{2+} auf die Bildung der Phosphatschicht intensiv untersucht. Sie konnten nachweisen, dass sich die alkalische Stabilität durch die Abscheidung von Ni in elementarer Form auf der Zinkoberfläche gemäß



verbessert [66, 103, 104]. Es konnte außerdem eine Bildung von Zn-Ni Legierungen gemäß



in den Poren der Phosphatschichten nachgewiesen werden, was sich positiv auf die Korrosionseigenschaften auswirkt [66, 94]. Theoretisch lässt sich eine Vielzahl von Metallen in die Phosphatierung integrieren. Zu den weniger häufigen Zusätzen zählt Mg^{2+} und Ca^{2+} , welche ebenfalls durch Reduktion der Porosität die Korrosionseigenschaften der Phosphatschicht verbessern [105–107]. In Abbildung 2.10 sind beispielhaft Phosphatschichten mit verschiedenen Kationenbeimischungen dargestellt. Es sind die abgeschiedenen Phosphatkristalle und die sich verändernde Kristallgröße, Morphologie und Porosität in Abhängigkeit des verwendeten Phosphatiersystems zu erkennen.

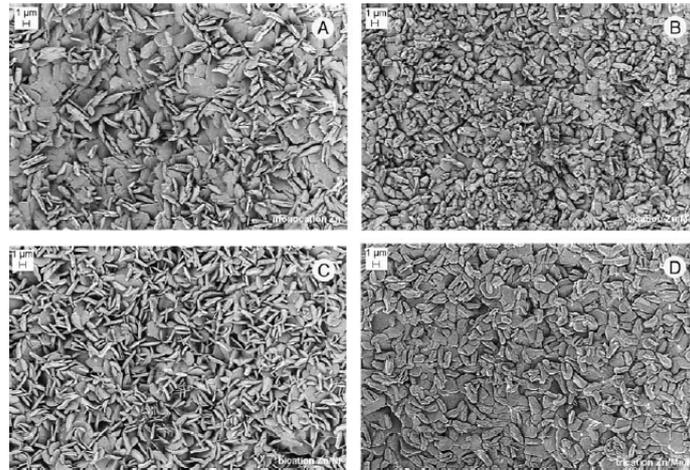


Abbildung 2.10: A: Zn Phosphatschicht; B: Zn/Mn Phosphatschicht; C: Zn/Ni Phosphatschicht; D: Zn/Mn/Ni Phosphatschicht [104].

2.3.3 Aktivierungsmechanismus

Unter der Aktivierung einer Oberfläche versteht sich unter Bezug auf die Phosphatierung eine Präparation der gereinigten Metalloberfläche. Dieser Präparationsschritt findet in der Prozesskette direkt vor der eigentlichen Phosphatierung statt. Für das Verständnis des Wirkungsmechanismus ist es jedoch sinnvoll, die Aktivierung im Anschluss an die Phosphatiertheorie zu erläutern.

Die Aktivierung entstammt, ähnlich wie der Zusatz von Ni^{2+} und Mn^{2+} in der Phosphatierlösung, dem Bemühen, dünnere und feinkristallinere Phosphatkrystalle zu bilden. Die Oberflächeneigenschaften werden so optimiert, dass sich die Biegeeigenschaften, die Schlagfestigkeit, und die Elastizität der Phosphatschicht verbessern. Die Phosphatschicht ist außerdem weniger porös, was den Korrosionsschutz positiv beeinflusst. Die Phosphatschichtbildung verläuft insgesamt schneller und gleichmäßiger. Letztendlich ist die nötige Schichtdicke des folgenden Lacksystems auf dünnen Phosphatschichten geringer, da diese weniger Farbe aufnehmen [108, 109]. Zur Aktivierung können prinzipiell mechanische, als auch chemische Verfahren eingesetzt werden. Beispielsweise kann eine feinkristalline Phosphatschicht durch Aufrauung der Oberfläche durch Bürsten, Druckluft Sand- oder Wasserstrahler oder durch Walzprozesse erzeugt werden [110]. Als chemische Methoden werden sogenannte konditionierende Vorbehandlungen verwendet, welche aus stark verdünnten Lösungen von Metallsalzen wie Kupfernitrat, Kupfersulfat oder Nickelsulfat bestehen und sich auf der Oberfläche niederschlagen. Besonders etabliert sind in technischen Prozessen 1 %-ige bis 2 %-ige Lösungen von Dinatriumphosphaten, die zu einem geringen Anteil von ca. 0,01 % lösliche Titanverbindungen enthält [108].

Der Einsatz von kolloidalen Titanphosphatpartikeln geht auf eine Erfindung von Jernstedt et al. in den 1940er Jahren zurück [111]. Der Mechanismus der Aktivierung durch Titanphosphate wird von Tegehall et al. auf kaltgewalztem Stahl beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass scheibenförmige $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Partikel auf der Stahloberfläche adsorbieren. Bei Kontakt mit der Phosphatierlösung findet ein Ionenaustausch statt, sodass Zinkphosphate entstehen. Diese bilden die Keimstellen für die ausfallenden Phosphatkristalle während des Phosphatierens. Die Aktivierung nimmt Einfluss auf die Morphologie der wachsenden Phosphatkristalle, da die Scheibenform der Aktivierungspartikel beibehalten wird und die wachsenden Phosphatkristalle orientiert werden. Die Orientierung kann außerdem die chemische Zusammensetzung der Phosphatkristalle beeinflussen. Es konnte eine Veränderung hinsichtlich des Verhältnisses von Phosphophyllit $\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu Hopeit $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei Aktivierung beobachtet werden. Grund hierfür ist, dass Kristallen, welche parallel zur Stahloberfläche orientiert sind, mehr Fe-Ionen zur Verfügung stehen und die Wahrscheinlichkeit zur Bildung des Phosphophyllit steigt [112].

Die Untersuchungen von Tegehall et al. ergaben weiterhin, dass die Lösung von Natrium-Titan Partikeln $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nur bei pH-Werten von 8 bis 10 stabil ist. Da diese Partikel eine negative Ladung besitzen, können sie mit positiv geladenen Ionen, wie Mg- oder Ca-Ionen in Wasser, koagulieren. Auch Polyphosphate eignen sich nicht, um das Wasser zu enthärten, da sich Komplexe mit den Ti-Ionen bilden können [113]. Eine Untersuchung der Aktivierung von Zn-Al Überzügen und eines Reinzinksubstrats wurde von Wolpers et al. unternommen. Es konnte ebenfalls eine Verdichtung und Verfeinerung der Phosphatkristalle durch Aktivierung beobachtet werden. Die Adsorption der Aktivierungspartikel konnte durch eine Auflagenanalyse mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie Untersuchungen belegt werden. Durch sukzessives Spülen der Oberflächen konnte eine kontinuierliche Verringerung der Nachweiselemente der Aktivierung beobachtet werden. Daraus wird geschlossen, dass die Aktivierungspartikel auf der Oberfläche physisorbieren. Der Effekt der Aktivierung auf die Phosphatschicht kann phänomenologisch anhand von elektronenmikroskopischer Aufnahmen abgebildet werden. Die Untersuchung konnte außerdem bestätigen, dass die Effizienz der Aktivierung durch Koagulation und Sedimentation mit der Zeit abnimmt [114]. Um ein Verständnis über die Ti-basierte Aktivierung von Zn-Al-Mg Überzügen zu erlangen, wurden die im Überzug vorkommenden Zn, ZnAl und MgZn_2 Phasen aus einer Schmelze erzeugt und von Tanguy et al. getrennt voneinander untersucht und mit feuerverzinkten Zn-Al-Mg Überzügen verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die Effizienz der Aktivierung geringer für die Mischphasen ZnAl und MgZn_2 gegenüber Zn ausfällt, was sich ebenfalls auf die Bildungsgeschwindigkeit der Phosphatschicht auswirkt. In einem neutralen pH-Bereich kann Mg gelöst und Al passiviert werden, wodurch sich die Zn-Ionenkonzentration während des Phosphatierens reduziert. Auf den feuerverzinkten Zn-Al-Mg Überzügen bildet sich dennoch eine homogene Phosphatschicht aus, da die Größe der Phosphatkristalle die Inhomogenitäten verursacht durch das Vorliegen von Mischphasen überschreitet [115].

3 Motivation, Zielsetzung und methodische Vorgehensweise

3.1 Motivation und Zielsetzung

Die Phosphatierbarkeit feuerverzinkter Stähle ist neben den Klebeeigenschaften des Materials für den Einsatz als Automobilaußenhaut die Kerneigenschaft. Zn-Al-Mg Legierungen weisen aufgrund ihrer eutektischen Phasen und der Mg-haltigen Oxidschicht eine deutlich komplexere Morphologie auf als Zn-Al-Legierungen, jedoch lassen sich diese Überzüge prinzipiell mit den gleichen Phosphatiersystemen phosphatieren [116]. Neben Untersuchungen bezüglich der Phosphatierbarkeit verschiedener Stähle und Legierungen im Allgemeinen [117–119], fokussiert sich eine Vielzahl von Studien auf die Modifikation des Aktivierungsprozesses oder die Zusammensetzung des Phosphatierbades und die daraus resultierenden Phosphatschichten [17, 98, 105, 107]. Eine ausreichend saubere Oberfläche wird dabei vorausgesetzt, denn der Schichtbildungsprozess der Phosphatierung beruht auf dem Beizangriff der Phosphorsäure auf den Werkstoff. Jegliche nicht-metallische Oberflächenbelegungen können diesen Prozess stören und die Schichtbildung beeinflussen. Die Reinigung der Werkstoffoberfläche ist also ebenfalls eine nicht vernachlässigbare Einflussgröße, die weniger intensiv untersucht ist. Auch bei Untersuchungen bezüglich der sauren oder alkalischen Reinigung von feuerverzinkten Zn-Al- und Zn-Al-Mg-Legierungen wird der Einfluss eines temporären Korrosionsschutzmittels außer Acht gelassen [82, 84, 85, 88].

Im technischen Prozess verläuft die Phosphatierung von Zn-Al Legierungen und Zn-Al-Mg Legierungen gleichzeitig, da die Werkstoffe bereits zur Karosserie zusammengesetzt sind. Neben der Phosphatierbarkeit der Oberflächen im Allgemeinen ist es also notwendig, dass die Phosphatierlinie auf allen zum Einsatz kommenden Zinklegierungen unter gleichen Prozessbedingungen vergleichbare Ergebnisse liefert. Diese Bedingung betrifft alle Prozessschritte einer Phosphatierlinie, insbesondere das Ergebnis der Reinigung, denn erst in diesem Prozessschritt wird das temporäre Korrosionsschutzmittel auf den Zinklegierungen entfernt. Die Entfernung organischer, filmischer oder partikelartiger Belegungen ist aufgrund des sauren Beizangriffs der Phosphatierlösung Voraussetzung für die Phosphatierbarkeit der Werkstoffoberflächen. Darin eingeschlossen sind insbesondere mineralölbasierte Reste des temporären Korrosionsschutzmittels, sowie darin vorkommende, grenzflächenaktive Korrosionsschutzadditive. Da letztere sowohl chemisch, als auch phy-

sikalisch an die oberflächlich vorliegenden Oxide der Werkstoffoberflächen adsorbieren können, bieten diese erhöhtes Potential in den Schichtbildungsprozess der Phosphatierung einzugreifen, indem sie unzureichend im Reinigungsschritt entfernt werden.

In industriellen Fertigungsprozessen werden Reinigungsprozesse oft bei geringen Temperaturen und kurzen Reinigungszeiten gefahren, um Energiekosten zu sparen und den Durchsatz zu erhöhen. Dies birgt das Risiko, dass bei verschiedenem Reinigungsverhalten der zum Einsatz kommenden Zinküberzüge, Reste des Korrosionsschutzmittels auf der Werkstoffoberfläche verbleiben und möglicherweise in den Phosphatierprozess eingreifen. Eine Untersuchung des Wechselwirkungsmechanismus von grenzflächeninaktiven Korrosionsschutzadditiven mit der Oberfläche von Zn-Al- und Zn-Al-Mg Legierungen und ihres Reinigungsverhaltens ist also notwendig. Dies soll in dieser Arbeit aufgeklärt und der Effekt auf die Phosphatierbarkeit untersucht werden.

Es wird die Hypothese aufgestellt, dass die Wechselwirkung eines grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditivs mit der Werkstoffoberfläche, auf die es appliziert wird, von der chemischen Zusammensetzung dieser Oberfläche abhängig ist. In diesem Fall werden die Zinklegierungen Z und ZM untersucht, welche sich in ihrer Oxidschichtzusammensetzung unterscheiden, vergleiche Kapitel 2, Abschnitt 2.1. Weiterhin wird die Hypothese aufgestellt, dass die Wechselwirkung zwischen den oxidischen Oberflächen von Z und ZM und einem grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditiv Einfluss auf die einzelnen Stadien des Phosphatschichtbildungsprozesses, nämlich Reinigung, Aktivierung und Phosphatierung, nimmt.

Um diese Hypothesen zu überprüfen, wird die gesamte Prozesskette der Phosphatierung von feuerverzinkten Stählen untersucht. Dabei soll der Einfluss jedes Prozessschrittes auf die darauf folgende Oberflächenmodifikation isoliert betrachtet werden. Der hier untersuchte Ausschnitt aus der Prozesskette zur Fertigung von Automobilkarosserien aus verzinktem Stahl beginnt mit der Applikation eines temporären Korrosionsschutzmittels und endet mit der Konversion der metallischen Oberflächen durch eine Phosphatierung. Das Ziel der Arbeit ist es herauszustellen, inwiefern das Reinigungsergebnis von Z und ZM unter Einfluss von grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditiven vergleichbar ist und inwiefern dies für die Phosphatschichtbildung relevant ist.

3.2 Methodische Vorgehensweise

Um ein besseres Verständnis der zugrunde liegenden Grenzflächenphänomene zu erlangen, wird ein Modellsystem aufgestellt, welches das System aus den feuerverzinkten Oberflächen Z und ZM und einem temporären Korrosionsschutzmittel sukzessiv vereinfacht.

Zunächst wird ein vereinfachtes Oberflächensystem eingeführt. Die durch Feuerverzinkung entstehenden Oxidschichten von Z und ZM besitzen produktionsbedingt eine topographieabhängige Durchmischung der Metalloxide. Die Modelloberflächen sollen homogene Oxidschichten besitzen, welche von der Topographie unabhängig sind. Um dies umzusetzen, wird eine PVD-Beschichtung der jeweiligen Metalloxide von Zn, Mg und Al auf dressierten, elektrolytisch verzinkten Stahl aufgebracht. Um den Einfluss eines Korrosionsschutzmittels zu simulieren wird eine Modellbeschichtung aus Ca-Sulfonaten über eine Tauchbeschichtung appliziert. Die Kombination der Modelloberflächen mit der Modellbeschichtung ergibt das einfachste Schichtsystem, bei dem der Oberflächenzustand und die an der Oberfläche adsorbierten Additive bekannt sind. Das komplexeste System bilden die feuerverzinkten Stähle, welche mit einem technischen, Ca-Sulfonat-haltigen Korrosionsschutzmittel beschichtet sind. Bei diesem Schichtsystem liegt zum Einen die Komplexität der industriell gefertigten Oberflächen vor, zum Anderen ist die genaue chemische Zusammensetzung des Korrosionsschutzmittels nicht bekannt. Als Zwischenzustand der beiden Grenzfälle wird eine Kombination der feuerverzinkten Stähle mit der Modellbeschichtung aus Ca-Sulfonaten betrachtet.

Die genannten Schichtsysteme durchlaufen einen Phosphatierprozess, bestehend aus einer alkalischen Reinigung, einer Aktivierung und einer Phosphatierung im Labormaßstab. Die sich ergebenden Schichtsysteme und deren Bezeichnung in dieser Arbeit sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Sie werden im Folgenden noch ein mal kurz beschrieben.

I Oberflächenzustand vor der Reinigung Vor der Reinigung besteht das Schichtsystem aus einem Stahlsubstrat und der Verzinkung beziehungsweise dessen Modellsystem aus einer PVD-Beschichtung. Dies wird als die zu untersuchende Probenoberfläche 1) definiert. Auf diese Oberfläche wird eine Beschichtung 2) aus einem temporären Korrosionsschutzmittel beziehungsweise dessen Modellsystem, einem Ca-Sulfonat Additivfilm, appliziert. Da das Stahlsubstrat keine gemeinsame Grenzfläche zum Phosphatiersystem besitzt, ist es für die Fragestellung dieser Arbeit nicht relevant und wird nicht weiter aufgeführt.

II Oberflächenzustand nach der Reinigung Die Oberflächensysteme aus Schritt I werden alkalisch gereinigt. Nach der Reinigung verbleibt von dem temporären Korrosionsschutzmittel oder dessen Modellsystem 2) eine noch nicht charakterisierte Oberflächenbelegung 3) auf der Probenoberfläche 1).

III Oberflächenzustände während Aktivierung und Phosphatierung Es folgt die Aktivierung und Phosphatierung der Oberflächenzustände aus II. Die PVD-Beschichtungen eignen sich nicht dazu phosphatiert zu werden, denn diese würden während des Phosphatiervorganges durch den Beizangriff entfernt werden. Es wird also nur noch die Verzinkung 1) untersucht, auf der sich die Oberflächenbelegung 3) befindet. Auf dieser Oberflächenbelegung 3) werden Aktivierungspartikel 4) abgeschieden. Bei Kontakt mit der Phosphatierlösung findet eine Abscheidung von Phosphatkristallen 5) auf die Verzinkung 1) statt.

Die Aktivierungspartikel werden dabei in Phosphatkristalle umgewandelt. Inwiefern nun die Oberflächenbelegung 3) in den Phosphatierprozess eingreift, soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

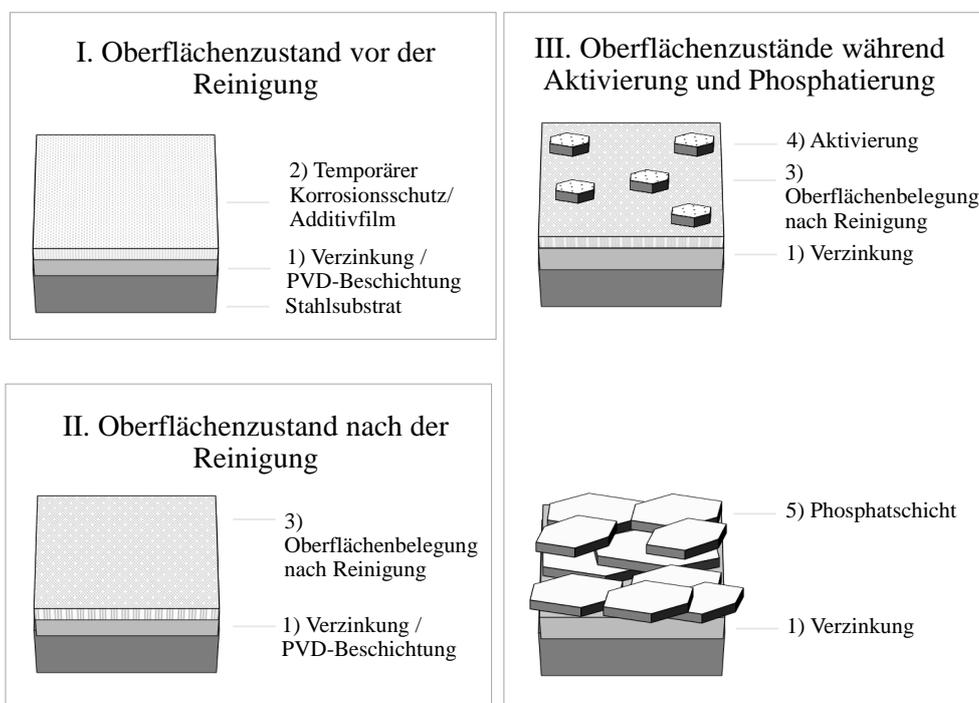


Abbildung 3.1: Darstellung der zu untersuchenden Schichtsysteme ausgehend vom Ausgangsmaterial ohne Nachbehandlung bis zur Phosphatierung.

Die Charakterisierung aller Probensysteme erfolgt nach jedem Prozessschritt. Durch eine Differenzbetrachtung der einzelnen Prozessstadien kann der Einfluss jedes Beschichtungs-zustandes auf den folgenden Prozessschritt analysiert werden.

4 Experimentelles

In diesem Kapitel werden unter dem Abschnitt 4.1 die verwendeten Verzinkungen und deren Modellsysteme, das Korrosionsschutzmittel und dessen Modellsystem, sowie das Aufstellen der Phosphatierlinie und die hierfür verwendeten Chemikalien beschrieben. In Abschnitt 4.2 werden die genutzten analytischen Methoden erläutert.

4.1 Experimentelles Vorgehen

4.1.1 Technisches Oberflächensystem: Feuerverzinktes Stahlfeinblech

Für diese Arbeit wird industriell feuerverzinktes und anschließend dressiertes Stahlfeinblech als Referenzmaterial von thyssenkrupp Steel Europe verwendet. Es wird eine Zink-Aluminium Verzinkung, kurz Z, welche 0,7 wt% Al enthält und eine Zink-Aluminium-Magnesium Verzinkung, kurz ZM, welche 1,6 wt% Al und 1,1 wt% Mg enthält, untersucht. Die Schichtdicke der Verzinkung beträgt ca. $8 \mu\text{m}$. Die Probenentnahme der Bandabschnitte erfolgt in der Feuerbeschichtungsanlage bevor ein temporärer Korrosionsschutz appliziert wird. Für die folgenden Beschichtungsprozesse werden $(60 \times 60) \text{ mm}^2$ große Abschnitte aus den Bandabschnitten ausgeschnitten, welche frei von Kratzern, Schmutz und Fingerabdrücken sind.

4.1.2 Modelloberflächensystem: Beschichtung durch physikalische Gasphasenabscheidung

Das in Abschnitt 4.1.1 beschriebene feuerverzinkte Stahlfeinblech besitzt einen schichtartigen Aufbau aus Stahlsubstrat, Verzinkung und der sich bei der Erstarrung der Schmelze aufbauenden Oxidschicht. Durch den Dressiervorgang besitzt die industriell gefertigte Zinkoberfläche einen topographieabhängigen chemischen Aufbau. Um den Einfluss der Oberflächenchemie auf die weiteren Prozessstufen zu untersuchen, soll eine oxidische Modelloberfläche eingeführt werden. Dies wird über eine physikalische Gasphasenabscheidung der zu untersuchenden Metalloxide über ein thermischen Verdampfungsverfahren realisiert. Der Aufbau einer PVD Anlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

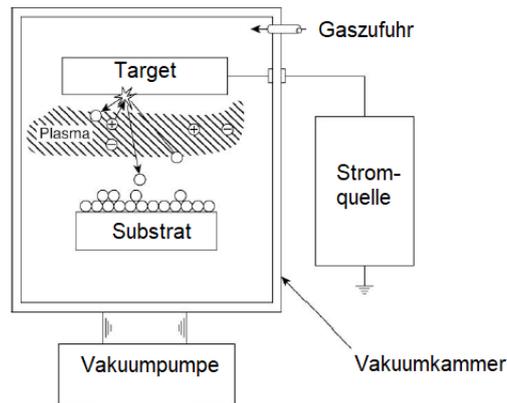


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines Plasmareaktors zur Erzeugung von Dünnschichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung [120].

Das Prinzip der physikalischen Gasphasenabscheidung beruht auf der Überführung des Materials der Kathode, auch genannt Target, in die Gasphase und der darauffolgenden Abscheidung der Atome auf der zu beschichtenden Probenoberfläche. In dem vorliegenden Fall wird das Aufdampfen durch einen Elektronenstrahlverdampfer erreicht. Dabei trifft ein fokussierter Elektronenstrahl auf das Aufdampfmaterial, welches sich durch den Energieübertrag der inelastischen Stöße zwischen Ladungsträgern und den oberflächlichen Atomen erhitzt. Bei Temperaturen nahe des Siedepunktes lösen sich Atome aus der Oberfläche heraus und breiten sich im Vakuum der Probenkammer aus. Aus der Gasphase kondensieren die Atome auf der zu beschichtenden Probenoberfläche, wodurch sich dünne Schichten aus dem Targetmaterial bilden [120, 121].

Als Substrat für den Beschichtungsprozess wird elektrolytisch verzinktes Stahlfeinblech mit einer Zinkschichtdicke von $2\ \mu\text{m}$ verwendet. Dieses Material wird als Substrat ausgewählt, da der elektrolytisch abgeschiedene Überzug aus reinem Zink besteht und damit eine homogene Oberflächenchemie für den anschließenden PVD Prozess vorliegt. Es besitzt außerdem produktionsbedingt eine zu der von feuerverzinkten Stählen vergleichbare Dressierstruktur. Die Größe der zu beschichtenden Proben beträgt $(100 \times 150)\ \text{mm}$. Vor dem Beschichtungsprozess wird eine alkalische Vorreinigung und eine Plasmafeinreinigung in einem $\text{O}_2 - \text{Ar}$ -Plasma vorgenommen. Die zugehörigen Prozessparameter sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Als Kathodenmaterial werden ein Mg Sputter Target mit einer Reinheit von 99,9%, ein Al Sputter Target mit einer Reinheit von 99,5%, beide produziert von der Firma Sindlhauser Materials GmbH und ein Zn Sputter Target mit einer Reinheit von 99% von thyssenkrupp Steel Europe verwendet. Die Messung der Schichtdicke erfolgt über die Schwingquarzmethode. Die Prozessparameter des PVD Prozesses

sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Aufgrund der Zusammensetzung dieser Schichtsysteme aus dem elektrolytisch verzinktem Stahl ZE, sowie der PVD Beschichtung aus Zn, Al, oder Mg werden die Probensysteme im Folgenden als ZE+Zn, ZE+Al und ZE+Mg bezeichnet.

Tabelle 4.1: Prozessparameter der Plasmafeinreinigung.

Kammerdruck	$0,8 \cdot 10^{-5}$ mbar
Gasfluss	200 sccm Ar & 400 sccm O ₂
Dauer	300 s

Tabelle 4.2: Prozessparameter des PVD Beschichtungsprozesses.

Kammerdruck	$0,8 \cdot 10^{-5}$ mbar
Verdampfungsgut	Zn, Al, Mg
Schichtbildungsrate	30 Å(Zn)/s, 20 Å(Al)/s , 25 Å(Mg)/s

4.1.3 Technisches Korrosionsschutzmittel

In der industriellen Fertigung folgt die Applikation eines temporären Korrosionsschutzmittels direkt nach dem Erstarren und Dressieren des Zinküberzugs. Für diese Arbeit werden die Zinküberzüge Z und ZM, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, ohne eine Beschichtung mit temporärem Korrosionsschutz aus der Feuerverzinkungsanlage entnommen. Die Beschichtung mit dem Korrosionsschutzmittels erfolgt im Labor, indem eine definierte Menge des Korrosionsschutzmittels mit einer Kunststoffrolle beidseitig appliziert wird. Eine Auflage von $0,7 \text{ g/m}^2$ wird gravimetrisch eingestellt. Zur Untersuchung des hieraus entstehenden Additivfilms auf den Oberflächen wird die Mineralölbasis des Korrosionsschutzmittels sukzessiv mit Isopropanol und n-Heptan abgespült. Bei dem hier verwendeten Korrosionsschutz handelt es sich um das Prelube Anticorit PL 3802-39S der Firma Fuchs Lubricants Germany GmbH. Die ICP Analyse des Prelubes ist in Tabelle 4.3 dargestellt. Laut Herstellerangabe macht die Mineralölbasis einen Anteil von 20 % bis 50 % aus [122].

4.1.4 Modellbeschichtung aus Korrosionsschutzadditiv-Beschichtung

Die Modellbeschichtung, bestehend aus einem Additivfilm, wird auf den feuerverzinkten und den PVD beschichteten Oberflächen abgeschieden, um den Effekt eines temporären Korrosionsschutzmittels zu simulieren. Dazu wird eine Tauchbeschichtung in einem Bad aus 5 g/L Ca-Sulfonat in n-Heptan bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Tauchdauer

Tabelle 4.3: Ergebnis der ICP-Analyse des verwendeten Korrosionsschutzmittels PL3802-39S.

Prüfpunkt	Gew. %
Schwefel	0,5
Calcium	0,5
Kohlenstoff	98,8

beträgt 10 s. Der beim Herausziehen der Probe aus dem Bad verbleibende Lösemittelfilm wird unter einem Luftstrom verdampft, während die mit der Probenoberfläche wechselwirkenden Additive verbleiben.

Bei dem verwendeten Korrosionsschutzadditiv handelt es sich um ein neutrales Ca-Sulfonat Calcinate NC der Firma Lanxess. Das Ca-Sulfonat liegt in gelöster Form in einer Mineralölbasis vor, welche einen Gewichtsanteil von 50 % bis 70 % ausmacht. Es besitzt eine Gesamtbasenzahl von 30 mg(KOH)/g [123]. Die Massenverhältnisse, ermittelt durch eine ICP-Analyse, sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Ergebnis der ICP-Analyse des verwendeten Ca-Sulfonats Calcinate NC

Prüfpunkt	Gew. %
Schwefel	2,9
Calcium	2,7
Kohlenstoff	94,4

4.1.5 Prozessablauf der Phosphatierung

Eine Phosphatierlinie besteht wie in Kapitel 2, Abschnitt 2.3 beschrieben aus einem alkalischen Reinigungsbad, einem Aktivierungsbad und dem Phosphatierbad. Diese Prozessschritte sollen auf einen Laborversuch übertragen werden. Bei den für den Laborversuch verwendeten Prozesschemikalien wird sich an einem typischerweise genutzten Beispiel orientiert. Sie sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Es werden für alle Bäder Tauchprozesse angesetzt, denn diese sind aufgrund ihrer langsameren Reaktionskinetik im Vergleich zu Spritzprozessen kontrollierbarer und zudem einfach umzusetzen. Das Reinigersystem besteht aus einem Gerüst und einem nicht-ionischen Tensid [124, 125]. Bei dem Phosphatiersystem handelt es sich um eine Triationen Zinkphosphatierung, in dem Nickel und Mangan als schichtbildende Elemente zugesetzt sind [126].

Tabelle 4.5: Verwendete Chemikalien zur Reinigung, Aktivierung und Phosphatierung.

	Produkt	Hersteller
Reinigersystem	Gardoclean S 5176 & H 7357	
Aktivierung	Gardolene ZL 6	Chemetall GmbH & Co. KG
Phosphatierung	Gardobond 24 TE	

4.1.6 Versuchsdurchführung

Im ersten Versuch erfolgt die Untersuchung des Einflusses des Ca-Sulfonat Films auf die Phosphatschichtbildung. Dazu werden Z und ZM, sowie die PVD Proben ZE+Zn, ZE+Al und ZE+Mg mit dem in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Verfahren mit Ca-Sulfonat beschichtet und durch die in Abschnitt 4.1.5 beschriebene Reinigung, Aktivierung und Phosphatierung durchgesetzt. Es erfolgt eine Charakterisierung der Proben im Ausgangszustand 1), nach Beschichtung mit Ca-Sulfonat 2), nach Reinigung 3), nach Aktivierung 4) und nach Phosphatierung 5), vergleiche Kapitel 3 Abbildung 3.1. Die sich ergebende Probenmatrix ist in Abbildung 4.2 dargestellt. In Kapitel 5 wird sich auf einen Oberflächenzustand anhand der verwendeten Probe und des Präparationszustand bezogen. Beispielsweise bezeichnet der Oberflächenzustand 3a) ZM eine ZM Probe, welche mit Ca-Sulfonat beschichtet und anschließend alkalisch gereinigt wurde.

Präparationszustand	1) Probe	2) Beschichtung	3) Reinigung	4) Aktivierung	5) Phosphatierung
1)	Z, ZM, ZE + Zn, ZE + Al, ZE + Mg	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2)		<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3a)		<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3b)		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
4a)	Z, ZM	<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
4b)		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5a)		<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5b)		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5c)		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Abbildung 4.2: Probenmatrix zur Untersuchung des Einflusses eines Ca-Sulfonat Films auf den Phosphatierprozess.

Im zweiten Versuch erfolgt der Vergleich mit einem technischen Korrosionsschutzmittel. Dafür wird der vorangegangene Versuch wiederholt. Z und ZM werden mit dem technischen Korrosionsschutzmittel PL beschichtet, vergleiche Abschnitt 4.1.3, und durch die Phosphatierlinie aus Abschnitt 4.1.5 durchgesetzt. Es erfolgt eine analoge Charakterisierung der Oberflächenzustände. Die sich neu ergebenden Probenzustände sind in Abbildung 4.3 aufgeführt. Der Probenzustand 1), sowie die Probenzustände ohne Korrosionsschutzmittel 2b), 3b), 4b) und 5b) und 5c) können für eine Differenzbetrachtung aus dem vorangegangenen Versuch übernommen werden.

Präparationszustand	1) Probe	2) Beschichtung	3) Reinigung	4) Aktivierung	5) Phosphatierung
2c)	Z, ZM	<input checked="" type="checkbox"/> PL	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3c)			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
4c)			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5d)			<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Abbildung 4.3: Probenmatrix zur Untersuchung des Einflusses eines temporären Korrosionsschutzmittels auf den Phosphatierprozess.

4.2 Experimentelle Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die angewandten experimentellen Methoden vorgestellt, die für die Charakterisierung der vorgestellten Oberflächenzustände genutzt werden. Zwischen jedem Präparationsschritt wird eine spektroskopische und mikroskopische Analyse der Proben durchgeführt. Über eine Differenzbetrachtung der Präparationszustände lassen sich Aussagen über die bei dem jeweiligen Prozessschritt auftretenden Grenzflächenphänomene treffen.

Die spektroskopischen Methoden werden genutzt um Informationen über die an der Oberfläche vorliegende chemische Zusammensetzung zu erhalten. Dabei werden verschiedene Methoden zur Oberflächenanalyse kombiniert, um ein möglichst detailreiches Verständnis über die Änderung der Oberflächenchemie während der Präparations Schritte zu erlangen.

4.2.1 Konfokalmikroskopie

Durch ein Konfokalmikroskop wird eine Probenoberfläche mit einer punktförmigen Lichtquelle bestrahlt und abgerastert. Aus den an der Oberfläche reflektierten Intensitäten wird

eine 3-dimensionale Rekonstruktion der Probe angefertigt, indem die erhaltenen Einzelaufnahmen vertikal aneinander gesetzt werden. Gegenüber der konventionellen Mikroskopie können so schärfere und detailreichere Aufnahmen angefertigt werden. Das konfokale Prinzip beruht auf einem Linsenpaar, welches einen auf den Brennpunkt einer Linse einfallenden Lichtstrahl in den Brennpunkt der anderen Linse fokussiert. Wenn ein Schirm mit einem Nadelloch so angeordnet wird, dass sich das Nadelloch genau im Brennpunkt des Linsensystems befindet, können nur diejenigen Lichtstrahlen detektiert werden, die im Brennpunkt des Linsensystems einfallen. Alle Lichtstrahlen, welche unscharf abgebildet werden würden, werden abgeschirmt. Da nur ein Bruchteil der reflektierten Strahlung detektiert wird, werden Lichtquellen mit hoher Intensität verwendet. Diese trifft durch eine Lochblende auf einen dichroitischen Spiegel, welche das emittierte Licht über ein Spiegelsystem durch das Linsenpaar auf die Probenoberfläche leitet. Über die Bewegung der Spiegel kann die Probenoberfläche abgerastert werden. Das Licht wird von der Probenoberfläche zurück durch das Linsensystem und über die Spiegel auf den dichroitischen Spiegel auf die Lochblende geworfen. Die auf die Lochblende fokussierten Strahlen werden von einem Photodetektor detektiert. Durch das Aneinanderreihen der erhaltenen Datenpunkte wird ein 3-dimensionales Rekonstruktion der Probe angefertigt. Der schematische Aufbau eines Konfokalmikroskops ist in Abbildung 4.4 dargestellt [127]. Mittels Konfokalmikroskopie können Rauheitskennwerte der Verzinkungen und den PVD Oberflächen bestimmt und verglichen werden.

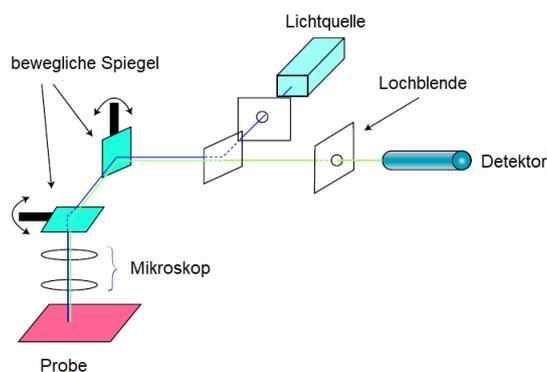


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau eines Konfokalmikroskops [127].

In dieser Arbeit wird ein μ surf custom Konfokalmikroskop mit dem Messobjektiv Olympus 20x XS der Firma nanofocus AG genutzt, um die Topographie der Feuerüberzüge und Modelloberflächen darzustellen und um die Rauheitskennwerte zu bestimmen. Bei der Lichtquelle handelt es sich um eine LED-Lampe, welche über einen Kollimator läuft. Die Messfeldgröße einer Einzelmessung beträgt $(0,8 \times 0,8) \text{ mm}^2$.

4.2.2 Rasterelektronenmikroskopie REM

Das Messprinzip der Rasterelektronenmikroskopie beruht auf der Wechselwirkung eines fokussierten Elektronenstrahls mit der Oberfläche einer Probe. Über die Detektion der durch die Wechselwirkung erzeugten Signale lässt sich eine Abbildung der Oberfläche erzeugen.

Bei der elastischen Rückstreuung wird der primäre Elektronenstrahl an den Elektronen der äußeren Atomhülle oder den Atomkernen der Festkörperoberfläche ungerichtet reflektiert. Die gemessene Intensität der rückgestreuten Elektronen ist von der Ordnungszahl des Festkörpermateriale abhängig, da schwere Elemente eine starke Rückstreuung verursachen. Das Signal eignet sich also um Materialkontrastbilder zu generieren.

Bei inelastischen Wechselwirkungen findet eine Energieübertragung des Primärelektronenstrahls an die Atome der Festkörperoberfläche statt, infolge dessen die Atome an der Oberfläche ionisiert werden. Die so erzeugten Sekundärelektronen besitzen typischerweise geringe Energien von ca. 3 eV bis 5 eV und können daher nur aus den obersten Atomlagen der Oberfläche austreten. Sie sind daher für eine Analyse der Oberfläche bezüglich ihrer Topographie und Rauheit geeignet. Der auf den generierten Bildern entstehende Kontrast wird maßgeblich durch Topographieeffekte erzeugt. Außerdem trägt die Ordnungszahl der Festkörperatome und deren chemische Bindung zum Kontrast bei [128].

Der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Der durch die Elektronenquelle erzeugte Primärelektronenstrahl wird beim Durchlaufen des Kondensors gerichtet und über das Objektiv auf die Probenoberfläche fokussiert. Über das Rasterspulenpaar kann die Probenoberfläche abgerastert werden. Der SE Detektor befindet sich seitlich zur Probe angeordnet. Das Rasterelektronenmikroskop ist aufgrund seiner hohen Auflösung und Oberflächensensitivität geeignet um den Einfluss des Präparationszustandes auf die Topographie der Oberfläche zu bestimmen. Auf phosphatierten Proben kann außerdem die Morphologie der abgeschiedenen Kristalle bestimmt werden.

Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein MERLIN Feldemissions Rasterelektronenmikroskop der Firma ZEISS mit einer Feldemissionskathode als Elektronenquelle. Die REM Bilder der Probenoberflächen werden bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV über den SE Detektor aufgenommen. Der Arbeitsabstand beträgt ca. 4 bis 13 mm. Um Aufladungseffekte von nicht-leitenden Probenoberflächen, wie den phosphatierten Probenoberflächen, zu vermeiden, werden diese vor dem Einschleusen mit einem Agar Auto Sputter Coater von der Firma AGAR mit Gold besputtert.

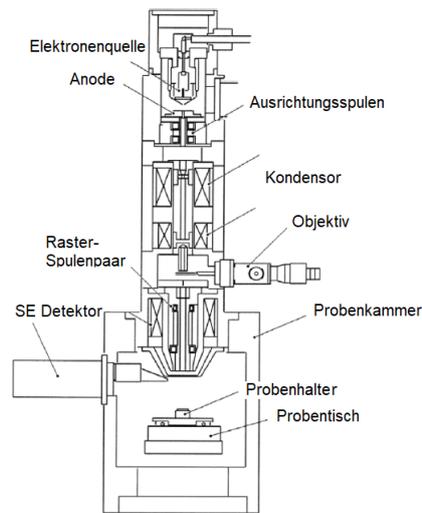


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [128].

4.2.3 Optische Glimmentladungsspektroskopie GDOES

Bei der optischen Glimmentladungsspektroskopie handelt es sich um ein spektroskopisches Verfahren zur quantitativen und qualitativen chemischen Schichtenanalyse. Die zu untersuchende Probe wird bei diesem Messverfahren in einer Glimmentladungsröhre als Kathode eingesetzt. In der Glimmentladungsröhre befindet sich Argongas bei einem Druck von 0,5 hPa bis 10 hPa. Wird nun eine Gleichspannung zwischen Kathode und Anode geschaltet, treten Elektronen aus der Probenoberfläche aus und werden beschleunigt. Durch inelastische Stöße der Elektronen mit den Ar-Atomen werden diese ionisiert und weitere freie Elektronen erzeugt. Es entsteht ein Ar-Plasma aus positiv geladenen Ar-Ionen und frei beweglichen Ladungsträgern. Durch das Beschleunigen der ionisierten Ar-Ionen und den Aufprall auf der Kathode wird die Probenoberfläche besputtert. Die abgesputterten Atome gelangen in das Ar-Plasma, wo sie durch Stöße mit den beschleunigten Elektronen in einen energiereicheren Zustand versetzt werden. Wenn diese wieder ihren Grundzustand einnehmen, wird Energie in Form eines charakteristischen, elektromagnetischen Spektrums freigesetzt. Das freigesetzte Licht wird auf ein holographisches Gitter geleitet, von wo es in Abhängigkeit der eintreffenden Wellenlänge auf ein mehrkanaliges Detektorsystem geleitet wird. Die detektierte Intensität der charakteristischen Strahlung ist proportional zu der chemischen Konzentration des entsprechenden Elements in der Probe. Das Messprinzip ist in Abbildung 4.6 dargestellt [129].

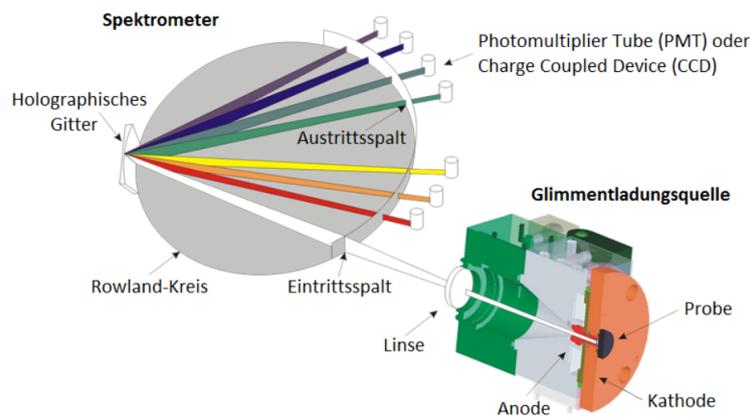


Abbildung 4.6: Das Messprinzip der optischen Glimmentladungsspektroskopie [129].

Die zu untersuchende Probe wird als Kathode in einer Glimmentladungsröhre geschaltet. Durch das entstehende Ar-Plasma wird die Oberfläche besputtert und die austretenden Atome in einen angeregten Zustand versetzt. Das emittierte Licht bei der Rückkehr in den Grundzustand wird über ein holographisches Gitter aufgespalten und auf die Detektoren gelenkt

Die optische Glimmladungsspektroskopie besitzt eine niedrige Nachweisgrenze von circa 1 ppm. Gleichzeitig ist es über die Anpassung der Integrationstiefe möglich, sowohl eine Schichtdicken- und Auflagenbestimmung des gesamten Schichtsystems durchzuführen, als auch filmische oder partikelartige Oberflächenbelegungen nachzuweisen. Sie wird für eine Elementanalyse der Verzinkung, der PVD Beschichtung, der Ca-Sulfonat Beschichtung und der Aktivierung genutzt.

Es werden Tiefenprofile der Proben mit der GDA 750 HR GDOES der Firma SPECTRUMA angefertigt. Der Basisdruck des Ar-Gases in der Glimmentladungsröhre beträgt dabei 2,6 hPa. Es wird eine Spannung von 800 V zwischen der Probe und der Anode angelegt. Der Messbereich hat einen Durchmesser von 4 mm. Eine Quantifizierung der Tiefenprofile wird durch Integration auf Basis der Gerätekalibration vorgenommen.

4.2.4 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma ICP-OES

Die ICP-OES ist ein Verfahren zur chemischen Analyse von Lösungen basierend auf dem Prinzip der Emissionsspektrometrie. Dabei wird die zu untersuchende Probenlösung über einen Zerstäuber in ein induktiv gekoppeltes Ar-Plasma gebracht. Es erfolgt analog zu dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Prozess eine Ionisierung der Atome der Lösung, welche bei der Rückkehr in den Grundzustand in die Emission eines charakteristischen

Spektrums resultiert. Über die gemessenen Intensitäten des Spektrums wird die Elementkonzentration in der Probe quantifiziert [130]. Da sowohl die Verzinkungen Z und ZM, als auch die Phosphatierung zinkhaltig sind, ist eine Unterscheidung dieser Schichten im Tiefenprofil der GDOES nicht möglich und eine Auflagenbestimmung der Phosphatierung auf dessen Basis unpräzise. Daher wird die Auflagenanalyse der erzeugten Phosphatschichten nach nasschemischer Ablösung mittels optischer Emissionsspektrometrie vorgenommen.

In dieser Arbeit wird die ICP-OES verwendet, um eine chemische Analyse der Phosphatschichten durchzuführen. Dazu wird die phosphatierte Probe in eine Teflon-beschichtete Ablösezelle mit einem Durchmesser von 50 mm² gespannt und auf eine Schwenkvorrichtung gebracht. Die Ablösezelle wird mit 5 mL einer Lösung von 20 g/L CrO₃ gefüllt und bei einer Frequenz von 200 U/min geschwenkt. Nach 5 min wird die Lösung in einen 25 mL Messkolben überführt. Der Ablösung werden 2 mL HCl zugesetzt und unter starkem Schwenken insgesamt 200 μ L H₂O₂ zugesetzt. Die Lösung wird auf ihren Siedepunkt erhitzt und anschließend bis zur Eichmarke des Messkolben mit VE-Wasser aufgefüllt. Die Lösung wird dann mit einem ICP-OES Spectrometer ARCOS SOP der Firma Spectro hinsichtlich ihrer Elementkonzentration untersucht.

4.2.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS

Mittels XPS kann eine zerstörungsfreie und oberflächensensitive Analyse bezüglich der chemischen Zusammensetzung einer Probe vorgenommen werden. Es ist außerdem möglich, Aussagen über die an der Oberfläche vorliegenden chemischen Verbindungen zu tätigen.

Das Messprinzip der XPS beruht auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem durch inelastische Wechselwirkung der einfallenden Photonen mit der Festkörperoberfläche die Energie des Photons $h\nu$ an ein im Atom gebundenes Elektron mit der Bindungsenergie E_B übertragen wird. Das Elektron kann aus seinem Bindungszustand gelöst werden, wenn $h\nu > E_B$ gilt. Es verlässt dann das Atom mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \psi_s, \quad (4.1)$$

wobei ψ_s der Austrittsarbeit des Spektrometers entspricht. Da diese Größe nahezu konstant ist, ist die gemessene Intensität der Elektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin} proportional zu der Menge an Elektronen mit der Bindungsenergie E_B . Eine Änderung der Bindungsenergie eines Elektrons führt in Gleichung 4.1 zu einer Änderung der kinetischen Energie und gibt Aufschluss über Änderungen der chemischen Umgebung. Ein Photoelektron kann nur dann aus der Probenoberfläche austreten, wenn es nicht zuvor seine kinetische Energie durch inelastische Stöße mit benachbarten Atomen verliert. Wie viele Atomlagen durchschnittlich durchquert werden können, ist abhängig von der kineti-

sehen Energie des Elektrons. Die entsprechende Strecke wird als mittlere freie Weglänge bezeichnet und liegt bei den der XPS erzeugten kinetischen Energie bei ca. 4 nm bis 8 nm [131].

Ein vereinfachter schematischer Aufbau der XPS ist in Abbildung 4.7 dargestellt. In der Röntgenquelle werden Elektronen auf die Aluminiumanode beschleunigt. In Folge inelastischer Wechselwirkungsprozesse wird die charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die freigesetzte Röntgenstrahlung trifft auf die Probenoberfläche, wodurch Photoelektronen aus ihr heraustreten. Die Photoelektronen werden fokussiert und beim Durchlaufen des Halbkugelanalysators in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge auf ein mehrkanaliges Detektorsystem geleitet. Die XPS weist eine deutlich geringere Informationstiefe auf, als die GDOES und ermöglicht ergänzend zur Elementanalyse eine Charakterisierung der an der Oberfläche vorkommenden chemischen Verbindungen.

Die XPS Analyse wird mit dem ULVAC-PHI, Quantera II der Firma Physical Electronics Inc durchgeführt. Als Röntgenquelle wird eine monochromatische Al K_{α} Quelle verwendet, welche einen Einfallswinkel von 45° zur Probenoberfläche besitzt. Das Messfeld hat eine Größe von $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$. Die generierten Spektren werden auf den C1s-Peak bei 284,4 eV korrigiert. Eine Quantifizierung der Spektren erfolgt über eine Berechnung der unter den Peaks eingeschlossenen Fläche.

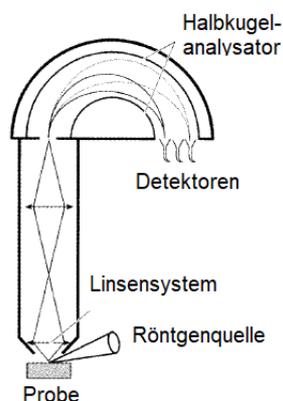


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau einer XPS [131].

4.2.6 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie ToF-SIMS

Die ToF-SIMS ist eine Form der Massenspektrometrie, bei der ionisierte Verbindungen, welche bei dem Beschuss der Probenoberfläche mit einem Ionenstrahl emittiert werden, nachgewiesen werden. Sie ermöglicht den Nachweis von Molekülfragmenten der auf der

Oberfläche vorkommenden Verbindungen und zeichnet sich durch ihre besonders hohe Oberflächensensitivität aus. Der einfallende Ionenstrahl besitzt eine Energie von 1 keV bis 25 keV, welche durch die Kollision mit dem Festkörper an die oberflächennahen Atome übertragen wird. Dies löst eine Stoßkaskade innerhalb der Atome der Oberfläche aus, was unter Anderem in der Emission von ionisierten sekundären Atomen oder Atomclustern resultiert. Diese werden beim Durchlaufen eines Flugzeitanalysators hinsichtlich ihres Masse-Ladungsverhältnisses getrennt. Der Aufbau der ToF-SIMS ist in Abbildung 4.8

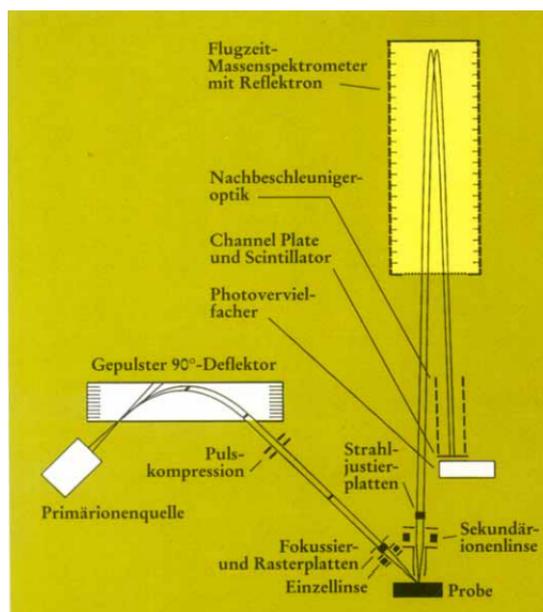


Abbildung 4.8: Der Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers [132].

dargestellt. Der gepulste Primärionenstrahl wird fokussiert und trifft auf die Probenoberfläche, wo in Folge der ausgelösten Stoßkaskade Sekundärionen emittiert werden. Diese werden durch die Sekundärionenlinse fokussiert und im Flugzeitmassenspektrometer beschleunigt. Da leichte Ionen bei konstanter Beschleunigung eine höhere Geschwindigkeit erreichen, als schwerere, treffen die Ionen im Flugzeitmassenspektrometer gemäß ihrer Masse zeitversetzt auf den Detektor auf. Durch ein Abrastern der Probe mit dem Primärionenstrahl ist es möglich Elementverteilungsbilder anzufertigen [133]. Mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie können Verteilungsbilder Aufschluss über die Überlagerung verschiedener Beschichtungen geben.

In dieser Arbeit wird das ToF-SIMS 5 der Firma IONTOF mit einer Bismuth Primärionenquelle verwendet, um zweidimensionale Verteilungsbilder der oberflächennahen Verbindungen anzufertigen. Der Primärionenstrahl besitzt eine Energie von 20 keV und einen Einfallswinkel von 45° zur Probenoberfläche.

4.2.7 Kontaktwinkelmessung

Kontaktwinkelmessungen werden eingesetzt, um ein Verständnis über die Interaktion einer festen Oberfläche mit einer Flüssigkeit in einem dreiphasigen System aus Festkörper, Flüssigkeit und Atmosphäre zu erlangen. In Abbildung 4.9 ist ein Flüssigkeitstropfen dargestellt, welcher auf eine Oberfläche aufgesetzt wird. Dabei entstehen Grenzflächenspannungen zwischen Festkörper und Flüssigkeit γ_{sl} , Flüssigkeit und Gas γ_{lg} , und Festkörper und Gas γ_{sg} . Der sich einstellende Winkel θ_c zwischen der Tangente entlang der Grenzfläche γ_{lg} und Grenzfläche γ_{sl} wird als Kontaktwinkel bezeichnet und als Maß für die Benetzbarkeit der Oberfläche mit der Prüfflüssigkeit herangezogen. Es ist zu erkennen, dass eine gute Benetzbarkeit mit einem niedrigen Gleichgewichtswinkel einhergeht. Stellt sich ein Wasserkontaktwinkel von $\theta_c < 90^\circ$ ein, wird die Oberfläche als hydrophil bezeichnet, bei $\theta_c > 90^\circ$ gilt die Oberfläche als hydrophob. Mathematisch ergibt sich

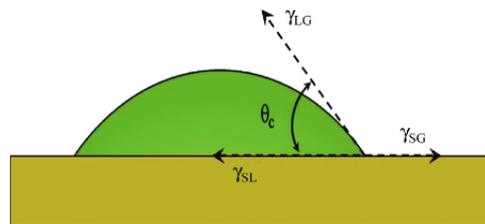


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels θ_c zwischen einer Festkörperoberfläche und einem Flüssigkeitstropfen [134].

der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und den auftretenden Grenzflächenspannungen aus dem totalen Differential der Gesamtenergie des Systems. Es folgt die Youngsche Gleichung

$$\cos(\theta_0) = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (4.2)$$

Sie gilt für eine ideale Oberfläche, welche glatt, nicht porös, chemisch homogen und inert ist. Diese Anforderungen können von realen Oberflächen selten erfüllt werden [134]. Über eine Kontaktwinkelmessung wird die Änderung des Oberflächenzustandes durch seine Oberflächenchemie in Relation zur Benetzbarkeit der Oberfläche gesetzt.

In dieser Arbeit wird ein Krüss DSA 100 Drop Shape Analyzer der Firma KRÜSS GmbH verwendet, vergleiche Abbildung 4.10. Es verfügt über einen in x-y-z-Richtung verfahrenbaren und beleuchteten Probenstisch mit einer darüber angeordneten automatisierten Dosiereinheit. Um statische Kontaktwinkel mit Wasser als Prüfflüssigkeit zu messen, werden Tropfen konstanter Volumina, hier $5 \mu\text{L}$ mit einer Nadel mit einem Durchmesser von $0,5 \text{ mm}$ auf der Probenoberfläche platziert. Über die Kamera wird ein Bild des Probensystems angefertigt, anhand dessen der Kontaktwinkel ausgelesen wird. Die Form des

aufgesetzten Tropfens wird durch ein Polynom modelliert und der Kontaktwinkel über die Software DSA 4 zwischen der Tangente der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Atmosphäre und einer händisch angesetzten Basislinie bestimmt.

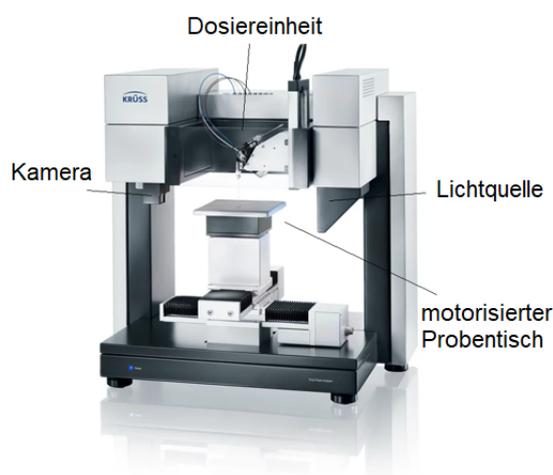


Abbildung 4.10: Drop Shape Analyzer DSA100 der Firma Krüss GmbH [135].

4.2.8 Ruhepotentialmessung OCP

Die Kinetik des Phosphatschichtbildungsprozesses auf den feuerverzinkten Oberflächen wird über eine Ruhepotentialmessung verfolgt. Das Ruhepotential ist das gemessene elektrische Potential zwischen einer Arbeitselektrode, hier der zu untersuchenden Probenoberfläche, und einem umgebenden Elektrolyt. Es wird immer gegen eine Referenzelektrode gemessen, welche sich innerhalb des Elektrolyts nahe der Arbeitselektrode befindet [136].

Das Ruhepotential wird in dieser Arbeit zwischen einer feuerverzinkten Oberfläche und der Phosphatierlösung als Elektrolyt gemessen. Dazu wird eine Gamry Zelle mit einer Fläche von 15 cm^2 auf die Probenoberfläche im zu untersuchenden Präparationszustand gesetzt und mit der Phosphatierlösung gefüllt. Die Doppelbrücke einer Metrohm Ag/AgCl Elektrode wird mit 2 M KNO_3 gefüllt und als Referenzelektrode verwendet. Über ein Metrohm Autolab PGSTAT302N Potentiostat wird das Ruhepotential aufgezeichnet.

4.2.9 Röntgendiffraktion XRD

Die Röntgendiffraktion ist ein Verfahren, das in dieser Arbeit zur Kristallstrukturanalyse verwendet wird. Das Prinzip beruht auf der elastischen Beugung von Röntgenstrahlung

am Kristallgitter eines Festkörpers. Dabei findet kein Energietransfer an die Elektronen der Atomhülle statt und die Phase der einfallenden Welle bleibt erhalten. Aufgrund der Periodizität des Kristallgitters entsteht durch die Beugung der einfallenden Welle ein Interferenzmuster. Die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (4.3)$$

gibt die Bedingung an, unter der eine konstruktive Interferenz entsteht.

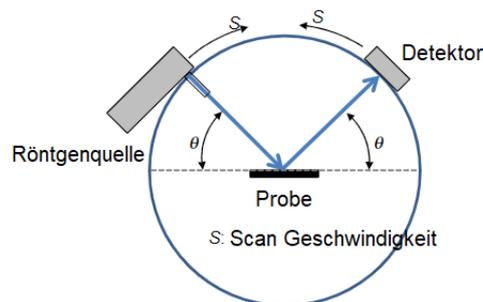


Abbildung 4.11: Aufbau eines Bragg-Brentano Goniometers [137].

Dabei entspricht $n\lambda$ einem ganzzahligen Vielfachen der einfallenden Wellenlänge, d_{hkl} dem Netzebenenabstand und θ dem Winkel der einfallenden Welle zum Kristallgitter. Die Beugung findet an jeder Netzebene und unter jedem Winkel statt, welche die Bragg-Bedingung erfüllt. Da sich je nach Kristallstruktur unterschiedliche konstruktive und destruktive Interferenzen ergeben, wird das erzeugte Beugungsmuster als charakteristisches Merkmal zur Kristallstrukturanalyse herangezogen.

Bei einem Bragg-Brentano Goniometer, vergleiche Abbildung 4.11, bleibt der Abstand zwischen Probe und Detektor konstant. Es wird dann der Einfallswinkel θ variiert, unter dem die Röntgenstrahlung auf die Probe eintrifft und die Intensität des auftretenden Beugungsreflexes detektiert. Das entstehende Diffraktogramm ist charakteristisch für die vorliegende Kristallstruktur [137]. Mittels Röntgendiffraktometrie wird eine Kristallstrukturanalyse der abgeschiedenen Phosphatkristalle vorgenommen.

In dieser Arbeit wird das X'Pert Pro MPD Diffraktometer der Firma Philips/PanAnalytic verwendet. Die Probe wird mit einer $\text{Co K}\alpha$ -Quelle unter einem Winkel von 5° bis 90° 2θ bestrahlt. Das kreisförmige Messfeld besitzt einen Durchmesser von 15 mm.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die in der Arbeit gewonnenen Ergebnisse dargestellt. Zunächst wird in Abschnitt 5.1 dargelegt, wie die Modellsysteme für Z und ZM, sowie für das temporäre Korrosionsschutzmittel entwickelt wurden. In Abschnitt 5.2 Prozessablauf der Phosphatierung betrachtet. Anhand dessen werden die Oberflächenzustände aus Abbildung 4.2 und 4.3 erzeugt und charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung sind in Abschnitt 5.3.1, 5.3 und 5.4 dargestellt.

5.1 Modellsystementwicklung

5.1.1 Entwicklung der Modelloberflächen mittels PVD Verfahren

Das Modellsystem für die Verzinkungen Z und ZM wird über eine PVD Beschichtung von elektrolytisch verzinktem Stahlfeinblech nach dem in Kapitel 4, Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Verfahren realisiert. Auf diese Weise soll eine homogene und definierte Oberflächenchemie erzeugt werden. Weiterhin soll das Modellsystem eine Dressierstruktur besitzen. Das genutzte Substrat für den PVD Prozess ZE besitzt bereits eine durch einen Dressiervorgang erzeugte Topographie, welche durch den PVD Prozess mit der Topographie der abgeschiedenen Beschichtung überlagert wird.

In diesem Versuch soll der Einfluss der Schichtdicke auf die sich einstellende Topographie aus Dressierstruktur und der PVD Beschichtung untersucht werden. Dazu wird zunächst eine Probenserie mit steigender Schichtdicke d für das Schichtsystem ZE mit Mg-PVD Beschichtung angefertigt. Die Schichtdicke wird über eine steigende Beschichtungsdauer bei sonst konstanten Prozessparametern, vergleiche Tabelle 4.2, realisiert. Eine Validierung der Schichtdicken erfolgt durch Integration von GDOES Tiefenprofilen. Die Integrationstiefe wird bis zum Schnittpunkt des Mg-Signals aus der PVD Beschichtung mit dem Zn-Signal aus dem elektrolytisch verzinkten Substrat gewählt. Das Ergebnis der Schichtdickenbestimmung ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Die Probenserie mit steigender Schichtdicke wird mittels Konfokalmikroskopie untersucht. Es werden 2-dimensionale Rekonstruktionen der Proben angefertigt. Diese Oberflächen-

Tabelle 5.1: Schichtdicken der Mg-PVD Beschichtung auf ZE.

Substrat	Aufdampfmaterial	Schichtdicke in μm
ZE	Mg	$(0,24 \pm 0,01)$
		$(0,51 \pm 0,02)$
		$(0,68 \pm 0,01)$
		$(1,15 \pm 0,07)$

rekonstruktionen des Schichtsystems ZE+Mg mit steigender Schichtdicke d , sowie Z und ZM als Referenzen sind in Abbildung 5.1 zu sehen.

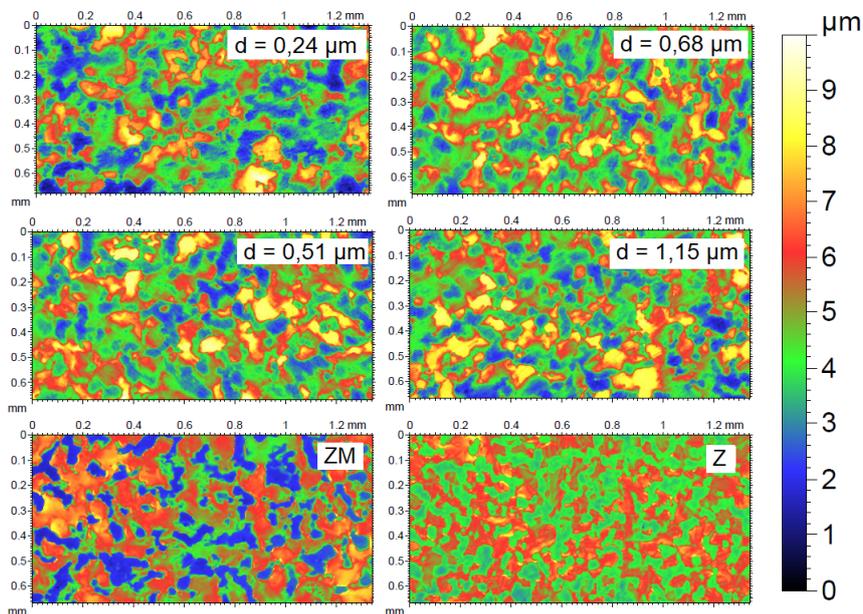


Abbildung 5.1: Darstellung des Schichtsystems aus ZE mit Mg-PVD Beschichtung mit steigender Schichtdicke d im Vergleich zu industriell gefertigten Feuerüberzügen Z und ZM.

Es sind deutliche Dressiertäler und -Plateaus für alle Probenvarianten zu erkennen. Die PVD Beschichtung scheidet sich homogen auf Dressiertälern und Plateaus ab, wodurch die Tiefe der Dressiertäler unabhängig von der Dicke der PVD Beschichtung bei ca. $7 \mu\text{m}$ bleibt. Die Schichtdicke der PVD Beschichtung nimmt also keinen Einfluss auf die Dressierstruktur des beschichteten ZE. Alle PVD Schichtsysteme unterscheiden sich hingegen von den Referenzsystemen Z und ZM durch eine kontinuierliche Abflachung der Dressierplateaus, welche nicht für Z und ZM zu beobachten ist. Weiterhin zeigen die Referenzen

eine flachere Dressierstruktur mit einer Tiefe der Dressiertäler von ca. $3 \mu\text{m}$ auf Z und ca. $6 \mu\text{m}$ auf ZM.

Anhand der Konfokalmikroskopuntersuchung wird deutlich, dass die Dicke der PVD Beschichtung keinen signifikanten Beitrag zu den Differenzen zwischen den technischen Systemen und dem Modellsystem liefert. Die Topographie des Modellsystems wird maßgeblich durch das darunterliegende Substrat ZE bestimmt, welches sich produktionsbedingt von Z und ZM unterscheidet. Um diese Topographieunterschiede zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.2 die aus der Konfokalmikroskopie erhaltenen Rauheitsprofile für Z, ZM und einem exemplarischen PVD System ZE+Mg mit einer Schichtdicke von $d = 0,24 \mu\text{m}$ dargestellt. Anhand dieser Untersuchung wird deutlich, dass diese Studie keine gezielte

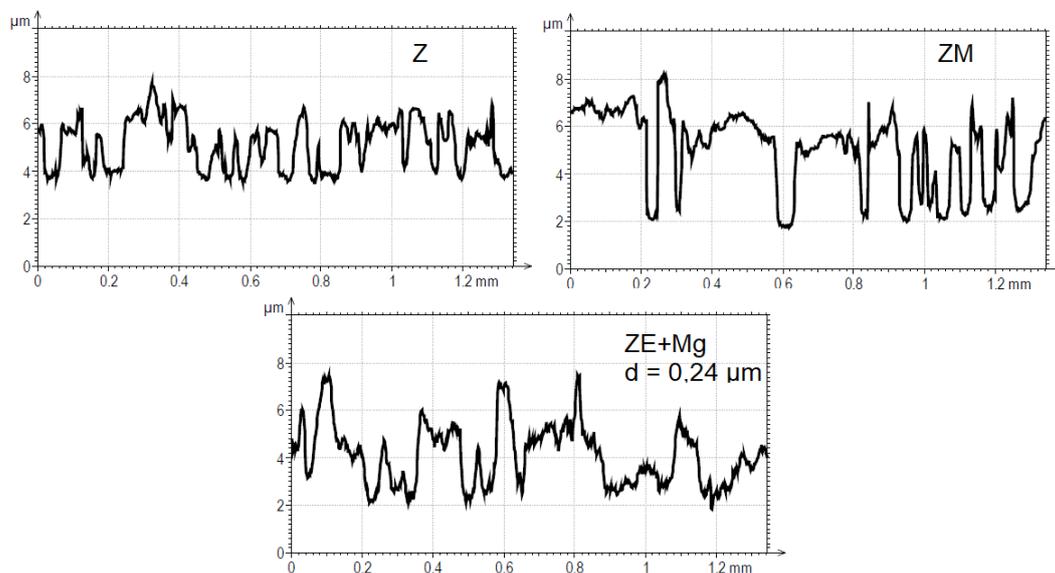


Abbildung 5.2: Rauheitsprofile des Schichtsystems aus ZE+Mg, exemplarisch mit einer Schichtdicke von $d = 0,24 \mu\text{m}$, im Vergleich zu den Referenzsystemen Z und ZM.

Untersuchung von Topographieeinflüssen erlaubt, da diese auf den vorliegenden Oberflächensystemen zu vielfältig sind. Für die folgenden Untersuchungen werden ZE+Zn, ZE+Al und ZE+Mg Schichtsysteme mit fester Schichtdicke angefertigt. Dabei wird die Schichtdicke der PVD Beschichtungen innerhalb des geprüften Intervalls $0,2 \mu\text{m} < d < 1,1 \mu\text{m}$ eingestellt, denn wie im Vorangegangenen dargelegt ist der Einfluss der Schichtdicke innerhalb dieses Intervalls nicht relevant für die Dressierstruktur. Für alle folgenden Versuche werden die in Tabelle 5.2 aufgeführten Probenvarianten als Modellsystem für Z und ZM verwendet. Eine detaillierte Oberflächenanalyse und ein Vergleich der erzeugten Modellsysteme mit den Z und ZM erfolgt in Abschnitt 5.3.1.

Tabelle 5.2: Schichtdicke und Bezeichnung der weiterverwendeten Schichtsysteme aus ZE mit PVD Beschichtung.

Substrat	Aufdampfmaterial	Schichtdicke in μm	Probenbezeichnung
ZE	Zn	0,3	ZE+Zn
	Al	0,9	ZE+Al
	Mg	0,5	ZE+Mg

5.1.2 Entwicklung der Modellbeschichtung aus Ca-Sulfonat

Als Nächstes wird die Entwicklung der Modellbeschichtung aus Ca-Sulfonat durch ein Tauchbeschichtungsverfahren, vergleiche Kapitel 4, Abschnitt 4.1.4, beschrieben. Durch den Beschichtungsprozess soll ein Adsorbat aus Ca-Sulfonaten erzeugt werden. In diesem Versuch soll zunächst aufgeklärt werden, inwiefern die Gesamtauflage des erzeugten Ca-Sulfonat Films von der Konzentration im Bad abhängig ist. Darauf folgend wird beschrieben, wie sich die Gesamtauflage des Ca-Sulfonat Films auf die Anordnung des Adsorbats auswirkt.

Zu Beginn wird eine Versuchsreihe mit steigender Badkonzentration vorgenommen. Als zu beschichtende Probe wird exemplarisch ZM herangezogen. Es wird ein Bad der Konzentration 5 g/L Ca-Sulfonat angefertigt und die Konzentration in Schritten von 5 g/L erhöht. Die Auflage des Ca-Sulfonats wird durch eine GDOES Tiefenprofilanalyse bestimmt. Ein exemplarisches Tiefenprofil pro Variante ist im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.1 dargestellt. Die Integrationstiefe zur Auflagenbestimmung beträgt $2 \mu\text{m}$. Ein Vergleich der so erzielten Auflagen von C, S und Ca mit einer unbeschichteten Probenvariante ist in Abbildung 5.3 dargestellt. In der getesteten Konzentrationsintervall kann ein Anstieg der Gesamtauflage von C, S und Ca mit steigender Badkonzentration beobachtet werden. Anhand dieser Messreihe soll die Überlegung angestellt werden, wie sich die Gesamtauflage des Ca-Sulfonats auf die Orientierung des Adsorbats auswirkt. Das Ziel ist es, ein Adsorbat zu erzeugen, welches durch die Wechselwirkungen zwischen polarer Kopfgruppe und Metalloxiden dominiert wird. Hintergrund dieser Anforderung ist die Arbeitshypothese, dass die Wechselwirkung eines grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditivs mit der Werkstoffoberfläche, auf die es appliziert wird, von der chemischen Zusammensetzung dieser Oberfläche abhängig ist. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen innerhalb des Adsorbats sollen minimiert werden.

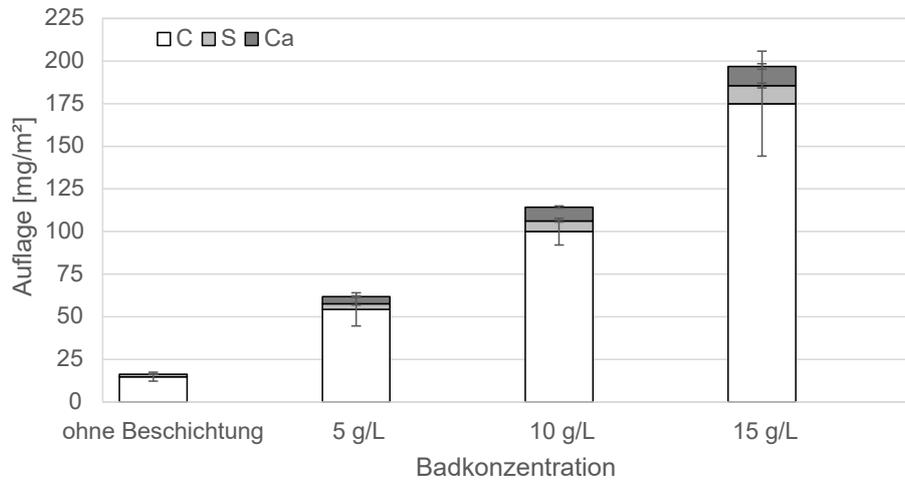


Abbildung 5.3: Gesamtauflage der Ca-Sulfonat Beschichtung auf ZM in Abhängigkeit der Badkonzentration ermittelt über GDOES Tiefenprofilanalyse.

Um zu überprüfen, ob diese Anforderung an das Adsorbat erfüllt wird, wird die Ausrichtung einer selbst anordnenden Monolage genauer betrachtet. Wird eine selbst anordnende Monolage eines beliebigen Tensids aus einer Kopfgruppe und einer Alkylkette auf einer Oberfläche betrachtet, sind verschieden dichte Anordnungen, je nach Neigungswinkel der Kohlenwasserstoffkette θ möglich. Der Grenzfall $\theta \rightarrow 90^\circ$ liefert die höchste Packungsdichte $0,75 \leq \lambda \leq 1$, während für $\theta \rightarrow 0^\circ$ die niedrigste Packungsdichte $0 \leq \lambda \leq 0,2$ erreicht wird. Bei maximaler Packungsdichte λ nimmt die Kopfgruppe auf der Grenzfläche so viel Platz A_s ein, wie der Querschnitt ihrer Kohlenwasserstoffkette A_c . Eine Veranschaulichung dieses Zusammenhangs ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Mathematisch wird dies über den Zusammenhang

$$\lambda = \frac{A_c}{A_s} \quad (5.1)$$

beschrieben.

Im Folgenden wird die maximale Dichte, $\lambda = 1$, und minimale Dichte, $\lambda = 0,2$, einer Monolage aus dem verwendeten Ca-Sulfonat berechnet. Bei Kettenlängen von $C \geq 10$ gilt [138]

$$A_c = 0,188 \text{ nm}.$$

Mit diesen Angaben wird über die Gleichung 5.1 die theoretisch zu erwartende minimale und maximale Monolagendichte berechnet. Diese Werte gelten für ideale, glatte Oberflächen, welche in der Realität nicht vorkommen. Die Werte sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

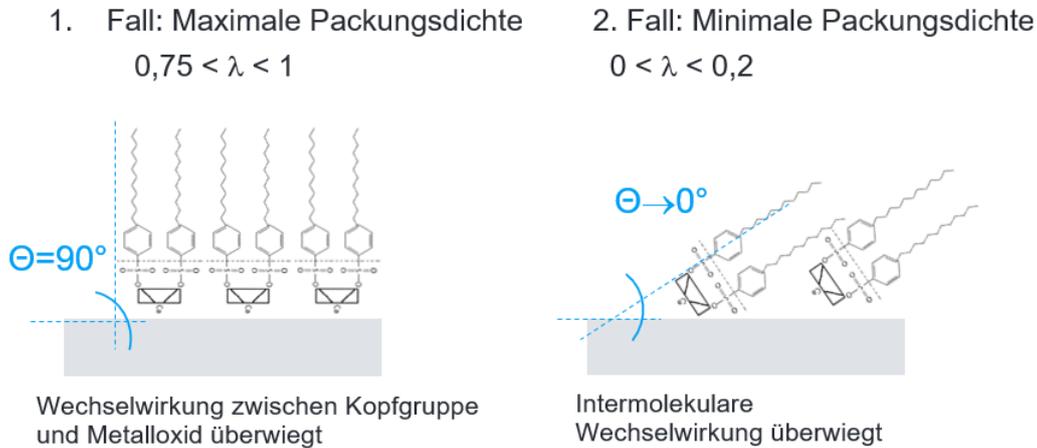


Abbildung 5.4: Selbst anordnende Monolagen eines Tensids bei maximalem und minimalen Neigungswinkel der Kohlenwasserstoffketten θ .

Es erfolgt nun der Vergleich dieser theoretischen Werte mit den experimentell ermittelten Daten, indem aus den C- und Ca- Auflagen das Atomverhältnis des erzeugten Ca-Sulfonat Films bestimmt wird:

$$N_{\text{Atome}} = \frac{\text{Auflage} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{\text{Atomgewicht}} \quad (5.2)$$

Es ergibt sich ein mittleres C/Ca Atomverhältnis von (47 ± 5) . Aufgrund der Struktur des verwendeten Ca-Sulfonats $\text{Ca}(\text{SO}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_x\text{H}_{2x})_2$ muss $x = 16$ gelten. Das abgeschätzte Gewicht des Ca-Sulfonats $G_{\text{Ca-S}}$, und das abgeschätzte Molekulargewicht $M_{\text{Ca-S}}$ betragen

$$G_{\text{Ca-S}} = 1,35 \cdot 10^{-21} \text{ g} \quad (5.3)$$

$$M_{\text{Ca-S}} = 8,12 \cdot 10^{-44} \text{ g/mol} \quad (5.4)$$

Die molekulare Dichte des Adsorbats wird bestimmt, indem die Gesamtauflage aus C-, Ca- und S-Gehalt, gewonnen aus der GDOES Analyse, durch das Gewicht des Ca-Sulfonats $G_{\text{Ca-S}}$ geteilt wird. Das experimentell ermittelte molekulare Dichte, sowie die theoretische minimale und maximale Monolagendichte ist in Tabelle 5.3 zu sehen. Anhand eines Vergleichs des experimentell bestimmten Dichte des Adsorbats mit den theoretischen Werten ist zu erkennen, dass bereits bei einer Badkonzentration von 5 g/L der Grenzfall der maximalen Monolagendichte mit $\theta \rightarrow 90^\circ$ überschritten wird. Dies ist auf die Rauheit realer

Tabelle 5.3: Molekulare Dichte im Vergleich zur maximalen und minimalen Monolagendichte.

	5 g/L	10 g/L	15 g/L
Molekulare Dichte in μm^{-2}	$4,6 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^8$
Minimale Monolagendichte in μm^{-2}		$1,1 \cdot 10^6$	
Maximale Monolagendichte in μm^{-2}		$5,3 \cdot 10^6$	

Oberflächen zurückzuführen, welche die Bildung von weiteren Lagen oberhalb des Adsorbats begünstigt. Die Maximierung der Wechselwirkung von polarer Kopfgruppe und Metalloxiden ist gegeben. Bei einer weiteren Reduktion der Gesamtauflage durch Reduktion der Badkonzentration unterhalb von 5 g/L wird eine analytische Unterscheidung von beschichteten und unbeschichteten Probenvarianten jedoch zunehmend erschwert. Daher wird mit einem Badansatz von 5 g/L weiter verfahren.

5.2 Übertrag des industriellen Phosphatierprozesses auf einen Laborprozess

Im Folgenden wird erläutert, wie ein industrieller Phosphatierprozess bestehend aus Reinigung, Aktivierung und Phosphatierung im Labor nachvollzogen werden kann. Bei der Aufstellung des Phosphatierprozesses soll zum Einen überprüft werden, welche Prozessparameter Einfluss auf die sich bildende Phosphatierung nehmen. Zum Anderen werden Überlegungen bezüglich der Badstabilität und Durchsatz vorgenommen, da für die hier durchgeführten Laborversuche keine kontinuierliche Badpflege, wie auf industriellem Maßstab üblich, vorgenommen wird. Dies ist notwendig, damit Veränderungen der Phosphat-schicht einer Probe eindeutig auf ihren Präparationszustand zurückgeführt werden und Einflüsse aus den Behandlungsbädern ausgeschlossen werden können. Aufgrund der vereinfachten Umsetzbarkeit wird sich für alle Prozessschritte auf Tauchprozesse beschränkt. Diese bieten außerdem aufgrund der geringeren mechanischen Einwirkung im Vergleich zu Spritzprozessen eine langsamere Reaktionskinetik, wodurch im Labormaßstab eine erhöhte Prozesssicherheit erreicht wird. Da es im Aktivierungsbad schnell zu einer Agglomeration der Aktivierungspartikel kommt, muss dieses vor jeder Versuchsreihe neu angesetzt werden. Eine Überprüfung der Prozessstabilität erübrigt sich. Im Folgenden wird daher nur das Reinigerbad und das Phosphatierbad betrachtet.

5.2.1 Alkalische Reinigung

Der Aufbau eines Phosphatierprozesses im Labormaßstab beginnt mit dem Ansatz eines Reinigungsprozesses. Dieser besteht aus einem 3 L Ansatz des Reinigers und einer VE-Wasser Spüle. Für analytische Zwecke wird auch der Reiniger mit VE-Wasser angesetzt, denn so werden durch Kontaminationen der durchgesetzten Probenoberflächen minimiert. Dies ist vor Allem für besonders oberflächensensitive Charakterisierungsmethoden, beispielsweise für die ToF-SIMS von Relevanz.

Für die Reinigungsleistung des Reinigerbades sind, wie in Kapitel 2 Abschnitt 2.3.1 beschrieben, die Betrachtung von Chemie, Temperatur und Behandlungsdauer einer Probe im Bad relevant. Die mechanische Einwirkung des Reinigungssystems auf eine zu reinigende Oberfläche wird durch den Versuchsaufbau auf die Umwälzung des Tauchbades begrenzt. In diesem Versuch wird der Einfluss dieser Prozessparameter durch eine Kontrolle der Mindestreinigungszeit, kurz MRZ, quantifiziert. Die MRZ beschreibt diejenige Reinigungsdauer, die nötig ist, um eine vollständige Wasserbenetzbarkeit der Prüfoberfläche zu erreichen. Die Untersuchung der Reinigungsleistung in Abhängigkeit eines Prozessparameters, beispielsweise der Reinigerchemie, erfolgt durch die Variation dieses Parameters bei sonst konstanten Prozessbedingungen und der gleichzeitigen Bestimmung der Mindestreinigungszeit durch Überprüfung des Wasserbruchttests dieses Parametersets. Als Prüfmaterial wird exemplarisch mit Korrosionsschutzmittel beschichtetes ZM verwendet. Da es unpraktikabel ist, die Wasserbenetzbarkeit im laufenden Prozess durch Wasserkontaktwinkel zu bestimmen, wird im technischen Maßstab ein Wasserbruchttest durchgeführt. Dabei wird die gereinigte Oberfläche nach Reinigung aus der Spüle herausgezogen. Wenn der Wasserfilm auf der Probenoberfläche intakt bleibt, gilt der Wasserbruchttest als bestanden. Wenn der Wasserfilm auf der Probenoberfläche aufbricht und von der Probe herabläuft, ist der Wasserbruchttest nicht bestanden und eine Wasserbenetzbarkeit konnte unter den geprüften Reinigungsparametern nicht erreicht werden.

Anhand des beschriebenen Vorgehens wird als erster Prozessparameter die Reinigerchemie betrachtet. Diese setzt sich aus einem Gerüst, welches den pH-Wert des Bades bestimmt, und einem Tensid, mit dem die Oberflächenenergie des Bades herabgesetzt wird, zusammen. In Abbildung 5.5 ist der Effekt der Gerüstkonzentration auf den sich einstellenden pH-Wert und die MRZ bei einer konstanten Tensidkonzentration von 3 g/L und einer Badtemperatur von $T = 55\text{ °C}$ dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Alkalität des Bades zu einer Reduktion der MRZ auf bis zu 7 min führt. Ab einer Gerüstkonzentration von 20 g/L des Reinigergerüsts findet ein weniger starker Anstieg des pH-Wertes ohne weitere Reduktion der MRZ statt.

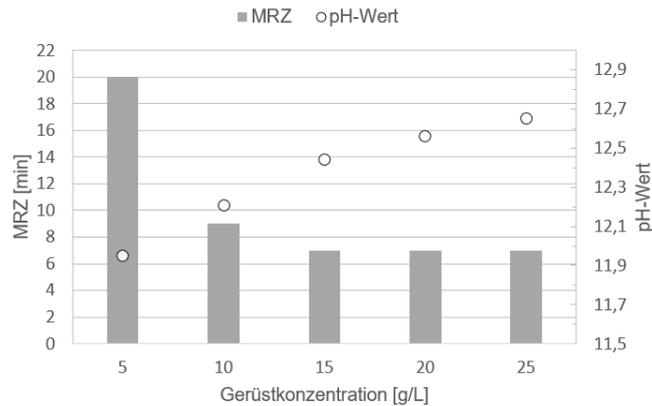


Abbildung 5.5: Mindestreinigungszeit von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Gerüstkonzentration im Reinigerbad bei einer konstanten Tensidkonzentration von 3 g/L und einer Badtemperatur von $T = 55^\circ\text{C}$.

Analog wird der Einfluss der Tensidkonzentration zum Reinigerbad analysiert. In Abbildung 5.6 ist die MRZ bei steigender Tensidkonzentration und einer konstanten Gerüstkonzentration von 20 g/L bei einer Badtemperatur von $T = 55^\circ\text{C}$ dargestellt.

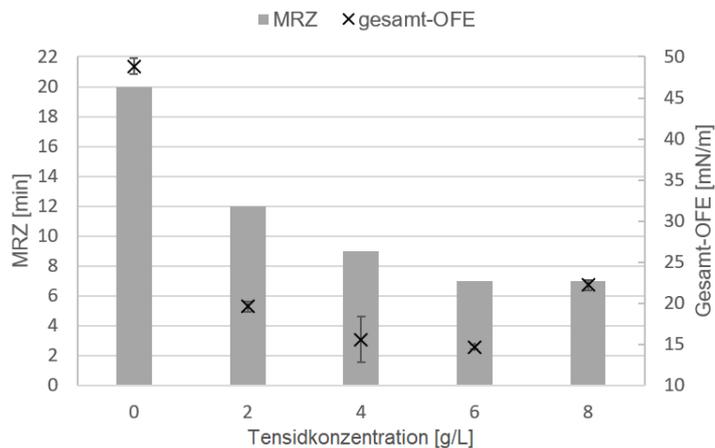


Abbildung 5.6: Mindestreinigungszeit von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Tensidkonzentration im Reinigerbad bei einer konstanten Gerüstkonzentration von 20 g/L und einer Badtemperatur von $T = 55^\circ\text{C}$.

Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Tensidkonzentration zu einem Abfall der Gesamt-Oberflächenenergie des Reinigers und einem Abfall der MRZ führt. Ab einer Tensidkonzentration von 6 g/L kann keine weitere Reduktion der MRZ oder der Oberflächenenergie erreicht werden. Anhand dessen lässt sich schließen, dass bei dieser Tensidkonzentration die kritische Mizellenkonzentration, also die Konzentration ab der eine Mizellenbildung im Flüssigkeitsvolumen erreicht wird überschritten wird. Eine weitere Zugabe des Tensids führt dann zu keiner erhöhten Reinigungsleistung mehr.

Als letztes wird der Einfluss der Temperatur des Reinigerbades mit einer Gerüstkonzentration von 20 g/L und einer Tensidkonzentration von 6 g/L betrachtet. Die ermittelte MRZ ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

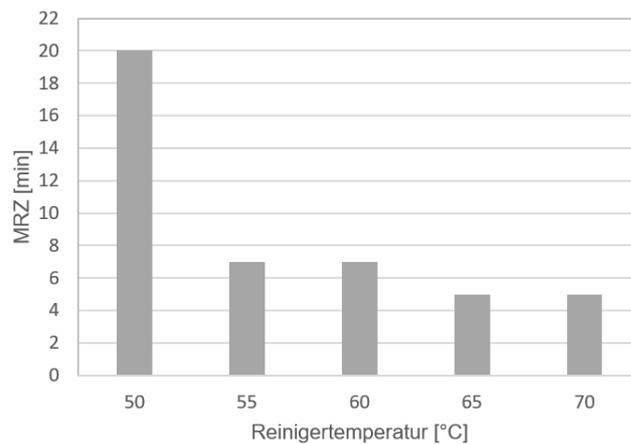


Abbildung 5.7: Mindestreinigungszeit von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Temperatur des Reinigerbades.

Eine Erhöhung der Temperatur von 50 °C auf 55 °C führt zu einer signifikanten Verringerung der MRZ von 20 min auf 7 min. Durch weitere Erhöhung der Temperatur kann eine weitere Reduktion der MRZ auf 5 min erreicht werden.

Anhand dieser Versuchsreihe werden für den Reinigungsprozess die in Tabelle 5.4 dargestellten Prozessparameter gewählt. Die resultierende MRZ für mit Korrosionsschutzmittel beschichtetes Z und ZM wird anhand dieses Parametersatzes bestimmt. Das Ergebnis ist ebenfalls in Tabelle 5.4 eingetragen.

Tabelle 5.4: Prozessparameter für den alkalischen Reinigungsprozess.

Prozessparameter	Wert
Gerüstkonzentration	20 g/L
Tensidkonzentration	6 g/L
Temperatur	55 °C
MRZ(Z)	1 min
MRZ(ZM)	7 min

5.2.2 Untersuchungen des Phosphatierbades

In diesem Versuch wird die Stabilität des Phosphatierbades im Labormaßstab untersucht, denn durch den Phosphatschichtbildungsprozess findet eine kontinuierliche Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Phosphatierbades statt. Um vergleichbare Phosphatschichten aus dem Phosphatierbad zu erzeugen, muss der maximale Durchsatz abgeschätzt werden, bei dem eine stabile Badzusammensetzung vorliegt. Eine technische Richtlinie für den Tagesdurchsatz durch ein Phosphatierbad lautet [18]:

$$\text{Badvolumen}[\text{m}^3] \geq \frac{\text{Tagesdurchsatz}[\text{m}^2]}{260}. \quad (5.5)$$

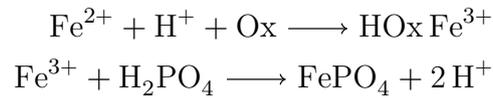
Bei einem Badvolumen von 10 L entspricht dies einem Tagesdurchsatz von $2,6 \text{ m}^2$. Bei einer Probengröße von $(100 \times 200) \text{ m}^2$ wäre der Tagesdurchsatz auf 65 Proben begrenzt. So hohe Durchsätze werden im Labormaßstab nicht erreicht. Um die Stabilität des Bades einmalig zu überprüfen, wird nun eine Kontrolle der Badparameter in Abhängigkeit des Durchsatzes durchgeführt. Dazu wird zunächst mit den oben genannten Verhältnissen, also einem Badvolumen von $10 \text{ L} = 0,01 \text{ m}^3$ und einer Probengröße von $(100 \times 200) \text{ mm}^3 = 0,02 \text{ m}^2$, gearbeitet. Dies entspricht einem Verhältnis von Badvolumen zu Oberfläche

$$\frac{0,01}{2 \cdot 0,02} = 0,25. \quad (5.6)$$

Es werden insgesamt 28 Proben durch das Phosphatierbad durchgesetzt. Als Prüfmateriale wird exemplarisch mit Korrosionsschutzmittel beschichtetes ZM verwendet. Im Ausgangszustand und nach jeweils 4 Proben wird eine Badanalyse durchgeführt. Als relevante Badparameter werden die freie Säure und Gesamtsäure Werte bestimmt. Die freie Säure gibt an, wie viel Säure für Beizangriff auf die Metalloberfläche zur Verfügung steht. Die Gesamtsäure gibt die Menge an schichtbildendem P_2O_5 an. Beide Größen werden durch alkalimetrische Titration erfasst. Das Phosphatiergleichgewicht wird über das Säureverhältnis aus freier Säure zu Gesamtsäure erfasst. Darüber hinaus werden die Katio-

nenkonzentrationen mittels ICP-Analyse bestimmt. Das Ergebnis dieser Analysen ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass während des Versuchsprogramms keine Änderung Zn^{2+} -, Ni^{2+} - und Mn^{2+} -Kationenkonzentrationen im Bad stattfindet. Das im Bad zugesetzte Eisen wird erwartungsgemäß vom Beschleuniger oxidiert und fällt gemäß



als Schlamm aus [16].

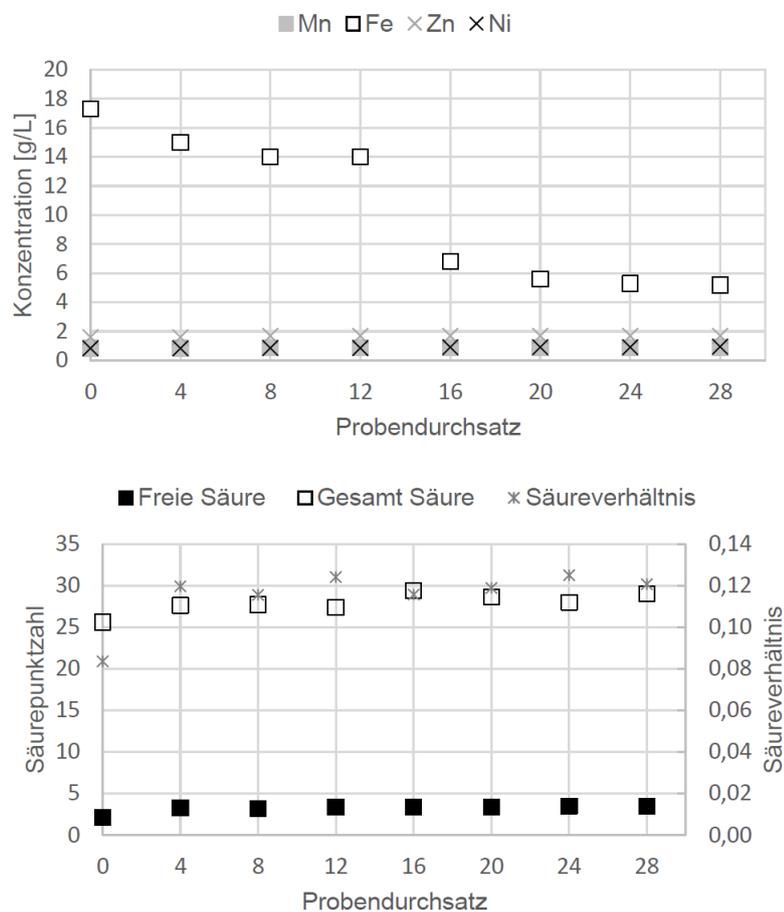


Abbildung 5.8: Analyse der Kationenkonzentration im Phosphatierbad (oben) und der freien Säure, der Gesamtsäure und des Säureverhältnisses (unten) in Abhängigkeit des Probendurchsatzes.

Es kann ebenfalls keine relevante Veränderung der freien Säure, der Gesamtsäure oder des Säureverhältnisses beobachtet werden. Aus diesem Versuch kann geschlossen werden, dass bei dem geprüften Verhältnis von Badvolumen zu Oberfläche, vergleiche Gleichung 5.6, stabile Badverhältnisse vorliegen.

Die Versuche in Abschnitt 5.3.3 werden in einem 3 L Bad und einer Probengröße von $(60 \times 60) \text{ mm}^3 = 0,0036 \text{ m}^3$ durchgeführt. Dies entspricht einem maximalen Tagesdurchsatz von 108 Proben. Da mit einem höheren Verhältnis von Badvolumen zu Oberfläche von 0,42 gearbeitet wird, sind unter Berücksichtigung der vorangegangenen Badanalyse Schwankungen innerhalb eines Phosphatierbades durch den Probendurchsatz zu vernachlässigen. Es werden pro Versuchstag 3 L eines Stammbades entnommen und keine weitere Badanalyse oder Badpflege vorgenommen.

5.2.3 Einfluss des Reinigungsergebnisses auf das Phosphatierergebnis

Abschließend wird der Einfluss der Wasserbenetzbarkeit einer Probe, welche sich durch das Reinigungsergebnis einstellt, auf das Phosphatierergebnis untersucht. Als Prüfmaterial wird exemplarisch mit Korrosionsschutzmittel beschichtetes ZM verwendet, welches zunächst durch das Reinigerbad durchgesetzt wird. Dabei wird eine Probenserie mit steigender Reinigungsdauer t unter den sonst konstanten Reinigungsbedingungen aus Tabelle 5.4 angefertigt und die Veränderung des Benetzungsverhaltens mittels Kontaktwinkel mappings kontrolliert. Dabei handelt es sich um Verteilungsbilder, welche aus Einzelmessungen des statischen Wasserkontaktwinkels mit einer Auflösung von 1 Wassertropfen pro cm^2 erstellt werden. Das Ergebnis der Kontaktwinkelmessung ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass sich die Benetzbarkeit der Proben mit steigender Reinigungsdauer verbessert. Bei einer Reinigungsdauer von $t = 1 \text{ min}$ wird ein mittlerer Kontaktwinkel von 48° erreicht. Lokal sind auch Bereiche mit deutlich höheren Kontaktwinkeln im Bereich von 70° nachweisbar. Mit einer auf $t = 3 \text{ min}$ steigenden Reinigungsdauer nehmen diese Bereiche ab. Der mittlere Kontaktwinkel wird bei einer Reinigungsdauer von $t = 5 \text{ min}$ deutlich auf 21° abgesenkt. Vereinzelt weisen Bereiche Kontaktwinkel von ca. 30° auf. Eine Erhöhung der Reinigungsdauer auf $t = 7 \text{ min}$ reduziert die Inhomogenitäten in der Benetzbarkeit, sodass flächendeckend ein mittlerer Kontaktwinkel von 14° erreicht werden kann. Für diese Probe kann erstmalig eine Wasserbenetzbarkeit mittels Wasserbruchtest festgestellt werden. Bei kürzerer Reinigungsdauer kommt es lokal zu niedrigen Kontaktwinkeln, jedoch reicht dies nicht aus, um eine flächendeckende Wasserbenetzbarkeit der Oberfläche zu erzeugen.

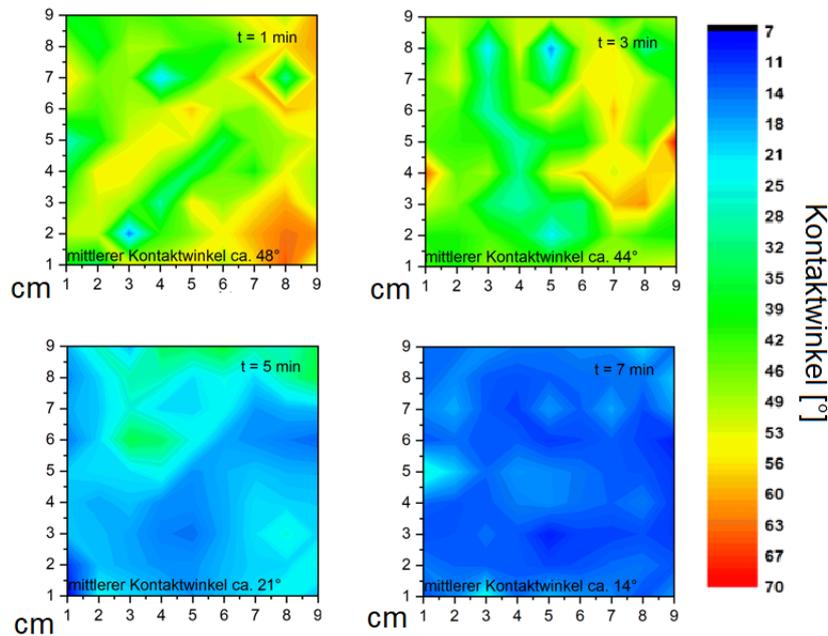


Abbildung 5.9: Kontaktwinkelmappings von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Reinigungsdauer t .

Diese Probenserie wird anschließend aktiviert und phosphatiert. Das Ergebnis der Phosphatierung ist in Abbildung 5.10 zu sehen. Es wird deutlich, dass eine unzureichende Benetzbarkeit der Oberfläche zu lokalen Unregelmäßigkeiten im Phosphatierbild führen kann. Bei kurzen Reinigungszeiten unterhalb der MRZ bilden sich zwei optisch voneinander differenzierbare Bereiche im Phosphatierbild, welche sich scharf voneinander abgrenzen. Dabei fällt auf, dass mit steigender Reinigungsdauer t die Flächenanteile der dunklen Bereiche abnehmen, bis sie bei einer Reinigungsdauer von $t = 7$ min verschwinden. Diese Reinigungsdauer entspricht der für dieses Probensystem bestimmten Mindestreinigungsdauer.

Es werden REM-Aufnahmen der Probe mit einer Reinigungsdauer von $t = 5$ min in den beiden optisch differenzierbaren Bereichen angefertigt. Diese sind in Abbildung 5.10 exemplarisch für die Bereiche in denen die Aufnahmen angefertigt wurden, dargestellt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in der Kristallmorphologie. In Bereich 1 ist eine insgesamt inhomogene Phosphatschicht in Bezug auf die Größe und Morphologie der abgetrennten Phosphatkristalle zu erkennen. Die Abmessungen der Kristalle liegen in der Größenordnung von ca. $30 \mu\text{m}$, mit lokal begrenzt vorkommenden Phosphatkristallen in einer Größenordnung von ca. $10 \mu\text{m}$. In Bereich 2 ist hingegen eine homogene Bedeckung der metallischen Oberflächen mit kleinen Phosphatkristallen im Bereich von ca. $10 \mu\text{m}$ zu erkennen.

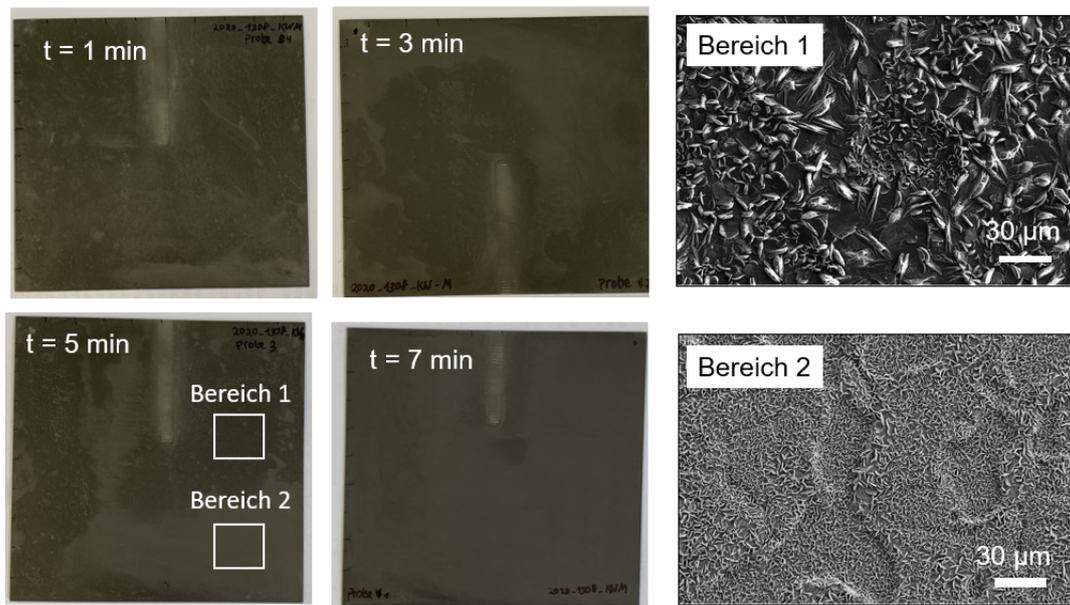


Abbildung 5.10: Das Ergebnis der Phosphatierung von ZM mit Korrosionsschutzmittel beschichtet, in Abhängigkeit der Reinigungsdauer t . Für die Probenvariante mit $t=5 \text{ min}$ sind zusätzlich REM-Aufnahmen der optisch voneinander differenzierbaren Bereichen der Phosphatschicht dargestellt.

Anhand dieser Untersuchung wird deutlich, dass die Benetzbarkeit einer Probe Einfluss auf die Schichtbildung der Phosphatierung nimmt. Die Benetzbarkeit der Probe könnte in Zusammenhang mit unpolaren Restbelegungen aus dem zuvor applizierten Korrosionsschutzmittel stehen, welche in der Reinigung nicht vollständig entfernt werden konnten. Um diesen Sachverhalt näher zu beleuchten, wird nun wie in Abschnitt 3.2 erläutert, der Schichtbildungsmechanismus der Phosphatierung unter Einfluss eines grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditivs in seinen einzelnen Teilschritten aufgeklärt.

5.3 Untersuchung des Einflusses eines grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditivs auf die Phosphatschichtbildung

In diesem Versuchsprogramm soll der Schichtbildungsprozess der Phosphatierung unter Einfluss eines Ca-Sulfonat Films untersucht werden. Die aufgestellten Laborprozesse zur Erzeugung der PVD Probensysteme und zur Erzeugung des Ca-Sulfonat Films, vergleiche Abschnitt 5.1, sowie der aufgestellte Phosphatierprozess, vergleiche Abschnitt 5.2 werden

verwendet um die Proben Z, ZM, ZE+Zn, ZE+Al und ZE+Mg in den Präparationszuständen 1) bis 5) aus Abbildung 4.2 herzustellen. Die Ergebnisse der Charakterisierung der Probenzustände wird in diesem Abschnitt schrittweise präsentiert. Dabei werden die in dieser Abbildung erläuterten Probenbezeichnungen verwendet.

In Abschnitt 5.3.1 findet eine Charakterisierung des Ausgangszustandes der Probensysteme statt. Es wird ebenfalls dargestellt, inwiefern sich die Verzinkungen Z und ZM mit den PVD Probensystemen hinsichtlich ihrer Oberflächenchemie vergleichen lassen. In Abschnitt 5.3.2 wird die Filmbildung und das Reinigungsverhalten eines Ca-Sulfonat Films auf diesen Proben untersucht. Diese Untersuchung gibt Aufschluss über die erste aufgestellte Hypothese, welche besagt, dass die Wechselwirkung zwischen einem grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditivs, hier Ca-Sulfonat, und der Werkstoffoberfläche, auf die es appliziert wird, von der chemischen Zusammensetzung dieser Oberfläche abhängig ist. Anschließend wird die Aktivierung und Phosphatierung in Abschnitt 5.3.3 untersucht, um die zweite Hypothese zu überprüfen, welche besagt, dass die Wechselwirkung zwischen den oxidischen Oberflächen von Z und ZM und einem grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditiv Einfluss auf die einzelnen Stadien einer Phosphatierlinie nimmt.

5.3.1 Oberflächenanalyse im Ausgangszustand

Die Untersuchung wird mit der Charakterisierung der Probenoberflächen im Ausgangszustand begonnen. Eine schematische Darstellung dieses Präparationszustandes ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

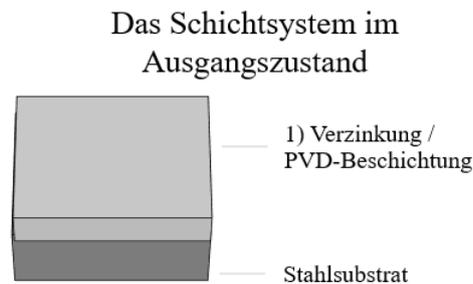


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des Schichtsystems im Ausgangszustand.

Es ist zu erkennen, dass das Schichtsystem im Ausgangszustand nur aus dem Stahlsubstrat und der Verzinkung, beziehungsweise der PVD Beschichtung, besteht. Das Stahlsubstrat ist für die Fragestellung nicht relevant und wird außer Acht gelassen. Daraus ergibt sich die Probenmatrix, welche in Abbildung 5.12 dargestellt ist.

Präparationszustand	1) Probe	2) Beschichtung	3) Reinigung	4) Aktivierung	5) Phosphatierung
1)	Z, ZM, ZE + Zn, ZE + Al, ZE + Mg	☒	☒	☒	☒

Abbildung 5.12: Probenmatrix zur Untersuchung des Ausgangszustandes.

Die Analyseergebnisse werden im Folgenden für Z und ZM beschrieben. Es wird mit der REM Analyse, vergleiche Abbildung 5.13, begonnen.

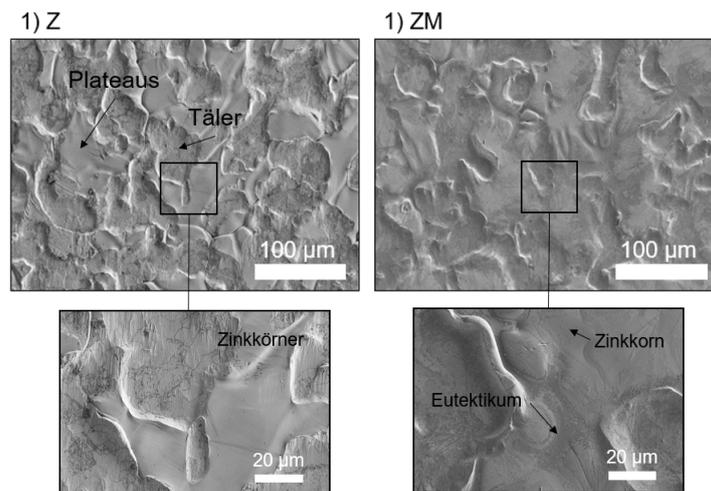


Abbildung 5.13: REM-Aufnahmen von Z und ZM im Ausgangszustand 1).

Diese zeigt die Oberflächen von Z und ZM in einer 300-fachen Vergrößerung in der oberen Reihe. Auf diesen Aufnahmen lässt sich die Topographie der Proben gut erkennen. Diese entsteht durch den Dressiervorgang und besteht aus sogenannten Dressiertälern, welche durch die Dressierwalze eingedrückt werden und Dressierplateaus, welche durch das Dressieren nicht mechanisch beansprucht werden. In der unteren Reihe ein ausgewählter Bildausschnitt pro Variante in einer 1000-fachen Vergrößerung dargestellt. Auf diesen Aufnahmen lassen sich die unterschiedlichen Mikrostrukturen von Z und ZM erkennen. Während Z aus aneinander angrenzenden Zinkkörnern gebildet wird, sind auf ZM zusätzlich binäre und ternäre eutektische Phasen zu erkennen, welche während des Erstarrungsprozesses um die Zinkkörner herum ausgebildet werden. Die an der Oberfläche der Verzinkungen gebildeten Oxidschichten werden bei der hier gewählten Beschleunigungsspannung von 3 kV durchstrahlt und sind nicht zu erkennen.

Als Nächstes wird das Ergebnis der ToF-Sims Analyse betrachtet. Es sind jeweils die Verteilungsbilder der Signale Zn^+ , Al^+ und Mg^+ für Z in Abbildung 5.15, und ZM in Abbildung 5.14, dargestellt. Die ToF-SIMS Verteilungsbilder der Größe $(500 \times 500) \mu\text{m}^2$ bilden die Oberflächenchemie der obersten Atomlagen ab.

1) ZM

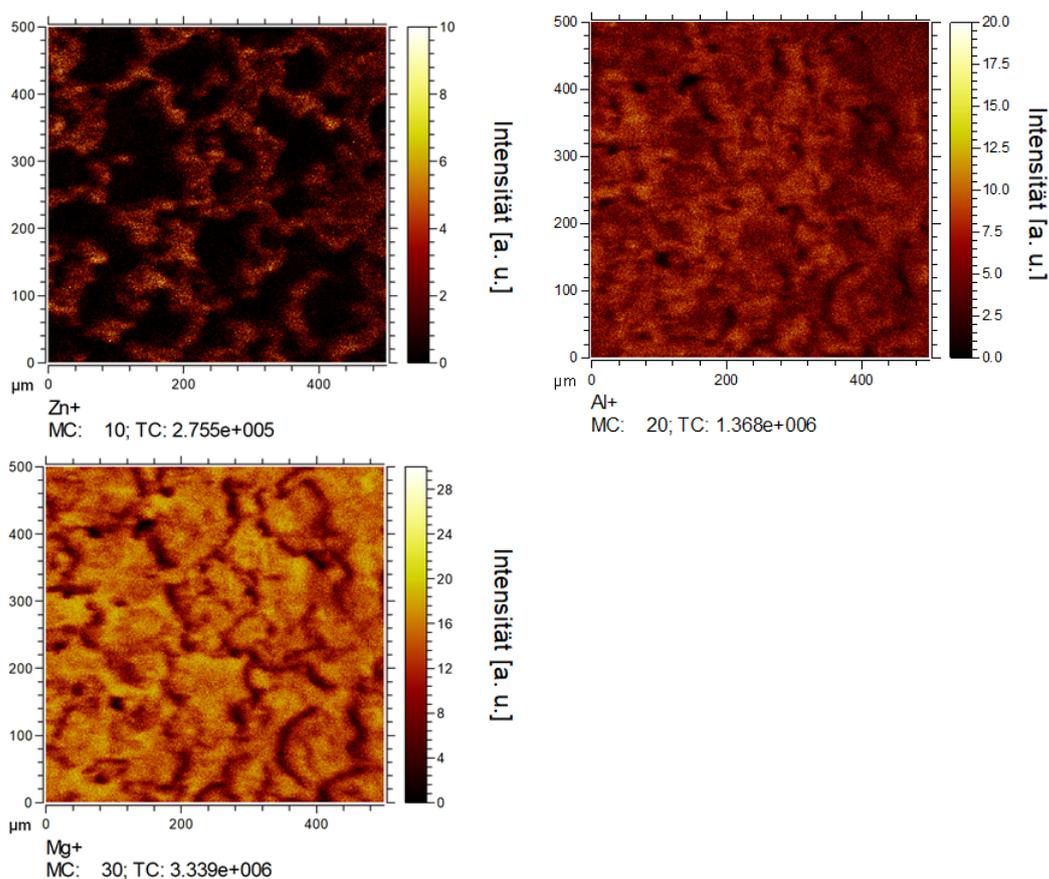


Abbildung 5.14: ToF-SIMS Verteilungsbilder von ZM im Ausgangszustand 1).

1) Z

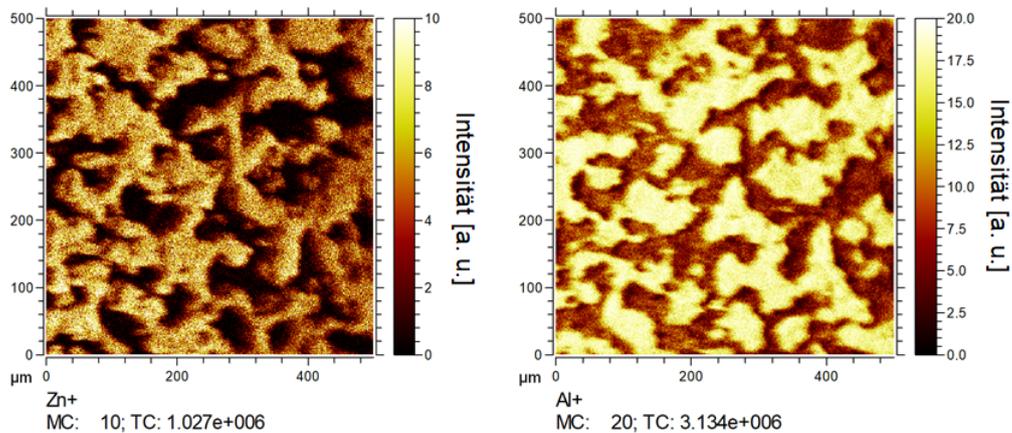


Abbildung 5.15: ToF-SIMS Verteilungsbilder von Z im Ausgangszustand 1).

Es ist für beide Verzinkungen eine Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der obersten Atomlagen von der Dressierstruktur zu sehen. Für Z ist ein inverses Verhältnis der Zn^+ und Al^+ Verteilungsbilder erkennbar, mit hohen Zn^+ -Anteilen in den Dressiertälern und Al^+ auf den Plateaus. Für ZM zeigt sich ein ähnliches Verhalten, bei dem der Mg-Gehalt in den Dressiertälern zu Gunsten von Al^+ und Zn^+ reduziert wird. Die ToF-SIMS ist eine besonders oberflächensensitive Methode, welche in diesem Fall die Oxidschicht der untersuchten Proben abbildet. Die beobachtete Änderung der Oberflächenchemie kommt durch eine Veränderung der Oxidschichtzusammensetzung zustande, welche auf die mechanische Beanspruchung der Oxidschicht beim Dressiervorgang zurückgeführt werden kann. Durch das Eindringen der texturierten Walze in die Oberfläche kann die Oxidschicht, je nach Härte der darunter befindlichen Phase, entfernt oder eingedrückt werden [82]. Anhand der Abmessungen der Dressiertäler und den daraus resultierenden Veränderungen der Oberflächenchemie wird deutlich, dass Methoden, deren laterale Auflösung die Abmessungen der Dressierstruktur übersteigen, nur eine über mehrere Dressierbereiche gemittelte Aussage über die chemische Zusammensetzung ermöglichen. Selbst die laterale Auflösung der XPS mit $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$ ist nicht ausreichend, um topographieaufgelöste Analyse durchzuführen.

Im Folgenden wird eine XPS Analyse für Z und ZM vorgenommen, um die chemischen Komponenten der Oxidschichten näher zu charakterisieren werden. Die Übersichtsspektren von Z und ZM sind im Anhang, Kapitel 8 in Abbildung 8.2 dargestellt. Aus den Übersichtsspektren werden Detailspektren des $\text{Zn } 2p_{3/2}$, $\text{Al } 2p$ und $\text{Mg } 1s$ Signals angefertigt, welche im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.3 und 8.4 beigefügt sind. Die Detailspektren werden ausgewertet, in dem die darin erkennbaren Peak-Positionen durch einen

Vergleich mit einer Datenbank, hier [139], einer chemischen Verbindung zugeordnet werden. Die anteilige chemische Zusammensetzung der Oxidschicht wird bestimmt, indem die unter den Signalen eingeschlossene Fläche berechnet wird. Dabei werden alle zu den Spektren beitragenden Komponenten miteinbezogen. Die prozentuale chemische Zusammensetzung der in der Oxidschicht vorkommenden chemischen Verbindungen, sowie deren Peak-Positionen sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Chemische Zusammensetzung der Z und ZM Oberfläche [At%] [139].

	Z	ZM	Beiträge
			ZnO-1022 eV
Zn p3/2	(15 ±4)	(6 ±3)	ZnCO ₃ -1022,5 eV
			Zn(OH) ₂ -1022,7 eV
Al 2p	(13 ±3)	(7 ±2)	Al ₂ O ₃
			Al(OH) ₃ -74,4 eV
			Mg(OH) ₂ -1302,7 eV
Mg 1s	-	(12 ±3)	MgO-1303,9 eV
			MgAl ₂ O ₄ -1304 eV
O 1s	(57 ±2)	(56 ±1)	MeO _x , Me(OH) _x -(530 eV - 532 eV)
C 1s	(15 ±4)	(20 ±1)	C _m H _n -284,4 eV
			ZnCO ₃ -289 eV

Es ist für Z und ZM zu erkennen, dass sich die Spektren des Zn 2p3/2, Al 2p und Mg 1s Signals aus den oxidischen und hydroxidischen Verbindungen von Zn, Al und im Fall von ZM Mg zusammensetzen. Auf der ZM Oberfläche können außerdem Mg-Al-Mischoxide nachgewiesen werden. Diese Verbindungen treten ebenfalls im O 1s Signal auf. Da diese Signale sehr dicht beieinander liegen, laufen sie stark ineinander und sind nicht mehr voneinander zu unterscheiden. Das C 1s Signal zeigt zwei charakteristische Beiträge, welche durch Carbonatverbindungen an der Oberfläche und Kohlenwasserstoffbelegungen durch Kontaminationen entstehen. Anhand der prozentualen Zusammensetzung der Oxidschicht ist zu erkennen, dass sich die auf Z gebildete Oxidschicht zu ungefähr gleichen Anteilen aus Zn- und Al-Verbindungen zusammensetzt. Auf ZM lässt sich eine Mg-dominante Oxidschicht mit geringeren Anteilen von Zn- und Al-Verbindungen feststellen.

Im Folgenden wird die GDOES Tiefenprofilanalyse für Z und ZM diskutiert. Dazu werden die Tiefenprofile, exemplarisch jeweils eins pro Variante im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.5 dargestellt, angefertigt. Die Auswertung erfolgt durch eine Integration der GDOES Tiefenprofile und eine Schichtdickenbestimmung. Die Schichtdicke d wird über die Dichte δ der Überzüge $\delta(Z) = 7,08 \text{ g/cm}^3$ und $\delta(ZM) = 7,01 \text{ g/cm}^3$ und die Gesamtzinkauflage berechnet. Der Gesamtzinkauflage kommt hauptsächlich durch das Volumen der Ver-

zinkungen zustande. Die Oxidschichten, welche hauptsächlich die Al-, beziehungsweise Mg-Anteile ausmachen, liefern durch ihre geringe Schichtdicke kaum einen Beitrag zur Gesamtschichtdicke und werden in dieser Berechnung nicht berücksichtigt. In Abbildung 5.16 ist die so ermittelte chemische Zusammensetzung von Z und ZM dargestellt. Dabei wird zum einen die chemische Zusammensetzung der gesamten Verzinkung betrachtet, und zum Anderen die chemische Zusammensetzung der obersten 100 nm, denn dieser bildet zum Großteil die Oxidschicht ab. Dementsprechend ist ein Anstieg der prozentualen Al- und Mg-Anteile gegenüber der Integration über die gesamte Verzinkung erkennbar.

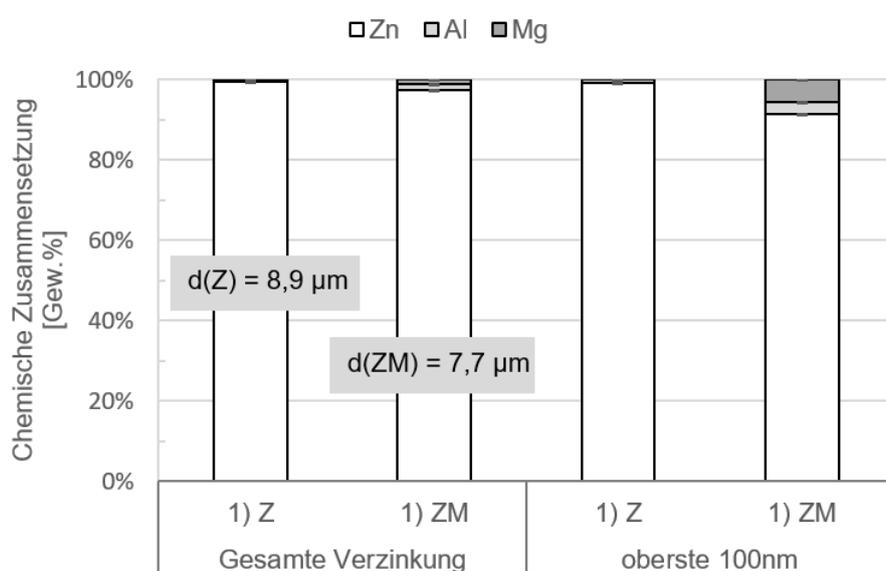


Abbildung 5.16: GDOES Tiefenprofilanalyse von Z und ZM im Ausgangszustand 1).

Als Nächstes werden die Modellsysteme ZE+Zn, ZE+Al und ZE+Mg, welche durch den beschriebenen PVD Prozess erzeugt wurden, auf die gleiche Weise im Ausgangszustand charakterisiert. Durch die Charakterisierung der Probensysteme wird ein Vergleich mit den Verzinkungen Z und ZM gezogen.

Zunächst sind in Abbildung 5.17 REM-Aufnahmen der PVD Probensysteme in einer 300-fachen Vergrößerung dargestellt. Exemplarisch ist für die Probe ZE+Al außerdem eine 5000-fache Vergrößerung der Probe dargestellt, auf welcher die Mikrostruktur der PVD Beschichtung besser zu erkennen ist. Die 5000-fachen Vergrößerungen aller PVD Probensysteme ist im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.6 dargestellt.

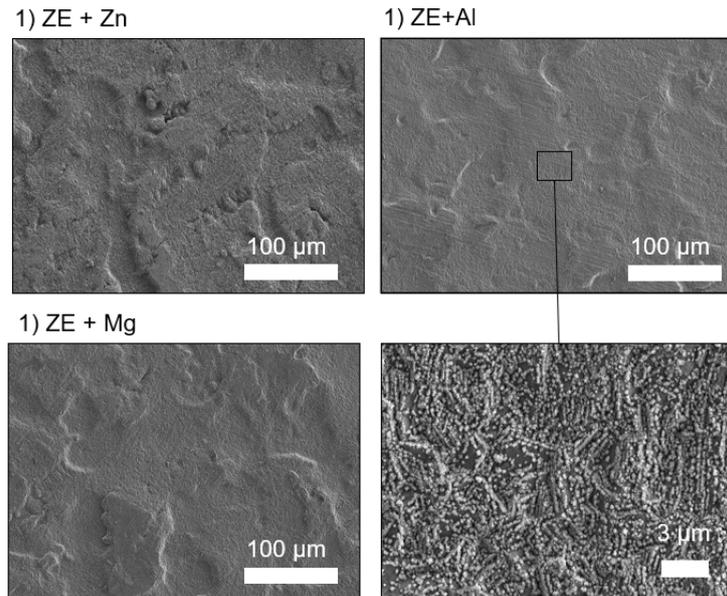
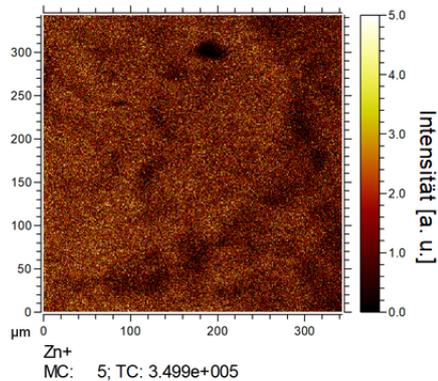


Abbildung 5.17: REM-Aufnahmen der Modelloberflächen ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).

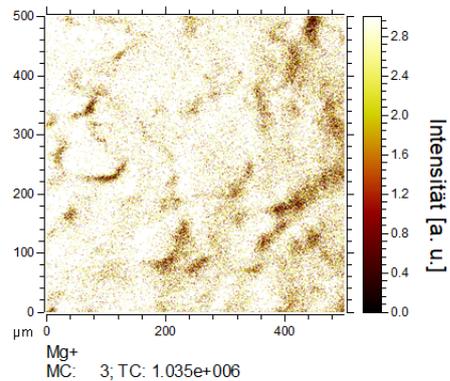
Auf den REM Aufnahmen werden die bereits in Abschnitt 5.1.1 diskutierten Topographieunterschiede zwischen den Verzinkungen Z und ZM und dem Modellsystem, nochmals deutlich. Durch die REM Aufnahmen kann eine homogene und flächendeckende Beschichtung des Substrats ZE durch die PVD Beschichtung bestätigt werden.

In Abbildung 5.18 sind die ToF-SIMS Verteilungsbilder der jeweiligen PVD Beschichtung für ZE+Zn, ZE+Al und ZE+Mg dargestellt. Sie bestätigen, dass eine geschlossene und topographieunabhängige Oberflächenchemie durch das PVD Verfahren erreicht wird. Die dunklen Bereiche in den Verteilungsbildern entstehen durch atmosphärische Kontaminationen, welche das Signal der PVD Beschichtung überlagern und abschwächen. Für die Probe ZE+Al ist beispielhaft dargestellt, wie sich das Al^+ - und Na^+ -Verteilungsbild ergänzen. Das Na^+ -Signal entsteht durch adsorbierte Luftfeuchtigkeit ist typischerweise in ToF-SIMS Untersuchungen mit einer hohen Signalintensivität detektierbar. Adsorbierte Luftfeuchtigkeit erzeugt darüber hinaus Ca^+ - oder K^+ -Signale, die hier nicht im einzelnen aufgeführt sind.

1) ZE+Zn



1) ZE+Mg



1) ZE+Al

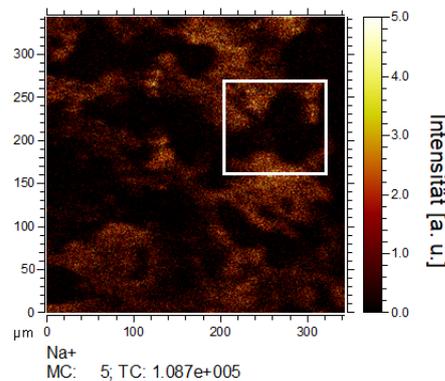
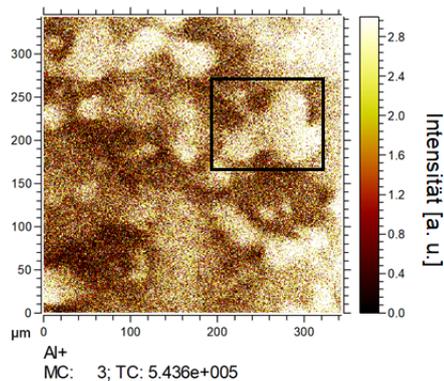


Abbildung 5.18: ToF-SIMS Verteilungsbilder von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).

Es wird weiter mit der Charakterisierung der Oxidschichten mittels XPS Detailspektrenanalyse verfahren. Die aufgenommenen Übersichtsspektren, sowie die zur Auswertung herangezogenen Detailspektren sind im Anhang, Kapitel 8 in Abbildungen 8.7 bis 8.10 dargestellt. Es wird eine Analyse der an der Oberfläche vorkommenden Verbindungen analog zu dem für Z und ZM verwendeten Verfahren durchgeführt. Die anteilige chemische Zusammensetzung der PVD Probenoberflächen, sowie deren Peak-Positionen sind in Tabelle 5.6 aufgeführt.

Tabelle 5.6: Chemische Zusammensetzung von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg [At%] im Ausgangszustand 1)[139].

	ZE+Zn	ZE+Al	ZE+Mg	Beiträge
				ZnO-1022 eV
Zn p3/2	(31 ±1)	-	(1 ±0)	ZnCO ₃ -1022,5 eV
	-	(24 ±2)	-	Zn(OH) ₂ -1022,7 eV
Al 2p				Al ₂ O ₃ -74,4 eV
				Al(OH) ₃ -74,4 eV
				Al - 72,8 eV
Mg 1s			(52 ±0)	Mg(OH) ₂ -1302,7 eV
				MgO-1303,9 eV
O 1s	(41 ±1)	(29 ±4)	(52 ±0)	MeO _x , Me(OH) _x -(530 eV - 532 eV)
C 1s	(28 ±2)	(47 ±2)	(27 ±1)	C _m H _n -284,4 eV
				MeCO ₃ -289 eV

Für ZE+Zn und ZE+Mg sind oxidische und hydroxidische Verbindungen von Zn, beziehungsweise Mg, anhand des Zn 2p3/2 und Mg 1s Signal nachweisbar. Aufgrund der vereinfachten Zusammensetzung der Oberflächen lässt sich die hieraus resultierende Aufspaltung des O 1s Signals gut beobachten. Für ZE+Al hingegen sind zwei Beiträge zum Al 2p Signal zu beobachten, welche sich anhand ihrer Position oxidischen und hydroxidischen Verbindungen und einer metallischen Komponente zuordnen lassen. Die Beiträge von oxidischen und hydroxidischen Al-Verbindungen liegen im O 1s Signal sehr dicht beieinander, sodass auch hier keine Unterscheidung möglich ist. Alle Modelloberflächen zeigen im C 1s Spektrum zwei Beiträge durch Carbonate und Kohlenwasserstoffen. Vergleichend zu Z und ZM lässt sich festhalten, dass es gelungen ist die oxidischen und hydroxidischen Verbindungen zu isolieren. Das Verhältnis der oxidischen und hydroxidischen Komponenten zueinander lässt sich aufgrund der Auflösung der Spektren nicht quantifizieren und vergleichen. Die Probe ZE+Al unterscheidet sich von den restlichen Oberflächen durch ihre metallische Komponente. Die auf dem ZM Überzug vorkommenden MgAl₂O₄-Mischoxide können durch die gewählte Methodik nicht nachgestellt werden.

Durch Integration von GDOES Tiefenprofilen über die gesamte Verzinkung werden die Zn-, Al- und Mg-Auflagen der PVD Probensysteme bestimmt. Dabei handelt es sich um die gleiche Analyse, welche in Abschnitt 5.1.1, Tabelle 5.2 dargestellt ist. Exemplarisch ist ein Tiefenprofil pro Variante im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.11 dargestellt. Die daraus berechneten Auflagen sind in Abbildung 5.19 zu sehen.

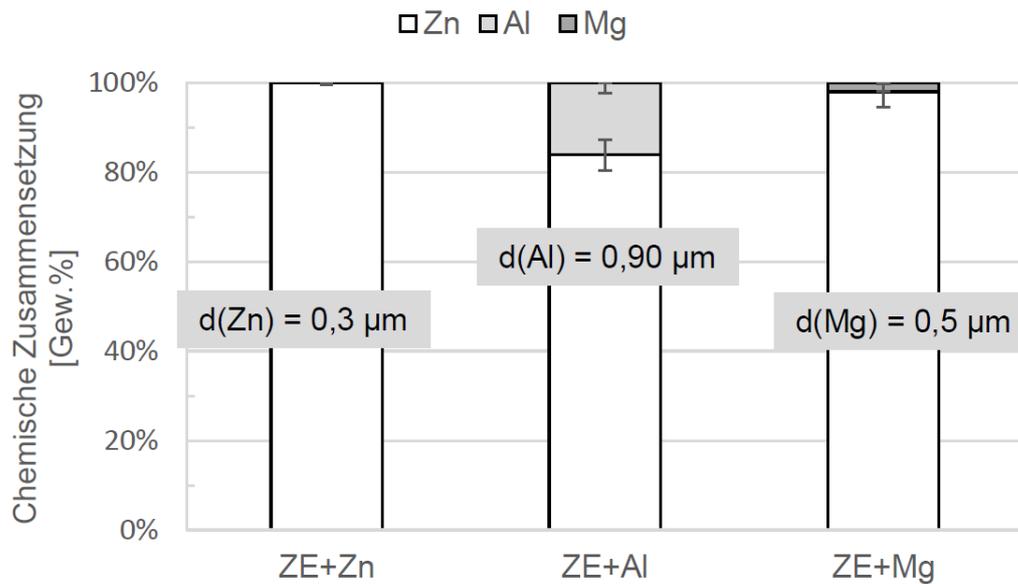


Abbildung 5.19: GDOES Tiefenprofilanalyse von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).

Die Schichtdicken werden aus den ermittelten Auflagen und der Dichte der Metalle $\delta(Zn) = 7,1 \text{ g/cm}^3$, $\delta(Al) = 2,7 \text{ g/cm}^3$ und $\delta(Mg) = 1,7 \text{ g/cm}^3$ berechnet. Für die Schichtdickenberechnung der Probe ZE+Zn wird die Auflagendifferenz zwischen dem Substrat ZE und der Gesamtzinkauflage herangezogen. Die Zinkauflage stammt hauptsächlich von der Verzinkung ZE, welche als Substrat für den PVD Prozess verwendet wird. Sie macht für alle Proben den Großteil der chemischen Zusammensetzung aus. Die auf dem Zinküberzug abgeschiedenen Zn-, Al-, und Mg-Beschichtungen tragen je nach Schichtdicke nur gering zum Gesamtschichtgewicht bei. Wie anhand der berechneten Schichtdicken zu erkennen setzen sich die Modelloberflächen auf den obersten 100 nm nur aus der PVD Beschichtung zusammen, eine gesonderte Darstellung ist an dieser Stelle nicht notwendig. Wie in Abschnitt 5.1.1 gezeigt hat die Schichtdicke der PVD Beschichtung in diesem Schichtdickenbereich keinen Einfluss auf die Topographie.

5.3.2 Charakterisierung eines Ca-Sulfonat-Films und dessen Reinigungsverhaltens

Auf die im vorangegangenen Abschnitt charakterisierten Oberflächen wird nun nach dem in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Verfahren ein Ca-Sulfonat Film appliziert und charakterisiert. Der beschichtete Oberflächenzustand 2) wird mit dem Oberflächenzustand nach

einer alkalischen Reinigung 3) verglichen. Durch diese Differenzbetrachtung ist es möglich, das Reinigungsverhalten des Ca-Sulfonat Films zu betrachten. Die alkalische Reinigung erfolgt wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. Die Reinigungsdauer wird auf die für Z bestimmte MRZ von 1 min gesetzt. Die in diesem Versuchsprogramm untersuchten Schichtsysteme sind in Abbildung 5.20 schematisch dargestellt. Die sich ergebende Probenmatrix ist in Abbildung 5.21 dargestellt.

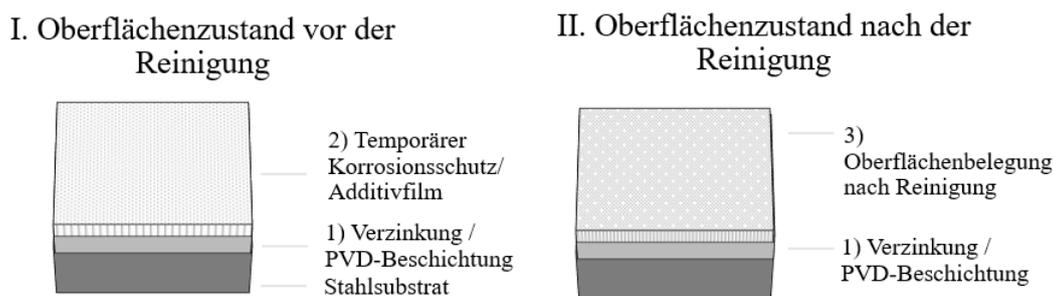


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung des Schichtsystems vor der Reinigung (rechts) und nach der Reinigung (links).

Es ergibt sich die Probenmatrix, welche in Abbildung 5.21 dargestellt ist.

Präparationszustand	1) Probe	2) Beschichtung	3) Reinigung	4) Aktivierung	5) Phosphatierung
1)	Z, ZM, ZE + Zn, ZE + Al, ZE + Mg	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2)		<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3a)		<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3b)		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Abbildung 5.21: Probenmatrix zur Untersuchung der Schichtbildung und des Reinigungsverhaltens eines Ca-Sulfonat Films.

Die Effektivität des Reinigungsschrittes wird anhand der Wasserbenetzbarkeit der Probenoberflächen mittels Wasserkontaktwinkelmessungen überprüft. Das Ergebnis der Kontaktwinkelmessung vor und nach der Reinigung des Ca-Sulfonat-Films ist in Abbildung 5.22 dargestellt.

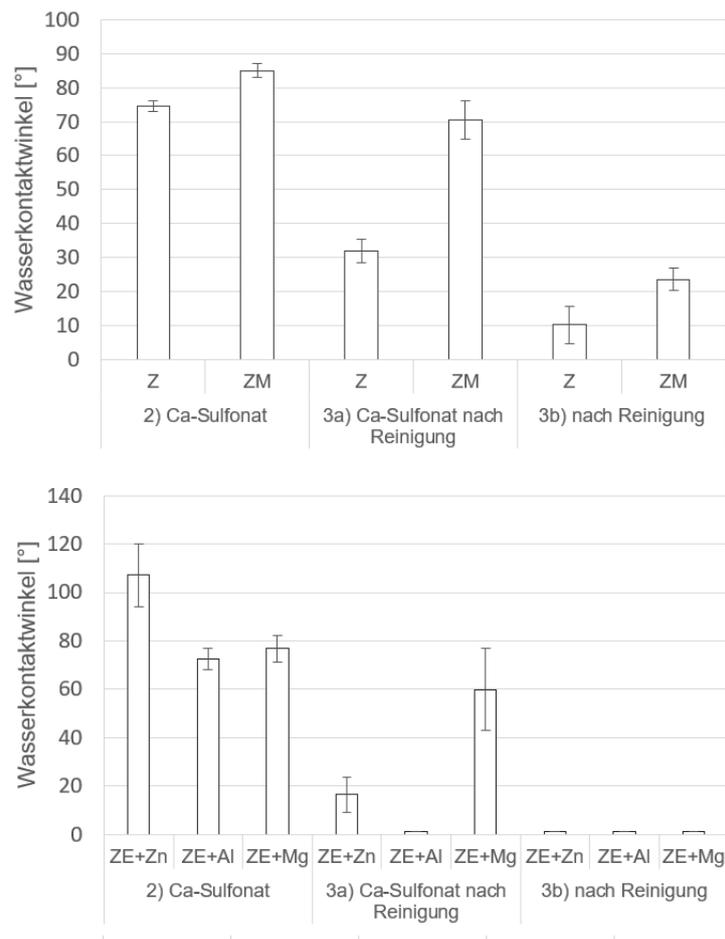


Abbildung 5.22: Wasserkontaktwinkel aller Probenoberflächen in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat, 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und 3b) nach alkalischer Reinigung.

Für alle beschichteten Probenvarianten 2) ist unabhängig von der verwendeten Probenvariante ein hoher Kontaktwinkel von über 70° messbar. Dies bedeutet, dass die Benetzbarkeit der Oberfläche durch den unpolaren Anteil des Ca-Sulfonats dominiert wird. Unterschiede im Benetzungsverhalten der Proben zeigen sich, wenn der Reinigungsprozess durchlaufen wird. Während der Wasserkontaktwinkel von Z 3a) auf ca. 30° fällt, kann für ZM 3a) eine geringe Abnahme des Kontaktwinkels auf 70° verzeichnet werden. Dieses Verhalten zeigt sich ebenfalls für die PVD Probensysteme. Während der Kontaktwinkel der Probenvariante 3a) ZE+Zn und 3a) ZE+Al unter 20° fällt, ist für 3a) ZE+Mg eine vergleichsweise geringe Reduktion der Wasserbenetzbarkeit auf 60° zu erkennen. Die Betrachtung der unbeschichteten und gereinigten Probenvarianten 3b) Z und 3b) ZM zeigen niedrige Wasserkontaktwinkel von unter 30° und vollständige Wasserbenetzbarkeit, hier

dargestellt durch einen Kontaktwinkel von 1° , der PVD Probensysteme im Präparationszustand 3b). Daraus lässt sich schließen, dass die geringere Wasserbenetzbarkeit der Mg-haltigen Oberflächen von 3a) ZM und 3a) ZE+Mg aus unpolaren Oberflächenbelegungen des ursprünglichen Ca-Sulfonat Films stammen. Auf Mg-haltigen Oberflächen wird dieser weniger effektiv abgereinigt, als auf den Al- und Zn-dominanten Oberflächen. In welcher Weise der Ca-Sulfonat Film durch die alkalische Reinigung in Abhängigkeit der darunter vorliegenden Oberflächenchemie verändert wird, wird im folgenden durch eine detaillierte Oberflächenanalyse aufgeklärt.

Begonnen wird die Analyse mit einer REM Untersuchung, um den Ca-Sulfonat Film 2) und dessen mögliche Restbelegung nach alkalischer Reinigung 3a) abzubilden. Die REM Bilder in Abbildung 5.23 zeigen alle Oberflächensysteme im beschichteten Zustand 2), nach Beschichtung mit Ca-Sulfonat und alkalischer Reinigung 3a) und nach alkalischer Reinigung 3b). Letzterer ist aufgeführt, um Oberflächenveränderungen durch die alkalische Reinigung auszuschließen. Z und ZM sind in einer 300-fachen Vergrößerung dargestellt. Auf den PVD Probenvarianten ist die Ca-Sulfonat Beschichtung mit einer 1000-fachen Vergrößerung dargestellt, da diese so besser zu erkennen ist.

Im beschichteten Zustand 2) sind Ansammlungen des Ca-Sulfonat Films besonders auf Z und ZM durch dunkle Belegungen in den lokalen Tiefpunkten der Oberfläche zu erkennen. Da ein hoher Massenkонтast im REM durch Intensitätsunterschiede abgebildet wird, ist davon auszugehen, dass es sich um die zuvor untersuchten Kohlenstoffbelegungen handelt. Auf den Modelloberflächen zeigen sich ebenfalls dunkle Belegung, diese sind jedoch homogener auf der Oberfläche verteilt, wodurch sie nur schwer erkennbar sind. Die Akkumulationen des Ca-Sulfonat Films werden auf allen Proben durch die alkalische Reinigung entfernt.

Die REM Untersuchung liefert somit keine Erklärung für das unterschiedliche Benetzungsverhalten der Oberflächensysteme nach alkalischer Reinigung. Die Kontaktwinkelmessungen zeigen jedoch, dass unpolare Rückstände mindestens auf den Mg-haltigen Oberflächen existieren müssen. Diese Rückstände werden also wahrscheinlich bei der gewählten Energie des einfallenden Elektronenstrahls von 3 kV durchstrahlt. Zur Untersuchung der Ca-Sulfonat Restbelegung muss in Folge mit oberflächensensitiveren Methoden verfahren werden.

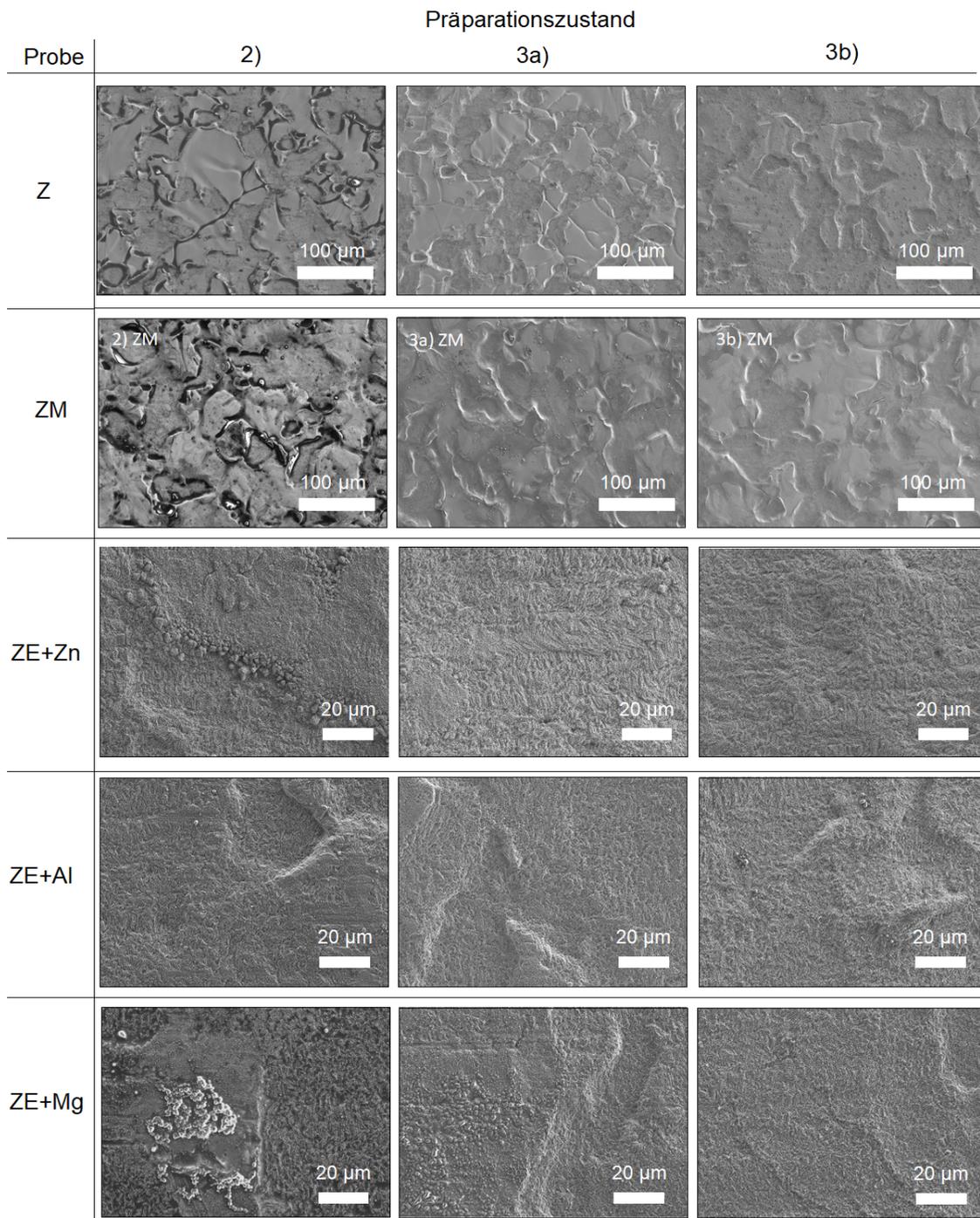


Abbildung 5.23: REM Aufnahmen aller Probenoberflächen in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3b) nach alkalischer Reinigung.

Bevor mit der Charakterisierung der Restbelegungen des Ca-Sulfonat Films weiter verfahren wird, wird auf die REM Bilder des Präparationszustandes 3b) eingegangen. Besonders auf 3b) Z, aber auch auf 3b) ZE+Al sind Oberflächenbeschädigungen, welche auf den Kontakt mit einem korrosiven Medium hinweisen, zu erkennen. Dies lässt sich auf die Behandlung mit dem alkalischen Reiniger zurückführen. Für die folgenden Beschichtungsprozesse ist es notwendig, dass die PVD Beschichtung auf dem ZE-Substrat intakt bleibt. Daher werden die Schichtdicken der Probenvarianten 3a,b) ZE+Zn, 3a,b) ZE+Al und 3a,b) ZE+Mg erneut mittels GDOES überprüft und mit dem Ausgangszustand 1) verglichen. Das Ergebnis der GDOES-Tiefenprofilanalyse bei einer Integration über die gesamte PVD Beschichtung ist in Abbildung 5.24 dargestellt.

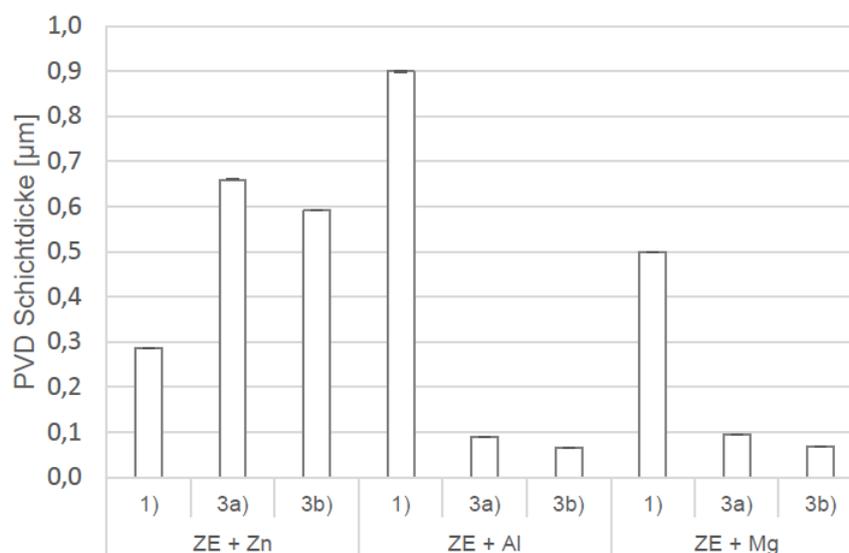


Abbildung 5.24: GDOES Tiefenprofilanalyse von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1) und 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3b) nach alkalischer Reinigung.

Durch einen Vergleich der Präparationszustände 1) und 3b) lässt sich feststellen, dass sich die Mg-Beschichtung und insbesondere die Al-Beschichtungen im alkalischen Reiniger auflösen. Das Pourbaix-Diagramm, vergleiche Kapitel 2, Abbildung 2.8, bestätigt, dass sich bei dem pH-Wert des Reinigers von ca. 12,5 die Löslichkeit von Mg^{+} - und Al^{+} -Ionen gegeben ist. Anhand eines Vergleichs der Präparationszustände 3a) und 3b) wird deutlich, dass eine geringere Schichtdicke durch die alkalische Reinigung abgelöst wird, wenn zuvor der Ca-Sulfonat Film appliziert wird. Daraus lässt sich schließen, dass sich zunächst der Ca-Sulfonat Film im Reiniger auflöst und es im Anschluss zur Lösung der Metallionen der PVD Beschichtung kommen kann. Für die Probenvariante ZE+Zn lässt sich anhand der Messwerte keine Aussage bezüglich einer Schichtgewichtsverringerung treffen,

da die Zn-Schichtdicke bei den hier gemessenen Proben nach Reinigung 3a) und 3b) signifikant dicker ist, als im Ausgangszustand 1). Die Zn-Schichtdicke lässt sich aufgrund des Reinzinksubstrats nur über eine Differenzbetrachtung des ZE-Substrats mit und ohne zusätzliche Zn-PVD Beschichtung abschätzen. Allerdings besitzt das ZE-Substrat eine produktionsbedingte Schwankung der Zinkschichtdicke, welche die Größenordnung der PVD-Schichtdicke übersteigen kann. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass für die Reinigungsversuche 3a) und 3b) ein ZE-Substrat mit höherer Zinkauflage verwendet wurde.

Anhand dieser Untersuchung lässt sich festhalten, dass eine Auflösung der PVD Beschichtung im alkalischen Reiniger erfolgt. Da die PVD Beschichtung unter den hier gewählten Reinigungsbedingungen intakt bleibt und die Reduzierung der Schichtdicke keinen signifikanten Einfluss auf die Topographie besitzt, vergleiche Abschnitt 5.1.1 kann mit dem Probensystem weiter verfahren werden.

Im Folgenden werden die weiteren Ergebnisse der Charakterisierung der Filmbildung und des Reinigungsverhaltens des Ca-Sulfonat Films vorgestellt. Es wird zunächst eine Auflagenbestimmung des Ca-Sulfonat Films auf allen Probenoberflächen in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3b) nach alkalischer Reinigung, mittels GDOES vorgenommen. Die Integrationstiefe beträgt $2\ \mu\text{m}$. Die so ermittelten Auflagen der Ca-Sulfonat Beschichtungselemente Ca, S und C, sowie des P-Signals als Marker für Reinigerbelegungen, sind in Abbildung 5.25 dargestellt.

Zunächst wird die Filmbildung des Ca-Sulfonats durch Betrachtung des Präparationszustandes 2) analysiert. Im beschichteten Zustand 2) kann auf allen Proben eine hohe Kohlenstoffbelegung nachgewiesen werden. Die daraus resultierende geringere Leitfähigkeit der Probenoberflächen behindert die Zündung des Ar-Plasmas in der GDOES, wodurch besonders bei niedrigen Integrationstiefen hohe Standardabweichungen entstehen. Durch die vorangegangene Oberflächenanalyse im Ausgangszustand in Abschnitt 5.3.1 können diese Kohlenstoffbelegungen auf den Ca-Sulfonat Film zurückgeführt werden. In geringen Mengen können für alle Probenvarianten im Präparationszustand 2) auch Ca- und S-Belegungen detektiert werden.

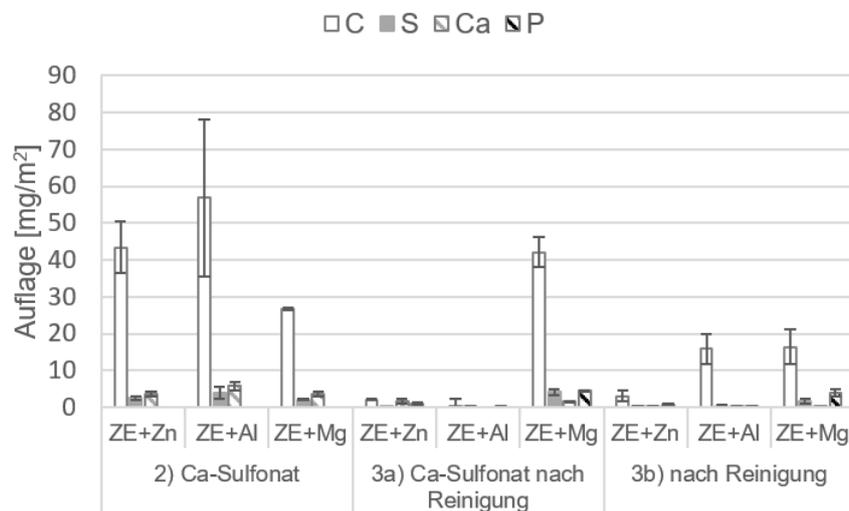
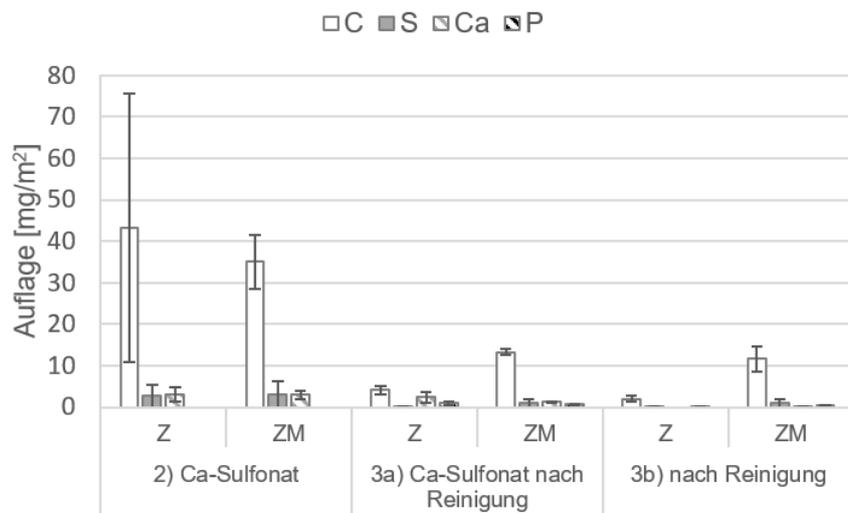


Abbildung 5.25: Auflage der Beschichtungselemente Ca, S und C des Ca-Sulfonat Films aller Probenoberflächen in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat, 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und 3b) nach alkalischer Reinigung.

Tabelle 5.7 zeigt die Kohlenstoffauflage und das C/Ca-Verhältnis des Ca-Sulfonat Films für alle Probenoberflächen im Präparationszustand 2). Dieses ist nahezu konstant. Somit lässt sich schließen, dass sich der Ca-Sulfonat Film unabhängig von der Oberflächenchemie auf den Proben abscheidet. Das für die Beschichtung verwendete Ca-Sulfonat besitzt ein C/Ca-Verhältnis von 35. Zu diesem Verhältnis trägt hauptsächlich die Mineralölbasis bei,

welche nach Herstellerangabe 50 Gew.% bis 70 Gew.% ausmacht. Unter Berücksichtigung dessen, ist für das reine Ca-Sulfonat ein C/Ca-Verhältnis von 9 bis 16 zu erwarten. Dies entspricht den experimentell bestimmten Verhältnissen. Es ist somit davon auszugehen, dass der erzeugte Film hauptsächlich aus Ca-Sulfonat besteht. Die molekulare Dichte aller Proben liegt über der maximalen Monolagendichte, welche in Abschnitt 5.3.2 abgeschätzt wurde. Wie in diesem Abschnitt diskutiert liegt hier ein geordnetes Adsorbat an der Grenzfläche zwischen Metalloxid und Ca-Sulfonat vor, über dem sich weitere Lagen von Ca-Sulfonat bilden.

Tabelle 5.7: Auswertung der Auflagenanalyse des Ca-Sulfonat Films auf allen Probenoberflächen im Präparationszustand 2).

	C-Belegung in mg/m^2	C/Ca	molekulare Dichte in μm^{-2}
2)Z	(43 ± 32)	14	$3,64 \cdot 10^7$
2)ZM	(35 ± 6)	12	$3,04 \cdot 10^7$
2)ZE + Zn	(43 ± 7)	12	$3,71 \cdot 10^7$
2)ZE + Al	(57 ± 21)	10	$4,97 \cdot 10^7$
2)ZE + Mg	(27 ± 1)	7	$2,37 \cdot 10^7$

Im Folgenden werden die Auflagen der Beschichtungselemente des Ca-Sulfonat Films nach der alkalischen Reinigung betrachtet. Dies entspricht dem Präparationszustand 3a). In Abbildung 5.25 ist zu erkennen, dass sich die Auflage der Beschichtungselemente des Ca-Sulfonat Films, insbesondere der Kohlenstoffbelegungen, durch die Reinigung reduziert. Ca- und S-Belegungen können im Bereich von $1 \text{ mg}/\text{m}^2$ bis $2 \text{ mg}/\text{m}^2$ nachgewiesen werden. Infolgedessen findet eine Verschiebung des C/Ca Verhältnisses statt, was möglicherweise durch einen Ionenaustausch bei Kontakt mit dem Reiniger verursacht wird. Auffällig ist, dass die Reduktion der Kohlenstoffauflage des Ca-Sulfonat Films durch die alkalische Reinigung sowohl für ZM, als auch ZE+Mg geringer als auf den anderen Probenvarianten ausfällt. Gegenüber der unbeschichteten und alkalisch gereinigten Probenvarianten 3b) fällt auf, dass besonders auf ZE+Mg noch signifikante Kohlenstoffbelegungen des Ca-Sulfonats auf der Oberfläche verbleiben. Für die Probe ZM ist dies in geringerem Ausmaß ebenfalls zu erkennen. Das Ergebnis bestätigt die aus den Kontaktwinkelmessungen gezogenen Rückschluss, dass sich besonders auf den Mg-dominanten Probenoberflächen, nämlich ZM und ZE+Mg, Rückstände des Ca-Sulfonat Films befinden.

Der mittels GDOES nachgewiesene und quantifizierte Ca-Sulfonat Film und dessen Rückstände nach Reinigung werden über eine XPS Detailspektrenanalyse weiter charakterisiert. Dazu werden Übersichtsspektren aller Probenoberflächen in den Präparationszuständen 2) und 3a,b) angefertigt. Diese sind im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.12 dargestellt. Die entsprechenden Detailspektren sind im Anhang 8, Abbildung 8.13 bis 8.17

aufgeführt. Die Detailspektren werden beispielhaft für Z vor und nach Reinigung, also 2)Z, 3a)Z und 3b)Z in Abbildung 5.26 diskutiert.

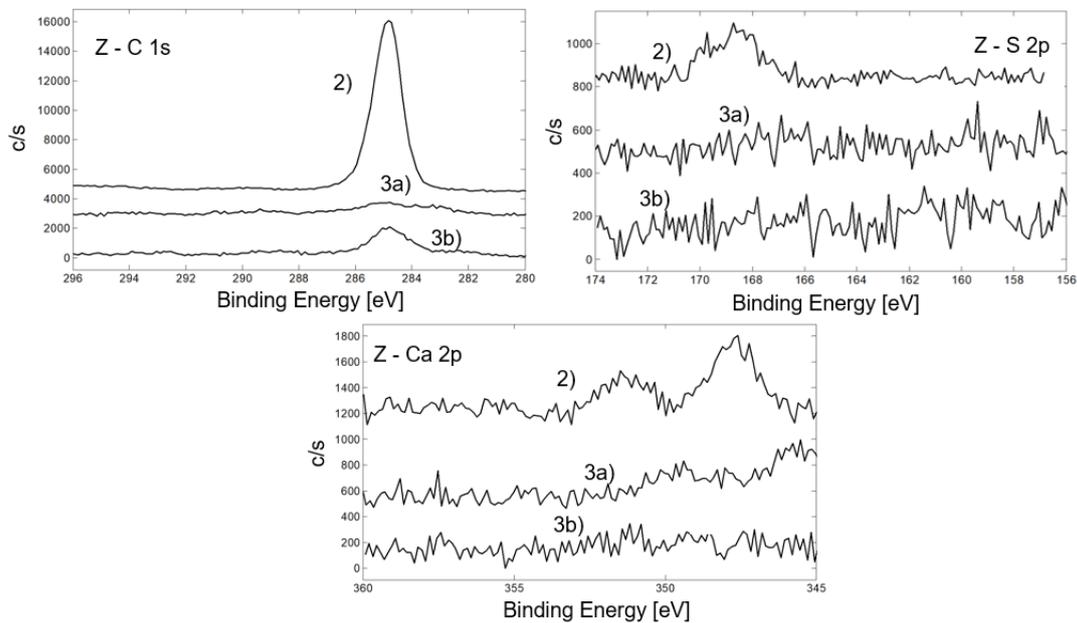


Abbildung 5.26: XPS Detailspektren der Ca-Sulfonat Beschichtung auf Z in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3b) nach alkalischer Reinigung.

Zunächst wird der beschichtete Zustand 2)Z betrachtet. Durch den Ca-Sulfonat Film entstehen Beiträge zum Ca 2p und S 2p Signal, welche sich anhand ihrer Position CaSO_3 bei 166,9 eV [140] und CaSO_4 bei 348 eV [141] zuordnen lassen. Beiträge zum Ca 2p Orbital durch CaCO_3 bei 347,4 eV [142] sind außerdem möglich, jedoch ist der Anteil von CaCO_3 in einem wie hier verwendeten neutralen Ca-Sulfonat im Allgemeinen gering. Aufgrund des niedrigen Schichtgewichts wird der mögliche Beitrag des CaCO_3 als nicht signifikant eingestuft und bei der Interpretation nicht weiter berücksichtigt. Weiterhin verursacht der Ca-Sulfonat Film einen hohen Beitrag von Kohlenwasserstoffen im C 1s Signal. Dieser liegt aufgrund der Korrektur der Spektren bei genau 284 eV. Es lassen sich keine Beiträge in den Spektren finden, welche eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Ca-Sulfonat und der metallischen, oxidischen oder hydroxidischen Z Oberfläche nahelegen.

Für alle Probenvarianten lassen sich die gleichen Beiträge zu den an Z diskutierten Orbitalen feststellen. Für keine Probenvariante existieren Beiträge zu den Spektren, welche auf eine chemische Bindung hinweisen. Somit zeigt sich in der XPS Untersuchung, wie bei den GDOES- und Wasserkontaktwinkel-Untersuchungen, keine Unterschiede in der Abscheidung des Ca-Sulfonat Films auf den verschiedenen Probenvarianten. Die Signale

der Probenoberflächen 1), beispielsweise zu erkennen am Carbonatanteil des C 1s Signals bei 290 eV [139], werden durch den Ca-Sulfonat Film abgedeckt. Es ist also davon auszugehen, dass die Schichtdicke des Ca-Sulfonat Films die Informationstiefe der XPS, welche bei einem Einfallswinkel von $\theta = 45^\circ$ bei ca. 1 nm bis 3 nm liegt, übersteigt.

Als Nächstes werden die C 1s Spektren aller Probenvarianten nach dem Durchlaufen der alkalischen Reinigung, (siehe Probenzustände 3a) und 3b), betrachtet. Diese sind in Abbildung 5.27 dargestellt. Die Signale des Ca 2p und S 2p Orbitals sind nicht mehr signifikant nachweisbar, wie im Anhang 8, Abbildung 8.13 bis 8.17 zu erkennen. Sie werden daher nicht mehr betrachtet.

Reste des Ca-Sulfonat Films lassen sich noch anhand eines Vergleichs des C 1s Signals der Präparationszustände 2), 3a) und 3b) erkennen. Im Präparationszustand 2) wird der Carbonatanteil im C 1s Signal abgesenkt. Durch die Reinigung des Ca-Sulfonat Films 3a) wird die Schichtdicke des Ca-Sulfonat Films reduziert und der Carbonatanteil wird sichtbar. Das C 1s Signal im Präparationszustand 3a) ist dann vergleichbar zu dem C1s Signal des Präparationszustandes 3b), bei dem kein Ca-Sulfonat Film vor der Reinigung appliziert wird. Dieses Verhalten ist für alle Proben, außer ZM und ZE+Mg zu sehen. Für diese Probenvarianten bleibt der Carbonat-Anteil im Präparationszustand 3a) durch die Rückstände des Ca-Sulfonat Films abgedeckt. Hierdurch unterscheiden sich die C 1s Signale der Präparationszustände 3a) und 3b). Auch hier stimmen die Ergebnisse mit den zuvor durchgeführten GDOES- und Kontaktwinkeluntersuchungen überein, welche ebenfalls eine weniger effiziente Reinigung des Ca-Sulfonat Films auf Mg-haltigen Oberflächen zeigen.

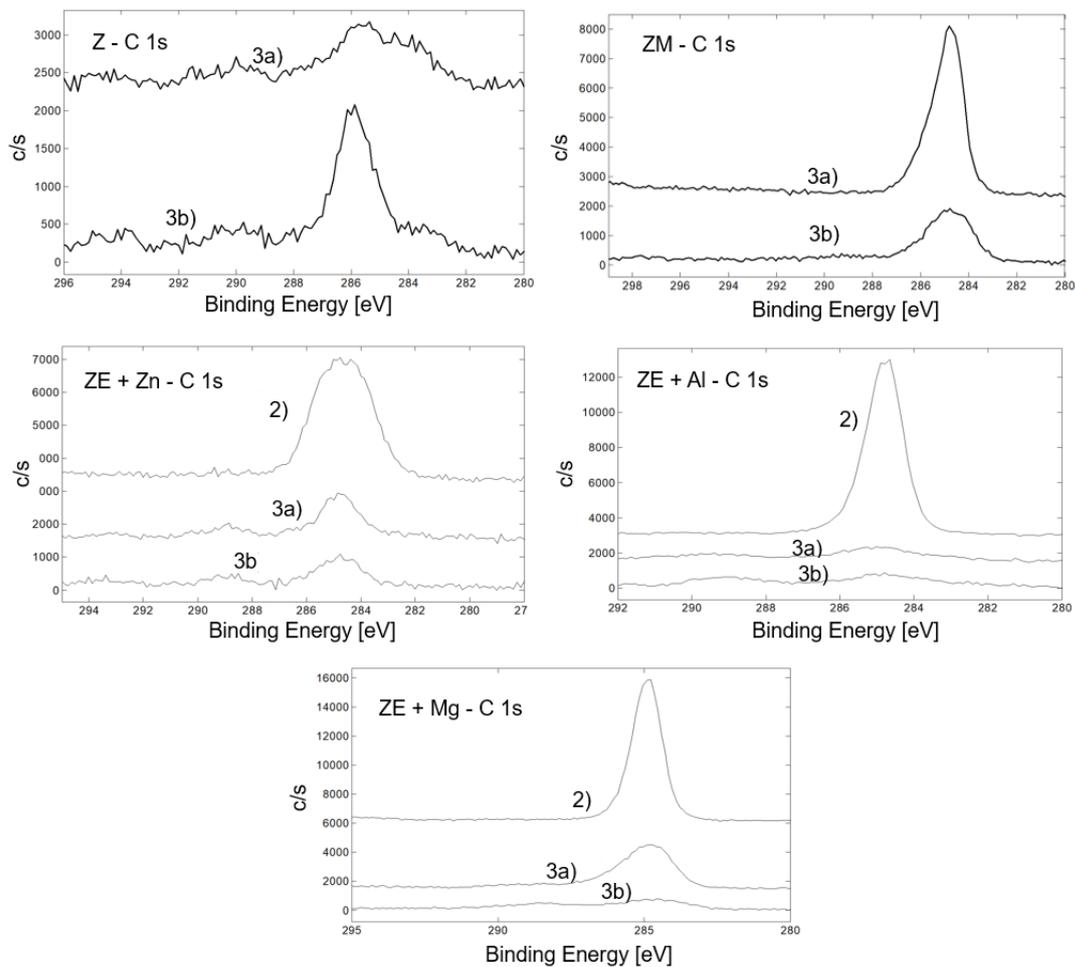


Abbildung 5.27: XPS Detailspektren des C 1s Signals aller Proben in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung 3b) nach alkalischer Reinigung.

Wie die vorangegangenen Analysen zeigen, handelt es sich bei der von dem Ca-Sulfonat Film zurückbleibenden Restbelegung um eine sehr dünne Schicht, für deren Nachweis eine niedrige Nachweisgrenze erforderlich ist. Deshalb soll ergänzend eine ToF-SIMS Untersuchung durchgeführt werden. Insbesondere die Verteilung der Ca-Sulfonat Restbelegung soll näher charakterisiert werden, denn die vorangegangenen Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass quantitative Unterschiede der Ca-Sulfonat Restbelegung in Abhängigkeit der Probenvariante existieren. Dazu wird zunächst betrachtet, welche Signale sich am besten eignen, um den Ca-Sulfonat Film abzubilden. Da bereits bekannt ist, dass die Filmbildung des Ca-Sulfonats unabhängig von der Probenvariante verläuft, wird dies nur

beispielhaft an der Probe 2) Z gezeigt. Die ToF-SIMS Verteilungsbilder der Probe 2) Z auf einem Messbereich von (2×2) mm² sind in Abbildung 5.28 dargestellt.

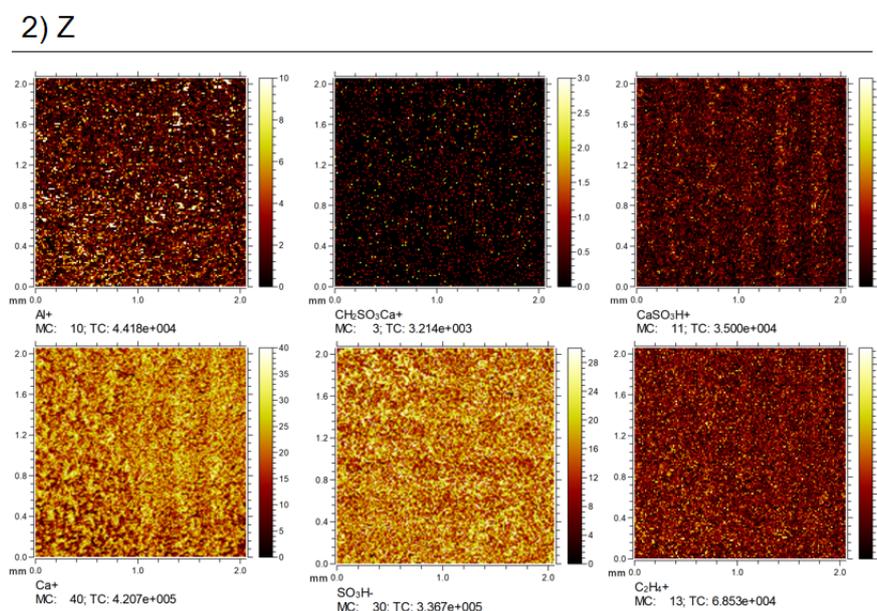


Abbildung 5.28: ToF-SIMS Verteilungsbilder des Ca-Sulfonat Films auf 2) Z.

Es ist zu erkennen, dass das Al⁺-Signal, welches von der unter dem Ca-Sulfonat Film liegenden Probenoberfläche erzeugt wird, durch den darüber befindlichen Ca-Sulfonat Film im Vergleich zum Ausgangszustand 1), vergleiche Abbildungen 5.14 und 5.15, stark abgedeckt wird. Anstatt der Oxidschicht des Zinküberzuges bildet im beschichteten Zustand der Ca-Sulfonat Film die intensivsten Beiträge. Der Ca-Sulfonat Film lässt sich durch das Fragment CaSO₃CH₂⁺ und kleinere Fragmente dieser Verbindung CaSO₃H⁻, SO₃H⁻, Ca⁺ sowie Fragmenten der Kohlenwasserstoffkette, beispielsweise C₂H₄⁺ abbilden. Es ist eine nachweisintensive, homogene Belegung der Oberfläche mit diesen Fragmenten zu erkennen, welche in dieser Form nicht durch Kontaminationen hervorgerufen wird.

Über die Signalverteilungen der zuvor gefundenen Fragmente soll nun das Reinigungsverhalten des Ca-Sulfonat Films auf allen Probenvarianten beurteilt werden. Aufgrund der hohen Nachweisintensität wird hierfür das Ca⁺-Signal herangezogen. Um die Homogenität der Restbelegung des Ca-Sulfonat Films nach alkalischer Reinigung zu beurteilen, wird das Ca⁺-Signals auf allen Proben in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat, 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und 3b) nach alkalischer Reinigung betrachtet. Dies ist in Abbildung 5.29 und 5.30 dargestellt.

Im beschichteten Zustand 2) ist für alle Proben eine intensive und homogene Ca-Belegung, resultierend aus dem Ca-Sulfonat Film, zu erkennen. Nach Reinigung des Ca-Sulfonat Films, vergleiche Probenvarianten 3a), kommt es hingegen zu starken Inhomogenitäten der Signalverteilung. Dies bedeutet, dass der Ca-Sulfonat Film durch den Reinigungsvorgang entfernt wird. Da vollentsalztes Wasser für den Ansatz des Reinigers verwendet wird, lässt sich das Ca^+ -Signal größtenteils auf den Ca-Sulfonat Film zurückführen. Ca^+ -Signale, welche aus dem Reinigerbad oder aus adsorbierender Luftfeuchtigkeit stammen und nicht auf den Ca-Sulfonat Film zurückzuführen sind, lassen sich am Präparationszustand 3b) erkennen. Diese Ca^+ -Belegungen weisen eine homogene Signalverteilung auf.

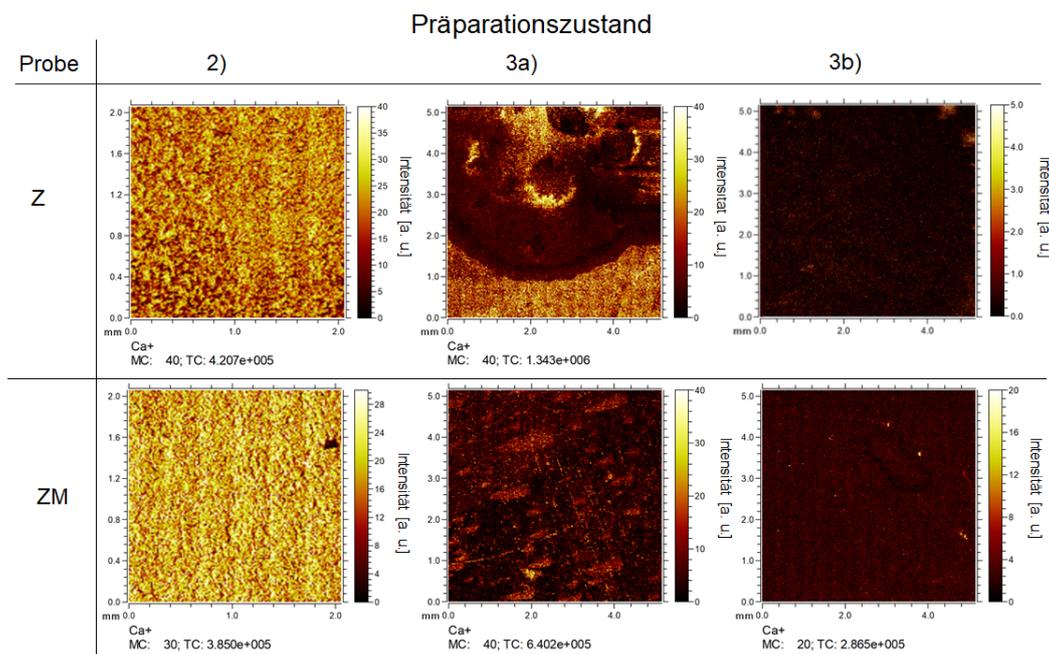


Abbildung 5.29: ToF-SIMS Verteilungsbilder des Ca^+ -Signals auf Z und ZM in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat, 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und 3b) nach alkalischer Reinigung.

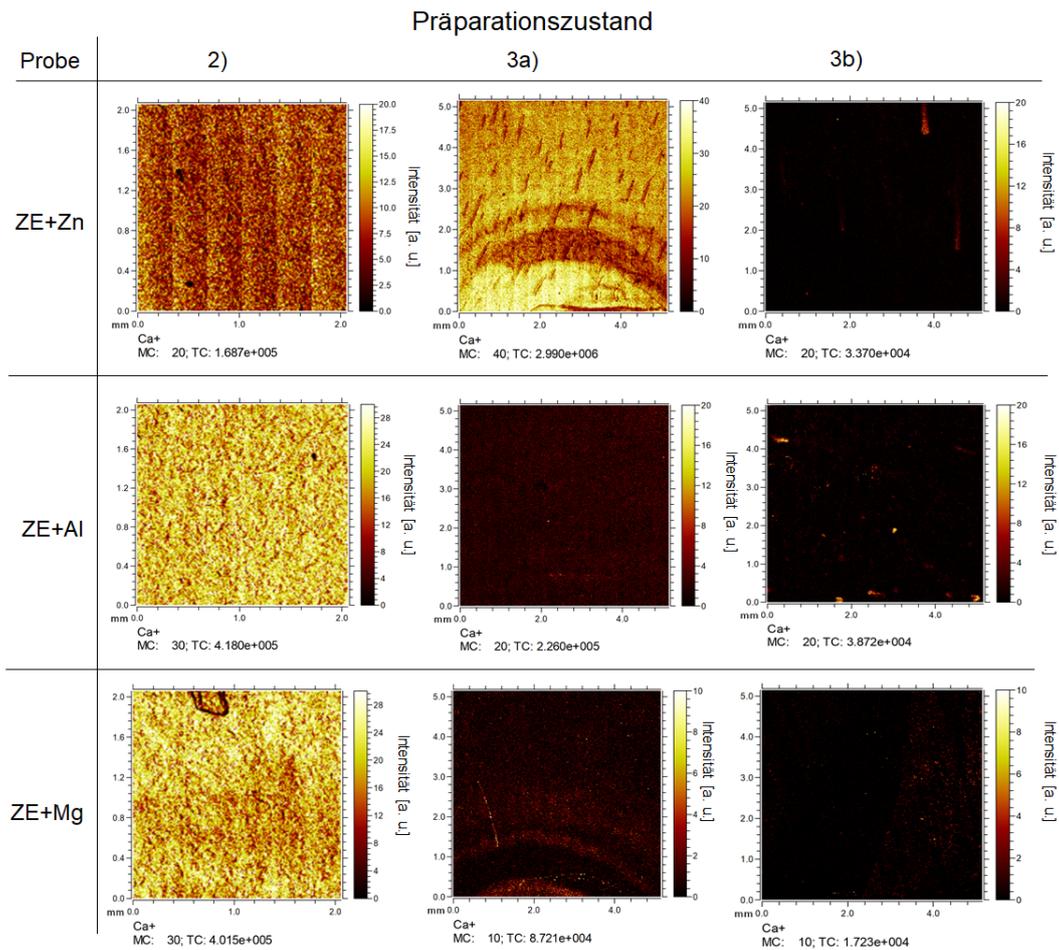


Abbildung 5.30: ToF-SIMS Verteilungsbilder des Ca^+ -Signals auf ZE+Zn, ZE+Al und ZE+Mg in den Präparationszuständen 2) Ca-Sulfonat, 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und 3b) nach alkalischer Reinigung.

Der Kohlenwasserstoffanteil des Ca-Sulfonat Films lässt sich prinzipiell durch C_xH_y -Molekülfragmente abbilden, allerdings können diese nicht gegenüber dem unbeschichteten, alkalisch gereinigtem Zustand 3b) differenziert werden. Grund hierfür können zum Einen atmosphärische Kontaminationen sein, welche sich auf den gereinigten Proben anlagern, bis diese in die Vakuumkammer der ToF-SIMS gebracht werden können. Zum Anderen sind auch im verwendeten Reiniger Tenside mit einer oberflächenaktiven Funktion enthalten, welche hier zu einer Überlagerung führen könnten. Während die ToF-SIMS prinzipiell die nötige Nachweisgrenze besitzt, um die Ca-Sulfonat Restbelegung nach der alkalischen Reinigung darzustellen, ist aufgrund der Überlagerung der unbekanntten Bestandteile mit dem Reiniger kaum eine Aussage zu treffen. Im Allgemeinen ist die Abreinigung des Ca-

Sulfonat Films anhand des Ca^+ -Signals auf allen Proben erkennbar, eine Differenzierung der Proben untereinander unter Berücksichtigung der vorangegangenen Charakterisierung ergibt jedoch kein klares Bild. Die dargestellten Verteilungsbilder lassen keinen Rückschluss zu, dass der Ca-Sulfonat Film auf Mg-haltigen Oberflächen weniger effizient abgereinigt wird. An dieser Stelle ist zu berücksichtigen, dass es sich um eine Einzelmessung handelt und ein Vergleich der Intensitäten der Probenzustände 2) und 3) messbedingt nicht möglich ist.

5.3.3 Aktivierung und Phosphatierung

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigen, dass sich der auf den Proben applizierte Ca-Sulfonat Film unter gleichen Reinigungsparametern nicht auf allen Proben gleich effizient abreinigen lässt. Auf den Mg-haltigen Oberflächen ZM und ZE+Mg lassen sich Reste des Films nachweisen. Die Kontaktwinkelmessungen weisen daraufhin, dass der Ca-Sulfonat Film teilweise intakt ist. Dies resultiert aufgrund der Ausrichtung der Kohlenwasserstoffkette des Ca-Sulfonat Adsorbats in einer weniger guten Wasserbenetzbarkeit dieser Oberflächen nach Reinigung. In diesem Abschnitt wird zunächst untersucht, wie sich die verschiedenen Proben und deren Präparationszustände auf die Aktivierung auswirken. Abschließend wird das Phosphatierverhalten für Z und ZM untersucht. Das in diesem Abschnitt untersuchte Schichtsystem nach Aktivierung und Phosphatierung ist schematisch in Abbildung 5.31 dargestellt. Da die Phosphatierung nicht auf die PVD Probensysteme angewandt werden soll, ergibt sich die in Abbildung 5.32 dargestellte Probenmatrix.

III. Oberflächenzustände während Aktivierung und Phosphatierung

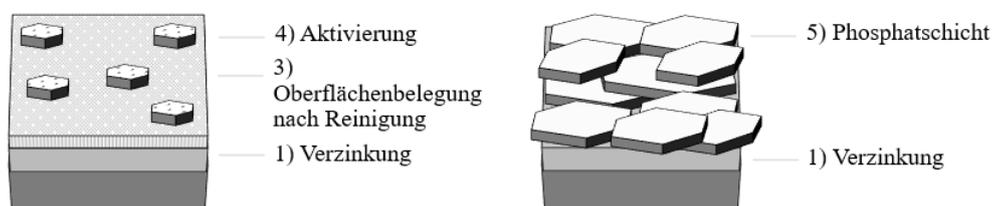


Abbildung 5.31: Schematische Darstellung des Schichtsystems nach der Aktivierung (rechts) und nach der Phosphatierung (links).

Präparationszustand	1) Probe	2) Beschichtung	3) Reinigung	4) Aktivierung	5) Phosphatierung
1)	Z, ZM, ZE + Zn, ZE + Al, ZE + Mg	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2)		<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3a)		<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3b)		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
4a)	Z, ZM	<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
4b)		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5a)		<input checked="" type="checkbox"/> Ca-Sulfonat	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5b)		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5c)		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Abbildung 5.32: Probenmatrix zur Untersuchung der Aktivierung und Phosphatierung.

Die Aktivierung erzeugt im Allgemeinen nur sehr dünne Schichten, für deren Nachweis eine niedrige Nachweisgrenze und hohe Oberflächensensitivität erforderlich ist. Mittels XPS können keine Signale der Aktivierung oberhalb von 1 At.% festgestellt werden. Mittels GDOES sind erhöhte Werte für Na und P detektierbar. Da diese nicht eindeutig sind und ebenfalls aus dem Reinigerbad stammen können, werden die P- und Na- Auflagen der aktivierten Zustände 4a) und 4b) mit denen des gereinigten Zustandes 3b) verglichen. Das Ti-Signal, welches eindeutig der Aktivierung zuzuordnen ist, lässt sich nicht oberhalb der Nachweisgrenze detektieren.

Das Ergebnis der Tiefenprofilanalyse, berechnet aus der Integration über die obersten $2\ \mu\text{m}$, ist in Abbildung 5.33 dargestellt. Exemplarisch ist im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.26 und 8.27 ein Tiefenprofil pro Probenvariante dargestellt. Eine Erhöhung der Na- und P-Auflagen ist für alle Probenvarianten nach der Aktivierung, vergleiche 4a,b), im Gegensatz zu den nicht aktivierten Proben 3b) zu erkennen. Es lassen sich ähnliche Auflagen der Aktivierung auf den Probenvarianten 4b) Z und 4b) ZM nachweisen. Wird der Präparationszustand 4a) mit dem Präparationszustand 4b) verglichen fällt auf, dass sich auf 4a) ZM eine signifikant niedrigere Auflage der Aktivierung, als auf 4b) ZM feststellen lässt. Auf 4a) Z ist eine höhere Auflage der Aktivierung, als im Präparationszustand 4a) Z nachweisbar.

Auf den PVD Probenvarianten lässt sich im Allgemeinen eine deutlich höhere Auflage der Aktivierung, aber auch der Ausgangswerte für P und Na feststellen. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass für diese Oberflächen eine bessere Wasserbenetzbarkeit durch die alkalische Reinigung erreicht wird.

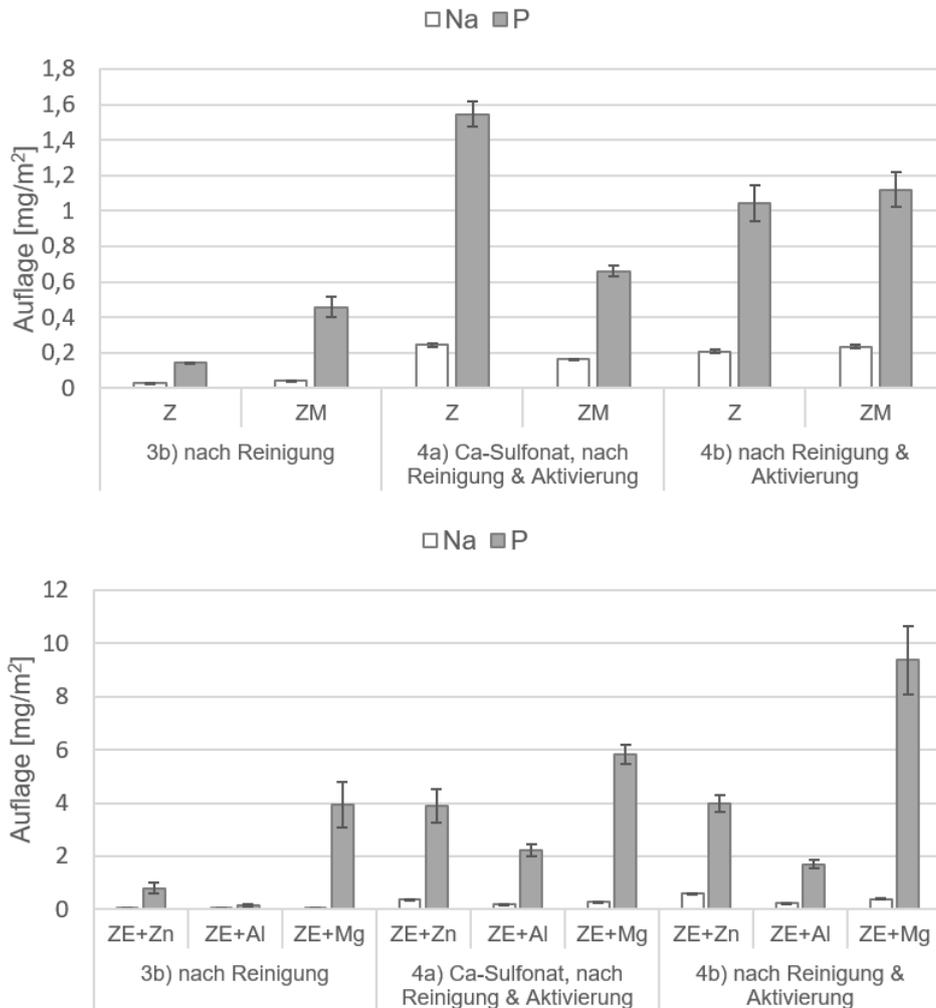


Abbildung 5.33: Auflage der Markerelemente der Aktivierung Na und P ermittelt über Integration der GDOES-Tiefenprofile auf Z und ZM (oben) und den Modelloberflächen (unten), in den Präparationszuständen 3b) nach Reinigung, 4a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 4b) nach Reinigung und Aktivierung.

Die Aktivierungspartikel, welche nur physikalisch auf der Oberfläche adsorbieren, haften möglicherweise durch eine Polarisation des Adsorbats besser auf diesen Oberflächen. Bei

dem Vergleich des Präparationszustandes 4a) mit 4b) fällt auf, dass sich die Auflagen der Aktivierung für 4a) ZE+Zn und 4a) ZE+Al nicht signifikant von den Auflagen von 4b) ZE+Zn und 4b) ZE+Al unterscheiden. Für 4a) ZE+Mg ist hingegen eine niedrigere Auflage im Gegensatz zu 4b) ZE+Mg nachweisbar.

Das Ergebnis zeigt, dass der Präparationszustand 4a) der Mg-dominanten Oberflächen ZM und ZE+Mg die durch Aktivierung erzielten Auflagen von Na und P reduzieren. Aufgrund der Differenzbetrachtung der Zustände 4a) und 4b) kann dies auf die Ca-Sulfonatrestbelegung, welche auf diesen Proben nach Reinigung verbleibt, zurückgeführt werden. Hierdurch wird ein Zusammenhang zwischen der Wasserbenetzbarkeit und der Aktivierungsaufgabe nahegelegt.

Um die Verteilung der Aktivierungspartikel zu untersuchen, werden die aktivierten Z und ZM Proben im Präparationszustand 4a) und 4b) in Kontakt mit der Phosphatierlösung gebracht. So wird eine chemische Bindung der Partikel erreicht, wodurch eine Untersuchung mittels REM ermöglicht wird. Die PVD Probensysteme können in diesem Versuch nicht mehr weiter betrachtet werden, da sich die PVD Beschichtung nicht zum phosphatieren eignet. Das Ergebnis der REM Untersuchung ist in Abbildung 5.34 dargestellt.

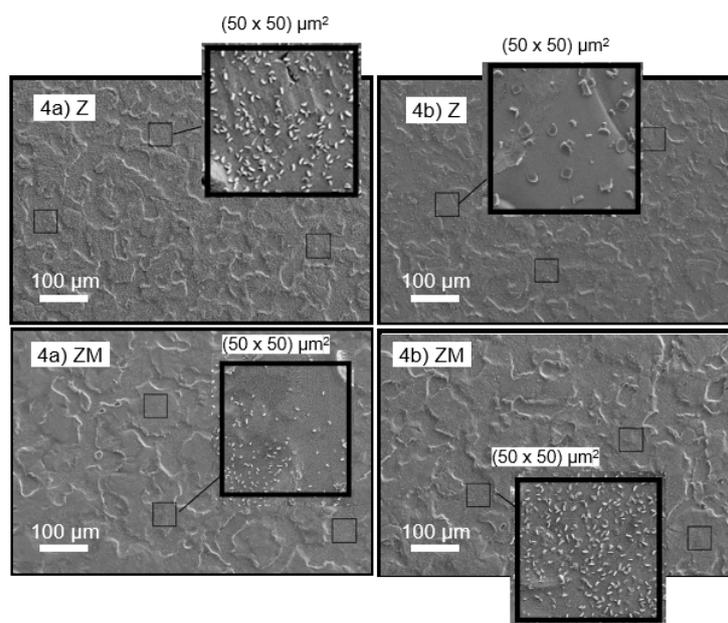


Abbildung 5.34: REM Aufnahmen der Aktivierungspartikelverteilung auf Z und ZM in den Präparationszuständen 4a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 4b) nach Reinigung und Aktivierung.

Aus den REM Bildern werden jeweils 3 Flächen der Größe $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ ausgewählt und die Anzahl der Partikel auf diesen Flächen ausgezählt. Beispielfhaft ist eine dieser

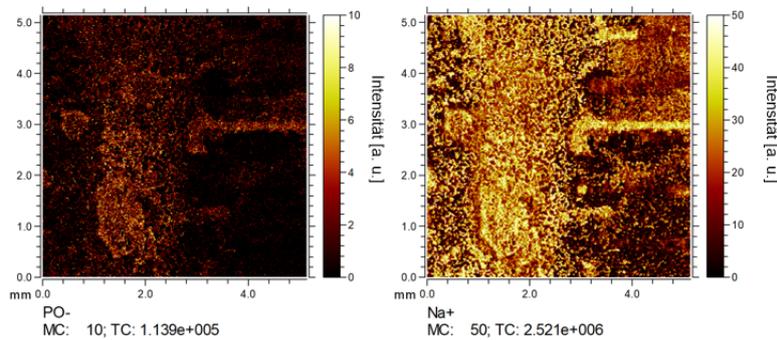
Flächen pro Probenvariante in der Abbildung 5.34 vergrößert dargestellt. Die resultierenden Mittelwerte und Standardabweichungen der so ermittelten Partikelanzahl sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Dieses Ergebnis spiegelt die Inhomogenitäten der Partikelverteilung auf der Probe ZM 4a) durch eine hohe Standardabweichung wider. Auf dieser Probe existieren Bereiche mit geringer Partikeldichte, welche benachbart zu Bereichen mit hoher Partikeldichte liegen. Diese inhomogene Verteilung der Aktivierungspartikel führt in der GDOES Messung, in der über einen Messbereich gemittelt wird, welcher die Inhomogenitäten übersteigt, zu einer verringerten Gesamtauflage.

Tabelle 5.8: Mittlere Aktivierungspartikelanzahl auf Z und ZM in den Präparationszuständen 4a) und 4b).

Präparationszustand	Probe	Partikelanzahl
4a)	Z	(221 ±10)
	ZM	(103 ±72)
4b)	Z	(58 ±8)
	ZM	(271 ±27)

Da die Untersuchung der Aktivierungspartikelverteilung Inhomogenitäten auf der Probenvariante ZM 4a) zeigt, wird von dieser Probenvariante zusätzlich eine ToF-SIMS Untersuchung durchgeführt. Dazu werden die Signale herangezogen, welche zuvor mittels GDOES Analyse der Aktivierung zugeordnet werden. Es werden Verteilungsbilder der Aktivierung über das Signal PO^- und Na^+ und der Ca-Sulfonat Restbelegung anhand der Ca^+ - und C_4H_6^+ -Signale nach alkalischer Reinigung über eine Fläche von $(5 \times 5) \text{ mm}^2$ angefertigt. Diese sind in Abbildung 5.35 dargestellt. Im gesamten Messbereich sind Signale der Aktivierung nachzuweisen. Es bestätigt sich der auf den vergleichsweise kleinen REM Aufnahmen gewonnen Eindruck einer inhomogenen Aktivierungspartikelverteilung. Diese treten auch über einen größeren Messbereich hinweg auf. Bei Betrachtung des PO^- -Signals ist eine nachweisintensive Ansammlung der Aktivierung mittig in dem Messbereich zu erkennen, dessen Intensität nach außen diskontinuierlich abnimmt.

4a) ZM - Aktivierungspartikelverteilung



4a) ZM - Ca-Sulfonat Restbelegung

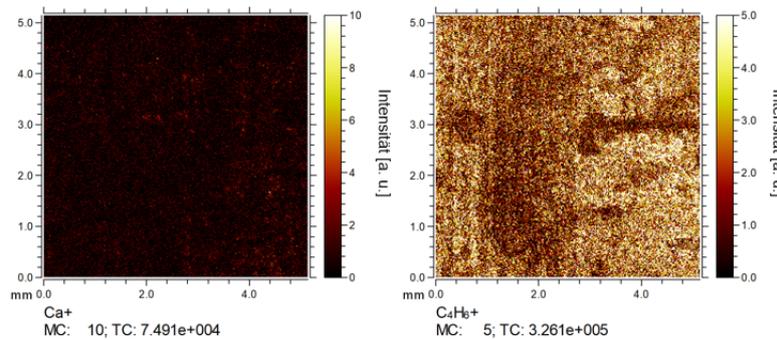


Abbildung 5.35: ToF-SIMS Verteilungsbilder der Aktivierungspartikel und der Ca-Sulfonat Restbelegung auf ZM im Präparationszustand 4a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung.

Wie in Abschnitt 5.3.2 diskutiert, ist die Signalverteilung der Ca-Sulfonat Restbelegung nach der alkalischen Reinigung schwierig zu interpretieren. Es lässt sich zunächst eine homogene, signalschwache Ca⁺-Verteilung erkennen. Es ist davon auszugehen, dass es sich um die Restbelegung des Ca-Sulfonat Films handelt, dessen Intensität hier durch die darüber liegende Aktivierung abgeschwächt wird. Ein inverses Verhalten zur Aktivierungsverteilung ist dagegen für das C₄H₆⁺-Signal zu erkennen, welches im Randbereich mit niedrigem PO⁻-Signal am intensivsten ist. In der Mitte des Messbereichs ist dieses Signal hingegen schwächer. Es ist denkbar, dass dieses Signal von der Kohlenwasserstoffkomponente der Ca-Sulfonat Restbelegung stammt, und in Bereichen mit hoher Aktivierungspartikeldichte überdeckt wird. Der Ursprung dieser Signalverteilung ist an dieser Stelle jedoch nicht eindeutig. Die ToF-SIMS Untersuchung legt nahe, dass auf ZM eine vergleichsweise homogene Restbelegung des Ca-Sulfonat Films verbleibt und die Aktivierung eine darüber liegende Schicht bildet.

Es folgt die Untersuchung des Phosphatierschrittes. Da die vorangegangene Untersuchung der Aktivierungspartikelverteilung nahelegen, dass Reste des Ca-Sulfonat Films zu einer unvollständigen Aktivierung der Probenoberflächen führen, wird in der folgenden Analyse der aufwachsenden Phosphatschicht die Probenvariante 5c) alkalisch gereinigt, ohne Aktivierung nach Phosphatierung, mitbetrachtet. Auf diese Weise kann der Einfluss des Aktivierungsschrittes durch eine vergleichende Betrachtung der Extremfälle 5b), welche störungsfrei aktiviert ist, und 5c), welche nicht aktiviert ist, stattfinden. Die Probenvarianten unter Einfluss eines Ca-Sulfonat Films 5a) werden vor diesem Hintergrund eingeordnet.

Während des Phosphatiervorganges wird das Ruhepotential zwischen Probenoberfläche und Elektrolyt, hier der Phosphatierlösung, gemessen. Durch diese Messung wird der Schichtbildungsprozess der Phosphatierung abgebildet. Aus der Abbildung 5.36 ist zu entnehmen, dass das Ruhepotential beginnend vom Standardpotential von Zink bei $-0,76\text{ eV}$ [143] aus mit steigender Phosphatierzeit ansteigt. Dieser Anstieg lässt bei weiter steigender Phosphatierzeit nach, bis ein nahezu konstanter Wert erreicht wird. Der Kurvenverlauf des Ruhepotentials resultiert aus dem Schichtbildungsprozess der Phosphatierung, welche im Allgemeinen nicht-leitend ist. Während des Kristallwachstums wird die Zinkoberfläche immer weiter mit Phosphatkristallen überdeckt, bis die Oberfläche abgedeckt ist und der Wachstumsprozess durch die Abnahme des Beizangriffs inhibitiert wird. Ein geringer Anstieg des Potentials ist darüber hinaus noch aufgrund der Porosität der Phosphatkristalle zu erkennen. Die scharfen Peaks im Verlauf des Ruhepotentials sind auf den Versuchsaufbau zurückzuführen [94]. Da während der Messung keine Umwälzung der Phosphatierlösung stattfindet, ist die Konzentration der durch den Beizangriff freigesetzten Zinkionen zunächst direkt an der Grenzfläche zwischen der Probenoberfläche und dem Elektrolyt am höchsten. Die Zinkionen erreichen beim Diffundieren in das Flüssigkeitsvolumen die Elektrode, was nach der Nernst-Gleichung den Anstieg des gemessenen Potentials verursacht. Da die Zinkionen immer weiter diffundieren, fällt ihre Konzentration daraufhin, bis eine Konstante erreicht wird. Diese Zusammenhänge sind allgemein für den Phosphatierprozess gültig und verursachen einen charakteristischen Kurvenverlauf.

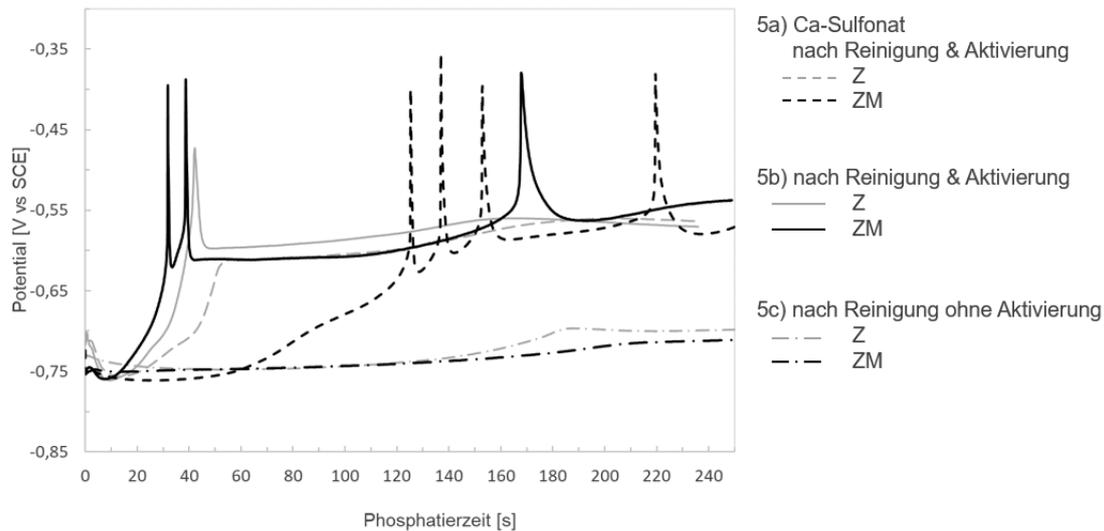


Abbildung 5.36: Ruhepotentialmessung zwischen Z und ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung, und der Phosphatierlösung als Elektrolyt.

Dieser Verlauf ist für alle Proben zu erkennen, sie unterschieden sich jedoch in ihrer zeitlichen Entwicklung. Die Werte für die Probenvarianten 5a) und 5b) Z und 5b) ZM steigen innerhalb der ersten 20 s stark an bis bei ca. 60 s ein ungefähr konstantes Potential, gleichbedeutend mit einer flächendeckenden Phosphatschicht, erreicht wird. Die Probe 5a) ZM zeigt hingegen einen eher linearen Anstieg des Ruhepotentials über die gesamte Phosphatierzeit. Der Schichtbildungsprozess erstreckt sich also über den gesamten abgebildeten Zeitraum. Anhand des Potentialverlaufs kann dennoch geschlossen werden, dass innerhalb der ersten 150 s eine vollständige Phosphatschicht ausgebildet wird. Diese Probe zeigt außerdem zeitlich weit auseinanderliegende scharfe Anstiege des Ruhepotentials, was darauf schließen lässt, dass lokal immer wieder Zinkionen aus dem Substrat in die Phosphatierlösung übergehen, der Phosphatschichtbildungsprozess lokal zeitverzögert stattfindet. Es kann erkannt werden, dass der Kurvenverlauf dieser Probenvariante einem Zwischenzustand von vollständig aktivierten Proben, beispielsweise 5b) ZM und nicht-aktivierten Proben, wie 5c) ZM entspricht. Wie die Analyse der Aktivierung gezeigt hat, weist die Probe 5a) ZM Inhomogenitäten in der Verteilung der Aktivierung auf, was dazu führt, dass sie sich in der Phosphatierung in Bereichen mit hoher Partikeldichte so verhält wie flächendeckend aktivierte Probenvarianten und in Bereichen mit geringer Partikeldichte wie Probenvarianten ohne Aktivierung. Da während der Messung über eine

Fläche gemessen wird, die deutlich größer ist als die Größenordnung der Inhomogenitäten, entsteht ein Zwischenzustand dieser Extremfälle.

Es wird außerdem eine ex-situ Analyse des Phosphatschichtbildungsprozesses vorgenommen. Zunächst werden die genannten Probenvarianten für aufsteigende Kontaktzeiten phosphatiert und ihr Schichtgewicht und die chemische Zusammensetzung der Phosphatschichten über eine nasschemische Ablösung mit anschließender ICP-Analyse bestimmt. Das Ergebnis der Schichtgewichtsanalyse ist in Abbildung 5.37 dargestellt.

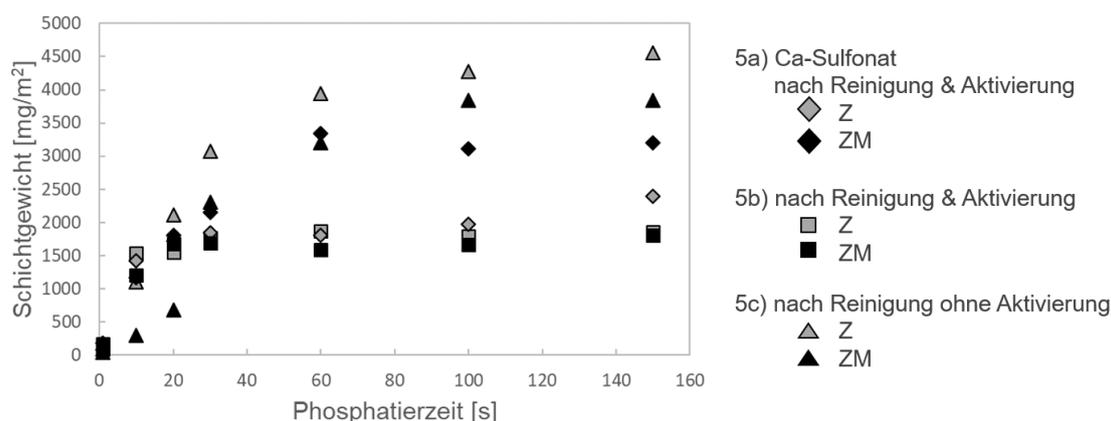


Abbildung 5.37: ICP-Analyse zur Bestimmung des Gesamtschichtgewichts der Phosphatschicht auf Z und ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.

Es zeigt sich ein dem Ruhepotential folgender Verlauf. Für die Probenvarianten 5b) Z und 5b) ZM findet der größte Anstieg des Schichtgewichts innerhalb der ersten 20 s statt. Dieser Anstieg ist im gleichen Zeitraum auch im Ruhepotential zu sehen und ist gleichbedeutend mit dem Wachstum der flächendeckenden Phosphatkristalle. Daraufhin findet aufgrund der Porosität der Phosphatkristalle noch ein geringer Anstieg des Schichtgewichts statt. Davon unterscheiden sich die Proben Z und ZM im Präparationszustand 5c), bei denen das Schichtgewicht innerhalb der ersten 60 s stark ansteigt und darüber hinaus weiter leicht zunimmt. Das nach 150 s erreichte Schichtgewicht liegt dabei mit ca. 4000 mg/m² deutlich unter dem der störungsfrei aktivierten Proben von ca. 1500 mg/m². Dieses Ergebnis spiegelt die beschleunigende Funktion der Aktivierung wider. Durch eine homogene Bedeckung der Oberfläche liegen die Kristallisationskeime dicht beieinander, wodurch eine schnelle Abdeckung der metallischen Oberfläche mit vielen kleinen Phosphatkristallen erreicht wird. Findet keine Aktivierung der Oberfläche statt, fallen die Phosphatkristalle an zufällig verteilten Kristallisationskeimen auf der metallischen Oberfläche aus. Da die

Phosphatkristalle lange wachsen müssen, bis eine Abdeckung der Oberfläche erreicht wird, ergibt sich ein hohes Schichtgewicht.

Der Kurvenverlauf der Probenvarianten 5a) Z und 5a) ZM fällt, wie bei der Ruhepotentialmessung, zwischen diese beiden Extremfälle 5b) und 5c). Die Probenvariante 5a) Z liegt deutlich näher an den Probenvarianten 5b) mit einem starken Anstieg innerhalb der ersten 20s und einem darauffolgenden Plateau. Das endgültiges Schichtgewicht ist mit circa 2200 mg/m^2 leicht erhöht. Für die Probe 5a) ZM zeigt sich ein Kurvenverlauf ähnlich zu der Probenvariante 5c) ZM. Ein nahezu konstantes Schichtgewicht wird ab 60s Phosphatierzeit erreicht. Das resultierende Schichtgewicht liegt mit ca. 3000 mg/m^2 deutlich oberhalb der Probenvarianten 5b).

REM Aufnahmen der sich nach aufsteigenden Phosphatierzeiten gebildeten Phosphatschichten auf Z in den Präparationszuständen 5a), 5b) und 5c) sind in Abbildung 5.38 dargestellt. Für die Präparationszustände 5a) und 5b) sind bereits bei einer Phosphatierzeit von 1s erste Phosphatkristalle an den Kristallisationskeimen ausgefallen. Nach 10s Phosphatierzeit ist bereits eine Bedeckung der Zinkoberfläche mit Phosphatkristallen zu erkennen, welche sich durch eine homogene Größenverteilung und Morphologie auszeichnen. Bei weiter steigender Phosphatierzeit findet ein zusätzliches Wachstum von kleineren Phosphatkristallen statt. Anhand der nach 150s resultierenden Phosphatschicht ist nicht mehr zwischen den Probenvarianten 5a) Z und 5b) Z zu unterscheiden. Somit ist kein Effekt des Ca-Sulfonat Films auf die endgültige Phosphatschicht zu erkennen.

Die Probenvariante 5c) Z, welche ohne Aktivierung phosphatiert wird, zeigt nach 1s ebenfalls an den Kristallisationskeimen ausgefallene Kristalle. Durch das Fehlen von gezielt aufgetragenen Kristallisationskeimen fallen diese an zufällig auf der Oberfläche vorkommenden Keimen aus. Das Resultat ist eine inhomogene Keimverteilung. Bei steigender Phosphatierzeit entstehen große, flache Phosphatkristalle, welche innerhalb der ersten 20s zu keiner Abdeckung der Zinkoberfläche führen. Ein Wachstum weiterer kleinerer Phosphatkristalle findet nur lokal statt. Die beschleunigende Funktion der Aktivierung, wie auch ihr Effekt auf die Kristallmorphologie wird deutlich.

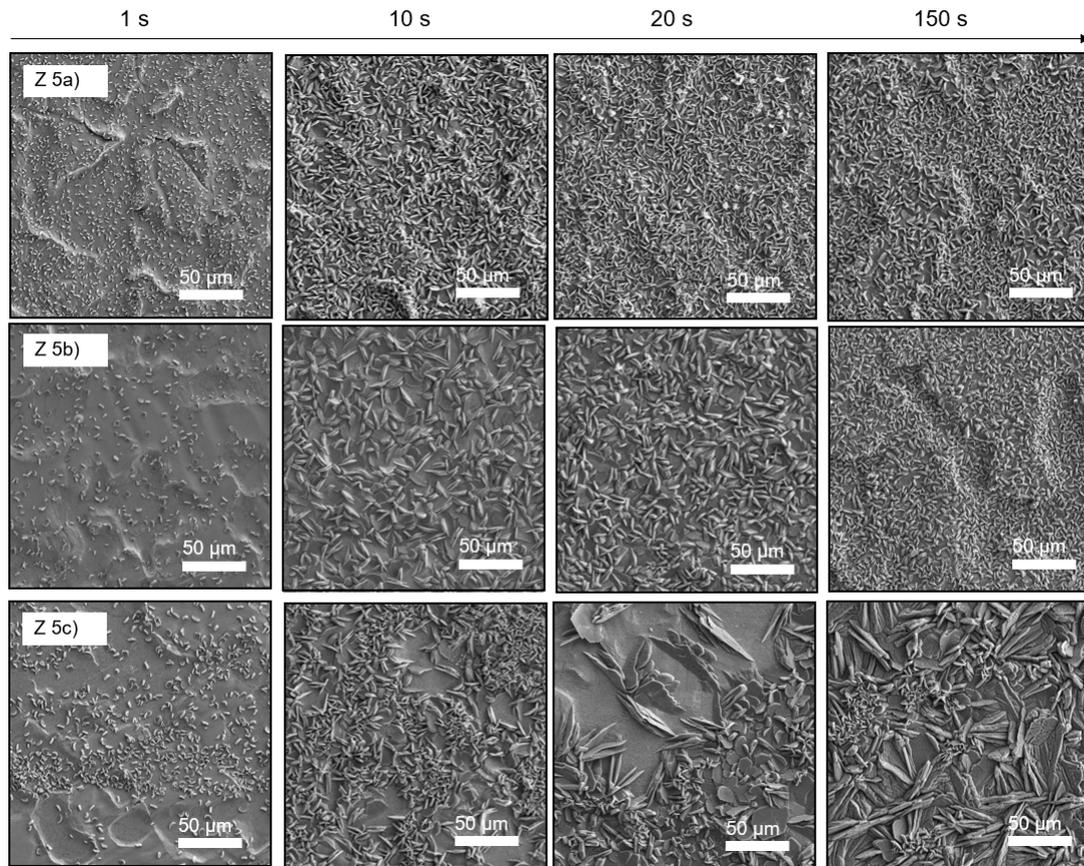


Abbildung 5.38: REM Aufnahmen der Phosphatschicht mit steigender Phosphatierzeit von Z in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.

Die REM Aufnahmen der ZM Probenvarianten in den Präparationszuständen 5a), 5b) und 5c) aufgenommen nach ansteigenden Phosphatierzeiten, sind in Abbildung 5.39 dargestellt. Im Falle einer homogenen Aktivierung, vergleiche 5b) ZM, befinden sich die Kristallkeime bei einer Phosphatierzeit von 1 s in geringen Abständen zueinander. Die metallische Oberfläche wird zunächst durch das Wachstum benachbarter Kristalle bedeckt. Aufgrund der Porosität der Phosphatkristalle können weitere kleinere Kristalle aufwachsen. Das Verhalten der Probenvariante 5b) ZM gleicht der Probenvariante 5b) Z. Für die Probenvariante 5c) ZM ist aufgrund der fehlenden Aktivierung eine inhomogene Keimbildung mit den hieraus resultierenden großen, flachen Phosphatkristallen zu erkennen. Es kann ebenfalls kein Unterschied zwischen 5c) Z und 5c) ZM festgestellt werden.

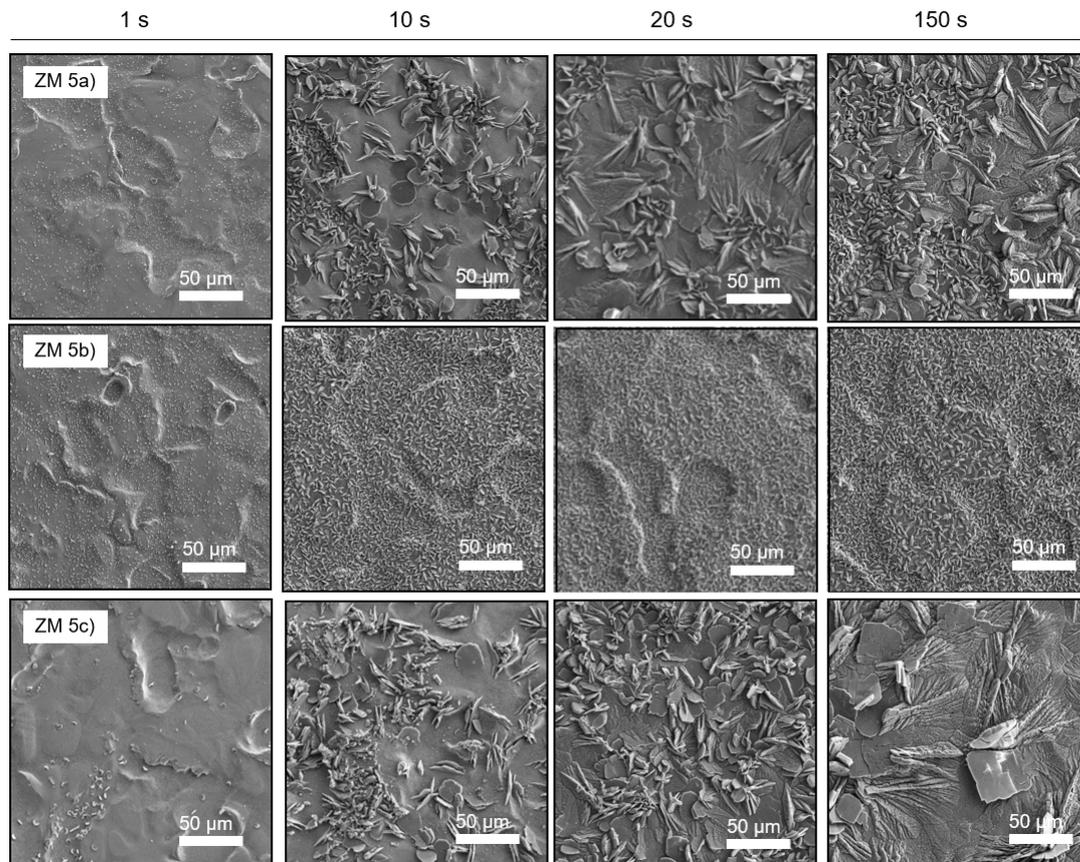


Abbildung 5.39: REM Aufnahmen der Phosphatschicht mit steigender Phosphatierzeit von ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.

Auf der Probe 5a) ZM wird eine flächendeckende Phosphatschicht erst später erreicht. Da auf dieser Probenvariante die Abstände zwischen den Aktivierungspartikeln lokal vergrößert sind, werden benachbarte Kristalle länger wachsen, bis sie sich berühren und der Schichtbildungsprozess inhibitiert wird. Als Resultat der inhomogenen Aktivierungspartikelverteilung bilden sich stellenweise kleine und scheibenförmige Phosphatkristalle in Bereichen, in denen die Kristallkeime dicht angesiedelt sind und stark vergrößerte, flache Phosphatkristalle in Bereichen mit geringer Partikeldichte. Diese erscheinen in den REM Aufnahmen ebenfalls poröser, wodurch der flache, lineare Anstieg im Ruhepotential zustande kommt. Mit weiter steigender Phosphatierzeit werden die großen Phosphatkristalle zwar stellenweise abgedeckt, jedoch ist nach 150 s immer noch eine stark inhomogene Morphologie der Kristalle zu erkennen, welche lokal den Probenvarianten 5b) ZM und 5c)

ZM entspricht. Die zeitverzögerte Abdeckung der metallischen Oberfläche ist bei der hier dargestellten 1500-fachen Vergrößerung nicht auf der Zeitskala, welche die Ruhepotentialmessung und Schichtgewichtsanalyse nahelegen, zu erkennen, da nur ein extrem kleiner Probenausschnitt dargestellt wird.

Eine eindeutige Darstellung ist auf makroskopischen Abbildung der Proben in Abbildung 5.40 zu sehen, bei der die metallisch glänzende Oberfläche mit der matt grauen Phosphatschicht abgedeckt wird.

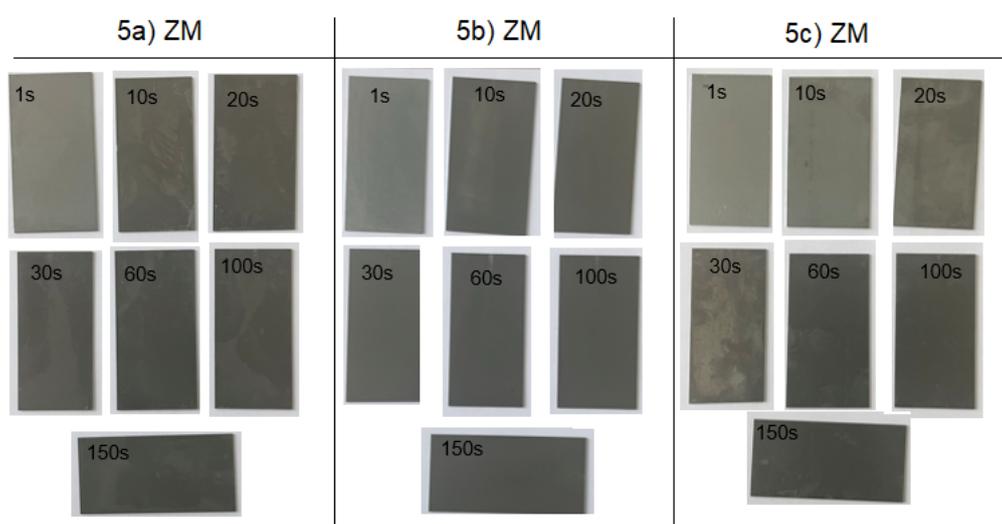


Abbildung 5.40: Fotos der Phosphatschicht mit steigender Phosphatierzeit von ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.

Als Nächstes wird die mittlere chemische Zusammensetzung der Phosphatschichten auf Z und ZM in den verschiedenen Präparationszuständen untersucht. Dies gibt Aufschluss darüber, in welchen Mengen die Kationen in die Phosphatkristalle eingebaut werden. Die Einzelwerte dieser Untersuchung sind im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.28 und 8.29 dargestellt. Die daraus berechneten Mittelwerte sind für alle Probenvarianten in Tabelle 5.9 angegeben.

Tabelle 5.9: Mittlere chemische Zusammensetzung der Phosphatschichten bestimmt über ICP-Analyse.

Variante	Zn [Gew. %]	P [Gew. %]	Mn [Gew. %]	Ni [Gew. %]	Fe [Gew. %]
5a) Z	(67,0 ±2,0)	(22,0 ±2,0)	(6,0 ±1,0)	(2,2 ±0,1)	(2,0 ±6,0)
5a) ZM	(70,0 ±3,0)	(21,0 ±2,0)	(6,0 ±1,0)	(2,1 ±0,2)	(0,1 ±0,1)
5b) Z	(69,0 ±4,0)	(22,0 ±3,0)	(6,0 ±1,0)	(2,1 ±0,1)	(0,2 ±0,2)
5b) ZM	(69,0 ±1,0)	(23,0 ±1,0)	(6,0 ±1,0)	(2,3 ±0,1)	(0,1 ±0,1)
5c) Z	(70,0 ±2,0)	(22,0 ±1,0)	(6,0 ±1,0)	(2,1 ±0,1)	(0,1 ±0,1)
5c) ZM	(71,0 ±3,0)	(21,0 ±2,0)	(6,0 ±1,0)	(1,9 ±0,1)	(0,2 ±0,4)

Die Mittelwerte werden aus den Einzelmessungen bei 1 s, 10 s, 20 s, 30 s, 60 s, 100 s und 150 s Phosphatierzeit berechnet. Anhand der geringen Standardabweichung für alle Probenvarianten kann geschlussfolgert werden, dass sich die chemische Zusammensetzung nicht während des Phosphatierverlaufs verändert. Es sind außerdem keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen den Präparationszuständen oder Z und ZM zu erkennen.

Zusätzlich wird eine XRD Kristallstrukturanalyse nach 150 s Phosphatierzeit für alle Probenvarianten durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.41 dargestellt.

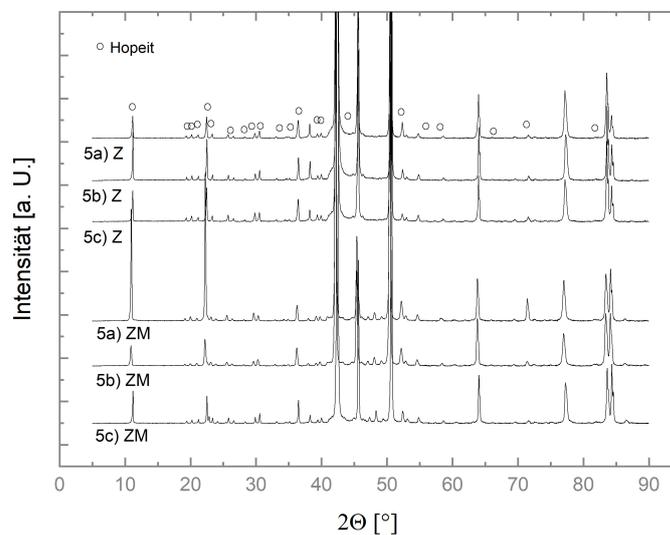


Abbildung 5.41: XRD Pattern von Z und ZM in den Präparationszuständen 5a) Ca-Sulfonat nach Reinigung und Aktivierung, 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung.

Anhand der Lage der Reflexe lässt sich die für alle Probenvarianten das Pattern der Hopeit-Struktur erkennen. Diese ist in Abbildung 5.41 markiert. Die darüber hinaus auftretenden Reflexe kommen durch Phasen, welche unter der Phosphatschicht liegen, zustande und unterscheiden sich daher leicht für Z und ZM.

Die Kristallstrukturanalyse und das Ergebnis der chemischen Zusammensetzung der Phosphatschichten untermauern, dass sich im Allgemeinen die gleichen Phosphatkristalle auf Z und ZM in allen Präparationszuständen bilden. Unterschiede zwischen den Probenvarianten belaufen sich auf die Morphologie der Phosphatkristalle, welche ein Resultat des Aktivierungszustandes der Proben und damit einhergehend der Schichtbildungskinetik sind.

5.4 Vergleich mit einem technischen Korrosionsschutzmittel

Durch die vorangegangenen Untersuchungen wurde sich schrittweise dem technischen System aus Korrosionsschutzmittel und Zinküberzug angenähert, indem ein vereinfachtes Oberflächensystem und ein vereinfachter Korrosionsschutz betrachtet wurde. Anschließend wurde das Verhalten von Z und ZM in der Prozesskette der Phosphatierung unter Einfluss des vereinfachten Korrosionsschutzmittels untersucht. Abschließend soll in diesem Kapitel das Phosphatierverhalten dieser Verzinkungen unter Einfluss eines vollständigen technischen Korrosionsschutzmittels untersucht werden und dessen Verhalten unter Berücksichtigung der vorangegangenen Ergebnissen interpretiert werden. Die dazu aufgestellte Probenmatrix ist in Abbildung 5.42 dargestellt.

Der Ausgangszustand 1) von Z und ZM wurde bereits in Abschnitt 5.3.1 beschrieben. Der Additivfilm 2) wird nun durch die Beschichtung der Zinküberzüge mit einem technischen Korrosionsschutzmittel erzeugt. Der Zustand 2) bezeichnet den Additivfilm, welcher durch Beschichtung mit dem Korrosionsschutzmittel und anschließender Entfettung mit Lösemittel entsteht. Durch die Entfettung mit einem unpolaren Lösemittel, hier n-Heptan, wird die Mineralölbasis, welche den Großteil der Beschichtung ausmacht, entfernt. Auf den Zinküberzügen bleiben Additive mit einer oberflächenaktiven Funktion zurück. Dieser Additivfilm wird analog zu der Ca-Sulfonat Beschichtung in Abschnitt 5.3.2 vor und nach alkalischer Reinigung charakterisiert. Zuletzt wird der Einfluss des Additivfilms auf Z und ZM auf die Aktivierung 4) und die Phosphatierung 5) untersucht. Die jeweiligen Probenzustände ohne Beschichtung 2) werden aus dem vorangegangenen Abschnitt übernommen.

Präparationszustand	1) Probe	2) Beschichtung	3) Reinigung	4) Aktivierung	5) Phosphatierung
1)	Z, ZM	☒	☒	☒	☒
2)		☑ PL	☒	☒	☒
3b)		☒	☑	☒	☒
3c)		☑ PL	☑	☒	☒
4b)		☒	☑	☑	☒
4c)		☑ PL	☑	☑	☒
5b)		☒	☑	☑	☑
5c)		☒	☑	☒	☑
5d)		☑ PL	☑	☑	☑

Abbildung 5.42: Probenmatrix zur Untersuchung des Reinigungsverhaltens eines temporären Korrosionsschutzmittels PL, sowie dessen Einfluss auf die Aktivierung und Phosphatierung.

Zunächst wird der Additivfilm und die Effektivität der alkalischen Reinigung mittels Kontaktwinkelmessungen beurteilt. In Abbildung 5.43 ist das Ergebnis der Untersuchung zusammengefasst.

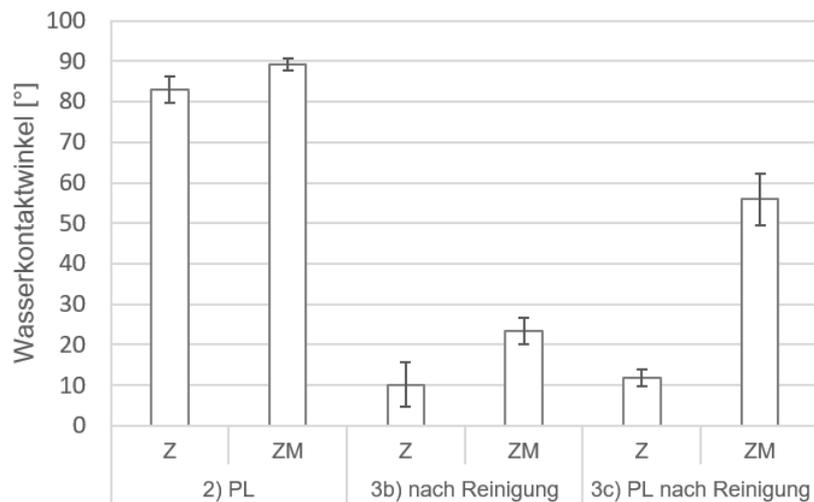


Abbildung 5.43: Wasserkontaktwinkel auf Z und ZM in den Präparationszuständen 2) PL, 3b) nach alkalischer Reinigung und 3c) PL nach alkalischer Reinigung.

Es ist zu erkennen, dass der vom Korrosionsschutzmittel erzeugte Additivfilm 2) eine hydrophobe Oberfläche auf Z und ZM erzeugt. Anhand der Wasserbenetzbarkeit nach einer alkalischen Reinigung lassen sich verschiedene Effektivitäten dieses Prozessschrittes für Z und ZM erkennen. Auf 3c) Z wird die Benetzbarkeit durch die alkalische Reinigung soweit reduziert, dass kein Unterschied mehr zum Präparationszustand 3b) ohne Beschichtung nachgewiesen werden kann. Auf 3c) ZM ist zwar ebenfalls eine Verbesserung der Wasserbenetzbarkeit nach der alkalischen Reinigung zu erkennen, im Vergleich zu 3b) ZM ist diese signifikant geringer. Dies bedeutet, dass sich der Additivfilm unter gleichen Reinigungsbedingungen schlechter von ZM entfernen lässt, als von Z. Dieses Verhalten entspricht prinzipiell dem anhand des Ca-Sulfonat Films nachvollzogenen Verhalten. An dieser Stelle ist jedoch noch unklar, ob dies durch zurückbleibendes Mineralöl oder durch dipolare Additive, welche sich aus dem technischen Korrosionsschutzmittel abscheiden, zustande kommt.

Diese Fragestellung soll im Folgenden durch eine Oberflächenanalyse aufgeklärt werden. Zunächst wird hierfür mittels GDOES eine Auflagenanalyse des Additivfilms vor und nach alkalischer Reinigung durchgeführt. Die aus der Integration über die obersten $2\ \mu\text{m}$ erhaltene C-, Ca-, S- und P-Auflage ist in Abbildung 5.44 dargestellt.

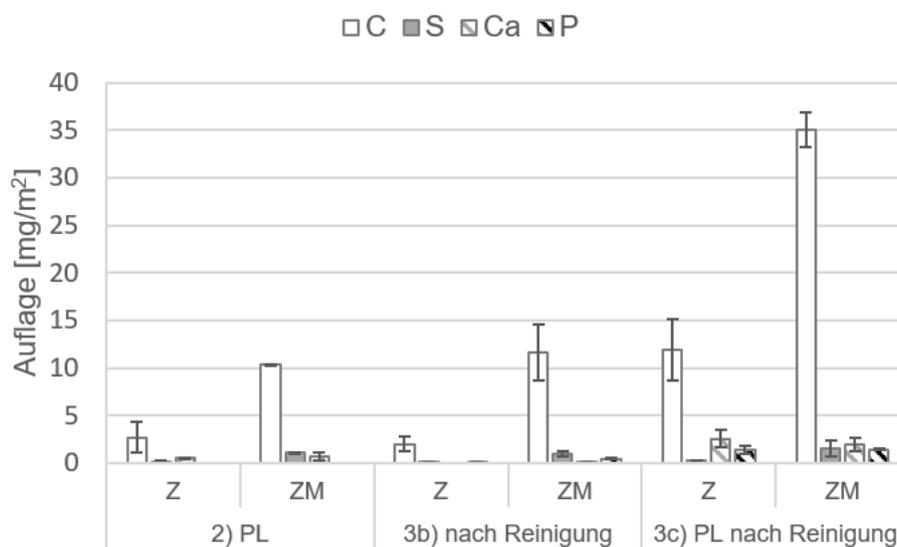


Abbildung 5.44: Auflage der Beschichtungselemente Ca, S und C des Additivfilms PL auf Z und ZM in den Präparationszuständen 2) PL, 3b) nach alkalischer Reinigung und 3c) PL nach alkalischer Reinigung.

Exemplarisch ist ein Tiefenprofil pro Variante im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.30 dargestellt. In dem verwendeten Korrosionsschutzmittel sind über Ca-Sulfonate hinaus noch weitere Additive enthalten, allerdings ist ein Nachweis auf den Oberflächen in wie

hier vorkommenden geringen Mengen ohne detaillierteres Wissen über die chemische Zusammensetzung nicht möglich. Es wird sich daher auf den Nachweis von Ca-Sulfonaten beschränkt.

Es ist zu erkennen, dass der nach Lösemittelentfettung zurückbleibende Additivfilm 2) eine Gesamtauflage von 3 mg/m^2 für Z und 12 mg/m^2 für ZM besitzt. Die Auflage dieses Additivfilms ist damit deutlich geringer als die des Ca-Sulfonat Films mit einer Auflage von ca. 40 mg/m^2 . Die Ca-Auflage liegt bei beiden Oberflächen unterhalb 1 mg/m^2 . Das entsprechende C/Ca-Verhältnis liegt für Z bei 5 und für ZM bei 14. Das verwendete Korrosionsschutzmittel besitzt ein C/Ca-Verhältnis von 198. Wenn die Mineralölbasis, welche laut Herstellerangabe 20 % bis 50 % beträgt, herausgerechnet wird, wird ein C/Ca-Verhältnis von 98, beziehungsweise 158 erwartet. Diese Werte liegen weit oberhalb dem C/Ca-Verhältnis des nachgewiesenen Additivfilms 2) auf Z und ZM. Höchstwahrscheinlich tragen andere Additive mit hohen organischen Anteilen im technischen Korrosionsschutzmittel zu diesem Wert bei, dessen Anteile nicht durch das Abziehen der Mineralölbasis herausgerechnet werden. Da das ermittelte C/Ca-Verhältnis in der Größenordnung des Ca-Sulfonat Films liegt, kann davon ausgegangen werden, dass der Additivfilm PL aus einem ähnlich aufgebauten Adsorbat besteht. Die unter der Annahme, dass sich der Additivfilm PL aus dem für die Modellbeschichtung ausgewählten Ca-Sulfonat zusammensetzt, berechneten molekularen Dichten für Z und ZM sind neben dem C/Ca-Verhältnis in Tabelle 5.10 dargestellt. Die Dichte des Additivfilms PL nähert sich für Z dem Extremfall eines maximalen Neigungswinkels an, während für ZM die maximale Monolagendichte knapp überschritten wird.

Tabelle 5.10: Auswertung der Auflagenanalyse des Additivfilms PL.

	C/Ca	molekulare Dichte in μm^{-2}
Z	5	$2,23 \cdot 10^6$
ZM	14	$8,9 \cdot 10^6$

Nach der alkalischen Reinigung verbleibt von dem Additivfilm PL eine C-Auflage von 10 mg/m^2 auf Z und 35 mg/m^2 auf ZM. Diese Werte liegen deutlich über der Restebelegung, welche vom Ca-Sulfonat Film zurückbleibt. Dazu werden die Präparationszustände 3a) aus dem vorangegangenen Abschnitt 5.3.2, Abbildung 5.25, mit dem Präparationszustand 3c) verglichen. Hierbei ist zu beachten, dass die Reinigungsparameter bei der Untersuchung des technischen Korrosionsschutzmittels im Vergleich zum Ca-Sulfonat Film nicht angepasst werden und das technische Korrosionsschutzmittel im Gegensatz zur Modellbeschichtung eine höhere Auflage und damit höhere Barrierefunktion besitzt.

Ähnlich wie bei der Untersuchung des Ca-Sulfonat Films zeigt sich nach alkalischer Reinigung des Additivfilms PL eine hohe Kohlenstoffrestbelegung auf 3c) ZM im Vergleich

zu 3c) Z, welche die geringe Benetzbarkeit dieser Oberfläche erklärt. Insgesamt zeigt sich eine ineffizientere Reinigung durch die alkalische Reinigung, als durch die Lösemittelentfettung, welche genutzt wird, um den Additivfilm 2) zu erzeugen. Es wird ein C/Ca-Verhältnis von 15 für Z und 39 für ZM erreicht. Auch dies liegt deutlich näher an dem für das reine Ca-Sulfonat erwartete Verhältnis, als an dem für das technische Korrosionsschutzmittel erwartete Verhältnis. Es ist davon auszugehen, dass die Restbelegung hauptsächlich aus Ca-Sulfonaten mit geringeren Beiträgen der Mineralölbasis und anderen organischen Additiven besteht.

Von dem Additivfilm vor und nach alkalischer Reinigung wird außerdem eine XPS Analyse vorgenommen. Die aufgenommenen Übersichtsspektren sind im Anhang, Kapitel 8, Abbildung 8.31 und 8.32 dargestellt. Die daraus aufgenommenen Detailspektren des Additivfilms vor und nach alkalischer Reinigung sind für Z und ZM in Abbildung 5.45 dargestellt.

Auf die Darstellung des Ca 2p Signals für ZM wird verzichtet, da eine Interpretation an dieser Stelle aufgrund der Überlagerung mit der Mg K II Linie nicht möglich ist. Prinzipiell zeigen die Spektren des Additivfilms PL gute Übereinstimmungen mit den aufgenommenen Detailspektren des Ca-Sulfonat Films, vergleiche Abbildung 5.26. Der Additivfilm lässt sich hauptsächlich anhand der intensiven Kohlenwasserstoffkomponente im C 1s-Signal erkennen. Das Ca 2p Signal stimmt mit dem Ca-Sulfonat Film überein, das Signal ist jedoch sehr schwach. Beiträge zum S 2p Signal lassen sich weder auf Z noch auf ZM erkennen.

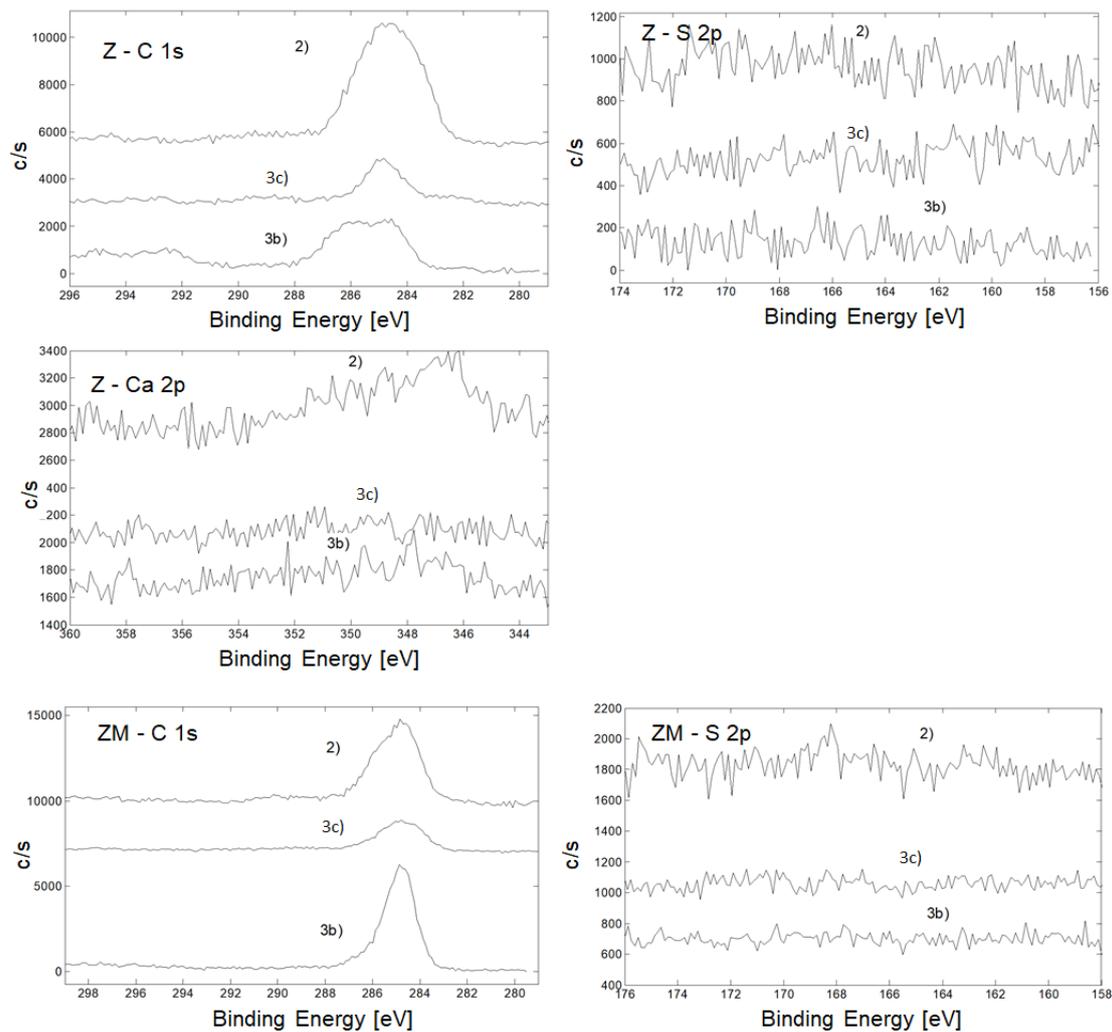


Abbildung 5.45: XPS Detailspektren des C 1s, S 2p und Ca 2p Signals auf Z in den Präparationszuständen 2) PL, 3b) nach alkalischer Reinigung und 3c) PL nach alkalischer Reinigung .

Um das Reinigungsverhalten zu beurteilen sind die Präparationszustände 3b) und 3c) dargestellt. Nach der alkalischen Reinigung des Additivfilms, vergleiche Präparationszustand 3c), sind keine Beiträge mehr zum Ca 2p und S 2p Signal nachweisbar. Das C 1s Signal zeigt Kohlenwasserstoffbelegungen, diese sind im Vergleich zum unbeschichteten, gereinigten Zustand 3b) nicht signifikant erhöht. Da die GDOES eine höhere Nachweisgrenze besitzt, als die XPS, und selbst mittels GDOES nur geringe Auflagen der Restbelegungen des Additivfilms nachweisbar sind, ist dieses Ergebnis zu erwarten. Die nachweisbaren Kohlenwasserstoffe sind auf jeder technischen Oberfläche durch atmosphärische Kontami-

nationen, beispielsweise durch die Lagerung, in dieser Größenordnung zu erwarten und lassen sich nicht mehr in Bezug auf den Additivfilm interpretieren. Die Restbelegung des Additivfilms PL ist aufgrund der geringen Auflage mittels XPS nicht mehr signifikant nachzuweisen. Die Kontaktwinkelmessung hat gezeigt, dass die Auflage der Restbelegung ausreicht, um Einfluss auf die Wasserbenetzbarkeit zu nehmen.

Als Nächstes wird eine ToF-SIMS Analyse durchgeführt. Die vorangegangene ToF-Sims Untersuchung des Ca-Sulfonat Films, vergleiche Abschnitt 5.3.2, Abbildung 5.29, hat gezeigt, dass sich die Restbelegung nach der alkalischen Reinigung anhand des Ca^+ -Signals nachweisen lässt. Abbildung 5.46 zeigt die ToF-SIMS Verteilungsbilder von 3c) Z und 3c) ZM.

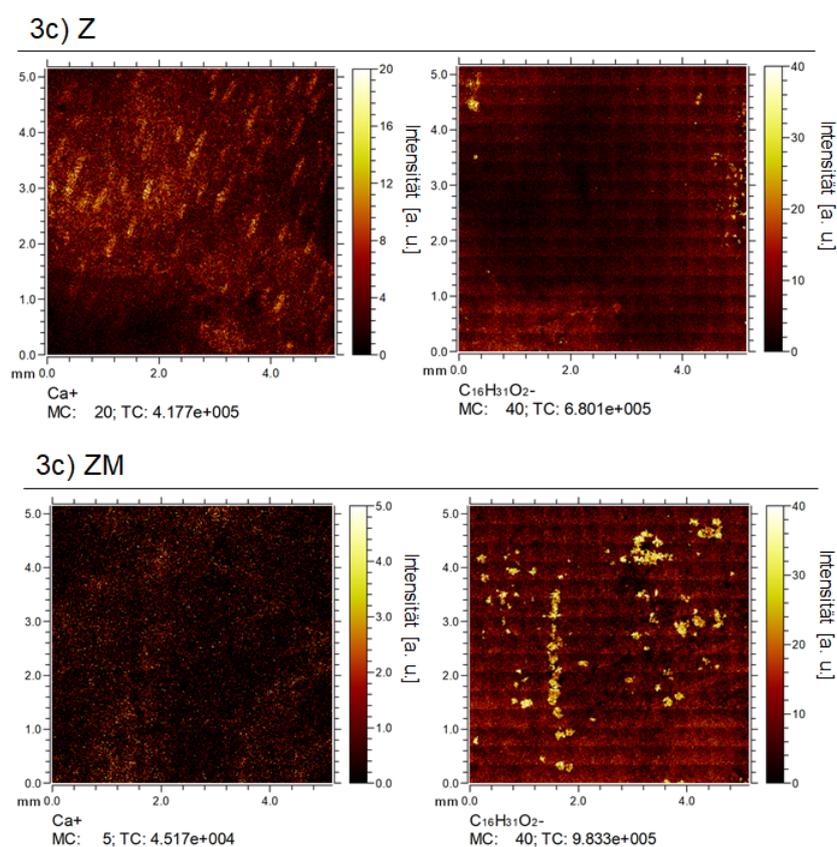


Abbildung 5.46: ToF-SIMS Verteilungsbilder des Ca^+ - und $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ -Signals auf Z und ZM im Präparationszustand 3c) PL nach alkalischer Reinigung.

Der Additivfilm PL lässt sich ebenfalls über die Ca^+ -Signalverteilung abbilden. Zusätzlich sind nachweis-intensive Fettsäurereste auf den Proben detektierbar. Diese sind in Abbildung 5.46 durch das $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ -Signal dargestellt. Dieses Signal ist nicht für den

Ca-Sulfonat Film, also auf den Probenvarianten 3a) Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung nachweisbar. An dieser Stelle wird deutlich, dass der Additivfilm aus dem technischen Korrosionsschutzmittel nicht einzig aus Ca-Sulfonaten besteht, sondern aus weiteren, oberflächenaktiven Additiven. Besonders organische Additive, welche in einer GDOES Analyse nur zum Kohlenstoffsignal, oder in der XPS Analyse zum Kohlenwasserstoffsignal beitragen, sind nicht gesondert zu betrachten.

Die Untersuchungen der Filmbildung und des Reinigungsverhaltens des aus dem technischen Korrosionsschutzmittel abgeschiedenen Additivfilm legen nahe, dass sich ebenfalls ein Adsorbat aus Ca-Sulfonaten an der Oberfläche der Verzinkungen Z und ZM bilden. Die Effizienz der Reinigung ist unter gleichen Reinigungsbedingungen für ZM geringer als auf Z. Das Resultat ist eine hydrophobe Restbelegung nach alkalischer Reinigung auf ZM. Die chemische Zusammensetzung dieser Restbelegung und ist aufgrund der unbekanntenen Zusammensetzung des Korrosionsschutzmittels komplexer, als für den Ca-Sulfonat Film. Somit ist diese schwieriger nachzuweisen.

Als Nächstes werden die untersuchten Probenvarianten aktiviert und phosphatiert. Die Untersuchung beginnt mit der in Abbildung 5.47 dargestellten Aktivierungspartikelverteilung auf Z und ZM in dem Präparationszustand 4c) PL nach Reinigung und Aktivierung. Aus den REM Aufnahmen mit 150-facher Vergrößerung wird beispielhaft ein Bereich der Größe $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ dargestellt.

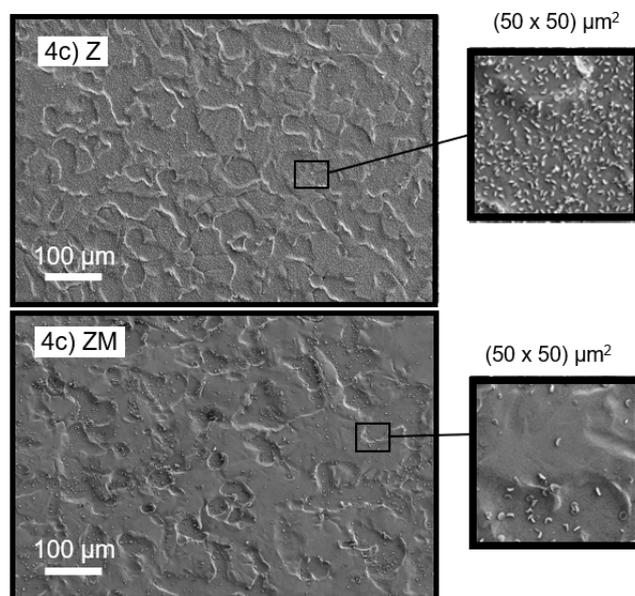


Abbildung 5.47: Verteilung der Aktivierungspartikel auf Z und ZM in dem Präparationszustand 4c) PL nach Reinigung und Aktivierung.

Hier ist ein deutlicher Unterschied in der Homogenität der Partikelverteilung zwischen 4c) Z und 4c) ZM zu erkennen. Während die Aktivierungspartikel auf 4c) Z auf der gesamten abgebildeten Fläche mit gleichmäßigen Abständen zueinander verteilt sind, zeigen sich auf 4c) ZM partielle Ansammlungen der Aktivierungspartikel. Zwischen diesen Ansammlungen kommt es zu großen Abständen zwischen den einzelnen Partikeln. Das Verhalten korreliert mit der Benetzbarkeit der Oberflächen, wie es auch unter Einfluss des Ca-Sulfonat Films zu beobachten ist. Die geringe Wasserbenetzbarkeit von 3c) ZM PL nach alkalischer Reinigung, resultiert in einer inhomogenen Aktivierungspartikeldichte.

Abschließend wird das Phosphatierverhalten der Probenvarianten betrachtet. In Abbildung 5.48 sind die entsprechenden Ruhepotentialmessungen der Proben Z und ZM im Präparationszustand 5d) PL nach Reinigung und Aktivierung, im Vergleich zu den bereits diskutierten Präparationszuständen 5b) nach Reinigung und Aktivierung und 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung dargestellt.

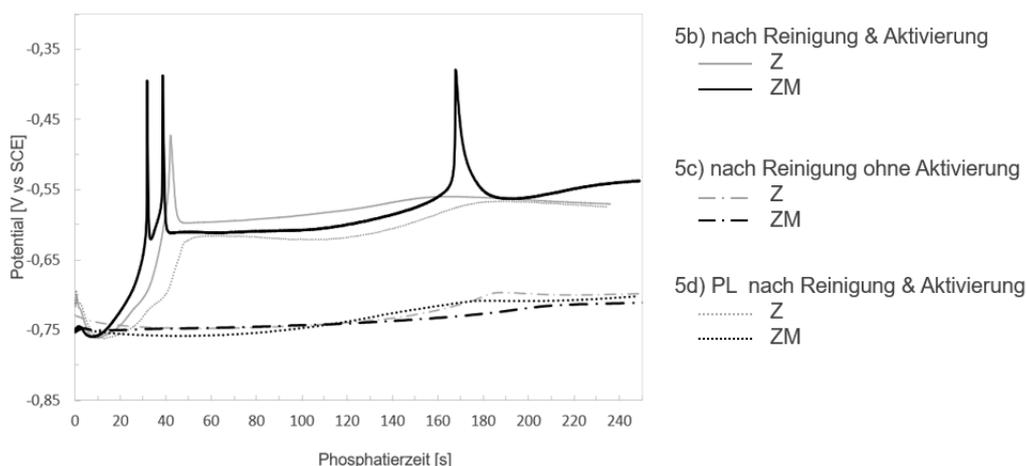


Abbildung 5.48: Ruhepotentialmessung zwischen Z und ZM in den Präparationszuständen 5b) nach Reinigung und Aktivierung, 5c) nach Reinigung ohne Aktivierung, 5d) PL nach Reinigung und Aktivierung, und der Phosphatierlösung als Elektrolyt.

Es ist für alle Probenvarianten der zu erwartende Kurvenverlauf gemäß des Phosphatierprozesses zu beobachten. Auch hier zeigt sich der Effekt der beeinträchtigten Wasserbenetzbarkeit der Probe ZM 5d), ähnlich wie bei der Probenvariante ZM 5a), welche vor Durchlaufen des Phosphatierprozesses mit Ca-Sulfonat beschichtet wird, in einer verlangsamten Reaktionskinetik. Allerdings nähert sich die Probenvariante 5d) in ihrem Potentialverlauf stärker den nicht-aktivierten Probenvarianten 5c) an. Der Effekt der Restbelegung nach Reinigung ist also stärker ausgeprägt, als bei der Ca-Sulfonat Restbelegung.

Dies lässt sich auf die höhere Auflage der Restbelegung aus dem technischen Korrosionsschutzmittel, vergleiche Abbildung 5.44, zurückführen. Die Variante 5d) Z zeigt hingegen keine Veränderungen in ihrem Phosphatierverhalten, was gut mit dem Ergebnis der GDOES Auflagenanalyse und der Wasserkontaktwinkelmessung übereinstimmt.

Zum Schluss wird der Schichtbildungsprozess, welcher durch die Ruhepotentialmessung beschrieben wurde, mit einer REM Untersuchung der Probenvariante 5d) ZM ergänzt. Die Probenvarianten 5b) ZM und 5c) ZM wurden bereits in Abschnitt 5.3.2 diskutiert und werden hier nicht erneut beschrieben. In Abbildung 5.49 sind REM Aufnahmen der Probe ZM 5d) in einer 150-fachen Vergrößerung dargestellt.

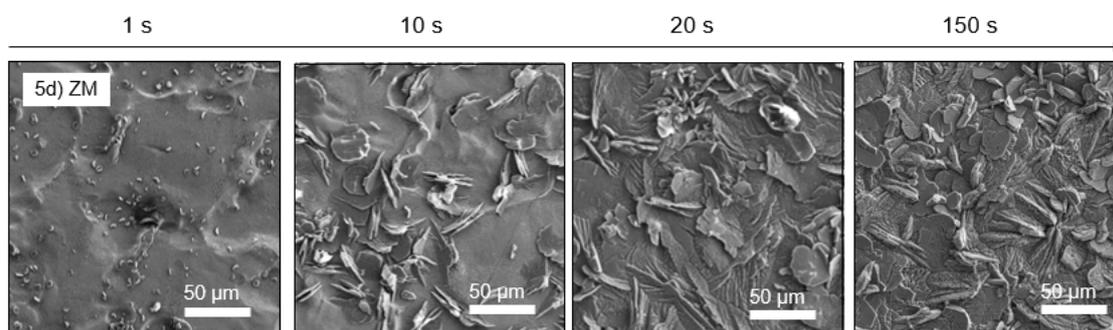


Abbildung 5.49: REM Aufnahmen der Phosphatschicht mit steigender Phosphatierzeit von ZM im Präparationszustand 5d) PL nach Reinigung und Aktivierung.

Es zeigt sich zunächst eine homogene, aber wenig dichte Verteilung der ausfallenden Kristalle, welche in große Abstände zwischen den Kristallen resultiert. Beim Kristallwachstum entstehen große, flache Phosphatkristalle, welche in der Morphologie den nicht-aktivierten Probenvarianten ähneln. Die sich ergebende Phosphatschicht nach 150 s Phosphatierzeit ist vollständig flächendeckend mit lokal aufwachsenden kleineren, scheibenförmigen Kristallen. Das Ergebnis bestätigt den vom Ruhepotential nahegelegten Schichtbildungsprozess, welcher sich den nicht-aktivierten Probenvarianten annähert. Die Menge an noch aufwachsenden, kleinen scheibenförmigen Kristallen ist verglichen zu der Probenvariante unter Einfluss des Ca-Sulfonat Films, geringer. Schlussendlich zeigt sich auch durch die Restbelegung aus einem technischen Korrosionsschutzmittel der Einfluss einer gestörte Aktivierungsverteilung, welche im Phosphatschichtbildungsprozess sichtbar wird. Dies wird durch das geringere Benetzungsverhalten der entsprechenden Probenvarianten nach Reinigung ausgelöst. Auf eine weitere chemische Analyse, sowie die XRD Kristallstrukturanalyse, wird hier verzichtet, da im vorangegangenen Abschnitt bereits gezeigt werden kann, dass die gestörte Aktivierungspartikeldichte auf diese Eigenschaften keinen Einfluss nimmt.

6 Diskussion

In diesem Kapitel sollen die gezeigten Ergebnisse der Untersuchungen unter Berücksichtigung der in Kapitel 3 aufgestellten Hypothesen interpretiert werden. Zunächst soll die Filmbildung und das Reinigungsverhalten des Ca-Sulfonat Films anhand eines Modells erläutert werden. Dieses Modell soll genutzt werden, um die in den Ergebnissen herausgestellten Unterschiede der Proben in ihrem Reinigungsverhalten unter Einfluss des Ca-Sulfonat Films zu erläutern. Dieses Modell wird auf den Additivfilm aus einem technischen Korrosionsschutzmittel übertragen. Auf Basis dessen werden die Grenzflächenprozesse während der Aktivierung und Phosphatierung unter Einfluss einer Additivrestbelegung dargelegt.

6.1 Filmbildung und Reinigungsverhalten von Ca-Sulfonaten

Die Charakterisierung des applizierten Ca-Sulfonat Films mittels GDOES, XPS und REM zeigt, dass sich durch den Tauchbeschichtungsprozess ein von den verwendeten Probensystemen unabhängiger, hydrophober Film ausbildet. Da die abgeschätzte molekulare Dichte des Films größer ist als die maximale Monolagedichte, ist davon auszugehen, dass sich ein dicht gepacktes Adsorbat an der Grenzfläche zwischen Metalloxiden und der Kopfgruppe des Ca-Sulfonats ausbildet. Ca-Sulfonate können sowohl chemisch, als auch physikalisch mit Metalloxiden wechselwirken [144, 145], mittels XPS konnte allerdings keine chemische Wechselwirkung nachgewiesen werden. Es findet bei der Tauchbeschichtung also eine Physisorption statt. Dabei wirken Van-der-Waals-Kräfte zwischen dem Adsorbat, hier dem Ca-Sulfonat und der Oberfläche, welche im Allgemeinen schwache Bindungsenergien aufweist. In diesem Fall liegt eine Kombination aus einem Metalloxid als Adsorbens und einer Verbindung mit einem festen Dipol vor, sodass zwischen den Metalloxiden und dem Ca-Sulfonat zusätzlich Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit höheren Bindungsenergien auftreten. Darüber hinaus ist ebenfalls eine Wechselwirkung über einen Ionenaustausch denkbar, bei dem die Sulfonate direkt an das Metalloxid anbinden [146]. Es bildet sich ein Film aus, welcher durch die Wechselwirkung zwischen der Kopfgruppe mit den Metalloxiden ausgerichtet wird. Zwischen den Kohlenwasserstoffketten wirken ebenfalls Van-der-Waals-Kräfte, welche zu der Stabilität des gebildeten Films bei-

tragen [145]. Die XPS-Untersuchung und die Abschätzung der molekularen Dichte des generierten Films zeigt, dass sich über dem Adsorbat weitere Lagen des Ca-Sulfonats aufbauen. Dieses Kondensat unterliegt keinen Dipol-Dipol-Kräften mehr und ist möglicherweise zufällig orientiert. Die vorkommenden Bindungsenergien sind vergleichsweise schwach. Die hydrophoben Eigenschaften des Films kommen durch den unpolaren Rest des Ca-Sulfonats zustande. Der beschriebene Filmbildungsprozess des Ca-Sulfonats auf einer oxidischen Oberfläche und die dabei auftretenden physikalischen Wechselwirkungen sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

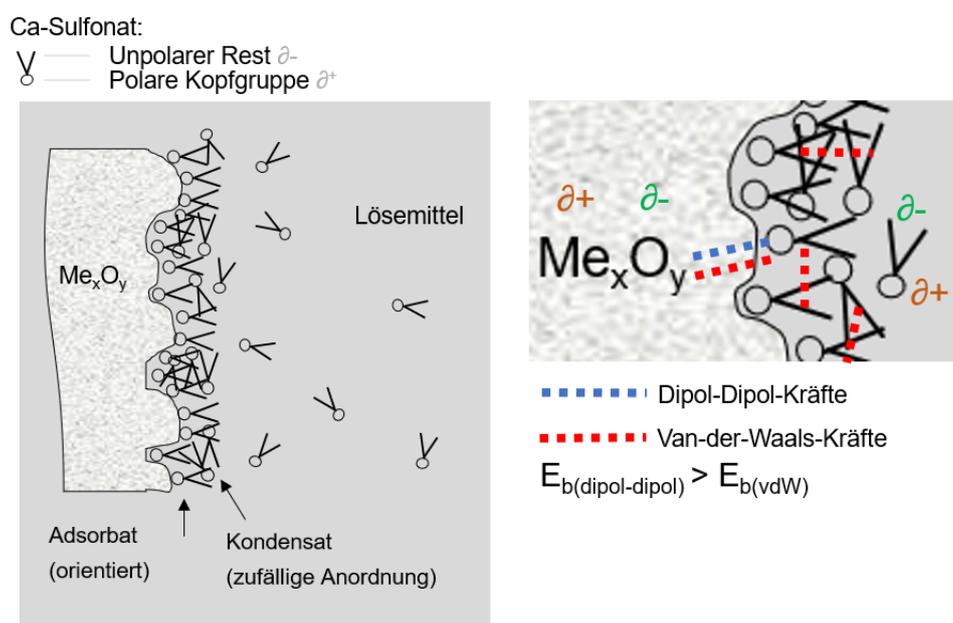


Abbildung 6.1: Bildung des orientierten Adsorbats aus Ca-Sulfonat aus Metalloxiden und die wirkenden Kräfte

Der beschriebene Filmbildungsprozess verläuft unabhängig von der genauen chemischen Zusammensetzung der oberflächlich vorliegenden Metalloxiden. Allerdings ist die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche die Kopfgruppe des Ca-Sulfonats an die Oberfläche des Adsorbens bindet, abhängig von der Polarität und damit von der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner des an der Grenzfläche vorliegenden Metalloxids. In Tabelle 6.1 ist die Elektronegativitätsdifferenz der hier untersuchten Metalloxide aufgeführt. die Elektronegativitätsdifferenz ergibt sich aus der Symmetrie der vorliegenden Verbindung und der Elektronegativität der Bindungspartner. Anhand dieser Werte ist zu erkennen, dass die Kräfte zwischen MgO und der polaren Kopfgruppe des Ca-Sulfonats am stärksten sind [147].

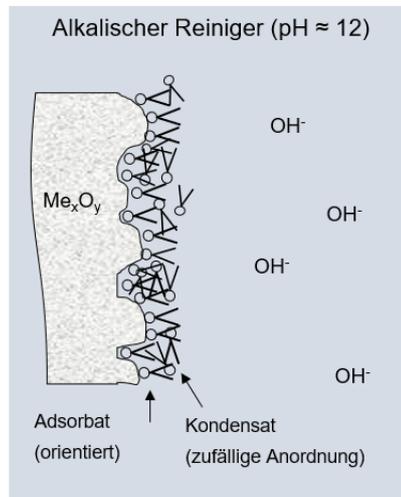
Tabelle 6.1: Elektronegativitätsdifferenzen der hier untersuchten Metalloxide.

Verbindung	Elektronegativitätsdifferenz ΔE_n [143]
ZnO	1,84
Al ₂ O ₃	2,03
MgO	2,27

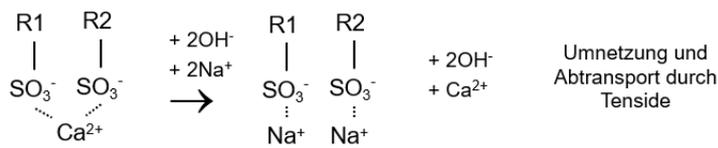
Damit kann die erste Hypothese, dass die Wechselwirkung eines grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditivs mit der Werkstoffoberfläche, auf die es appliziert wird, von der chemischen Zusammensetzung dieser Oberfläche abhängig ist, bestätigt werden. Während die Filmbildung unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Werkstoffoberfläche abläuft, ist die Stärke der Wechselwirkung abhängig von der Elektronegativitätsdifferenz des vorliegenden Metalloxide der Werkstoffoberfläche.

Inwiefern sich die Wechselwirkung zwischen den Metalloxiden und dem Ca-Sulfonat auf das Reinigungsverhalten auswirkt, wird im Folgenden diskutiert. Dazu wird das in Abbildung 6.2 beschriebene Schichtsystem in ein alkalisches Milieu gebracht. Dies ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

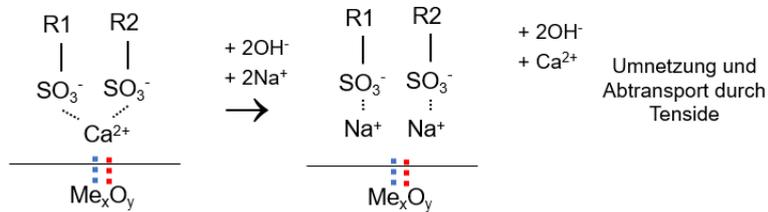
Der Reinigungsprozess beginnt mit der Auflösung des Kondensats. Die im Reiniger gelösten Ionen, hier Na^+ , verdrängen zunächst das Ca^{2+} -Ion aus der Verbindung mit den Sulfonaten. Die Na-Sulfonate können von Tensiden umnetzt und abtransportiert werden. Es folgt die Reinigung des Adsorbats. Es findet zunächst der Ionenaustausch zwischen Ca^{2+} und Na^+ statt. Das entstehende Na-Sulfonat unterliegt der physikalischen Wechselwirkung mit den Metalloxiden. Da das Na-Sulfonat insgesamt weniger polar ist, ist diese Wechselwirkung schwächer, als für das Ca-Sulfonat. Es kann ein Abtransport der Verbindung durch die Tenside im Reiniger erfolgen. Da die zusätzlichen Dipol-Dipol-Kräfte zwischen den Metalloxiden und dem Adsorbat wirken, dauert dieser Prozess in Abhängigkeit des vorliegenden Metalloxids und damit der Stärke der Wechselwirkung länger [147]. Sobald das Adsorbat nicht mehr intakt ist, kann eine Reaktion der oxidischen Oberflächen mit dem Reiniger stattfinden. Bei dem hier vorliegenden pH-Wert von ca. 12 können Zn und Al Hydroxide bilden und in Lösung gehen [91].



1. Reinigung des Kondensats



2. Reinigung des Adsorbats



..... Dipol-Dipol-Kräfte Van-der-Waals-Kräfte

3. Wechselwirkung des Reinigers mit Metalloxiden (pH ≈ 12)

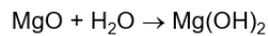
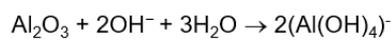
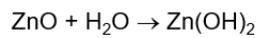


Abbildung 6.2: Reinigungsverhalten des Ca-Sulfonat Films auf einer oxidischen Oberfläche in einem alkalischen Reiniger.

Unter dieser Modellvorstellung werden nun die Ergebnisse bezüglich des Reinigungsverhaltens des Ca-Sulfonat Films auf den unterschiedlichen Probensystemen betrachtet. Nach der alkalischen Reinigung unterscheidet sich die Wasserbenetzbarkeit der Oberflächen je nach den oberflächlich vorliegenden Metalloxiden. ZM und die ZE+Mg weisen nach Durchlaufen der alkalischen Reinigung im Gegensatz zu den anderen Proben hydrophobe Eigenschaften auf. Weiterhin lassen sich auf ZE+Mg und ZM erhöhte Kohlenstoffbelegungen im Vergleich zur Variante ohne Ca-Sulfonat Film nachweisen. Es muss berücksichtigt werden, dass alle Probensysteme unter gleichen Reinigungsparametern, insbesondere gleicher Reinigungsdauer, behandelt werden. Unter Berücksichtigung der Modellvorstellung aus Abbildung 6.2 lässt sich dies so interpretieren, dass die Entfernung des Kondensats für alle Probenvarianten gleichermaßen abläuft, da das Kondensat nur der grenzflächenunabhängigen, intermolekularen Wechselwirkung unterliegt. Die Reinigung des Adsorbats wird hingegen durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den Metalloxiden beeinflusst. Es lässt sich schlussfolgern, dass sich die Mg-haltigen Oberflächen, hier ZM und ZE+Mg, nach der alkalischen Reinigung noch im Teilschritt 2 des Reinigungsmechanismus befinden, in dem das Kondensat bereits aufgelöst ist, jedoch das Adsorbat zumindest teilweise intakt ist. Da es sich theoretisch um eine Monolage handelt, lässt sich analytisch auch mit oberflächensensitiven Messmethoden nur eine Kohlenwasserstoffrestbelegung nachweisen. Durch die isolierte Betrachtung der Metalloxide auf Basis der Untersuchung der PVD Probensysteme lassen sich dies eindeutig auf das Mg-Oxid zurückführen. Die größte Menge an Restbelegungen ist für das Probensystem ZE+Mg nachweisbar. Auch dies ist im Rahmen dieser Argumentation zu erwarten, da die ZM Oberfläche zwar MgO-dominant ist, sich aber durch das Dressieren auch aus signifikanten Mengen Zn- und Al-Oxiden zusammensetzt. Die Modelloberfläche ZE+Mg weist unabhängig von der Dressierstruktur ausschließlich MgO auf. Auf dieser Probe ist die Wechselwirkung mit dem Adsorbat folglich am stärksten. Auf den Proben ohne MgO-Anteil wird durch die alkalische Reinigung eine hydrophile Oberfläche erzeugt. Es sind geringere Mengen von Kohlenstoffrestbelegungen nachweisbar. Daraus kann geschlossen werden, dass sich diese Proben in Teilschritt 3 des Reinigungsmechanismus befinden.

Der Einfluss der Oberflächenchemie der Probensysteme auf die Wechselwirkung mit dem Adsorbat wurde im Vorangegangenen erläutert. Inwiefern die Topographie im Allgemeinen einen Beitrag zu der Wechselwirkung mit dem Additivfilm beiträgt, kann anhand der vorliegenden Probensysteme nicht explizit untersucht werden. Aufgrund des aufgestellten Modells, welches das Reinigungsverhalten des Additivfilms auf die Elektronegativitätsdifferenz des Metalloxids zurückführt, können jedoch Annahmen getroffen werden. Eine durch einen Dressiervorgang oder durch eine andere mechanische Belastung erzeugte Topographie, welche die chemische Zusammensetzung der Oxidschicht verändert, würde sich demnach sowohl auf Z als auch ZM positiv auf das Reinigungsverhalten auswirken. Die ToF-SIMS Untersuchung im Ausgangszustand beweist, dass durch die mechanische Belastung in den Dressiertälern anteilig mehr Zn-, beziehungsweise Zn- und Al-Beiträge

zur Oxidschichtzusammensetzung entstehen, welche eine geringere Wechselwirkung mit dem Additivfilm zeigen. Eine zufällige Rauheit der Oberfläche, welche nicht aus einer mechanischen Beanspruchung der Oxidschicht heraus resultiert, könnte hingegen einen gegenteiligen Effekt haben. Die maximale Dichte des Adsorbats wird durch den mittleren Querschnitt der Kohlenwasserstoffketten begrenzt. Durch eine höhere Rauheit der Oberfläche würde sich also die effektive Oberfläche, mit dem die Kopfgruppe wechselwirken kann, erhöhen und in Folge das Reinigungsverhalten weiter reduzieren.

Die aufgestellte Modellvorstellung soll nun auf das technische Korrosionsschutzmittel übertragen werden. Dabei wird die Vereinfachung, dass nur Ca-Sulfonate an der Grenzfläche adsorbieren, getroffen. Durch die Beschichtung von Z und ZM mit einem Korrosionsschutzmittel wird eine Grenzschicht zwischen den oxidischen Oberflächen und den in Mineralöl gelösten Additiven gebildet. So können dipolare Korrosionsschutzadditive an der Oberfläche adsorbieren und über Dipol-Dipol-Kräfte mit den Metalloxiden der Oberfläche wechselwirken. Da der Additivfilm, welcher nach der Entfernung der Mineralölbasis mit Lösemittel auf den Oberflächensystemen zurückbleibt, eine signifikant geringere Gesamtaufgabe aufweist, als der aus Ca-Sulfonat Film, ist davon auszugehen, dass das Kondensat bereits durch die Lösemittelfettung entfernt wird. Die Adsorption von Ca-Sulfonaten aus einem Korrosionsschutzmittel auf Mineralölbasis, welche durch eine Lösemittelfettung entfernt wird, ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

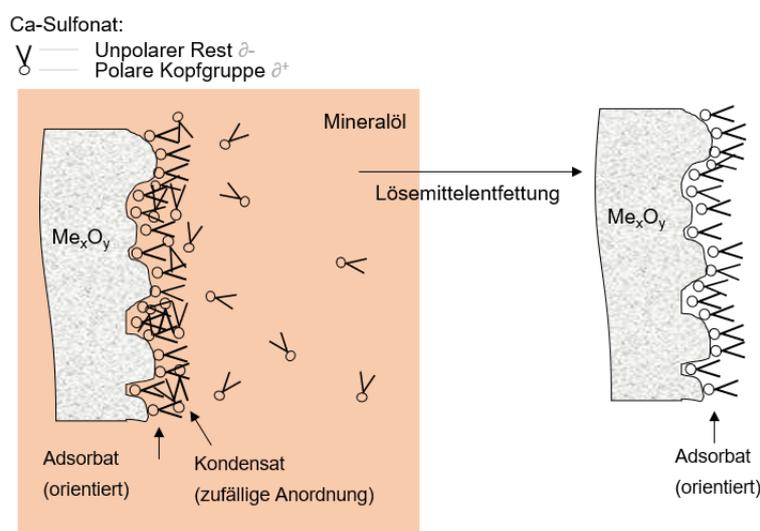


Abbildung 6.3: Aufbau des Additivfilms abgeschieden aus einem technischen Korrosionsschutzmittel.

Unter Berücksichtigung der errechneten molekularen Dichten des Additivfilms ergibt sich, dass das auf Z zurückbleibende Adsorbat eine geringere Dichte, als das Adsorbat auf ZM.

Da im Vorangegangenen gezeigt wurde, dass die Filmbildung unabhängig von der verwendeten Probenvariante verläuft, bedeutet dies, dass die vorgenommene Lösemittelentfettung auf Z bereits Teile des Adsorbats entfernt. Da das Adsorbat auf ZM stärker haftet, kann es nicht durch die Lösemittelentfettung gelöst werden.

Das Reinigungsverhalten dieses Schichtsystems verläuft nun analog zu dem in Abbildung 6.2 beschriebenen Prozess. Allerdings existiert ein weiterer Teilschritt für das technische Korrosionsschutzmittel. Denn zusätzlich zu dem beschriebenen Schichtsystem des Ca-Sulfonat Films existiert in einem technischen Korrosionsschutzmittel eine Mineralölbasis mit einer Barrierefunktion, welche zunächst im Reiniger gelöst werden muss. Erst dann erfolgt sukzessiv die beschriebene Wechselwirkung des Reinigers mit dem Kondensat, dem Adsorbat und der oxidischen Oberfläche. Der Reinigungsprozess für ein technisches Korrosionsschutzmittel verläuft insgesamt langsamer.

Auch für das technische Korrosionsschutzmittel sind auf ZM nach der alkalischen Reinigung hydrophobe Eigenschaften und eine erhöhte Kohlenstoffrestbelegung zu beobachten. Die über GDOES ermittelte Auflage dieser Restbelegung ist verglichen mit der Restbelegung aus dem Ca-Sulfonat Film deutlich höher, was auf die Mineralölbasis des Korrosionsschutzmittels zurückzuführen ist. Diese macht bei einer Auflage von $0,7 \text{ g/m}^2$ den Großteil der Beschichtung aus. Auf Z sind hingegen hydrophile Eigenschaften und eine geringe Kohlenstoffrestbelegung nachweisbar. Daraus lässt sich schließen, dass sich das mit Korrosionsschutzmittel beschichtete ZM nach der Reinigung im Teilschritt 1 befindet, in dem mindestens das Kondensat noch intakt ist, wohingegen sich das mit Korrosionsschutzmittel beschichtete Z nach der Reinigung bereits in Teilschritt 3 befindet.

Der Additivfilm aus Ca-Sulfonat wurde als Modellbeschichtung für das komplexere technische Korrosionsschutzmittel eingeführt. Die beim Übertrag der Modellvorstellung des Ca-Sulfonat Films auf den Additivfilm aus dem technischen Korrosionsschutzmittel eingegangenen Vereinfachungen, beziehungsweise Annahmen werden im Folgenden diskutiert. Anhand der vereinfachten Chemie und der überzogenen Auflage des Ca-Sulfonat Films kann mittels XPS und GDOES die Filmbildung in Abhängigkeit der vorliegenden Metalloxide nachvollzogen werden. Beim Übertrag der Modellvorstellung auf das technische Korrosionsschutzmittel werden mehrere Vereinfachungen vorgenommen. Zum einen ist eine analytische Unterscheidung der Mineralölbasis von dem unpolaren Rest des Ca-Sulfonats nicht möglich. In der Untersuchung der Modellbeschichtung konnte diese Unsicherheit durch eine Abschätzung des Anteils der Mineralölbasis vom Gesamtprodukt minimiert werden. Da die chemische Zusammensetzung des technischen Korrosionsschutzmittels nicht bekannt ist, kann dies an dieser Stelle nicht vorgenommen werden. Weiterhin ist die Annahme, dass der Additivfilm aus einem technischen Korrosionsschutzmittel nur aus einem Ca-Sulfonat besteht, unrealistisch. Die durchgeführte ToF-SIMS Untersuchung zeigt beispielsweise Fettsäurereste auf den Oberflächen, welche in dieser Interpretation nicht berücksichtigt werden. In herkömmlichen Produktzusammensetzungen werden au-

ßerdem Sulfonate mit verschiedenen chemischen Strukturen miteinander kombiniert, um synergetische Effekte zu erzeugen. Durch die geringe Auflage des Additivfilms kann jedoch keine ausreichende Analyse der chemischen Zusammensetzung stattfinden. Die Modellvorstellung des Additivfilms, bestehend aus Ca-Sulfonaten reicht trotz der Differenzen zum technischen Korrosionsschutzmittel aus, um die hydrophoben Eigenschaften nach Reinigung und das resultierende Phosphatierverhalten zu verstehen. Grund hierfür ist, dass die genaue chemische Zusammensetzung der oberflächenaktiven Korrosionsschutzadditive nicht relevant ist, solange sie insgesamt einen dipolaren Charakter besitzen.

6.2 Schichtbildungsprozess der Phosphatierung unter Einfluss von Korrosionsschutzadditiven

Nach dem Reinigungsverhalten werden nun die weiteren schichtbildenden Prozessschritte interpretiert. Begonnen wird mit der Aktivierung, bei der Partikel als Kristallisationskeime auf die zu aktivierenden Oberfläche aufgebracht werden. Der Mechanismus der Aktivierung basiert auf einer Adhäsion der Aktivierungspartikel, bei dem eine Wechselwirkung mit der Oberfläche nur über vergleichsweise schwache Van-der-Waals-Kräfte stattfindet. Die Bindung ist zunächst reversibel, eine chemische Bindung wird erst bei Kontakt mit der Phosphatierlösung durch einen Ionenaustausch mit Zinkionen aus der Phosphatierlösung erreicht. Da es sich bei den Aktivierungspartikeln um Kolloide handelt, wird diese Wechselwirkung auch als Adsorption bezeichnet.

Die Aktivierung wird hinsichtlich ihrer Gesamtauflage und ihrer Verteilung untersucht. Die Untersuchungen zeigen, dass eine nach der Reinigung hydrophobe Oberfläche eine inhomogene Aktivierungspartikelverteilung mit reduzierter Gesamtauflage zeigt. Mittels ToF-SIMS ist außerdem der schichtartige Aufbau der Restbelegung nach Reinigung und der darüber liegenden Aktivierungspartikel zu erkennen. Anhand der Daten kann nicht beurteilt werden, ob eine Adsorption über dem Adsorbat stattfindet, oder bevorzugt an Bereichen, in denen das Adsorbat nicht mehr intakt ist. Letzteres wäre auf eine Verminderung der freien Oberflächenplätze durch die Restbelegung zurückzuführen. Ein Adsorbat bildet sich, wenn ausreichend Teilchen in der Lösung vorhanden sind und freie Plätze auf der Oberfläche existieren. Im Falle einer unvollständigen Reinigung der Oberfläche ist durch das verbleibende Adsorbat bereits ein Teil der Oberfläche belegt, sodass dort keine oder weniger Partikel aus der Aktivierungslösung adsorbieren können. Im Falle einer Adsorption über dem Adsorbat wäre zum Einen eine Erniedrigung der Adsorptionswahrscheinlichkeit denkbar, da eine andere Kombination aus Adsorbat und Adsorbens vorliegt. Zum Anderen könnte es zu einer verminderten Haftung der Aktivierungspartikel kommen, da die unpolare Restbelegung keine Polarisierung der Aktivierungspartikel hervorrufen kann. Des Weiteren ist zu bedenken, dass eine Oberfläche, auf welcher nach

Reinigung noch adsorbiertes Ca-Sulfonat verbleibt, hydrophobe Eigenschaften aufweist. Beim Aktivierungsprozess wird durch Eintauchen der Probe zunächst eine Benetzung der Oberfläche mit der Aktivierungslösung erzwungen. Beim Herausziehen der Probe läuft die Aktivierungslösung mit einer kinetischen Energie von der Oberfläche ab, wodurch sich die adsorbierten Partikel lösen könnten, wenn die kinetische Energie die Bindungsenergie der Aktivierungspartikel übersteigt. In einer Untersuchung von Wolpers et al. konnte beispielsweise die Auflage einer Aktivierung durch sukzessives Spülen einer aktivierten Zinklegierung verringert werden [114]. Die möglichen Effekte einer Restbelegung eines Additivfilms auf die Adsorption der Aktivierungspartikel ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

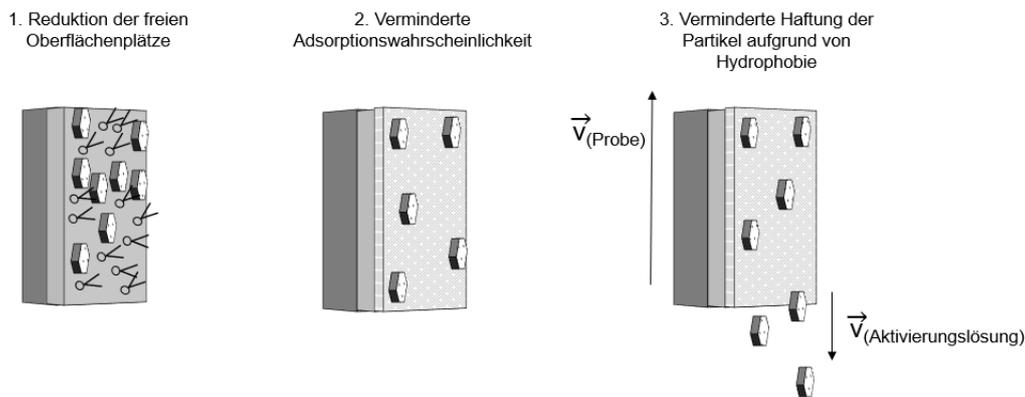


Abbildung 6.4: Mögliche Einflüsse einer hydrophoben Restbelegung eines Additivfilms auf die Adsorption von Aktivierungspartikeln.

Der resultierende Aktivierungszustand weist lokal große Abstände zwischen einzelnen Aktivierungspartikeln auf. Da diese als Kristallisationskeime dienen, wirken sie beschleunigend auf die Phosphatschichtbildung. Sie haben darüber hinaus Einfluss auf die Größe und Form der Phosphatkristalle und erzeugen so ein geringeres Schichtgewicht. Es ist also zu erwarten, dass eine Restbelegung, welche den Aktivierungszustand beeinflusst, den Phosphatierprozess mindestens über die Funktion der Aktivierung beeinflusst.

Die chemische Analyse und die XRD Kristallstrukturanalyse der aufgewachsenen Phosphatschicht zeigen, dass sich unabhängig von Additivrückständen nach der Reinigung Phosphatkristalle als Hopeit auf der Oberfläche abscheiden. Mn, Ni und Fe werden gleichermaßen in die Kristalle eingebaut. Durch die Abbildung der Phosphatkristalle im REM wird ein Zusammenhang zwischen einer inhomogenen Aktivierungspartikeldichte und einer inhomogenen Kristallgröße und -morphologie deutlich. Auf ZM, welches nach der Reinigung noch eine Restbelegung des Additivfilms und in Folge dessen eine inhomogene Verteilung der Aktivierungspartikel aufweist, lassen sich wiederholend Anordnungen von kleinen, scheibenförmigen und großen, flachen und porösen Phosphatkristallen be-

obachten. Die Ruhepotentialmessung, welche den Schichtbildungsprozess abbildet, zeigt weiterhin eine verlangsamte Reaktionskinetik. Im Vergleich zu nicht-aktivierten Probenvarianten wird deutlich, dass letztendlich durch die Restbelegung sowohl aktivierte, als auch effektiv nicht-aktivierte Bereiche nebeneinander existieren, welche beim Phosphatiervorgang ineinander laufen. Wenn durch den Beizangriff das Lösungsgleichgewicht überschritten wird, werden in Folge dessen auf aktivierten Bereichen schnell dicht beieinander liegende Kristalle abgeschieden. In diesen Bereichen verläuft die Schichtbildung schneller, als in den nicht-aktivierten Bereichen, denn die Kristalle erreichen durch ihre geringe Distanz zueinander schneller eine Abdeckung der Zinkoberfläche. In Bereichen mit geringerer Aktivierungspartikeldichte besitzen die zuerst ausfallenden Phosphatkristalle eine zufällige Verteilung, welche lokal große Distanzen zwischen den Kristallisationskeimen aufweisen kann. Es muss über einen längeren Zeitraum Kristallwachstum stattfinden, bis der Beizangriff durch die Bedeckung der Oberfläche inhibiert wird. Der Phosphat-schichtbildungsprozess durchläuft trotz der Restbelegung auf der Oberfläche die einzelnen Stadien des Phosphatierprozesses, beginnend mit dem Beizangriff auf den Zinküberzug, welcher das Ausfallen der Phosphatkristalle an der Oberfläche zur Folge hat. Der Phosphatierprozess wird bei ausreichender Abdeckung der Zinkoberfläche inhibiert, da durch den Beizangriff zunehmend weniger Zink-Ionen gelöst werden können. Es entsteht in allen Präparationszuständen eine vollständige und geschlossene Phosphatschicht. Ein mögliche Unterbindung des Beizangriffes oder ein Einfluss von an der Grenzfläche gelösten Ionen auf das Kristallwachstum kann nicht beobachtet werden. Da kein verzögerter Beizangriff durch die Restbelegung innerhalb der ersten Sekunde des Phosphatierens beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass die Auflösung des Additivfilms auf einer kleineren Zeitskala stattfindet, welche dann auf den gesamten Schichtbildungsprozess betrachtet keinen Einfluss nimmt. Trotz ihrer Unterschiede in ihrer Oxidschichtzusammensetzung und Mikrostruktur der Probensysteme Z und ZM zeigen sich keine Unterschiede in der Phosphatschichtausbildung in den ohne Additivfilm phosphatierten Varianten. In einer Studie von Tanguy et al. wird die Nukleation und Schichtbildung auf den einzelnen Phasen von Zn-Al- und Zn-Al-Mg-Legierungen detailliert untersucht [115]. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Adsorptionsrate der einzelnen Phasen unterscheidet und auf den Zn-Al-Mg weniger Aktivierungspartikel adsorbieren. Für die feuerverzinkte Legierung spielt dies jedoch keine Rolle, da die durch die Phasen hervorgerufenen Inhomogenitäten eine kleinere Größenordnung besitzen, als die wachsenden Phosphatkristalle. Die Inhomogenitäten werden durch das Kristallwachstum überdeckt und in der resultierenden Phosphatschicht sind keine Phasenabhängigkeiten mehr zu erkennen. Die inhomogene Morphologie der Phosphatkristalle in der hier durchgeführten Untersuchung ist also eindeutig auf die Additivrestbelegung nach Reinigung und die in Folge dessen gestörte Aktivierungspartikeldichte zurückzuführen. Die Phosphatierung einer Zinkoberfläche, welche nach der Reinigung noch eine Restbelegung mit Korrosionsschutzadditiven aufweist, ist in Abbildung 6.5 dargestellt

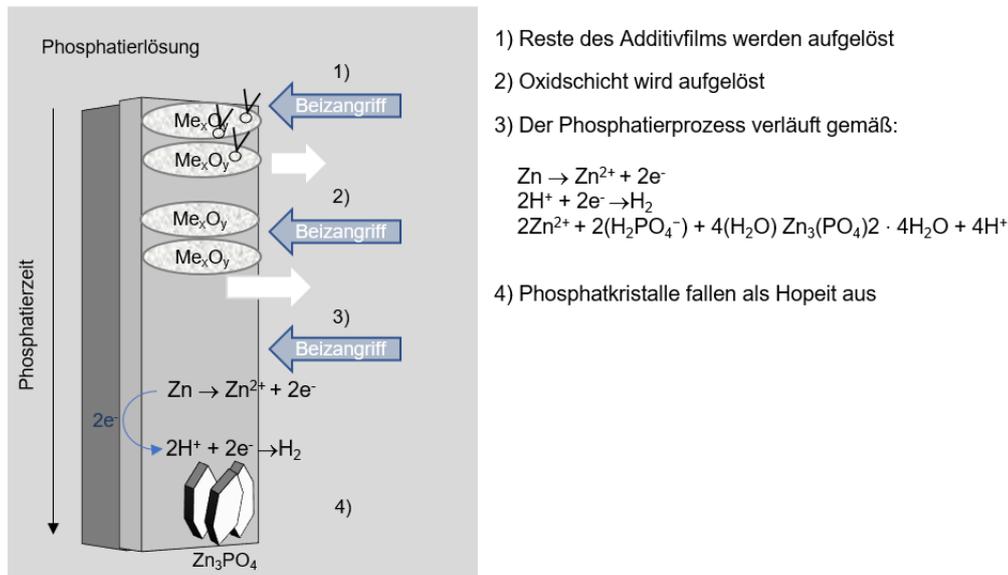


Abbildung 6.5: Zeitlicher Verlauf der Phosphatschichtbildung auf einer Zinkoberfläche, welche nach der Reinigung noch eine Restbelegung mit Korrosionsschutzadditiven aufweist.

Die aufgestellte Hypothese, dass die Wechselwirkung zwischen den oxidischen Oberflächen von Z und ZM und einem grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditiv Einfluss auf die einzelnen Stadien des Phosphatschichtbildungsprozesses nimmt, kann teilweise bestätigt werden. Voraussetzung für das Einwirken eines grenzflächenaktiven Korrosionsschutzadditiv auf den Phosphatierprozess ist, dass eine Restbelegung dieses Additivs nach der Reinigung auf der zu phosphatierenden Oberfläche verbleibt. Ist dies der Fall, verursacht eine hydrophobe Restbelegung eine inhomogene Aktivierungspartikelverteilung, welche wie im Vorangegangenen beschriebenen Einfluss auf den Phosphatschichtbildungsprozess nimmt.

Eine Zusammenfassung der gesamten untersuchten Prozesskette ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Es wird von Z und ZM ausgegangen, welche vor der alkalischen Reinigung einen Korrosionsschutzadditivfilm aufweisen. Dieser besteht aus einem dipolaren Additiv, welches sich aus einem Korrosionsschutzmittel abgeschieden hat und über Dipol-Dipol-Kräfte mit den Metalloxiden wechselwirkt. Da die Stärke der Wechselwirkung abhängig von der Elektronegativitätsdifferenz des an der Wechselwirkung teilnehmenden Metalloxids ist, ist die Reinigungsleistung des alkalischen Reinigers unter gleichen Prozessparametern auf der Mg-haltigen Oxidschicht von ZM geringer, als auf der Al-reichen Oxidschicht von Z. Auf ZM verbleibt eine hydrophobe Restbelegung, welche die Adsorption oder die Haftung von Aktivierungspartikeln negativ beeinflusst. Es ergibt sich eine inhomogene Aktivierungspartikeldichte. Während des Phosphatierens äußert sich diese durch lokale Differen-

zen in der Reaktionskinetik. Die inhomogene Aktivierung führt zu einer inhomogenen Kristallgröße und -morphologie, welche durch einen Mischzustand aus aktivierten und nicht-aktivierten Phosphatkristallen beschrieben werden kann.

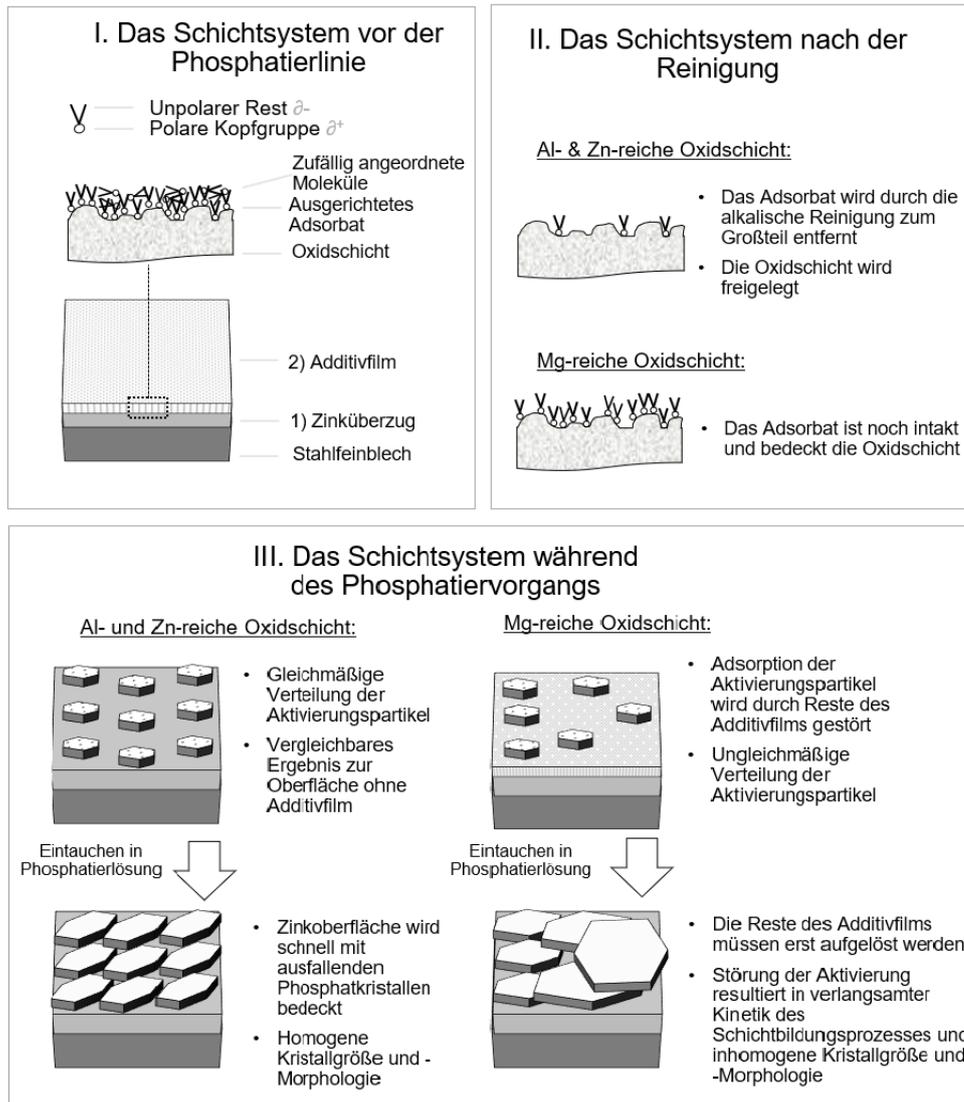


Abbildung 6.6: Schichtbildungsvorgang der Phosphatierung auf Z und ZM unter Einfluss eines Films aus dipolaren Korrosionsschutzadditiven.

6.3 Einfluss der Reinigungsparameter auf den Phosphatschichtbildungsprozess

Die vorangegangene Diskussion der Filmbildung und Wechselwirkung eines dipolaren Additivfilms auf Z und ZM, sowie der Einfluss auf die Phosphatschichtbildung zeigt einen klaren Zusammenhang zwischen der Reinigungsleistung und dem Phosphatierergebnis. Da auf Z die alkalische Reinigung zu einer Entfernung des Additivadsorbats führt und eine hydrophile Oberfläche hinterlässt, mit dem Resultat einer ungestörten Phosphatschichtbildung, ist anzunehmen, dass dies auch für ZM bei einer passenden Wahl der Reinigungsparameter möglich ist. Wie zuvor dargelegt, verläuft die Abreinigung des Additivfilms auf ZM aufgrund der stärkeren Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der Grenzschicht zwischen Metalloxid und Additivfilm langsamer. Im Folgenden soll diskutiert werden, ob und in welchem Maße das Ergebnis der Reinigung, welches unter Anderem durch die Reinigungsdauer beeinflusst wird, zu einer Annäherung des Phosphatierergebnisses auf Z und ZM unter Einfluss eines Additivfilms führen kann.

Als Grundlage hierfür wird die Ruhepotentialmessung herangezogen, an deren Kurvenverlauf die Reaktionskinetik beurteilt werden kann. Abbildung 6.7 zeigt die bereits diskutierten Kurven von ZM in den Präparationszuständen 5b) und 5c), welche letztendlich die beiden Extremfälle 5b) *aktiviert* und 5c) *nicht aktiviert* repräsentieren. Für Z stimmen die Kurvenverläufe 5a), beziehungsweise 5d) und 5b) aufgrund der Entfernung des Additivadsorbats im Reinigungsschritt überein. Auf ZM findet für die Probenvarianten 5a) und 5d) keine ausreichende Entfernung des Adsorbats statt und die Kurvenverläufe dieser Varianten fallen zwischen die beiden dargestellten Extremfälle. Es ist weiterhin zu erkennen, dass der Kurvenverlauf 5d), welcher durch den Additivfilm aus dem technischen Korrosionsschutzmittel beeinflusst wird, näher an den nicht-aktivierten Kurvenverlauf liegt. Es sind also für die Zwischenzustände Differenzierungen möglich. Wahrscheinlich ergeben sich diese aus dem Flächenverhältnis von hohen Aktivierungspartikeldichten zu niedrigen Aktivierungspartikeldichten, betrachtet auf die gesamte zu phosphatierende Probenoberfläche. Dies korreliert mit der höheren Restbelegung, welche nach der Reinigung auf der Oberfläche nachweisbar ist und durch die zusätzlichen Mineralölkomponente des technischen Korrosionsschutzmittels zustande kommt. Es lässt sich schlussfolgern, dass eine Annäherung an den Idealzustand 5b) durch eine Reduzierung der Restbelegung auf Basis einer kontinuierlichen Erhöhung der Reinigungsleistung möglich ist. Der Potentialverlauf einer unter Einfluss eines Additivadsorbats stehenden Probe $P^*(t)$ entspricht einer Streckung $c > 1$ des Potentialverlauf ohne Einfluss eines Additivfilms $P(t)$, welche vom Flächenverhältnis von hohen und niedrigen Aktivierungspartikeldichten abhängt:

$$P^*(t) = c(\text{Flächenverhältnis}) \cdot P(t). \quad (6.1)$$

Dies ist exemplarisch durch die eingezeichneten Kurvenverläufe für steigende Reinigungszeiten t_x markiert. Da es sich bei der Phosphatierung um einen Sättigungsprozess handelt, kann für $P(t)$

$$P(t) = \frac{1}{1 + \exp -t} \quad (6.2)$$

angesetzt werden.

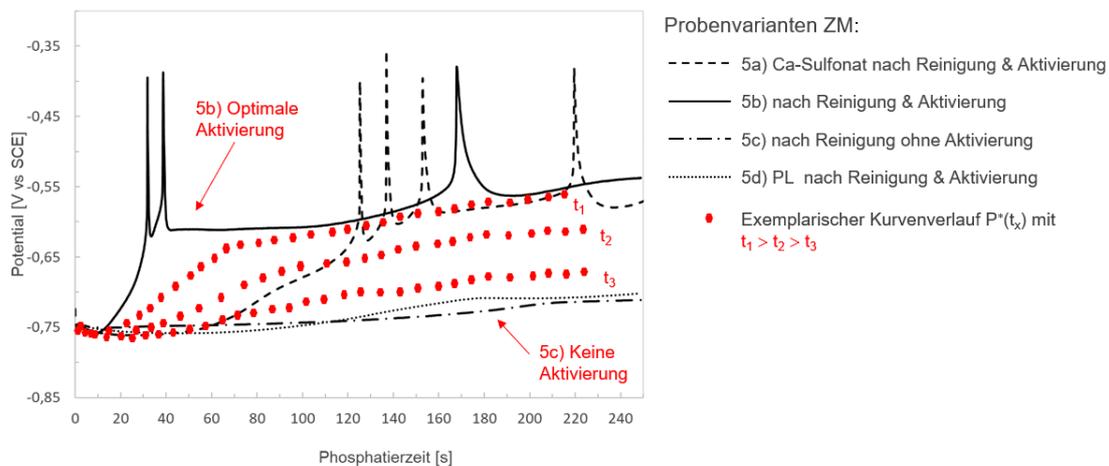


Abbildung 6.7: Exemplarischer Potentialverlauf $P^*(t_x)$ von ZM unter Einfluss einer Aditivrestbelegung nach alkalischer Reinigung in Abhängigkeit der Reinigungsdauer t_x .

Wie genau das Verhältnis von hohen Aktivierungspartikeldichten zu niedrigen Aktivierungspartikeldichten zustande kommt, konnte anhand der Überlegungen in Abschnitt 6.2 nicht eindeutig aufgeklärt werden. Um auf diese Thematik zurückzukommen, wird die Voruntersuchung herangezogen, welche den Einfluss der Reinigungsparameterwahl auf das Phosphatierergebnis behandelt, vergleiche Kapitel 5, Abschnitt 5.2.3. Dabei wird ZM, welches mit Korrosionsschutzmittel beschichtet ist, mit steigender Reinigungsdauer alkalisch gereinigt, und die Wasserkontaktwinkelverteilungsbilder mit der resultierenden Phosphat-schicht korreliert. Dies ist in Abbildung 6.8 dargestellt.

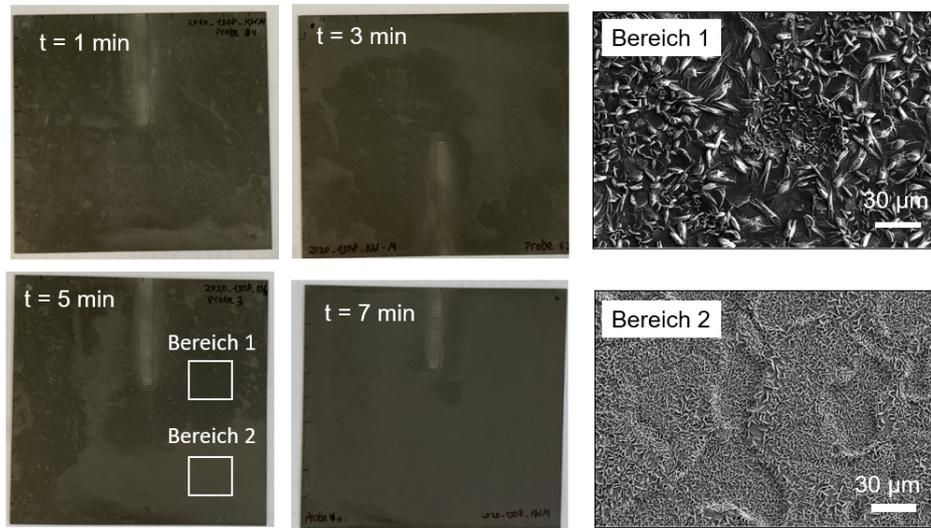


Abbildung 6.8: Das Ergebnis der Phosphatierung von beöltem und alkalisch gereinigtem ZM in Abhängigkeit der Behandlungsdauer t . Für $t=5$ sind zusätzlich die REM-Aufnahmen der hellen und dunklen Bereiche der Phosphatierung gezeigt.

Bei diesem Versuch entstehen auf denjenigen Proben, auf denen der Wasserbruchtest nicht bestanden wurde, das heißt der Wasserfilm der Spüle nach alkalischer Reinigung von der Probe abläuft, verschiedene Bereiche in der Phosphatschicht, welche sich in ihrer Morphologie unterscheiden. Dies zeigt, dass ein Parameterbereich existiert, in dem aktivierte Zustände neben durch eine Additivbelegung weniger effektiv aktivierten Bereichen auftreten können. Da die markierten Bereiche Ablaufspuren zeigen, ist davon auszugehen, dass in denjenigen Bereichen, wo der Wasserfilm von der Probe abläuft, die Aktivierungspartikel abgespült werden. Das Ergebnis nach der Phosphatschichtbildung ist die bereits bekannte inhomogene Kristallmorphologie. Es existieren jedoch auch Bereiche, in denen der Wasserfilm intakt bleibt, welcher nach der Phosphatschichtbildung Ähnlichkeit zu den Probenvarianten mit optimaler Aktivierung zeigt. Auf den Probenvarianten, welcher in der Ruhepotentialmessung abgebildet werden, existieren keine unterschiedlichen Bereiche, sondern einzig der Bereich, in dem eine inhomogene Aktivierungspartikeldichte vorliegt. Das Verhältnis von hohen Aktivierungspartikeldichten zu niedrigen Aktivierungspartikeldichten ist zugunsten der niedrigen Aktivierungspartikeln verschoben. Auch auf diesen Probenvarianten existieren Bereiche mit lokal höheren Dichten vor, welche das sich wiederholende Muster aus kleinen und großen Phosphatkristallen erzeugen. Dies ließe sich dadurch erklären, dass der ablaufende Wasserfilm die Homogenität der Aktivierung auf einem größeren Maßstab beeinflusst, als die Reduktion der freien Oberflächenplätze und die verminderte Haftungswahrscheinlichkeit. Wenn der Wasserfilm nur partiell abläuft,

werden Bereiche mit hoher Aktivierungspartikeldichte erzeugt und das Verhältnis von hohen Aktivierungspartikeldichten auf die gesamte Oberfläche bezogen steigt. Dies ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Das Ergebnis der Aktivierung beeinflusst wiederum das Ergebnis der Phosphatierung wie zuvor beschrieben.

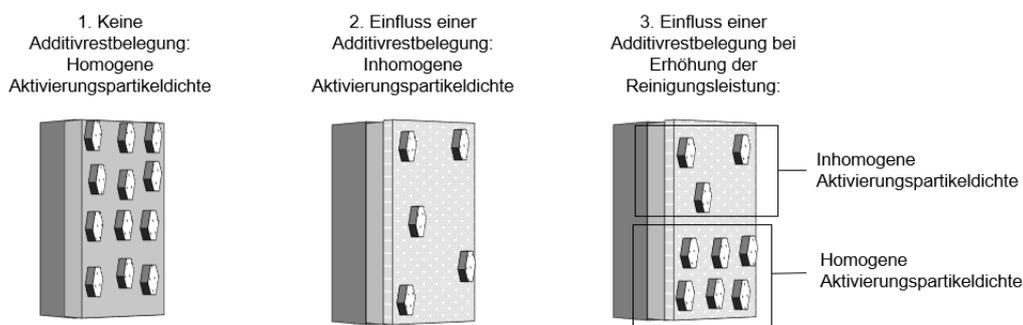


Abbildung 6.9: Einfluss der Reinigungsleistung auf das Ergebnis der Aktivierung.

Nach dieser Überlegung besteht eine Abhängigkeit des Phosphatierungsergebnisses vom Reinigungsergebnis, welches in dieser Arbeit in den Extremfällen ohne Einfluss eines Additivfilms und mit einem flächendeckenden Einfluss des Additivfilms untersucht wird. Eine schrittweise Optimierung der Reinigungsleistung, beispielsweise durch die Reinigungsdauer, führt dann erst lokal und danach auch auf der gesamten Probenoberfläche zu einer effektiven Aktivierung. In Folge dessen ist es ebenfalls möglich, die Reinigungsparameter so anzupassen, dass die höhere Wechselwirkung des Additivfilms mit der Oxidschicht des ZM Überzugs keine Rolle mehr spielt.

6.4 Einordnung der Untersuchung in die Prozesskette der automobiltypischen Weiterverarbeitung verzinkter Stähle

Der Einfluss einer Additivrestbelegung wurde nun in den einzelnen Stadien der Prozesskette bis einschließlich der Phosphatschichtbildung diskutiert. Dabei wird deutlich, dass das Phosphatierungsergebnis in Abhängigkeit der Reinigungsparameter durch eine Störung der Aktivierungspartikeldichte beeinflusst werden kann. Für den technischen Prozess ist hauptsächlich relevant, ob die Funktion der Phosphatschicht gestört wird. Wie in Kapitel 2 beschrieben, wird die Phosphatierung als Vorbehandlung für den folgenden Lackaufbau genutzt. Relevante Eigenschaften der Phosphatschicht sind die Rauheit und Porosität der

Phosphatschicht, da sie einen Einfluss auf die effektive Oberfläche, an die das folgende Lacksystem anbindet, besitzen [18]. Diese Eigenschaften wurden in dieser Untersuchung nicht explizit untersucht, jedoch ist anhand der REM Aufnahmen zu erkennen, dass die Morphologie der Kristalle diese Eigenschaften beeinflussen könnte. Die großen, flachen Kristalle, welche durch den Einfluss der Additivrestbelegung entstehen, setzen die Rauheit der Phosphatschicht vermutlich herab. Sie zeigen gleichzeitig eine erhöhte Porosität. Wie sich dies in Summe auf die Lackanbindung auswirkt wurde nicht untersucht.

Sollte die veränderte Morphologie Folgen für die Lackanbindung oder das Lackierergebnis haben, werden im Folgenden Ansätze zur Minimierung des Einflusses einer Additivrestbelegung diskutiert. Da der Phosphatschichtbildungsprozess ein komplexes System aus der zu phosphatierenden Oberfläche und der verwendeten Prozesschemikalien darstellt, sind eine Vielzahl von möglichen Ansätzen denkbar. Im industriellen Maßstab ist vor Allem eine einfache Umsetzbarkeit, die Integration in die gesamte Prozesskette und Energieeffizienz einer Veränderung der Prozessschritte relevant.

Die Prozesskette beginnt mit der Verzinkung des Stahls und der direkt darauffolgenden Beschichtung mit einem temporärem Korrosionsschutzmittel. An dieser Stelle findet eine mögliche Anbindung von Korrosionsschutzadditiven statt, welche die folgenden Prozessschritte beeinflusst. Diese Anbindung zu verhindern, wäre besonders konform mit allen weiteren Prozessschritten. Kein Korrosionsschutzmittel zu applizieren, ist technisch nicht umsetzbar, da die Oberflächenqualität durch Korrosionserscheinungen zu stark herabgesetzt werden würde. Eine Anpassung der chemischen Zusammensetzung des Korrosionsschutzmittels ist theoretisch denkbar. Die Performance hinsichtlich Tribologie und Korrosionsschutzeigenschaften dürfte allerdings nicht negativ beeinflusst werden. Gerade Sulfonate werden oft aufgrund ihrer filmbildenden Eigenschaften zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften eingesetzt, welche für die Verarbeitung der verzinkten Stähle im Body Shop von Bedeutung sind.

Neben der Anpassung der chemischen Zusammensetzung des Korrosionsschutzmittels wäre auch die Anpassung der Oberflächenzusammensetzung des ZM-Überzugs denkbar. Die verminderte Reinigungsleistung auf ZM konnte auf eine Wechselwirkung der polaren Kopfgruppe mit den oberflächlich vorkommenden Mg-Oxiden zurückgeführt werden. Wäre es also möglich die Oberflächenchemie von ZM der Al- und Zn-haltigen Oxidschicht von Z anzupassen, würde sich eine vergleichbare Reinigungsleistung unter gleichen Reinigungsparametern ergeben. Eine Vielzahl von Untersuchungen hat ergeben, dass es durch eine Behandlung der ZM Oxidschicht mit einer sauren Lösung möglich ist, anteilig Mg aus der Oxidschicht zu lösen [82]. Dies würde einen zusätzlichen Prozessschritt vor der Beschichtung mit einem Korrosionsschutzmittel der Oberfläche mit einem möglicherweise beheizten Säurebad, erfordern. Eine weitere Möglichkeit stellt eine mechanische Behandlung der Oberfläche dar, da auch durch diese der Mg-Anteil in der Oxidschicht reduziert wird. Da eine mechanische Behandlung der Oberflächen sowieso durch das Dressieren in

die Prozesskette integriert ist, würde dies keinen zusätzlichen Prozessschritt erfordern, sondern nur eine Anpassung dieses Prozessschrittes auf den geforderten Oberflächenzustand.

Nach dem Zusammenbau der Karrosserieteile erfolgt die chemische Behandlung der verzinkten Stähle, beginnend mit einer alkalischen Reinigung. Die exakten verwendeten Prozesschemikalien unterscheiden sich je nach Automobilhersteller. Eine Anpassung der Reinigungschemikalien erscheint daher nicht sinnvoll. Allerdings würde die Erhöhung der Reinigungsleistung, beispielsweise durch die Erhöhung der Prozesstemperatur oder eine Verringerung der Durchlaufgeschwindigkeit unabhängig von den verwendeten Reinigungssystemen zu einer verbesserten Abreinigung des Additivfilms führen. Während dieser Ansatz besonders einfach und prozesskonform erscheint, ist vor Allem der Energieverbrauch und eine niedrigere Produktivität der Phosphatierlinie aus wirtschaftlichen Aspekten kritisch anzusehen. Eine Anpassung der Aktivierung, beispielsweise durch eine niedrigere Oberflächenspannung um das Herablaufen dieser von der Oberfläche zu verhindern, ist nur dann geeignet, wenn sich hierdurch der Effekt der Additivrestbelegung kompensieren lässt. Wie stark der Effekt jedoch ist, hängt von den gewählten Reinigungsparametern ab und kann daher für verschiedene Automobilhersteller individuell anders ausfallen. Des Weiteren werden auch herstellerabhängig verschiedene Aktivierungs- und Phosphatierlösungssysteme eingesetzt. Eine Anpassung dieser Prozesschemikalien ist daher nicht zielführend. Eine Anpassung der Phosphatierlösung hat ohnehin keinen Einfluss mehr auf die durch die Aktivierungsverteilung zurückzuführenden Einflüsse.

7 Ausblick

In dieser Arbeit wird zunächst der Schichtbildungsprozess und das Reinigungsverhalten eines dipolaren Korrosionsschutzadditivs untersucht und anschließend der Effekt auf den Phosphatschichtbildungsprozess abgebildet. Anhand dessen wird die Relevanz der Anbindung solcher Korrosionsschutzadditive und die sich daraus ergebende Effektivität der Reinigung mit Auswirkungen auf folgende Beschichtungsprozesse deutlich. Die Applikation eines Additivfilms zu Beginn der Prozesskette verursacht eine Störung des Aktivierungsschrittes, welche erst zum Ende der Prozesskette in der Schichtbildung der Phosphatierung sichtbar wird. Daraus lässt sich zunächst folgern, dass die chemische Zusammensetzung der Oberflächen und die daraus resultierende Polarität einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Wechselwirkung mit in der Prozesskette folgenden Chemikalien nimmt. Dabei beschränken sich die Ergebnisse nicht alleine auf das hier verwendete Ca-Sulfonat. Eine erhöhte elektrostatische Wechselwirkung zwischen Mg-haltigen Oberflächen und dipolaren Verbindungen kann demnach immer zu einer Verminderung der Reinigungsleistung führen. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass diese Zusammenhänge auch für technische Korrosionsschutzmittel, welche im Allgemeinen eine komplexere chemische Zusammensetzung aufweisen, als der hier erzeugte Additivfilm, relevant sind. Für eine Autokarosserie kommen in industriellen Fertigungsketten je nach Bauteil verschiedene Zinküberzüge gleichzeitig zum Einsatz. Da die Reinigung, Aktivierung und Phosphatierung erst nach dem Zusammenbau der einzelnen Komponenten, welche möglicherweise aus verschiedenen Zinküberzügen bestehen, erfolgen, ist es denkbar, dass in Folge dessen auch auf mikroskopischer Ebene unterschiedliche Phosphatschichten aufgebaut werden. Inwiefern davon die KT-Lackierung oder die Optik des vollständigen Lacksystems betroffen sind, wurde hier nicht untersucht.

Über die Phosphatierung hinaus sind schlussendlich alle chemischen Vor- oder Nachbehandlungen, für die eine kontaminationsfreie, wasserbenetzbare Oberfläche Voraussetzung ist, von diesem Sachverhalt betroffen. Besonders hervorzuheben sind an dieser Stelle solche Vorbehandlungen, welche aufgrund der gesundheits- und umweltschädigenden Wirkung der Phosphatierung diese in Zukunft ersetzen sollen. Denn auch für diese wird sich die Herausforderung stellen, dass verschiedene Zinküberzüge gleichzeitig und unter gleichen Prozessbedingungen im automobiltypischen Prozess verarbeitet werden. Ob und wie stark ein Effekt auf Folgeprozesse zum Tragen kommt, ist maßgeblich von den gewählten Reinigungsparametern abhängig. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind aber auch für andere chemi-

sche Vorbehandlungsprozesse, beispielsweise das Coil-Coating für industrielle Anwendungen, relevant und sollten sowohl bei der Entwicklung, beziehungsweise Weiterentwicklung von feuerverzinkten Oberflächen, als auch Vorbehandlungssystemen berücksichtigt werden.

8 Anhang

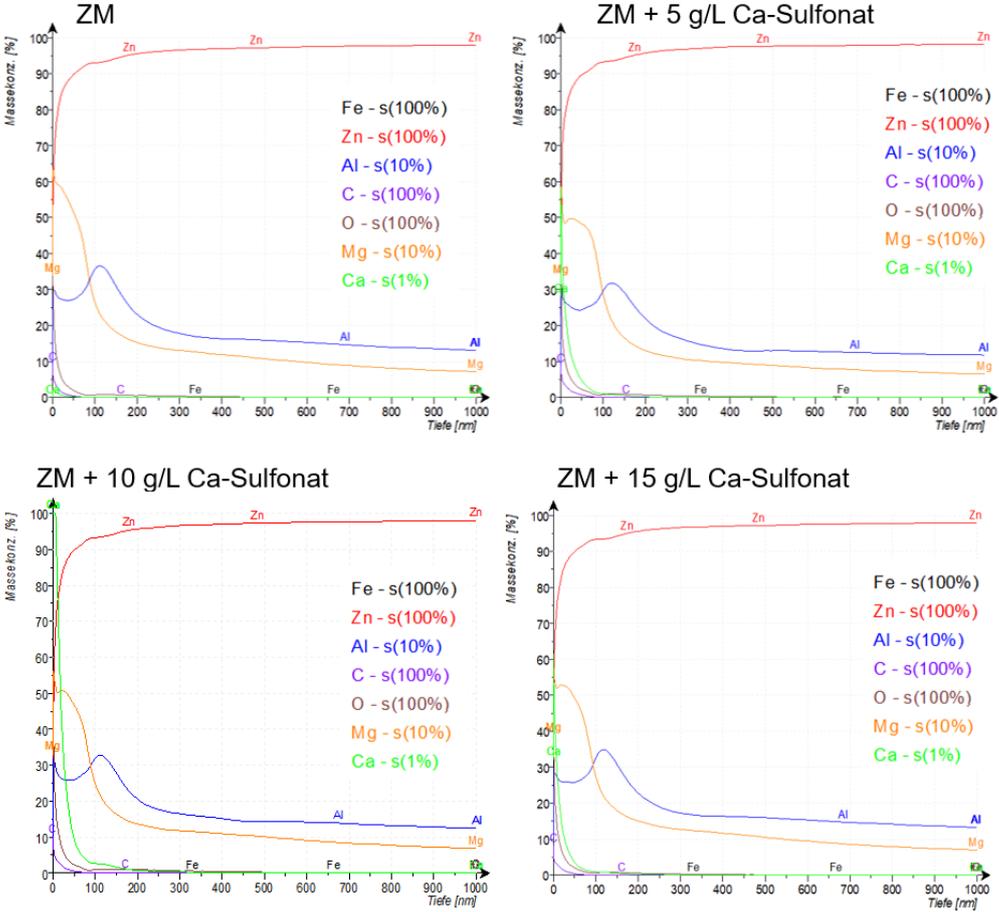


Abbildung 8.1: GDOES Tiefenprofile von ZM beschichtet mit Ca-Sulfonat bei steigender Ca-Sulfonat Konzentration im Bad.

1) Z

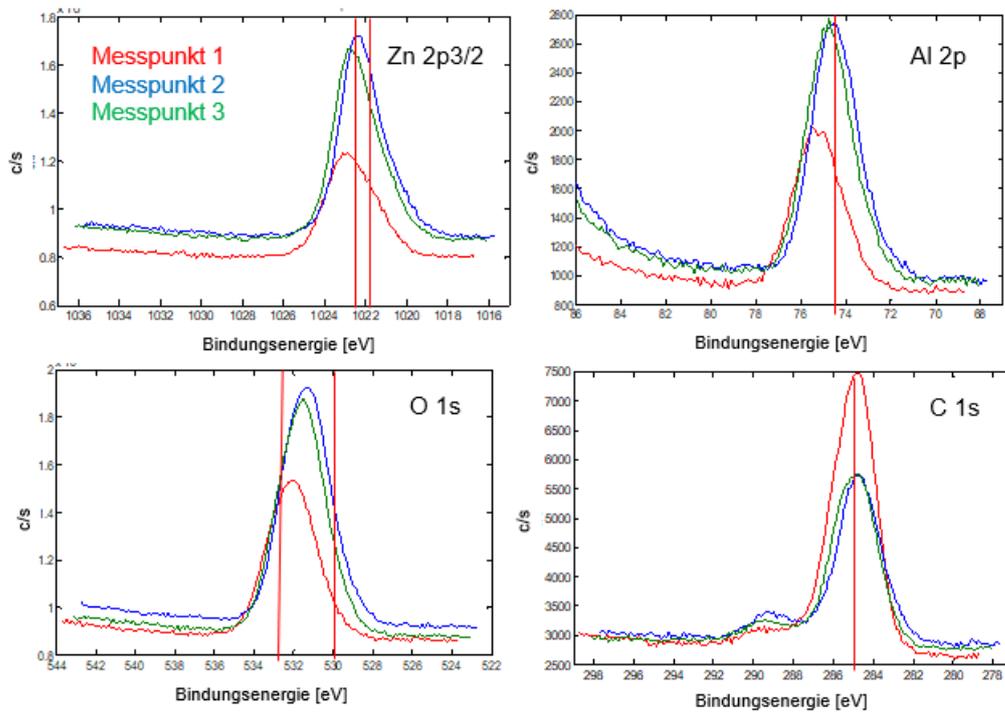


Abbildung 8.3: XPS Detailspektren von Z im Ausgangszustand 1).

1) ZM

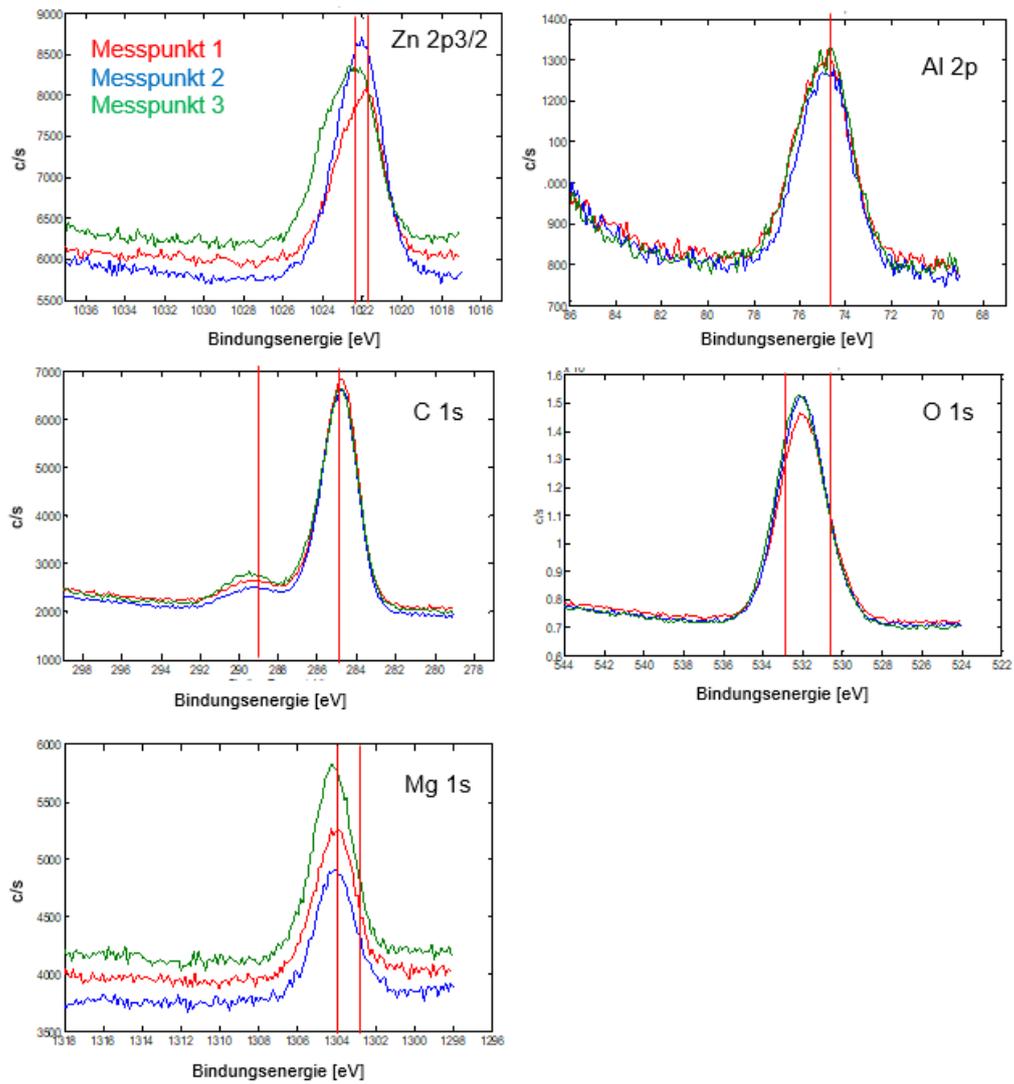


Abbildung 8.4: XPS Detailspektren von ZM im Ausgangszustand 1).

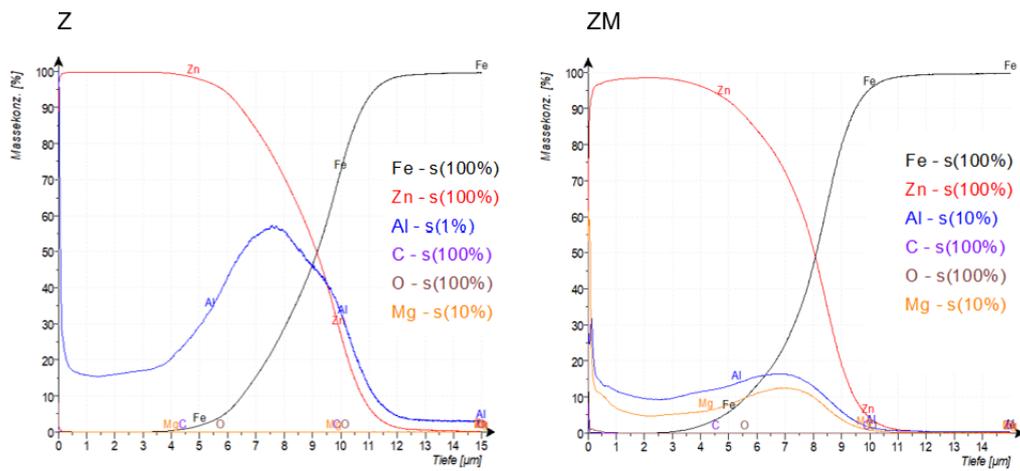


Abbildung 8.5: GDOES Tiefenprofile von Z und ZM im Ausgangszustand 1).

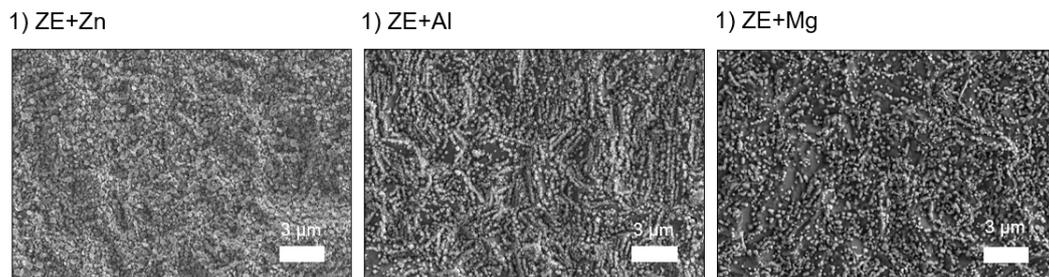


Abbildung 8.6: REM Aufnahmen der Mikrostruktur von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).

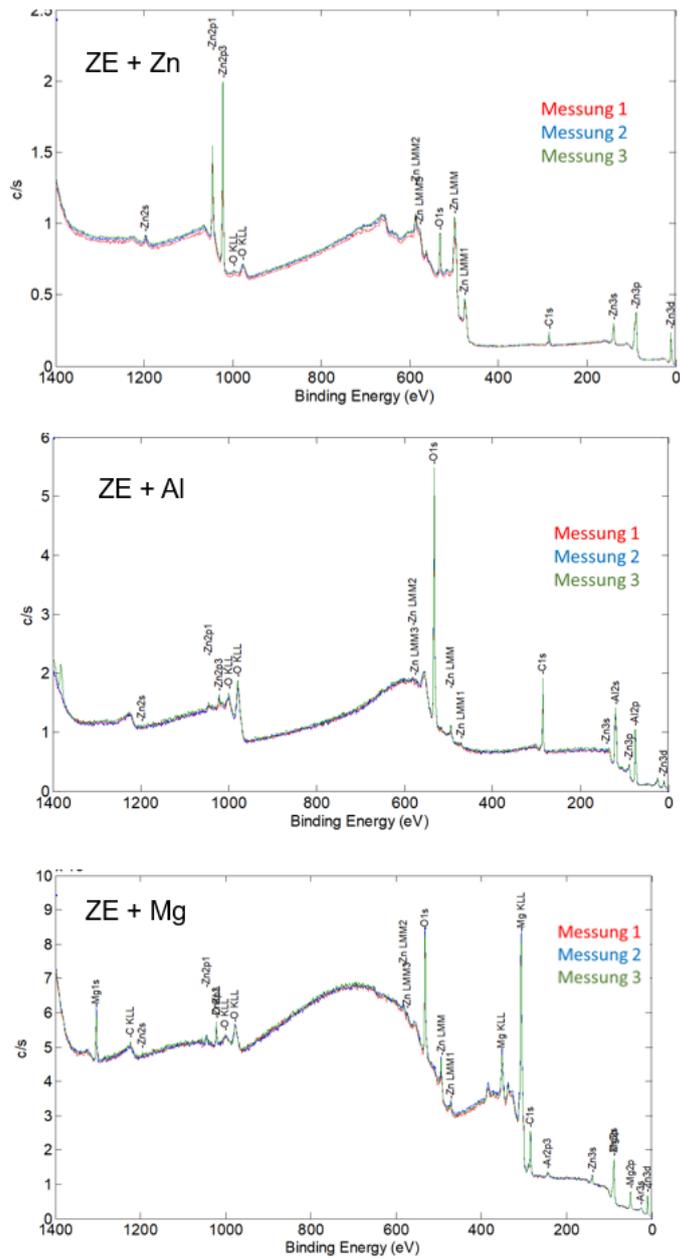


Abbildung 8.7: XPS Übersichtsspektren von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).

1) ZE+Zn

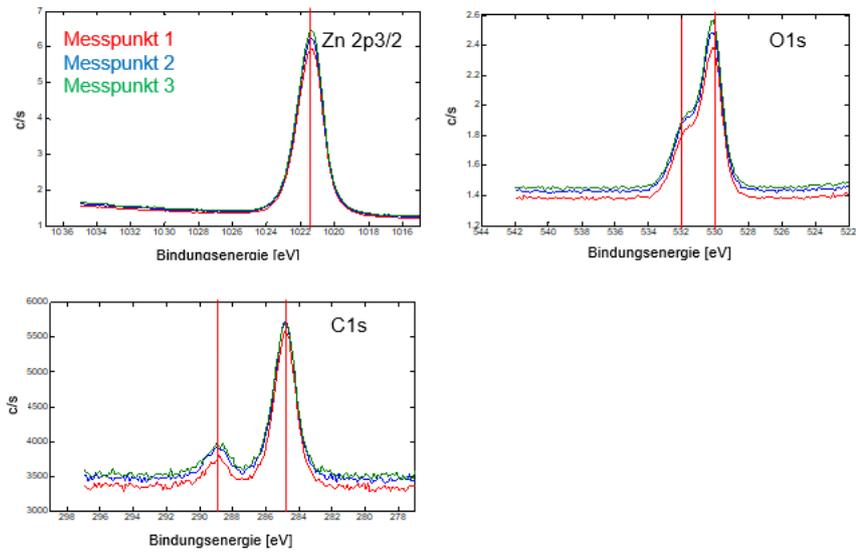


Abbildung 8.8: XPS Detailspektren von ZE+Zn im Ausgangszustand 1).

1) ZE+Al

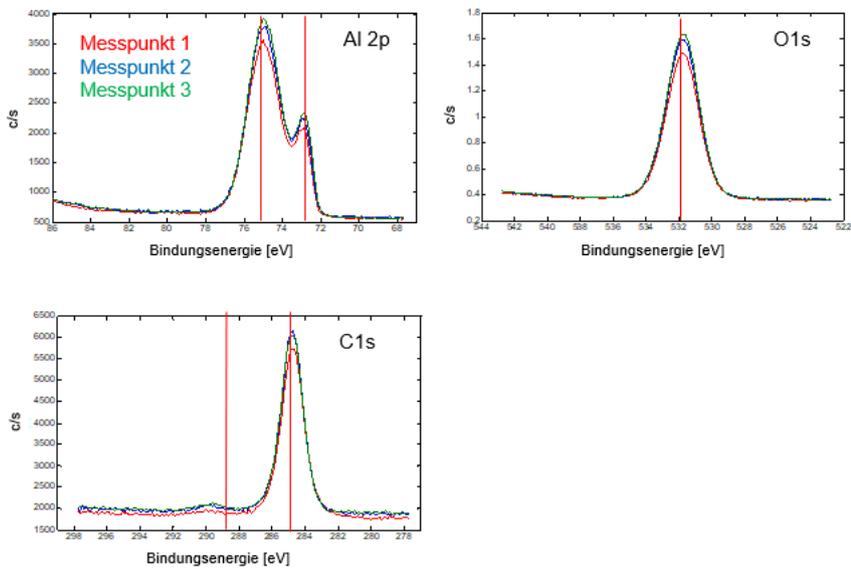


Abbildung 8.9: XPS Detailspektren von ZE+Al im Ausgangszustand 1).

1) ZE+Mg

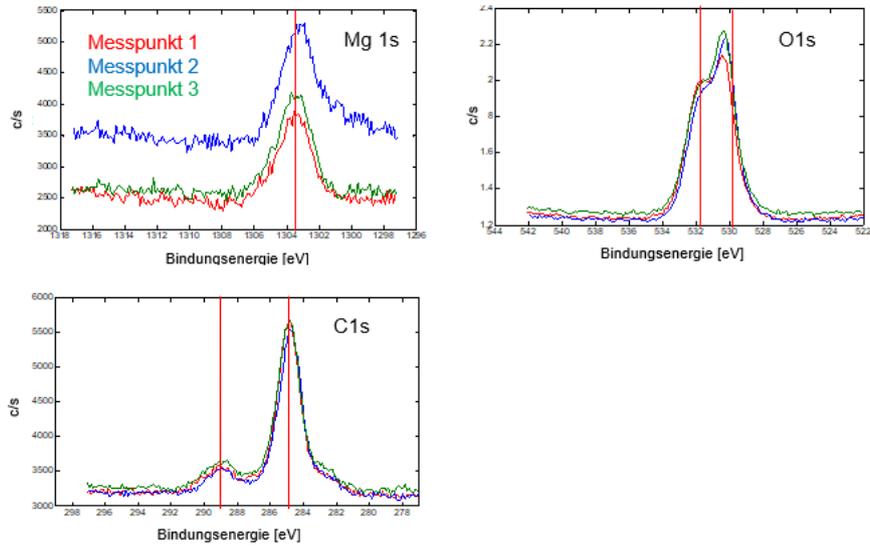


Abbildung 8.10: XPS Detailspektren von ZE+Mg im Ausgangszustand 1).

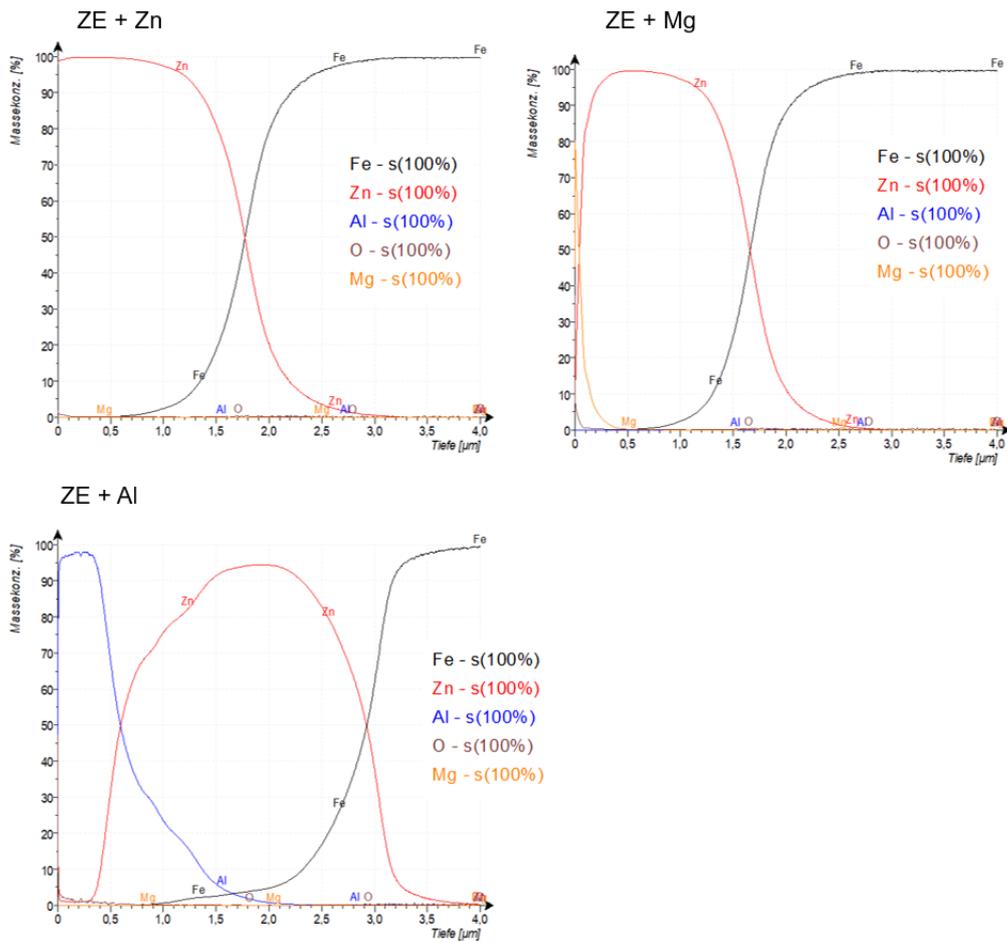


Abbildung 8.11: GDOES Tiefenprofile von ZE+Zn, ZE+Al, ZE+Mg im Ausgangszustand 1).

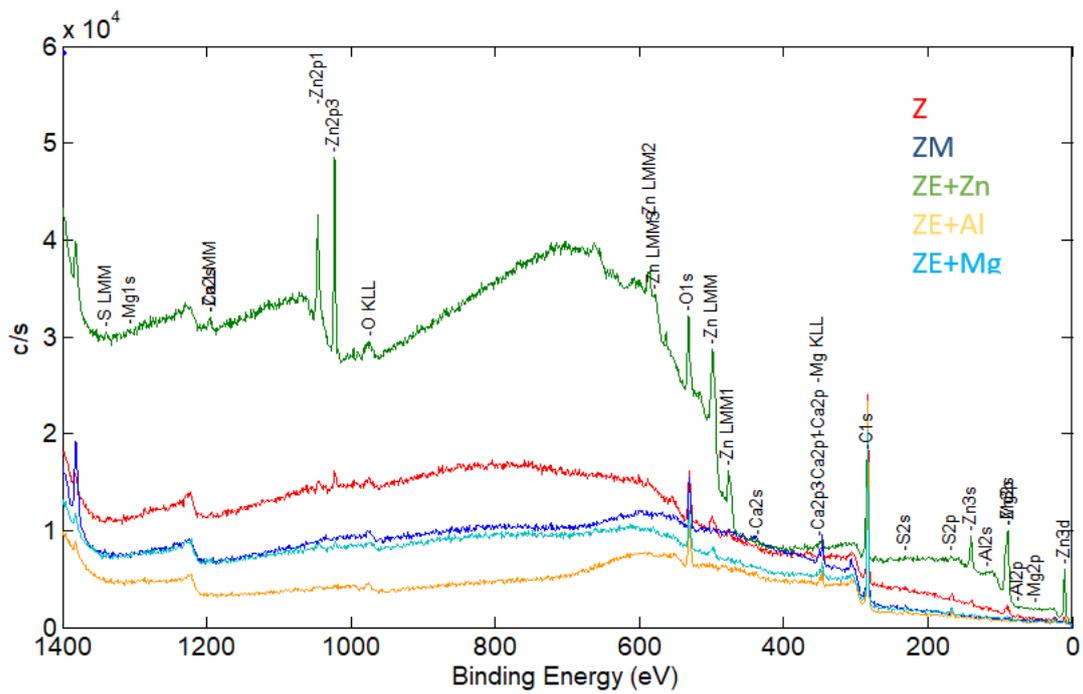


Abbildung 8.12: XPS Übersichtsspektrum aller Proben beschichtet mit Ca-Sulfonat 2).

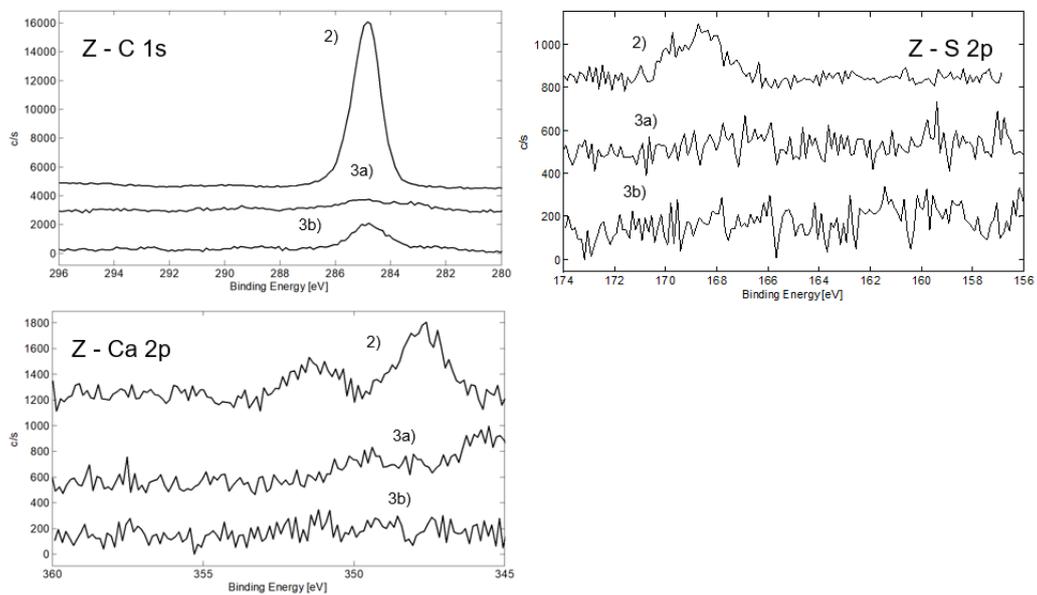


Abbildung 8.13: XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) Z, 3a)Z und 3b) Z.

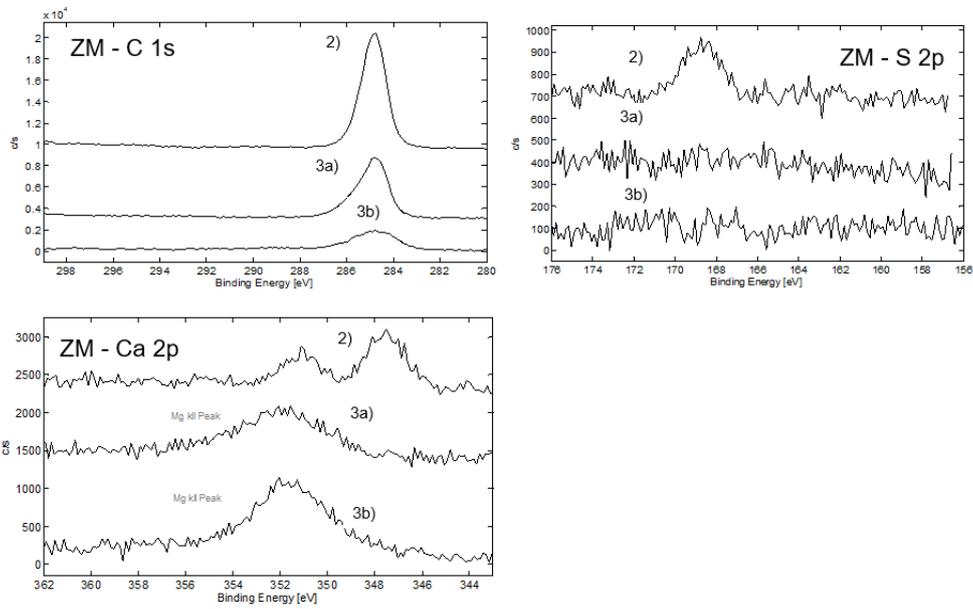


Abbildung 8.14: XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) ZM, 3a) ZM und 3b) ZM.

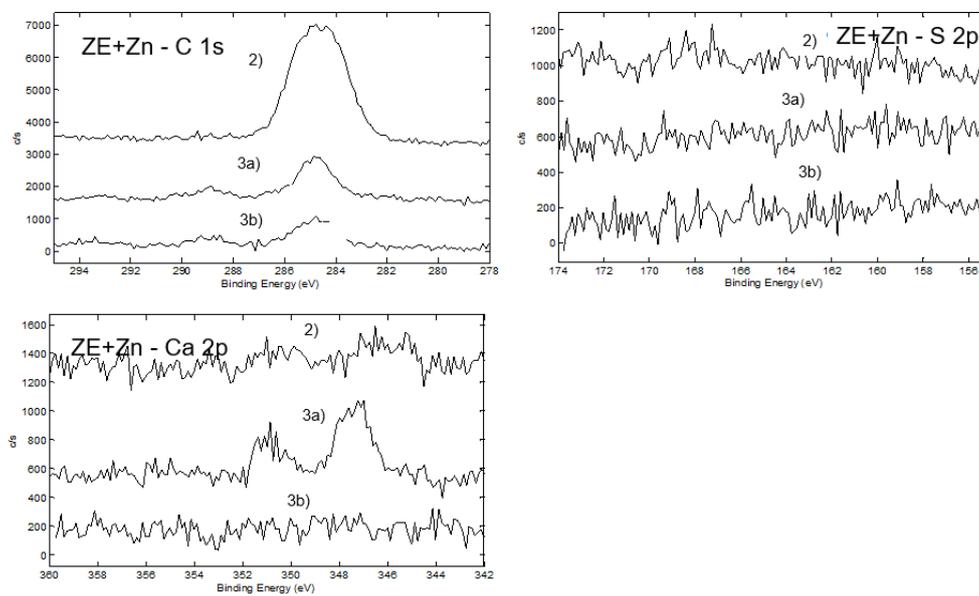


Abbildung 8.15: XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) ZE+Zn, 3a) ZE+Zn und 3b) ZE+Zn.

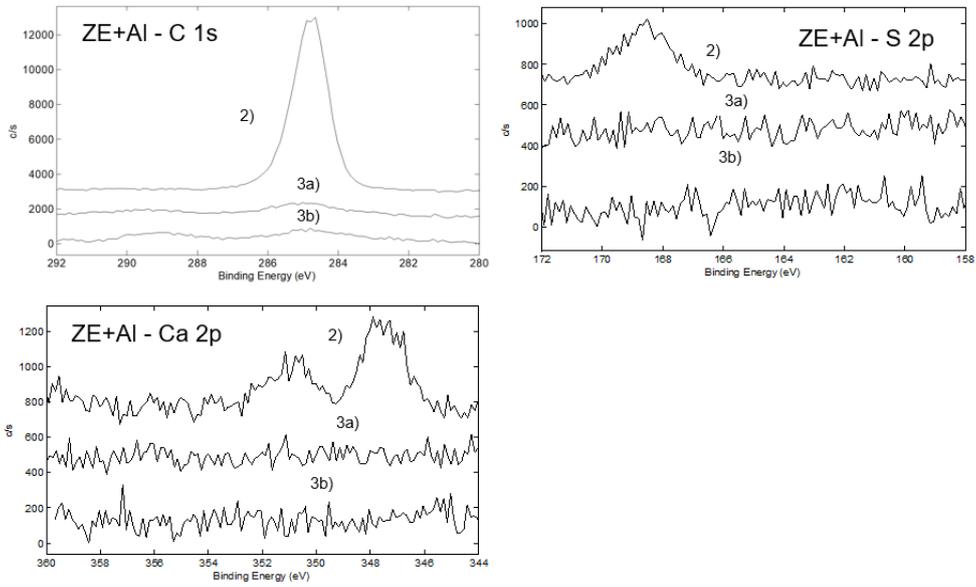


Abbildung 8.16: XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) ZE+Al, 3a) ZE+Al und 3b) ZE+Al.

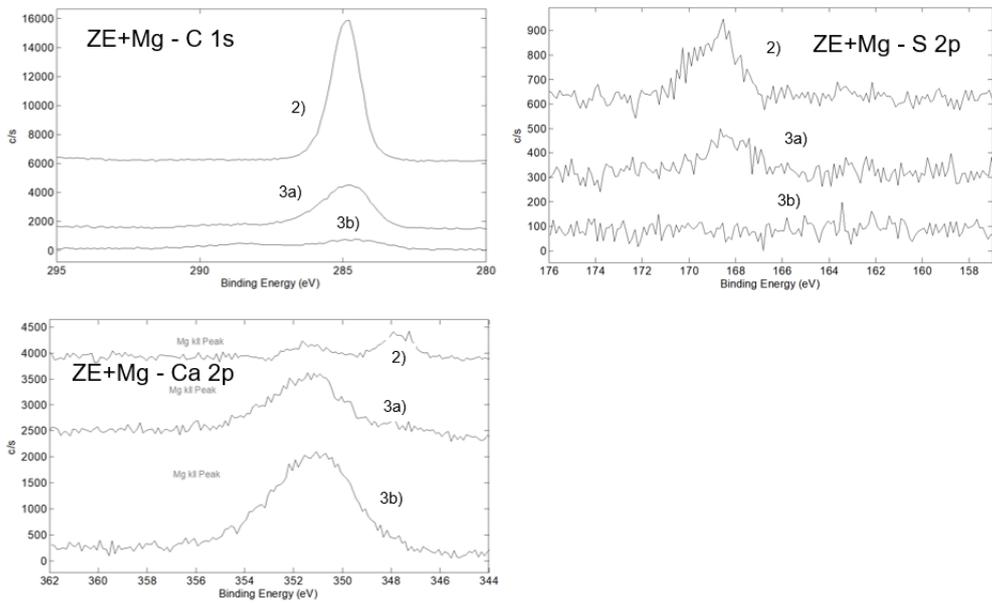


Abbildung 8.17: XPS Detailspektren des Ca-Sulfonat Films auf 2) ZE+Mg, 3a) ZE+Mg und 3b) ZE+Mg.

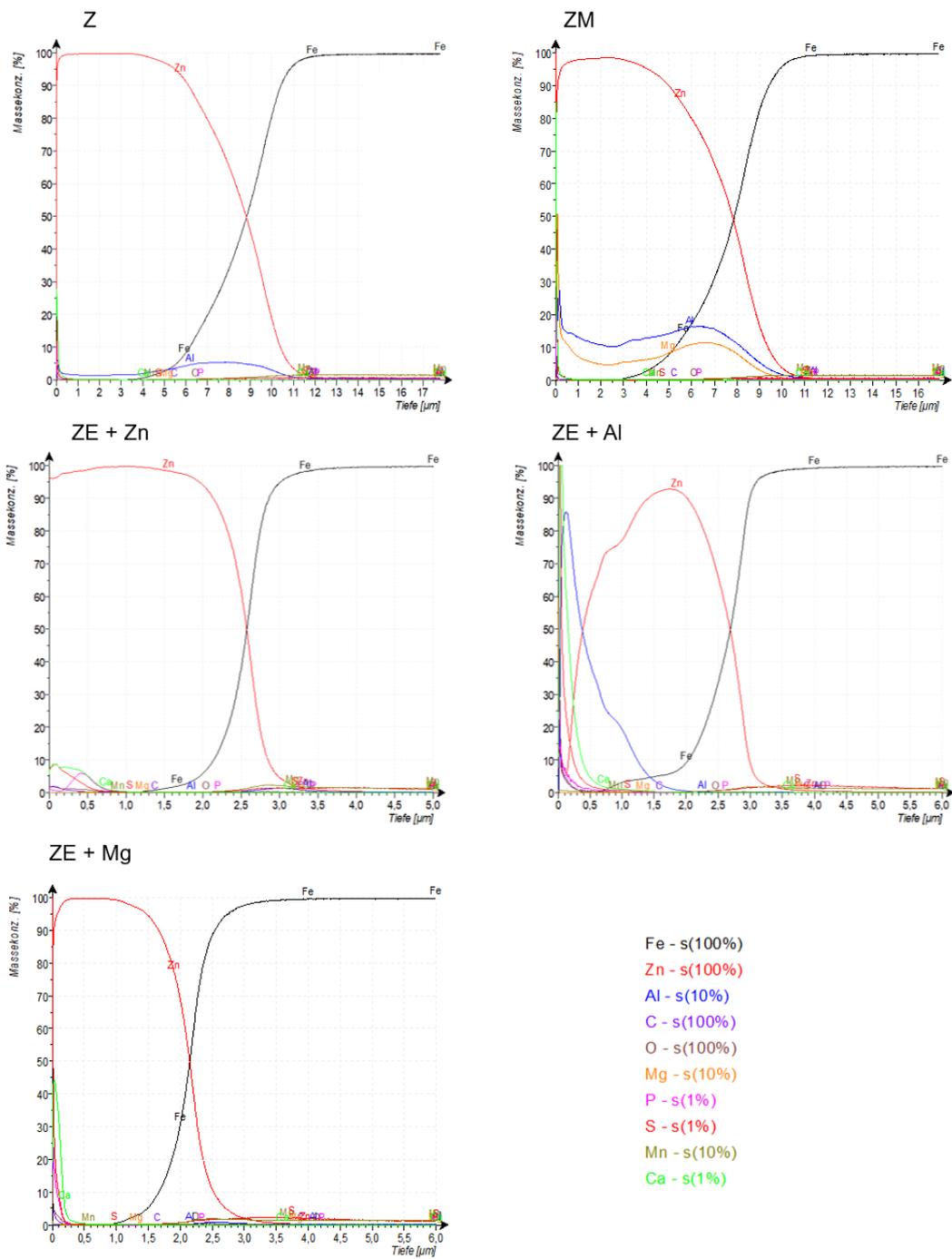


Abbildung 8.18: GDOES Tiefenprofile aller Proben beschichtet mit Ca-Sulfonat 2).

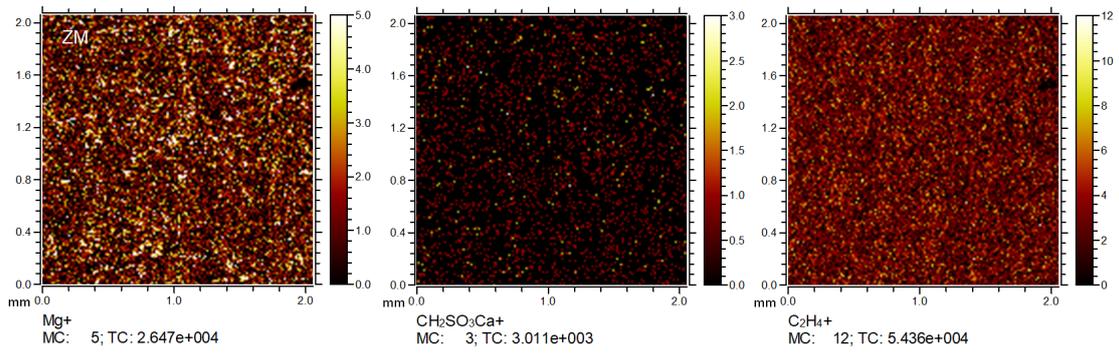


Abbildung 8.19: ToF-Sims Verteilungsbilder der ZM Oberfläche beschichtet mit Ca-Sulfonat 2).

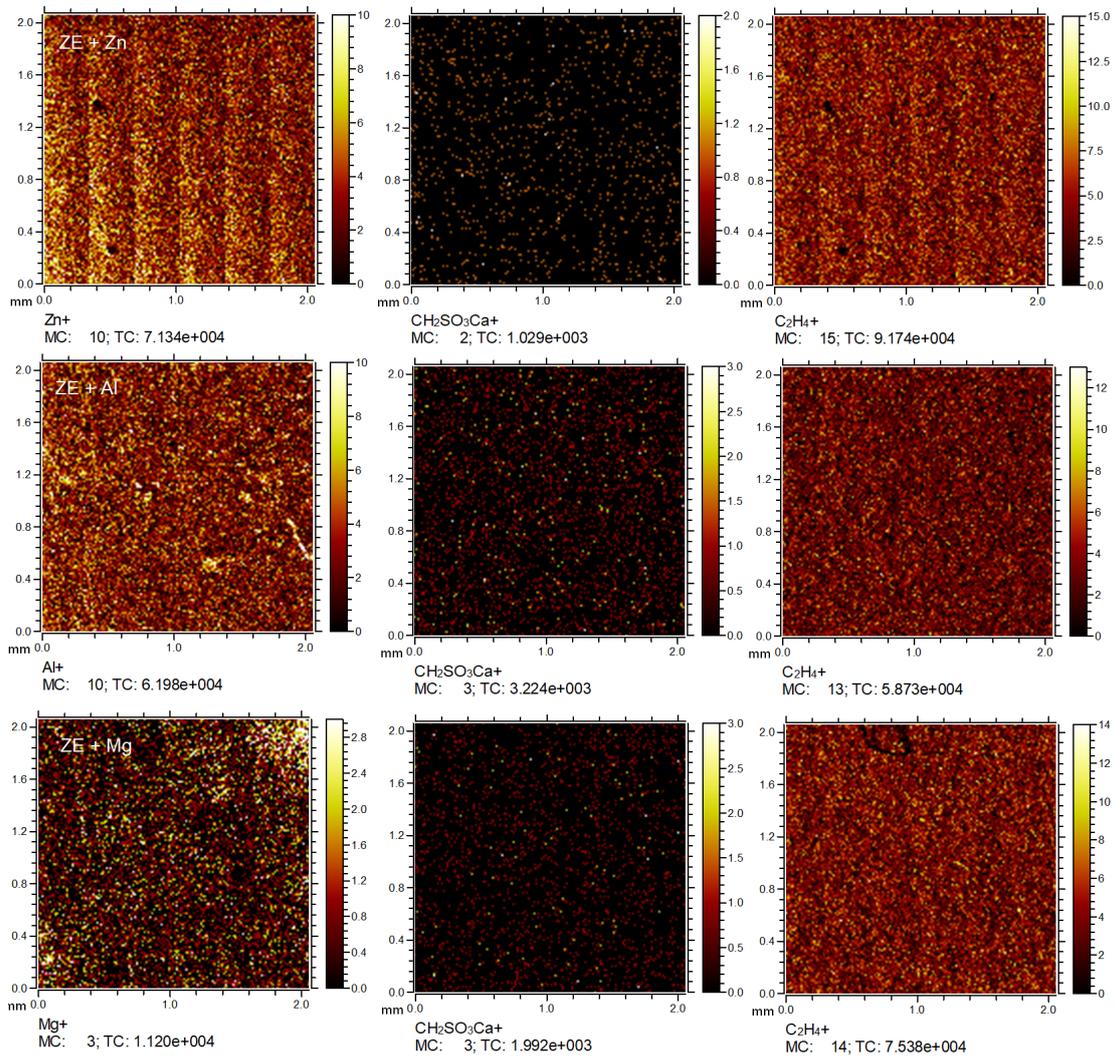


Abbildung 8.20: ToF-Sims Verteilungsbilder der PVD-Oberflächen beschichtet mit Ca-Sulfonat 2).

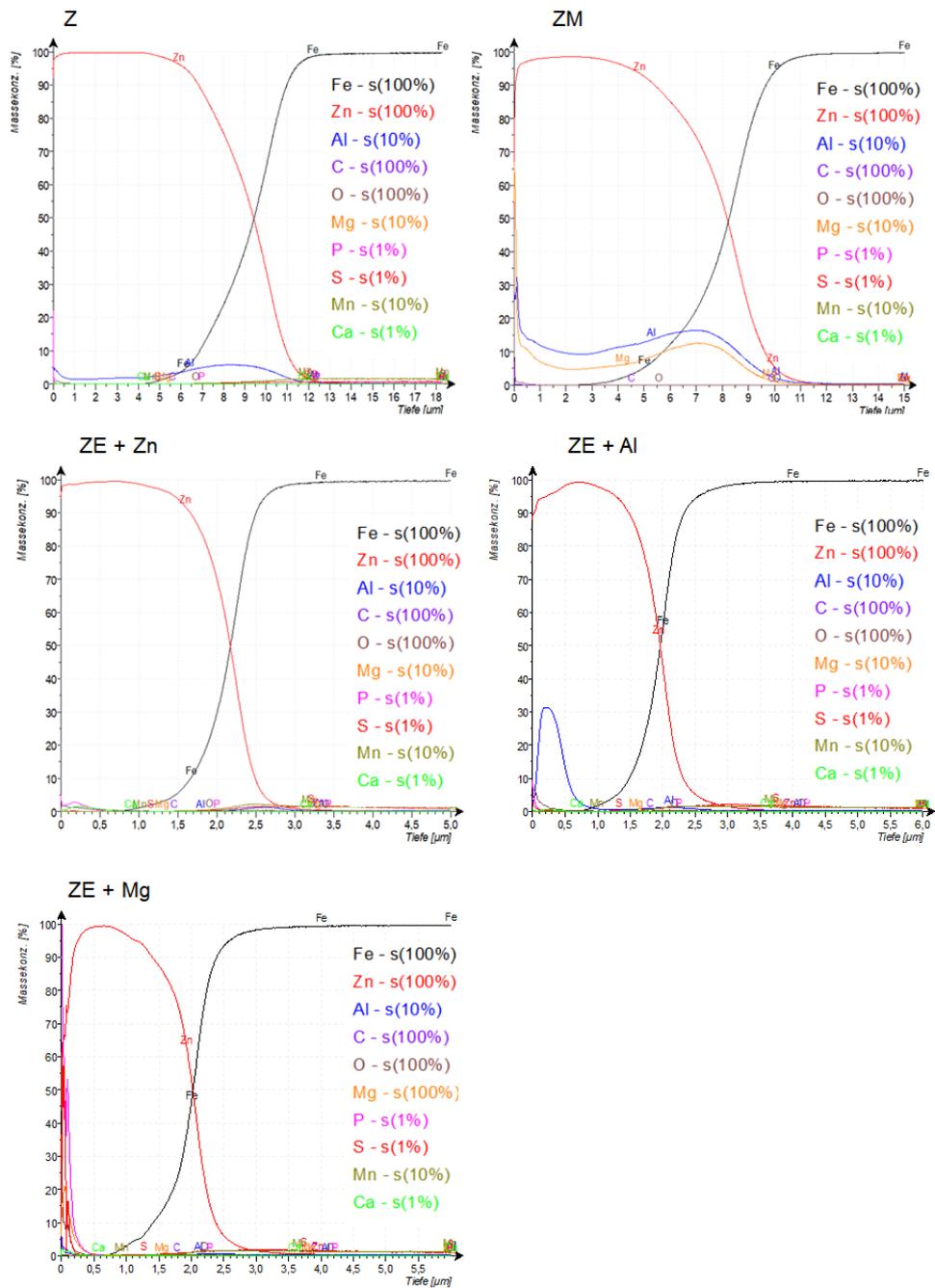


Abbildung 8.21: GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme nach alkalischer Reinigung 3b).

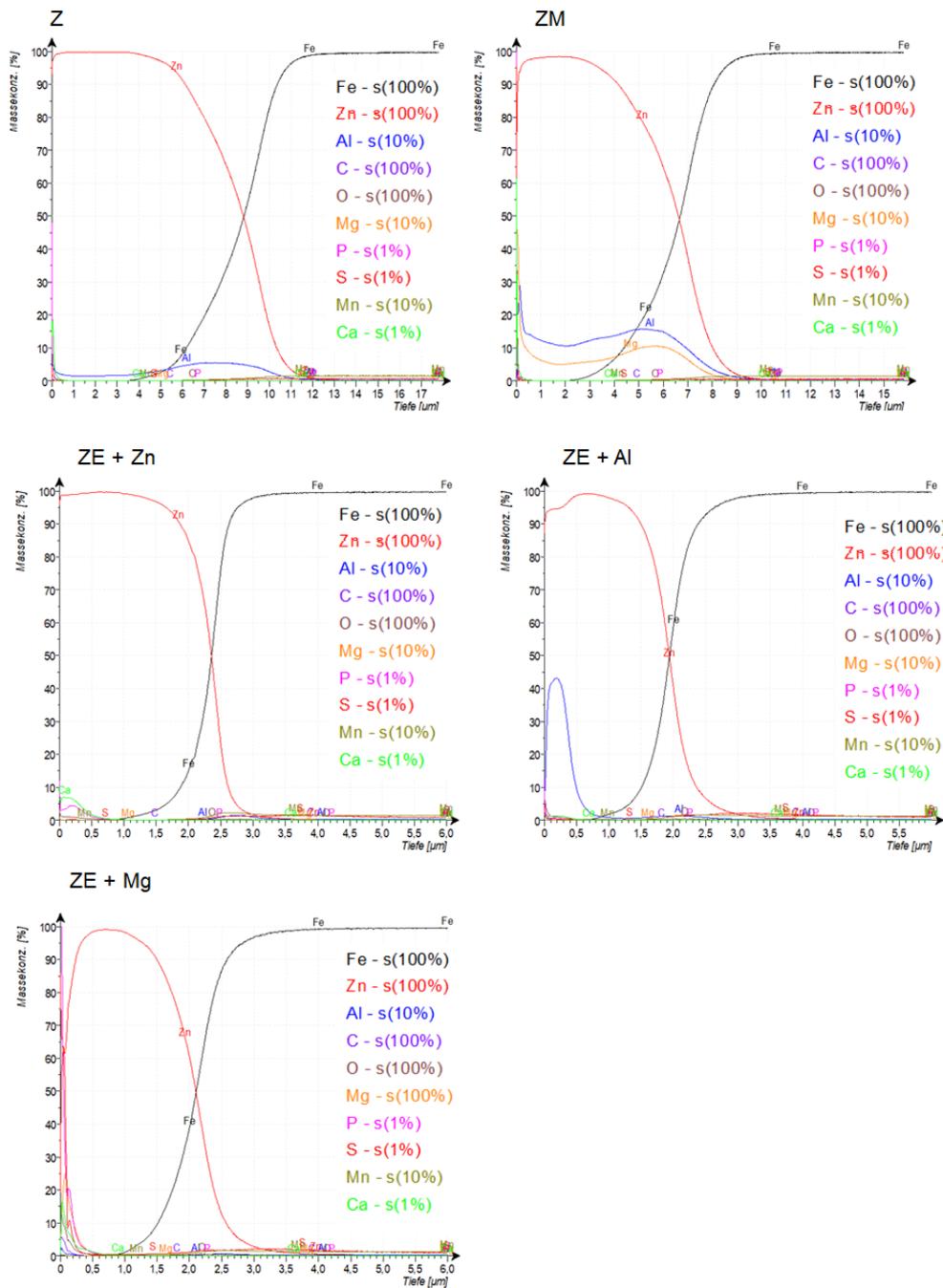


Abbildung 8.22: GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme beschichtet mit Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung (3a).

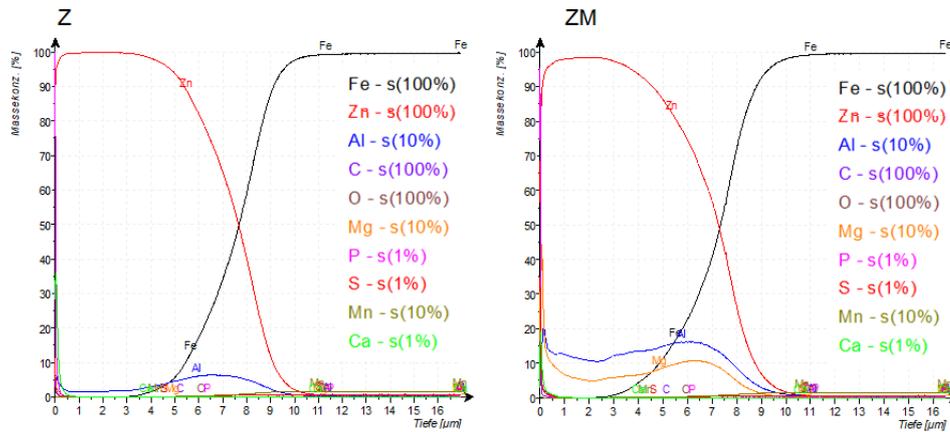


Abbildung 8.23: GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme beschichtet mit einem technischen Korrosionsschutz nach alkalischer Reinigung 3a).

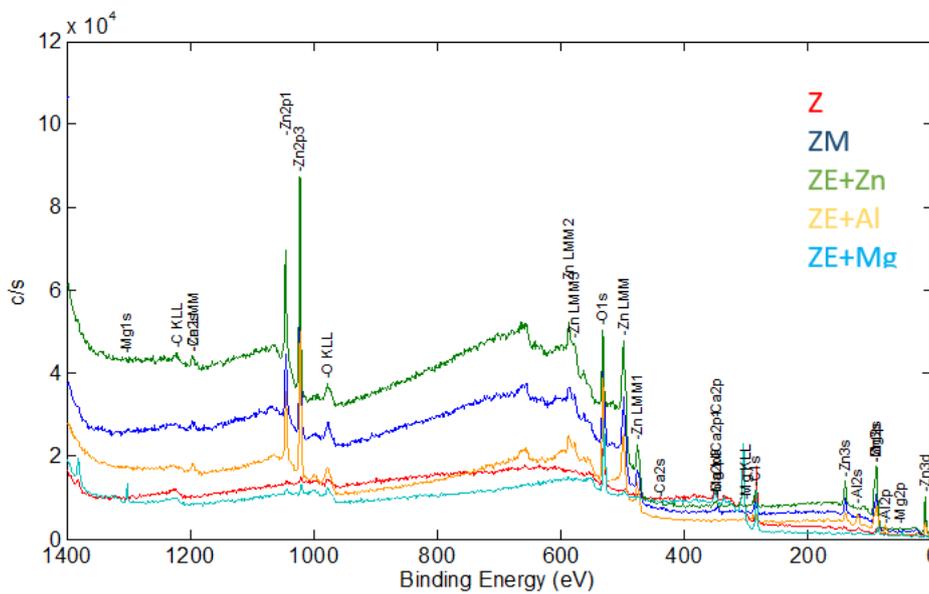


Abbildung 8.24: XPS Übersichtsspektrum aller Oberflächensysteme nach alkalischer Reinigung 3b).

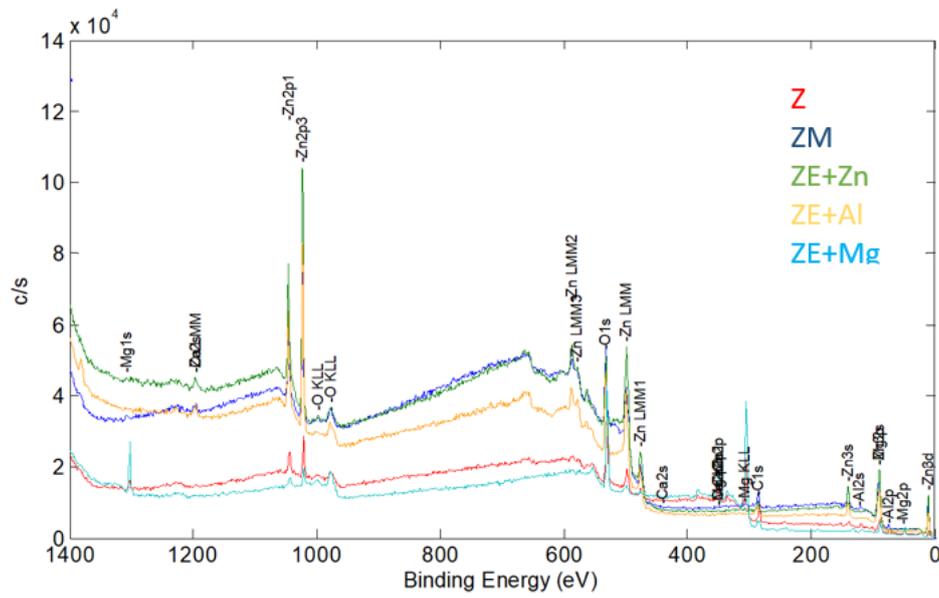


Abbildung 8.25: XPS Übersichtsspektrum aller Oberflächensysteme beschichtet mit Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung (3a).

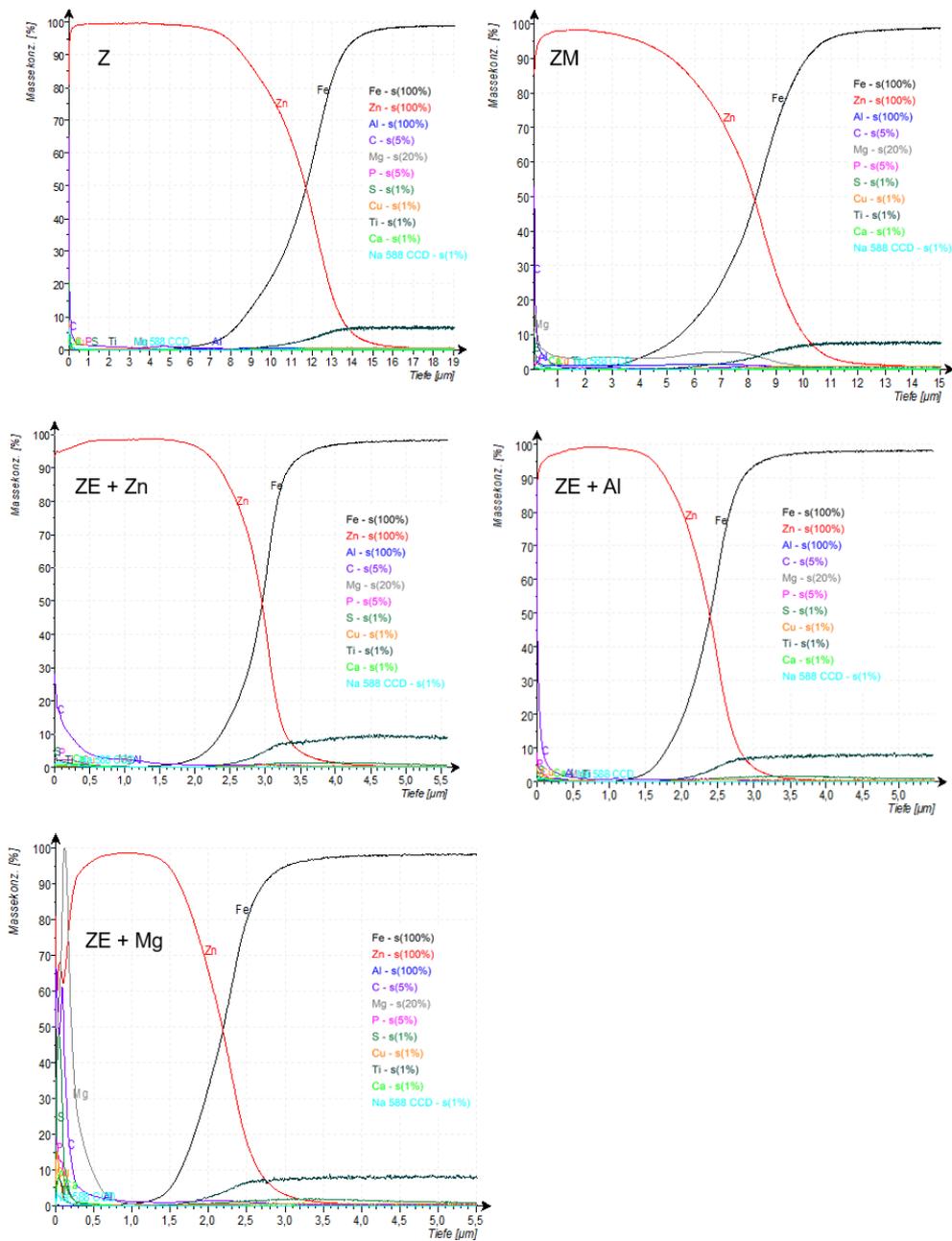


Abbildung 8.26: GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme beschichtet mit Ca-Sulfonat nach alkalischer Reinigung und Aktivierung (4a).

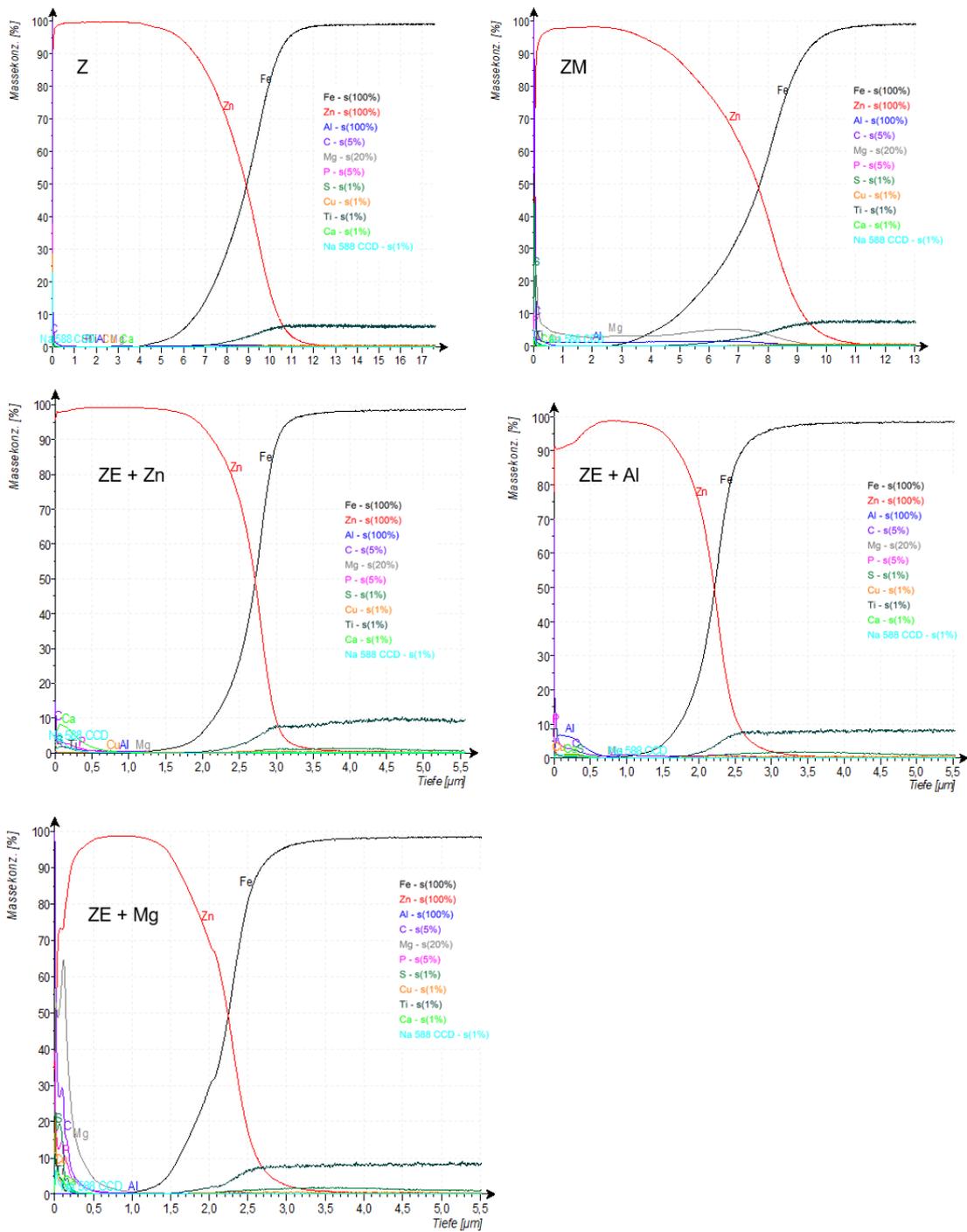


Abbildung 8.27: GDOES Tiefenprofile aller Oberflächensysteme nach alkalischer Reinigung und Aktivierung 4b).

Probenbezeichnung	Zn mg/m ²	P mg/m ²	Mn mg/m ²	Ni mg/m ²	Fe mg/m ²	PO ₄ [*] g/m ²	Hopeit [*] g/m ²
Z_1_1	76	16	3	2	1	0,050	0,12
Z_1_10	1056	350	100	33	1	1,072	2,58
Z_1_20	1033	389	98	36	1	1,194	2,88
Z_1_30	1196	412	119	38	1	1,263	3,04
Z_1_60	1269	433	126	36	6	1,328	3,20
Z_1_100	1218	418	120	37	2	1,281	3,09
Z_1_150	1266	427	126	38	1	1,309	3,16
Z_2_1	49	12	2	1	0	0,036	0,09
Z_2_10	965	310	90	32	1	0,951	2,29
Z_2_20	1149	381	111	37	1	1,168	2,81
Z_2_30	1165	395	115	38	5	1,212	2,92
Z_2_60	1308	440	131	40	2	1,348	3,25
Z_2_100	1378	467	140	42	2	1,431	3,45
Z_2_150	1439	488	146	45	3	1,497	3,61
Z_3_1	115	32	8	4	27	0,099	0,24
Z_3_10	973	317	95	32	1	0,972	2,34
Z_3_20	1175	392	116	38	1	1,201	2,89
Z_3_30	1257	421	124	40	1	1,290	3,11
Z_3_60	1226	413	125	39	1	1,266	3,05
Z_3_100	1338	455	136	47	2	1,396	3,36
Z_3_150	1629	546	161	54	2	1,676	4,04
Z_4_1	68	18	4	2	0	0,056	0,13
Z_4_10	767	243	68	23	1	0,746	1,80
Z_4_20	1453	478	132	48	2	1,465	3,53
Z_4_30	2130	687	194	61	2	2,106	5,08
Z_4_60	2734	883	251	79	3	2,708	6,53
Z_4_100	2948	958	273	91	4	2,936	7,08
Z_4_150	3160	1016	287	95	4	3,114	7,50

Abbildung 8.28: Chemische Zusammensetzung der Phosphatschicht auf Z.

ZM_1_1	111	41	7	6	1	0,124	0,30
ZM_1_10	843	262	80	25	1	0,803	1,93
ZM_1_20	1141	387	114	35	1	1,186	2,86
ZM_1_30	1163	382	116	36	1	1,171	2,82
ZM_1_60	1098	351	105	34	1	1,076	2,59
ZM_1_100	1146	369	116	33	1	1,131	2,73
ZM_1_150	1244	402	124	38	1	1,232	2,97
ZM_2_1	145	47	14	5	0	0,144	0,35
ZM_2_10	952	299	92	28	1	0,916	2,21
ZM_2_20	1308	414	126	41	1	1,269	3,06
ZM_2_30	1321	425	130	42	1	1,303	3,14
ZM_2_60	1652	534	161	52	2	1,638	3,95
ZM_2_100	1526	510	157	53	2	1,564	3,77
ZM_2_150	1672	547	166	53	2	1,678	4,05
ZM_3_1	56	13	4	1	0	0,039	0,09
ZM_3_10	816	251	77	24	2	0,769	1,85
ZM_3_20	1240	401	125	40	1	1,229	2,96
ZM_3_30	1485	476	141	47	1	1,459	3,52
ZM_3_60	2318	741	215	68	2	2,271	5,47
ZM_3_100	2144	693	203	68	2	2,125	5,12
ZM_3_150	2206	718	212	68	3	2,203	5,31
ZM_4_1	37	7	2	1	0	0,023	0,06
ZM_4_10	209	61	18	5	3	0,186	0,45
ZM_4_20	485	145	42	13	0	0,446	1,07
ZM_4_30	1600	507	154	46	1	1,554	3,74
ZM_4_60	2242	690	204	64	2	2,117	5,10
ZM_4_100	2676	839	243	77	2	2,574	6,20
ZM_4_150	2675	838	249	78	2	2,569	6,19

Abbildung 8.29: Chemische Zusammensetzung der Phosphatschicht auf ZM.

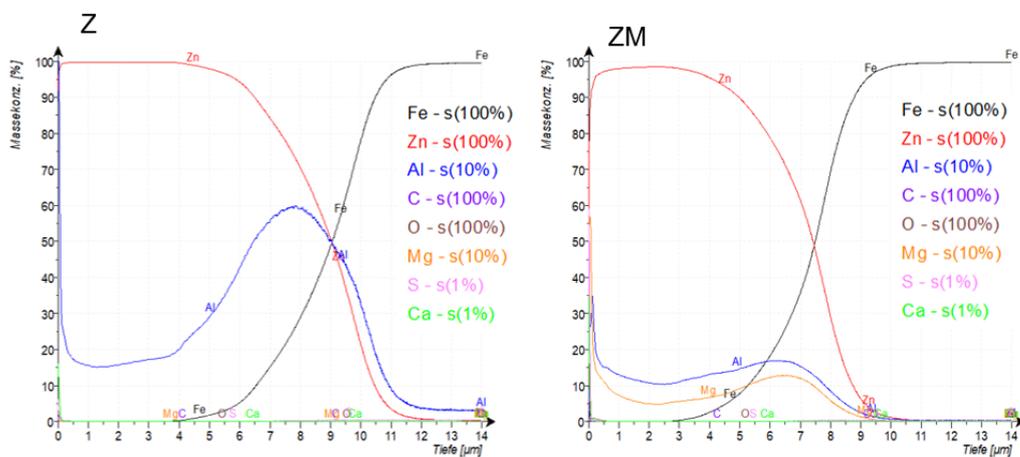


Abbildung 8.30: GDOES Tiefenprofile von Z und ZM, mit einem aus einem technischen Korrosionsschutzmittel abgeschiedenen Additivfilm 2).

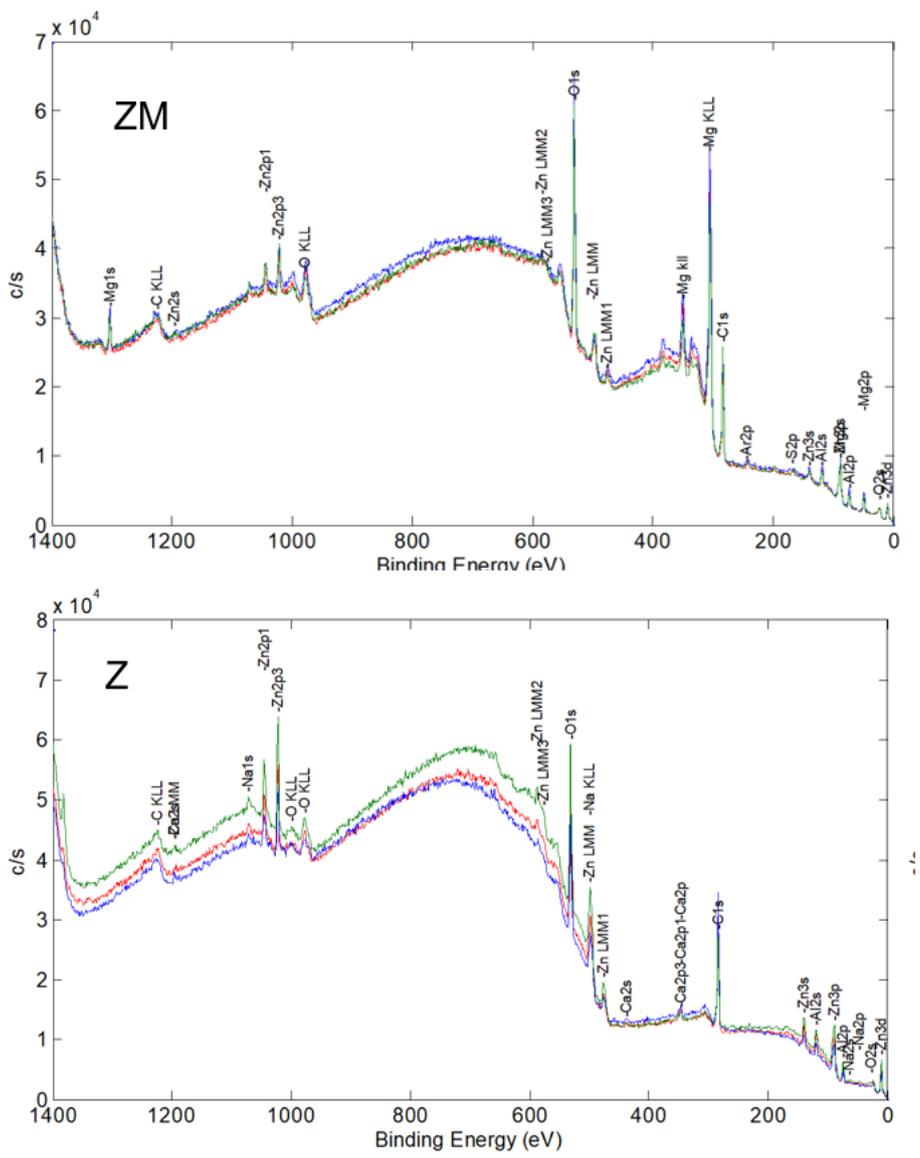


Abbildung 8.31: XPS Übersichtsspektrum von Z und ZM, mit einem aus einem technischen Korrosionsschutzmittel abgeschiedenen Additivfilm 2).

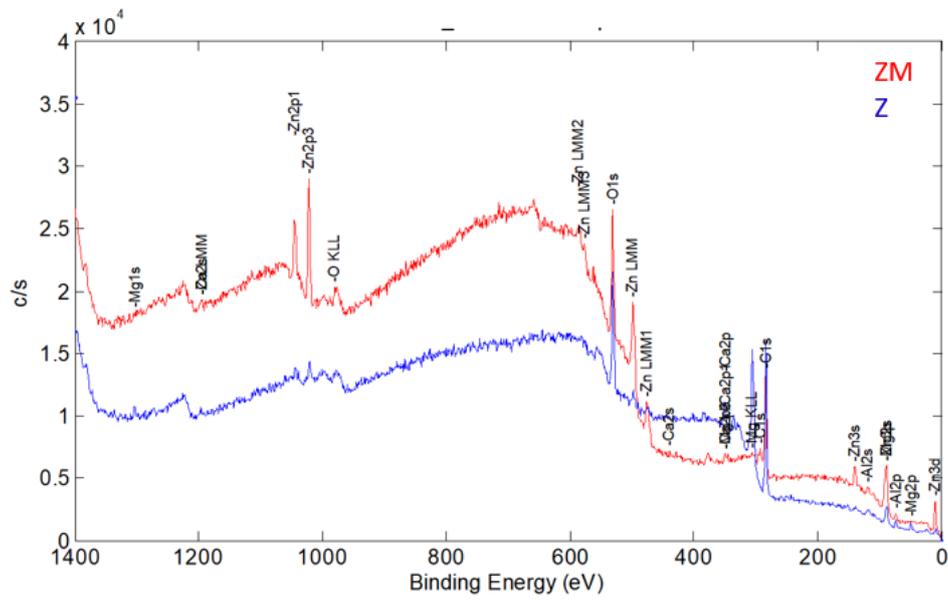


Abbildung 8.32: XPS Übersichtsspektrum von Z und ZM beschichtet mit einem technischen Korrosionsschutz nach alkalischer Reinigung (3a).

Literaturverzeichnis

- [1] S. Shibli, B.N. Meena, and R. Remya. A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. *Surface and Coatings Technology*, 262:210–215, 2015.
- [2] N. K. Akafuah, S. Poozesh, A. Salameh, G. Patrick, K. Lawler, and K. Saito. Evolution of the automotive body coating process - A review. *Coatings*, 6(2):24, 2016.
- [3] A.R. Marder. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in materials science*, 45(3):191–271, 2000.
- [4] G. D. Wilcox and D.R. Gabe. Electrodeposited zinc alloy coatings. *Corrosion science*, 35(5-8):1251–1258, 1993.
- [5] J. Bian, Y. Zhu, X. Liu, and G. Wang. Development of hot dip galvanized steel strip and its application in automobile industry. *Journal of Iron and Steel Research International*, 13(3):47–50, 2006.
- [6] H. Kania, J. Mendala, J. Kozuba, and M. Saternus. Development of bath chemical composition for batch hot-dip galvanizing - A review. *Materials*, 13(18):4168, 2020.
- [7] Z. Yu, J. Hu, and H. Meng. A review of recent developments in coating systems for hot-dip galvanized steel. *Frontiers in Materials*, 7:74, 2020.
- [8] V. Furdanowicz and C.R. Shastry. Distribution of aluminum in hot-dip galvanized coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30(12):3031–3044, 1999.
- [9] S. Feliu Jr and V. Barranco. XPS study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanised pure Zn, galvanneal and Zn-Al alloy coatings on steel. *Acta materialia*, 51(18):5413–5424, 2003.
- [10] T. Koll, K. Ullrich, J. Faderl, J. Hagler, B. Schuhmacher, and A. Spalek. Properties and potential applications of novel ZnMg alloy coatings on steel sheet. *Metallurgical Research & Technology*, 101(7-8):543–550, 2004.
- [11] M. Dutta, A.K. Halder, and S.B. Singh. Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn-Mg-Al alloy coatings on steel sheet. *Surface and Coatings Technology*, 205(7):2578–2584, 2010.
- [12] M. Arndt, J. Duchoslav, H. Itani, G. Hesser, C.K. Riener, G. Angeli, K. Preis, D. Stifter, and K. Hingerl. Nanoscale analysis of surface oxides on ZnMgAl hot-dip-coated steel sheets. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 403(3):651–661, 2012.

- [13] V.S. Saji. Temporary rust preventives - A retrospective. *Progress in Organic Coatings*, 140:105511, 2020.
- [14] G.D. Cheever. Formation and growth of zinc phosphate coatings. *Journal of Paint Technology*, 39(504):1–13, 1967.
- [15] A.V. Sandu, C. Coddet, and C. Bejinariu. A comparative study on surface structure of thin zinc phosphates layers obtained using different deposition procedures on steel. *Revista de Chimie*, 63:401–406, 2012.
- [16] J. Donofrio. Zinc phosphating. *Metal Finishing*, 108(11):40–56, 2010.
- [17] M. Doerre, L. Hibbitts, G. Patrick, and N.K. Akafuah. Advances in automotive conversion coatings during pretreatment of the body structure: A review. *Coatings*, 8(11):405, 2018.
- [18] W. Rausch. *The phosphating of metals*. Finishing Publications Ltd.(UK), 1990.
- [19] B. Kohaupt. *Praxiswissen Chemie für Techniker und Ingenieure*. Springer-Verlag, 2013.
- [20] Y. Kang and X. Wang. Quality demand for modern automobile sheet. *Steel Rolling*, 5:53–56, 1996.
- [21] H. Asgari, M.R. Toroghinejad, and M.A. Golozar. On texture, corrosion resistance and morphology of hot-dip galvanized zinc coatings. *Applied Surface Science*, 253(16):6769–6777, 2007.
- [22] P. Maaß and P. Peißker. *Handbook of Hot-Dip Galvanization*. John Wiley & Sons, 2011.
- [23] A. Brenner. *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Elsevier, 2013.
- [24] A. Brenner and S. Senderoff. *Electrodeposition of alloys*. Elsevier, 1964.
- [25] S. Kaboli and J.R. McDermid. Effect of process variables on the grain size and crystallographic texture of hot-dip galvanized coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45(9):3938–3953, 2014.
- [26] H. Mangers and E. Blank. Gerichtete Erstarrung: Verfahren zur Herstellung anisotroper Werkstoffe mit hoher Gefügeperfektion. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 11(10):367–373, 1980.
- [27] P. Toussaint. Zinc-based steel coating systems: production and performance. volume 27. proceedings of the 1998 TMS Annual Meeting, 1997.
- [28] J.E. Hartmann, T. Hada, P. Nilles, I. Gupta, R. Pradhan, and R. Bosch. Galvatech’95. The use and manufacture of zinc and zinc alloy coated sheet steel products into the 21st century. 1995.
- [29] B.C. De Cooman. Zinc-based steel coating systems: Production and performance. volume 337, pages 13–25. TMS, 1998.
- [30] H. Schaumburg. *Werkstoffe*. Springer-Verlag, 2013.

- [31] J.L. Murray. The Al-Zn (aluminum-zinc) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4(1):55–73, 1983.
- [32] N.J. Petch. The cleavage strength of polycrystals. *Journal of the Iron and Steel institute*, 174:25–28, 1953.
- [33] A. Lasalmonie and J.L. Strudel. Influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strength materials. *Journal of Materials Science*, 21(6):1837–1852, 1986.
- [34] K.J. Kurzydłowski, B. Ralph, J.J. Bucki, and A. Garbacz. The grain boundary character distribution effect on the flow stress of polycrystals: The influence of crystal lattice texture. *Materials Science and Engineering: A*, 205(1-2):127–132, 1996.
- [35] W.R. Osorio, C.M. Freire, and A. Garcia. The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 397(1-2):179–191, 2005.
- [36] A. Rodnyansky, Y.J. Warburton, and L.D. Hanke. Segregation in hot-dipped galvanized steel. *Surface and Interface Analysis*, 29(3):215–220, 2000.
- [37] P. Puomi, H.M. Fagerholm, J.B. Rosenholm, and R. Sipilä. Effect of skin pass rolling on the primer adhesion and corrosion resistance of hot-dip galvanized (HDG) steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 14(4):583–600, 2000.
- [38] J.M. Mataire, V. Vache, and M. Repoux. Surface chemistry and reactivity of skin-passed hot dip galvanized coating. *Metallurgical Research and Technology*, 106(1):41–47, 2009.
- [39] A. Al-Negheimish, R.R. Hussain, A. Alhozaimy, and D.D.N. Singh. Corrosion performance of hot-dip galvanized zinc-aluminum coated steel rebars in comparison to the conventional pure zinc coated rebars in concrete environment. *Construction and Building Materials*, 274:121921, 2021.
- [40] K. Tachibana, Y. Morinaga, and M. Mayuzumi. Hot dip fine Zn and Zn-Al alloy double coating for corrosion resistance at coastal area. *Corrosion Science*, 49(1):149–157, 2007.
- [41] Y. He, D. Li, D. Wang, Z. Zhang, H. Qi, and W. Gao. Corrosion resistance of Zn-Al co-cementation coatings on carbon steels. *Materials Letters*, 56(4):554–559, 2002.
- [42] S. Schuerz, M. Fleischanderl, G.H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori, and A.C. Kneissl. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment. *Corrosion Science*, 51(10):2355–2363, 2009.
- [43] Y. Xie, A. Du, X. Zhao, R. Ma, Y. Fan, and X. Cao. Effect of Mg on Fe-Al interface structure of hot-dip galvanized Zn-Al-Mg alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 337:313–320, 2018.
- [44] H. Yokoi, N. Takata, A. Suzuki, and M. Kobashi. Formation sequence of Fe-Al intermetallic phases at interface between solid Fe and liquid Zn-6Al-3Mg alloy. *Intermetallics*, 109:74–84, 2019.

- [45] Y. Morimoto, E. McDevitt, and M. Meshii. Characterization of the Fe-Al inhibition layer formed in the initial stages of hot-dip galvannealing. *ISIJ international*, 37(9):906–913, 1997.
- [46] D. West. *Ternary Equilibrium Diagrams*, pages 83–87. Springer Netherlands, Dordrecht, 1982.
- [47] V. Raghavan. Al-Mg-Zn (aluminum-magnesium-zinc). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 28(2):203–208, 2007.
- [48] C. Yao, S.L. Tay, T. Zhu, H. Shang, and W. Gao. Effects of Mg content on microstructure and electrochemical properties of Zn-Al-Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 645:131–136, 2015.
- [49] C. Yao, H. Lv, T. Zhu, W. Zheng, X. Yuan, and W. Gao. Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn-Al-Mg coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 670:239–248, 2016.
- [50] E. De Bruycker, Z. Zermout, and B.C. De Cooman. Zn-Al-Mg coatings: thermodynamic analysis and microstructure related properties. 539:1276–1281, 2007.
- [51] J. Duchoslav, T. Truglas, H. Groß, C.K. Riener, M. Arndt, K.H. Stellnberger, G. Luckeneder, G. Angeli, and D. Stifter. Structure and chemistry of surface oxides on ZnMgAl corrosion protection coatings with varying alloy composition. *Surface and Coatings Technology*, 368:51–58, 2019.
- [52] K.A. Yasakau, I. Giner, C. Vree, O. Ozcan, R. Grothe, A. Oliveira, G. Grundmeier, M.G.S. Ferreira, and M.L. Zheludkevich. Influence of stripping and cooling atmospheres on surface properties and corrosion of zinc galvanizing coatings. *Applied Surface Science*, 389:144–156, 2016.
- [53] T. Prosek, D. Persson, J. Stouilil, and D. Thierry. Composition of corrosion products formed on Zn-Mg, Zn-Al and Zn-Al-Mg coatings in model atmospheric conditions. *Corrosion Science*, 86:231–238, 2014.
- [54] M.K. Kulekci. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 39(9):851–865, 2008.
- [55] R.W. Revie. *Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*. John Wiley & Sons, 2008.
- [56] E. Wendler-Kalsch and H. Gräfen. *Grundlagen der Korrosion*. Springer, 1998.
- [57] N. Wiberg, E. Wiberg, and A.F. Holleman. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 2007.
- [58] L.R. Rudnick. *Lubricant additives: chemistry and applications*. CRC press, 2009.
- [59] K.U. Ingold. Inhibition of the autoxidation of organic substances in the liquid phase. *Chemical Reviews*, 61(6):563–589, 1961.

- [60] G. Lamb, C. Loane, and J. Gaynor. Indiana stirring oxidation test for lubricating oils. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 13(5):317–321, 1941.
- [61] Z.H. Erukhimovich, M.A. Zubareva, V.M. Shkol'nikov, and E.K. Ivanova. Sulfonate-type corrosion inhibitors based on mixed petroleum synthetic raw materials. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 21(10):508–510, 1985.
- [62] J.L. Mansot, M. Hallouis, and J.M. Martin. Colloidal antiwear additives 2. tribological behaviour of colloidal additives in mild wear regime. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 75:25–31, 1993.
- [63] J.L. Mansot, M. Hallouis, and J.M. Martin. Colloidal antiwear additives 1. structural study of overbased calcium alkylbenzene sulfonate micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 71(2):123–134, 1993.
- [64] M. Sagir, M. Mushtaq, M.S. Tahir, M.B. Tahir, and A.R. Shaik. *Surfactants for enhanced oil recovery applications*. Springer, 2020.
- [65] Merck Website. <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/cds003293>, 09.02.2023.
- [66] D. Zimmermann, A.G. Munoz, and J.W. Schultze. Formation of Zn-Ni alloys in the phosphating of Zn layers. *Surface and Coatings Technology*, 197(2-3):260–269, 2005.
- [67] A. Smolders, E. Lucassen, R. Bobbink, J. Roelofs, and L. Lamers. How nitrate leaching from agricultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. *Biogeochemistry*, 98(1):1–7, 2010.
- [68] L. Lamers, S.J. Falla, E.M. Samborska, I. Dulken, G. Hengstum, and J. Roelofs. Factors controlling the extent of eutrophication and toxicity in sulfate-polluted freshwater wetlands. *Limnology and oceanography*, 47(2):585–593, 2002.
- [69] S. Sujarittanonta and J.H. Sherrard. Activated sludge nickel toxicity studies. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, pages 1314–1322, 1981.
- [70] R. Saha, R. Nandi, and B. Saha. Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(10):1782–1806, 2011.
- [71] D. Zimmermann. *Der Einfluss von Nickel auf die Phosphatierung von Zink*. 2003.
- [72] G.P. Sundararajan and W. van Ooij. Silane based pretreatments for automotive steels. *Surface Engineering*, 16(4):315–320, 2000.
- [73] R. Li, Q. Yu, C. Yang, H. Chen, G. Xie, and J. Guo. Innovative cleaner production for steel phosphorization using Zn-Mn phosphating solution. *Journal of Cleaner Production*, 18(10-11):1040–1044, 2010.
- [74] L. Li, A.L. Desouza, and G.M. Swain. In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024). *Analyst*, 138(15):4398–4402, 2013.

- [75] X. Zhong, X. Wu, Y. Jia, and Yali Y. Liu. Self-repairing vanadium-zirconium composite conversion coating for aluminum alloys. *Applied Surface Science*, 280:489–493, 2013.
- [76] L.R. McCoy. Cleaning in the metal-processing industry. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 35(11):664–669, 1958.
- [77] I. Johansson and P. Somasundaran. *Handbook for Cleaning/decontamination of Surfaces*. Elsevier, 2007.
- [78] R.W. Bird. Aqueous alkaline cleaners: a better alternative. *Metal Finishing*, 93(3):10–21, 1995.
- [79] T.W. Bennett and H.W. Krebs. Theories of alkaline cleaners. *Proceedings of the 51st Porcelain Enamel Institute Technical Forum: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, pages 443–448, 1990.
- [80] J. Kresse. Replacement of chlorinated hydrocarbons by waterbased cleaning systems. *Transactions of the IMF*, 67(1):109–115, 1989.
- [81] T. Mang. *Encyclopedia of lubricants and lubrication*. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [82] B.W. Cetinkaya, F. Junge, G. Mueller, F. Haakmann, K. Schierbaum, and M. Giza. Impact of alkaline and acid treatment on the surface chemistry of a hot-dip galvanized Zn-Al-Mg coating. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6):16445–16458, 2020.
- [83] I. Puigdomènech, E. Colas, M. Grivé, I. Campos, and D. García. A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility. *MRS Online Proceedings Library*, 1665(1):111–116, 2014.
- [84] R. Berger, U. Bexell, N. Stavlid, and T.M. Grehk. The influence of alkali-degreasing on the chemical composition of hot-dip galvanized steel surfaces. *Surface and interface analysis*, 38(7):1130–1138, 2006.
- [85] V. Saarimaa, C. Lange, T. Paunikallio, A. Kaleva, J. Nikkanen, E. Levänen, P. Väisänen, and A. Markkula. Evaluation of surface activity of hot-dip galvanized steel after alkaline cleaning. *Journal of Coatings Technology and Research*, 17(1):285–292, 2020.
- [86] T.N. Vu, P. Volovitch, and K. Ogle. The effect of pH on the selective dissolution of Zn and Al from Zn-Al coatings on steel. *Corrosion Science*, 67:42–49, 2013.
- [87] T.N. Vu, M. Mokaddem, P. Volovitch, and K. Ogle. The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. II. Al and Zn partial dissolution from 5% Al-Zn coatings. *Electrochimica Acta*, 74:130–138, 2012.
- [88] K. Pohl, O. Ozcan, M. Voigt, and G. Grundmeier. Adhesion and corrosive delamination of epoxy films on chemically etched ZnMgAl-alloy coatings. *Materials and Corrosion*, 67(10):1020–1026, 2016.
- [89] H.S. Bender, G.D. Cheever, and J.J. Wojtkowiak. Zinc phosphate treatment of metals. *Progress in Organic Coatings*, 8(3):241–274, 1980.

- [90] S. Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A review. *Reviews in Advanced Materials Science*, 9:130–177, 2005.
- [91] M. Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. *NACE*, 307, 1974.
- [92] H.Y. Su and C.S. Lin. Effect of additives on the properties of phosphate conversion coating on electrogalvanized steel sheet. *Corrosion Science*, 83:137–146, 2014.
- [93] J.W. Schultze and N. Müller. Qualitätskontrolle von Phosphatschichten: Neue elektrochemische Tests. *Metalloberfläche*, 53(1):17–22, 1999.
- [94] D. Zimmermann, A.G. Munoz, and J.W. Schultze. Microscopic local elements in the phosphating process. *Electrochimica acta*, 48(20-22):3267–3277, 2003.
- [95] A.E. Martell and R.M. Smith. *Critical stability constants*, volume 1. Springer, 1974.
- [96] K. Abdalla, N. Yacoub, A.A. Idress, N. Salah, and A. Aleslabi. Corrosion resistance of zinc phosphate coating formed on steel surface with different concentrations of zinc sulphate. *Reactions*, 16:17, 2020.
- [97] A. Losch, J. W. Schultze, and H.D. Speckmann. A new electrochemical method for the determination of the free surface of phosphate layers. *Applied surface science*, 52(1-2):29–38, 1991.
- [98] N. Satoh. Effects of heavy metal additions and crystal modification on the zinc phosphating of electrogalvanized steel sheet. *Surface and Coatings Technology*, 30(2):171–181, 1987.
- [99] N. Sato, T. Minami, and H. Kono. Analysis of metallic components in zinc phosphate films using electron spin resonance and X-ray fluorescence. *Surface and Coatings Technology*, 37(1):23–30, 1989.
- [100] W. Paatsch, W. Kautek, and M. Sahre. Corrosion behaviour and mechanical properties of plated Zn-alloys. *Transactions of the IMF*, 75(6):216–218, 1997.
- [101] H. Leidheiser and I. Suzuki. Cobalt and nickel cations as corrosion inhibitors for galvanized steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 128(2):242, 1981.
- [102] N. Satoh and T. Minami. Relationship between the formation of zinc phosphate crystals and their electrochemical properties. *Surface and Coatings Technology*, 34(3):331–343, 1988.
- [103] K. Ogle, A. Tomandl, N. Meddahi, and M. Wolpers. The alkaline stability of phosphate coatings I: ICP atomic emission spectroelectrochemistry. *Corrosion Science*, 46(4):979–995, 2004.
- [104] A. Tomandl, M. Wolpers, and K. Ogle. The alkaline stability of phosphate coatings II: in situ Raman spectroscopy. *Corrosion science*, 46(4):997–1011, 2004.
- [105] U.B. Nair. Calcium as a phosphating additive. *Metal Finishing*, 1995.
- [106] R. Thomas, J.J. Alphin, A. Unock, M.J. Umopathy, and B. Vigneshwaran. A detailed study on the enhanced anti-corrosion properties of nano silicon dioxide additive influencing

- calcium modified zinc phosphate coating on mild steel. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 16(3):207–225, 2022.
- [107] C. Tsai, J. Liu, P. Chen, and C. Lin. Effect of Mg²⁺ on the microstructure and corrosion resistance of the phosphate conversion coating on hot-dip galvanized sheet steel. *Corrosion science*, 52(12):3907–3916, 2010.
- [108] W. Machu. Über den Einfluß einer Vorbehandlung vor dem Phosphatieren auf die Eigenschaften von Phosphatschichten. *Materials and Corrosion*, 14(7):566–574, 1963.
- [109] A. Dowgird and L. Kwiatkowski. Research and development of surface activation treatment before phosphating process. *Innovation and Technology Transfer for Corrosion Control, 11 th International Corrosion Congress(April 2-6, 1990, Florence, Italy)*, 2:2, 1990.
- [110] V.A. Chumaevskii and T.M. Krasnova. Activators in the process of phosphating metals. *Soviet chemical industry*, 22(6):55–58, 1990.
- [111] G. Jernstedt. New phosphate coatings with unusual corrosion resistance. *Transactions of The Electrochemical Society*, 83(1):361, 1943.
- [112] P.E. Tegehall. The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings. *Colloids and surfaces*, 49:373–383, 1990.
- [113] P.E. Tegehall. Colloidal titanium phosphate, the chemical activator in surface conditioning before zinc phosphating. *Colloids and surfaces*, 42(1):155–164, 1989.
- [114] M. Wolpers and J. Angeli. Activation of galvanized steel surfaces before zinc phosphating - XPS and GDOES investigations. *Applied Surface Science*, 179(1-4):281–291, 2001.
- [115] P. Tanguy, C. Allély, D. Dragoë, V. Sefl, J. Stoullil, and P. Volovitch. On the effect of multiphase microstructure of ZnAlMg substrate on the Ti-based activation and phosphate conversion coating distribution. *Surface and Coatings Technology*, 369:165–174, 2019.
- [116] L. Jiang, P. Volovitch, M. Wolpers, and K. Ogle. Activation and inhibition of Zn-Al and Zn-Al-Mg coatings on steel by nitrate in phosphoric acid solution. *Corrosion Science*, 60:256–264, 2012.
- [117] M. Nomura, I. Hashimoto, S. Kozuma, M. Kamura, and Y. Omiya. Effects of surface oxides on the phosphatability of the high strength cold rolled steels. *Tetsu-to-Hagane*, 92(6):378–384, 2006.
- [118] J.J. Wojtkowiak and H.S. Bender. Interrelationship between steel surfaces phosphatability, and corrosion resistance. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 26(1):9–13, 1979.
- [119] H.J. Kim. Variation of phosphatability with chemical composition and surface roughness of steel sheet. *Surface engineering*, 14(3):265–267, 1998.
- [120] J.O. Carlsson and M.M. Peter. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. William Andrew Publishing, 2010.

- [121] D. M. Mattox. Physical vapor deposition (PVD) processes. *Metal Finishing*, 97(1):417–430, 1999.
- [122] Fuchs Lubricants Germany GmbH. *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 PL 3802-39S*, überarbeitet am: 08.08.2016.
- [123] Lanxess. *Sicherheitsdatenblatt Calcinate NC*, überarbeitet am: 09.04.2018.
- [124] Chemetall GmbH & Co. KG. *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Gardoclean S 1576*, überarbeitet am: 03.07.2017.
- [125] Chemetall GmbH & Co. KG. *Betriebsanleitung zu Gardobond-Additiv H 7357, Chemetall GmbH & Co. KG*, 03.09.2022.
- [126] Chemetall GmbH & Co. KG. *Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Gardobond 24 TE*, überarbeitet am: 09.05.2017.
- [127] D. Semwogerere and E.R. Weeks. Confocal microscopy. *Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering*, 23:1–10, 2005.
- [128] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, and D. Joy. *Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)*. Springer, 2006.
- [129] SPECTRUMA ANALYTIK GmbH. <https://www.spectruma.de/de/gdoes-theorie.html>, 20.05.2022.
- [130] J. Sneddon and M.D. Vincent. ICP-OES and ICP-MS for the determination of metals: application to oysters. *Analytical letters*, 41(8):1291–1303, 2008.
- [131] G. Friedbacher and H. Bubert. *Surface and thin film analysis: a compendium of principles, instrumentation, and applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [132] M. Grasserbauer. Sekundärionen-Massenspektrometrie. *Chemie in unserer Zeit*, 28(5):222–232, 1994.
- [133] J.C. Vickerman. ToF-SIMS - an overview. *ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*, pages 1–40, 2001.
- [134] R.S. Hebbbar, A.M. Isloor, and A.F. Ismail. *Membrane characterization*. Elsevier, 2017.
- [135] Krüss scientific Drop Shape Analyzer DSA 100. <https://www.kruss-scientific.com/de-DE/produkte-services/produkte/dsa100e?documentKey=produkte>, 25.05.2022.
- [136] S. Mischler and A.I. Munoz. *Tribocorrosion in encyclopedia of interfacial chemistry*. Surface Science and Electrochemistry, Elsevier, 2018.
- [137] J. Epp. *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Elsevier, 2016.
- [138] H. Heinz, R.A. Vaia, and B.L. Farmer. Relation between packing density and thermal transitions of alkyl chains on layered silicate and metal surfaces. *Langmuir*, 24(8):3727–3733, 2008.

- [139] J. Chastain and C.K. Roger Jr. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, volume 1. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992.
- [140] R.V. Siriwardane and J.M. Cook. Interactions of SO₂ with sodium deposited on CaO. *Journal of colloid and interface science*, 114(2):525–535, 1986.
- [141] A.B. Christie, J. Lee, I. Sutherland, and J.M. Walls. An XPS study of ion-induced compositional changes with group II and group IV compounds. *Applications of surface science*, 15(1-4):224–237, 1983.
- [142] Q. Liu, J.S. Laskowski, Y. Li, and D. Wang. Synergistic effect of mineral surface constituents in dextrin adsorption. *International journal of mineral processing*, 42(3-4):251–266, 1994.
- [143] E.J. Little and M.M. Jones. A complete list of electro-negatives. *Journal of Chemical Education*, 37:231, 1960.
- [144] T. Bartels, W. Bock, J. Braun, C. Busch, W. Buss, W. Dresel, C. Freiler, M. Harperscheid, R. Heckler, and D. Hörner. Lubricants and lubrication. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [145] S. Szillies, P. Thissen, D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, N. Fink, and G. Grundmeier. Formation and stability of organic acid monolayers on magnesium alloy AZ31: The role of alkyl chain length and head group chemistry. *Applied surface science*, 283:339–347, 2013.
- [146] Kun Yang, Liang-guo Yan, Yan-ming Yang, Shu-jun Yu, Ran-ran Shan, Hai-qin Yu, Bao-cun Zhu, and Bin Du. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 124:36–42, 2014.
- [147] V. Husien Said, F. Haakmann, J. Brinkbäumer, and M. Ulbricht. Comparison of the nucleation and growth of a phosphate conversion coating on ZnAl and ZnAlMg coatings under the influence of a corrosion inhibitor film. *Surface and Coatings Technology*, page 129044, 2022.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen meinen Dank aussprechen, die mich bei der Anfertigung meiner Dissertation unterstützt haben.

Dabei gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Ulbricht, sowohl für das Ermöglichen meines Promotionsvorhabens am Lehrstuhl für technische Chemie der Universität Duisburg-Essen, als auch für die Unterstützung bei der Entwicklung der wissenschaftlichen Fragestellungen und Forschungsziele auf Basis einer technischen Problemstellung. Prof. Dr. Mayer danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Dr. Ursula Telgheder für die Funktion als Vorsitzende der Prüfungskommission. Weiterhin möchte ich allen Mitgliedern des Lehrstuhls für technische Chemie II für den fachlichen Austausch danken.

Seitens thyssenkrupp Steel möchte ich allen Mitarbeitern danken, welche an der Betreuung und Planung dieser Arbeit, beziehungsweise bei der Durchführung der Forschungsaktivitäten beteiligt waren. Insbesondere sind dabei Dr. Mirsolaw Giza, Dr. Fabian Junge und Dr. Jessica Brinkbäumer zu nennen, welche mir die besondere Möglichkeit gegeben haben, die Dissertation bei thyssenkrupp Steel anfertigen zu können. Weiterhin danke ich Dr. Florian Haakmann und Dr. Fabian Junge für die fachliche Betreuung meiner Arbeit. Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern der Oberflächenentwicklung, welche mir bei der Einordnung der Arbeit in das aktuelle Projektgeschehen zur Seite standen und allen Mitarbeitern der Metallographie, der organischen Chemie und der Oberflächenanalytik & Korrosion, ohne deren Unterstützung bei der Durchführung der Versuche und den Analysen diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel *Untersuchung adsorbierender Korrosionsschutzadditive auf verzinkten Stählen und deren Einfluss auf die Phosphatierung* selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift