

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur  
Erlangung der  
Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Rainer Münz  
aus Mannheim-Neckarau

Tag der mündlichen Prüfung:  
07. Juni 2004

**Zink/Mangan-Schichten  
für ein verbessertes Korrosionsverhalten  
von Stählen für die Automobilindustrie**

Gutachter:  
Prof. Dr. Gerhard K. Wolf  
Prof. Dr. Bernhard Schramm



## Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von Zink/Mangan-Schichten auf Stahl durch Gasphasenabscheidung der Schichtmetalle mit Aufdampf- und IBAD-Verfahren. Es sollte ein Schichtsystem entwickelt werden, welches trotz einer geringen Schichtdicke die Korrosionsbeständigkeit eines konventionell (elektrolytisch) verzinkten Stahls übertraf. Darüber hinaus musste die Schicht mechanisch belastbar sein, insbesondere verformbar, steinschlagresistent und schweißbar. Gute Haftung einer im Anschluß aufgetragenen Lackschicht war eine Grundvoraussetzung im Hinblick auf mögliche Anwendungen des Schichtsystems in der Automobilindustrie.

Es wurden folgende Arten von Schichtsystemen dargestellt:

- Legierungen: durchgängige Zink/Mangan-Legierungsschichten.
- Toplayer bzw. Bilayer: Zink-Schichten mit reinen Mangan-Deckschichten, Zink-Schichten mit legierten Zink/Mangan-Deckschichten.
- Multilayer: Zink-Mangan-Multilagensysteme mit reinen Mangan-Zwischen- und Deckschichten, Zink-Zink/Mangan-Multilagensysteme mit legierten Zwischen- und Deckschichten (typischerweise vier bis sechs Einzelschichten).
- Reine Zink-Schichten als Vergleichssysteme: mit und ohne Ionenstrahlunterstützung aufgebracht.

Die Korrosionsbeständigkeit der Schichten wurde mit Salzsprühverfahren (Salzsprühtest nach DIN 50021, Wechselttest nach VDA 621-415), elektrochemisch durch Potential-Zeit-Messungen, in praxisnahen Bewitterungs- und Fahrversuchen (DYKO-Test) und durch Bestimmung der Kontaktkorrosion im Verbund mit Aluminium und Stahl untersucht. Adhäsions- und Steinschlagtests wurden zur Prüfung der mechanischen Belastbarkeit eines Schichtsystems durchgeführt. Schweißversuche ergänzten die industriellen Prüfverfahren. Topographie, Morphologie, Mikrostruktur und Zusammensetzung eines Schichtsystems wurden mit Schichtdickenmessungen, Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und EDX-Analysen bestimmt. Einige der industriellen Testverfahren wurden an lackierten Proben vollzogen. Um die potentielle Anwendbarkeit eines Schichtsystems in der Automobilindustrie beurteilen zu können, diente eine industriell gefertigte, elektrolytisch abgeschiedene 8 µm dicke Zink-Schicht (ES+EZ) als Referenzsystem.

Nach Auswertung der Salzsprühverfahren und der elektrochemischen Messungen zeigten sich die folgenden Trends hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeiten der dargestellten Schichten:

- Die Schichtdicke war, besonders bei lackierten Proben, ein entscheidendes Kriterium der Korrosionsbeständigkeit, mit wachsender Schichtdicke nahm die Beständigkeit eines Systems zu.
- Ionenbeschuß während der Beschichtung wirkte sich günstig auf das Korrosionsverhalten einer Schicht aus.
- Reine Zink-Schichten bis 5 µm Zn übertrafen die Beständigkeit der dickeren galvanischen Referenz nicht.
- Beimischungen von Mangan (Legierungsschichten) bewirkten eine geringe Steigerung der Korrosionsbeständigkeit.
- Multilagensysteme konnten die Beständigkeit der Referenz nicht ganz erreichen.

- Toplayer mit reinem Mangan oder 75 % Zink und 25 % Mangan in der Deckschicht erzielten die besten Resultate, einige Systeme übertrafen die Korrosionsbeständigkeit der Referenzproben deutlich.
- Die mittels Salzsprühverfahren bestimmten Korrosionsbeständigkeiten der Schichtsysteme korrelierten qualitativ sehr gut mit den durch elektrochemische Messverfahren gewonnenen Erkenntnissen.

Danach lässt sich eine Reihe aufstellen, in der die Korrosionsbeständigkeit wie folgt zunimmt:

$Zn < Zn/Mn\text{-Legierungen} < Zn/Mn\text{-Multilayer} < \text{Referenz} \ll Zn/Mn\text{-Toplayer}$

Den industriellen Praxistests der Projektpartner BMW, Rover und Fiat wurden in erster Linie die sehr korrosionsbeständigen Toplayer-Systeme unterzogen. Sie zeigten keine Mängel und genügten den industriellen Anforderungen in jeder Hinsicht. Adhäsionsmessungen ergaben sehr gute Haftungen der aufgetragenen Zink/Mangan-Schichten, die durch Gitterschnittprüfungen bestätigt wurden. Auch der Steinschlagtest wurde von allen untersuchten Proben bestanden. In Schweißversuchen erwies sich ein Multilagensystem der Schichtfolge (2  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Mn) x 3 als besonders gut schweißbar. Andere Schichtsysteme zeigten eine mit der galvanischen Referenzprobe vergleichbare Schweißbarkeit und erfüllten damit die industriell geforderten Kriterien.

Morphologie, Mikrostruktur und Topographie der Schichtsysteme wurden durch REM-Aufnahmen und EDX-Analysen charakterisiert. Im Hochvakuum aufgedampftes Zink wuchs weitgehend kolumnar und sehr homogen auf und kristallisierte hexagonal. Die Verzahnung des Zinks mit dem Stahlsubstrat war viel weniger ausgeprägt als bei der elektrogalvanisch beschichteten Referenzprobe. Der Ionenstrahl wirkte sich deutlich positiv aus, indem er die Schichten glättete und feinkörniger gestaltete. Bei Toplayer- und Multilayer-Systemen konnte man die Einzelschichten im Bruchbild deutlich voneinander unterscheiden. EDX-Analysen liessen zudem die leichte Oxidierbarkeit von Mangan erkennen. Bei Top- und Multilayern sah man in den Spektren die Schichtübergänge mit ihren Grenzbereichen sehr gut, wobei dünne Mangan-Zwischenschichten durch den Ionenstrahl mit Zink aus den darüber- und darunterliegenden Schichten legiert wurden.

Zusammenfassend lässt sich ausführen, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelang, Schichtsysteme zu entwickeln, die die Korrosionsbeständigkeit einer elektrogalvanischen in der Praxis verwendeten Referenz übertrafen und gleichzeitig in ihren mechanischen Eigenschaften den industriellen Standards entsprachen. Potentielle Anwendung in der Automobilindustrie könnten besonders Toplayer-Systeme der Schichtfolge Zn + Mn und Zn + Zn/Mn (75/25) mit einer Basisdicke von 4 - 5  $\mu\text{m}$  Zn und jeweils einer 1  $\mu\text{m}$  dicken Deckschicht finden. Da die zahlreichen Versuchsparmeter aus Zeitgründen nur zum Teil durchvariiert werden konnten, ist eine weitere Verbesserung der Eigenschaften einiger Schichtsysteme durchaus möglich.

## Summary

The aim of this work was the preparation of thin zinc/manganese layers on steel substrates by use of physical vapor deposition and ion beam assisted deposition techniques. A layer system was to be developed which had a lower total thickness and showed a better resistance against corrosion compared with a standard electrogalvanized zinc reference system. Additionally, good mechanical resistance, especially against shaping and stone chips, and good welding behaviour were essential as well as the strong adhesion of paint subsequently applied to the surface. The zinc/manganese system was to be optimized for possible applications in the automotive industry.

The following systems were prepared:

- Alloys with variable zinc and manganese percentages.
- Toplayer (bilayer) systems: zinc layers with a pure manganese layer on top, zinc layers with an alloyed zinc/manganese layer on top.
- Multilayers: zinc-manganese multilayer systems with pure manganese layers between zinc layers and on top, zinc-zinc/manganese multilayer systems with alloyed layers between zinc layers and on top (typically four to six single layers).
- Pure zinc layers as reference systems: prepared with and without ion bombardment.

The corrosion resistance of these systems was investigated with salt spray tests (salt spray test according to DIN 50021, cycling corrosion test according to the industrial standard VDA 621-415), with electrochemical methods (potential-time-measurements) and with open-air vehicle corrosion tests termed DYKO (“dynamic corrosion”) tests. Contact corrosion studies were done with IBAD layers joined to aluminum and steel. The mechanical behaviour of the systems was investigated with adhesion and stone chip tests. Welding experiments completed the industrial test procedures. The topography, morphology, microstructure, and composition of an IBAD system were determined by thickness measurements, with scanning electron microscopy, and with EDX analysis. Some of the industrial tests were done with paint-coated samples. The properties of the PVD and IBAD systems were compared with a standard electrogalvanized 8  $\mu\text{m}$  zinc reference (ES+EZ) with regard to potential applications in the automotive industry.

The corrosion tests showed the following trends:

- The layer thickness – especially of paint-coated samples – was an important criterion for the corrosion behaviour. With increasing thickness the resistance of a sample against corrosion rose as well.
- Ion bombardment during the evaporation process had a positive effect on the corrosion behaviour of a system.
- Pure zinc layers with up to 5  $\mu\text{m}$  Zn did not show a better resistance compared with the thicker electrogalvanized reference.
- Zinc/manganese alloys showed only slightly better corrosion behaviour than pure zinc layers.
- Multilayer systems did not reach the corrosion resistance of the reference system.
- Toplayer systems with toplayers of pure manganese as well as alloyed toplayers with 75 % zinc and 25 % manganese gave the best results. Some systems even showed

significantly improved resistance against corrosion than the electrogalvanized reference.

- There was a very good correlation between the results achieved with salt spray tests and those examined with electrochemical methods.

According to these results, the corrosion resistance increases in the following order:

$Zn < Zn/Mn \text{ alloys} < Zn/Mn \text{ multilayers} < \text{reference} \ll Zn/Mn \text{ toplayer}$

In the industrial tests at the BMW, Rover, and Fiat laboratories mainly the toplayer systems with the highest corrosion resistance were examined. They did not show any deficiencies and passed the tests with success, fulfilling industrial demands. The very good adhesion of all zinc/manganese layers was measured with the scribe adhesion test. In addition, all investigated samples passed the stone chip test. The best result in the welding experiments was achieved by the multilayer system (2  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Mn) x 3. Other IBAD layers showed favourable welding behaviour as good as the electrogalvanized reference and therefore met the demanded industrial standards.

The morphology, microstructure, and topography of the layers were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and EDX analysis. With PVD and IBAD methods evaporated zinc showed a rather columnar and very homogeneous layer growth with hexagonal crystal structures. The zinc was not that much meshed with the steel substrate as it was in the electrogalvanized system. The ion beam had a very positive smoothing effect. Each single layer of toplayer and multilayer systems could be clearly seen in the cross-section SEM images. The EDX analysis demonstrated that manganese reacted easily with oxygen. In the spectra of toplayer and multilayer systems the transition between the layers including interface regions could be seen well. Thin manganese layers were alloyed with zinc from layers above and below through the ion beam.

In summary, it was possible to develop layer systems with improved corrosion resistances compared with an electrogalvanized reference system reflecting current industrial standards, and the mechanical properties of these new systems also reached the necessary performance levels. In particular, toplayer systems with the sequence Zn + Mn and Zn + Zn/Mn (75/25) having a basic thickness of 4 - 5  $\mu\text{m}$  Zn and a thickness of 1  $\mu\text{m}$  for the toplayer have met and exceeded current industrial demands and therefore have application potential in the automotive industry. In the given project timetable, not all of the numerous experimental parameters could be varied extensively, leaving room for further experimentation and improvements beyond the already achieved superior performances.

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>3</b>
	<b>Summary .....</b>	<b>5</b>
	<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>7</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung .....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>11</b>
2.1	Korrosion .....	11
2.1.1	Definition von Korrosion und Verschleiß.....	11
2.1.2	Elektrochemische Grundlagen .....	11
2.1.3	Thermodynamik der elektrolytischen Teilreaktion.....	13
2.1.4	Gleichgewicht galvanischer Zellen.....	14
2.1.5	Die Strom-Spannungs-Kennlinie (Reaktionskinetik und Überspannungen) .....	15
2.1.6	Passivität .....	18
2.1.7	Arten der Korrosion .....	19
2.1.7.1	Flächen-, Mulden- und Lochkorrosion .....	19
2.1.7.2	Spaltkorrosion .....	20
2.1.7.3	Kontaktkorrosion .....	21
2.1.7.4	Interkristalline und transkristalline Korrosion .....	21
2.1.7.5	Messerschnitt-Korrosion.....	22
2.1.7.6	Spannungsrißkorrosion .....	23
2.1.7.7	Weitere Korrosionsarten .....	23
2.1.8	Korrosionsschutz.....	24
2.2	PVD- und IBAD-Verfahren.....	27
2.2.1	PVD-Verfahren .....	27
2.2.2	Anwendung und Eigenschaften von Ionenstrahlen.....	27
2.2.2.1	Anwendung von Ionenstrahlen .....	27
2.2.2.2	Wechselwirkungen zwischen Ionen und Festkörpern.....	28
2.2.2.3	Ionenimplantationsprofile .....	30
2.2.2.4	Strahlenschäden .....	32
2.2.2.5	Sputtering während der Ionenimplantation.....	32
2.2.2.6	Ionenstrahlverfahren .....	33
2.2.3	Ionenquellen.....	34
2.2.4	Einfluß der Restgase auf die Schichtqualität .....	37
<b>3</b>	<b>Anlagen und Methoden .....</b>	<b>38</b>
3.1	Ablauf der Schichtpräparation .....	38
3.2	Material .....	39
3.2.1	Eigenschaften und Zusammensetzung der Stähle.....	39
3.2.2	Zink .....	40
3.2.3	Mangan.....	41
3.3	Darstellung der Schichten .....	43
3.3.1	Vorbehandlung der Stahlsubstrate .....	43
3.3.2	Die IBAD-Anlage Alligator.....	44
3.4	Analytische und Korrosionsmeß-Methoden .....	48
3.4.1	Die Salzsprühanlage.....	48
3.4.2	Wechseltest nach VDA 621-415.....	49

3.4.3	Der DYKO-Test.....	50
3.4.4	Kontaktkorrosionsuntersuchungen.....	52
3.4.5	Der elektrochemische Meßstand.....	53
3.4.6	Adhäsionstests.....	55
3.4.7	Steinschlagtests.....	55
3.4.8	Das Laserschweißen.....	56
3.4.9	Schichtdickenmessungen (Profilometrie).....	56
3.4.10	Rasterelektronenmikroskopie.....	56
3.4.11	EDX-Spektroskopie.....	58
<b>4</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>59</b>
4.1	Dargestellte Schichtsysteme.....	59
4.2	Verhalten der Schichtsysteme im Salzsprühtest.....	60
4.2.1	Reine Zink-Schichten.....	60
4.2.2	Zink/Mangan-Legierungen.....	61
4.2.3	Zink/Mangan-Toplayer.....	62
4.2.4	Zink/Mangan-Multilayer.....	66
4.2.5	Zusammenfassung der Salzsprühergebnisse.....	68
4.3	Ergebnisse der VDA-Wechseltests.....	69
4.4	DYKO-Testresultate.....	72
4.5	Kontaktkorrosionsmessungen.....	76
4.6	Ergebnisse der elektrochemischen Potential-Zeit-Messungen.....	78
4.7	Adhäsionstests.....	85
4.8	Steinschlagtests.....	87
4.9	Laserschweißversuche.....	88
4.10	Schichtdickenmessungen.....	90
4.11	Morphologie und Mikrostruktur der Schichtsysteme.....	92
4.12	EDX-Analysen.....	100
<b>5</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion und Ausblick.....</b>	<b>104</b>
5.1	Zusammenfassende Diskussion.....	104
5.2	Ausblick.....	110
	<b>Literatur.....</b>	<b>112</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>116</b>
	<b>Erklärung.....</b>	<b>117</b>

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Alle Werkstoffe sowie die aus ihnen hergestellten Erzeugnisse, Anlagen, Konstruktionen und Gebäude unterliegen bei ihrer Anwendung der materiellen Abnutzung. Neben dem Verschleiß und der Materialermüdung ist die Korrosion eine wesentliche Ursache für die Abnutzung eines Werkstoffes. Da Qualität und Zuverlässigkeit vorausgesetzte Eigenschaften technischer Bauteile und Systeme sind, ist deren Korrosionsbeständigkeit besonders wichtig. Die Kosten für Verluste durch Korrosion und solche für Maßnahmen des Korrosionsschutzes sind nur schwer zu ermitteln; man schätzt sie jedoch allein in Deutschland auf mindestens 30 Milliarden Euro pro Jahr.<sup>[1]</sup> Neben diesen primären Kosten fallen oft sekundäre Kosten durch Produktionsausfälle, Leistungsminderung, Beseitigung von Umweltbelastungen oder Entschädigungszahlungen an, die schnell ein Vielfaches der primären Kosten ausmachen können. Man schätzt, dass die Gesamtkosten der Korrosion etwa 4 % des Bruttosozialprodukts eines Industrielandes ausmachen.<sup>[2,3]</sup> Zumindest ein Teil dieser Kosten könnte durch intensivere Nutzung vorhandener Kenntnisse und Erfahrungen über Korrosionsrisiken und Strategien der Korrosionsvermeidung eingespart werden. Das Verständnis der Ursachen von Korrosion wird jedoch oft dadurch erschwert, dass ein komplexes Zusammenspiel von Materialien, Bauteilgestalt, Fertigungseinflüssen und den von aussen wirkenden chemischen und mechanischen Effekten ihren Ablauf bestimmt.<sup>[1,4]</sup>

Obleich es keinen Industriezweig und kaum Lebensbereiche gibt, in denen Korrosion keine Rolle spielt, ist die vorliegende Arbeit vordergründig den Anforderungen der Automobilindustrie gewidmet, die bemüht ist, den Wünschen der Verbraucher nach langlebigen Fahrzeugkarosserien zu entsprechen.<sup>[5]</sup> Bis auf wenige Ausnahmen (man denke beispielsweise an die Aluminiumkarosserien der großen Audi-Modelle) verwenden die Automobilhersteller verzinkte Stähle zur Karosseriefertigung, die im Alltag witterungs- und pflegeabhängig meist Lebenserwartungen zwischen 10 und 15 Betriebsjahren, selten mehr, besitzen. Das Zink wird dabei durch Feuerverzinken<sup>[4]</sup> oder mit (elektro-)galvanischen Verfahren auf den Stahl aufgebracht und zur Gewährleistung einer guten Lackhaftung im Anschluß chromatiert oder phosphatiert.<sup>[3,6,7]</sup> Sowohl das Feuerverzinken, als auch galvanische Verfahren bringen allerdings eine Reihe von Nachteilen mit sich. Für elektrochemische und galvanische Beschichtungen benötigt man Zinksalze, die ihrerseits erst aus dem Element hergestellt werden müssen, um danach in wässriger Lösung unter Zuhilfenahme diverser Zusatzstoffe umgesetzt zu werden. Dabei fallen eine Reihe von Sonderabfällen an, deren Entsorgung teuer und problematisch sein kann, vom Energieaufwand für die Herstellung der Salze ganz zu schweigen. Beim Feuerverzinken entstehen durch die erhöhte Temperatur gesundheitsschädliche Immissionen, die durch spezielle Filtereinrichtungen von den Arbeitern und der Umwelt ferngehalten werden müssen.<sup>[4]</sup>

Eine mögliche Alternative zu diesen konventionellen Beschichtungsverfahren stellen sogenannte PVD-Verfahren (PVD = physical vapor deposition) dar, bei denen im Hochvakuum Metalle aus ihrer Gasphase auf einem Substrat abgeschieden werden. Durch gleichzeitigen Beschuß des Substrats und des entstehenden Überzugs mit Ionen (z.B. mit chemisch inerten Argonionen) lässt sich dieser homogen, dicht und feinkörnig gestalten und zudem seine Haftung verbessern; man spricht in diesem Fall von einem IBAD-Verfahren (IBAD = ion beam assisted deposition). Trotz des relativ hohen apparativen und energetischen Aufwands könnten sich PVD- und IBAD-Verfahren als vielversprechend erweisen, da mit ihrer Hilfe – nach Optimierung der Prozessparameter – in der Galvanik übliche 7.5 – 10 µm dicke Zink-Schichten durch lediglich 4 – 6 µm dicke Schichten ersetzt werden können, die trotz geringerem Materialbedarfs gleiche oder höhere

Korrosionsbeständigkeiten besitzen. Hohe Investitionskosten könnten sich schon nach wenigen Betriebsjahren auszahlen, zumal das Rezyklieren von Bauteilen aufgrund der dünneren Schutzüberzüge vereinfacht würde. Somit ließen sich auch Folgekosten reduzieren. PVD- und IBAD-Verfahren könnten deshalb für bestimmte Anwendungen konventionelle Verzinkungsverfahren ablösen, da sie ökologisch und ökonomisch interessante Perspektiven darstellen.

Aufgaben für die vorliegende Arbeit waren Versuche zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Karosseriestählen durch Aufbringen dünner Zink- bzw. Zink/Mangan-Schichten. Hierzu kamen IBAD- und PVD-Verfahren zum Einsatz, reine Zink-Schichten wurden ebenso abgeschieden wie Zink/Mangan-Legierungen, Zink-Schichten mit einer Mangan-Deckschicht (Toplayer-Systeme) sowie Zink-Schichten mit Mangan-Zwischenschichten (Multilayer-Systeme). Deck- und Zwischenschichten mußten nicht zwangsläufig aus reinem Mangan bestehen, sondern konnten Zink und Mangan legiert enthalten. Generell wurde ein möglichst hoher Zink-Anteil in der Schicht verlangt, da industrielle Lackierprozesse auf Zinkoberflächen abgestimmt sind (grundsätzlich gilt, dass neue Materialien für den Einsatz in Automobilen in die klassischen Produktionsprozesse passen müssen). Die Korrosionsbeständigkeit der dargestellten Schichtsysteme wurde durch Salzsprühverfahren (Salzsprühtest nach DIN 50021, Wechseltest nach VDA 621-415), elektrochemisch durch Potential-Zeit-Messungen, in Freilandversuchen (DYKO-Test) und durch Bestimmung der Kontaktkorrosion im Verbund mit Aluminium und Stahl untersucht. Adhäsions- und Steinschlagtests sowie Schweißversuche wurden zur Prüfung der mechanischen Belastbarkeit eines Schichtsystems herangezogen. Topographie, Morphologie und Zusammensetzung eines Schichtsystems wurden mit Schichtdickenmessungen, Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und EDX-Analysen bestimmt. Einige der Tests wurden an lackierten Proben vollzogen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des EU-Projekts „Brite Euram III Project BE96-3073: PVD-Alternatives to Conventional Zinc Coatings“ in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern an der Universität Trento (Italien), bei der BMW AG (München), Fiat (Italien), Rover (Großbritannien), Sollac (Frankreich) und Leybold (Hanau) durchgeführt. Sie baut auf einer an der Universität Heidelberg vergebenen Diplomarbeit auf,<sup>[8]</sup> wobei enge Abstimmung mit parallel durchgeführten Arbeiten, in denen andere Schichtsysteme im Vordergrund standen (Zn/Al, Zn/Fe, Zn/Cr, Zn/Ti), erfolgte.<sup>[9,10]</sup> Einige wesentliche Erkenntnisse der Arbeiten des „Coat Alternative“-Projekts wurden bereits früher veröffentlicht.<sup>[11-17]</sup>

In den folgenden Kapiteln werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen beschrieben. Der zweite Teil legt die durchgeführten Experimente und die dazu verwendeten Anlagen und Einrichtungen dar. Die Diskussion der Ergebnisse mit Ausblick beschließt die Arbeit.



## 2. Grundlagen

### 2.1 Korrosion

#### 2.1.1 Definition von Korrosion und Verschleiß

Nahezu alle Bauten und technischen Produkte werden durch werkstoffschädigende Vorgänge in ihrer Nutzungsdauer begrenzt. Je nach Material und Belastung können Schäden gemäß der Abbildung 2.1 eintreten.<sup>[1]</sup>

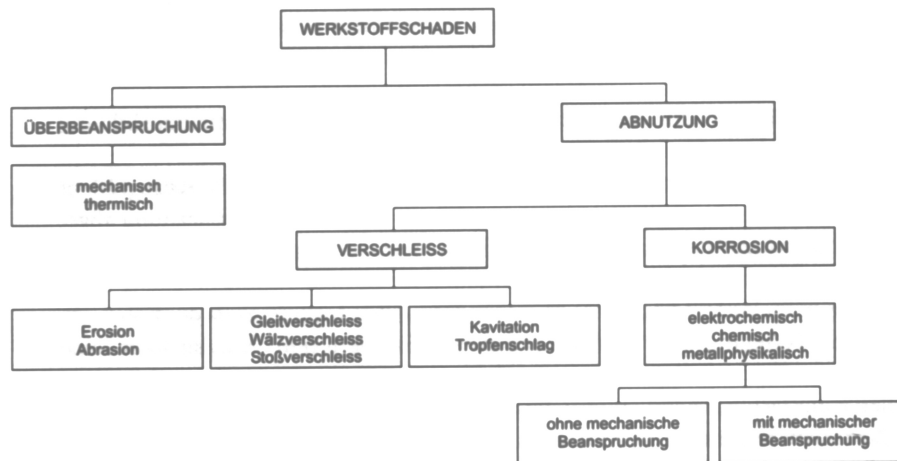


Abb. 2.1. Die verschiedenen Werkstoffschäden.

Meist versteht man unter dem Begriff „Korrosion“ nur die chemische Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung (ohne mechanische Beanspruchung), die eine meßbare Veränderung des Werkstoffes mit sich bringt und im Regelfall zu einer Beeinträchtigung der Werkstoffeigenschaften führt (Korrosionsschäden).<sup>[3,18]</sup> Korrosion ist nicht gleichbedeutend mit „Rosten“; der Rostprozess von Eisen und Stahl ist lediglich ein unter bestimmten Bedingungen auf das System Eisen/Medium begrenzter Korrosionsvorgang. Veränderungen von Kunststoffen oder Beton aufgrund der Einwirkung aggressiver Medien fallen ebenfalls in den Bereich der Korrosion. Einen Überblick über die wichtigsten Korrosionsarten gibt Kapitel 2.1.7.

Im Gegensatz hierzu umfaßt der Ausdruck „Verschleiß“ alle Form-, Größen- und Materialveränderungen der oberflächennahen Bereiche eines Festkörpers infolge von mechanischer Beanspruchung.<sup>[19]</sup>

Innerhalb dieser Arbeit wird ausschließlich die Korrosion von beschichteten Stählen in wäßrigen Lösungen betrachtet, so dass in den folgenden Kapiteln unter Korrosion die chemische Reaktion zwischen Werkstück und Medium unter Austausch von Ladungsträgern (Elektronen und Ionen) zu verstehen ist. Die dabei ablaufenden Vorgänge müssen als elektrochemische Prozesse angesehen werden.

#### 2.1.2 Elektrochemische Grundlagen

Ein System aus zwei miteinander in Kontakt stehenden, elektrisch leitenden und sich im Gleichgewicht befindenden Phasen, die einen Ladungstransport durch Elektronen oder Ionen

zulassen, bezeichnet man als Elektrode. Dabei erfolgt der Ladungstransport über den Durchtritt von Elektronen durch die Phasengrenze. Je nach den äußeren Bedingungen entsprechen die dabei ablaufenden Teil-Prozesse einer Oxidation oder einer Reduktion. Bei Metallelektroden spricht man bei der Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und dem umgebenden Elektrolyten vom Galvanipotential.

Die treibende Kraft für die Auflösung von Metallen in Elektrolyten liegt bei isothermen und isochoren Systemen (d.h. sowohl Temperatur, als auch Volumen bleiben konstant) in einer Abnahme der Helmholtz'schen Freien Energie  $F$  (2.1).

$$\Delta F = \Delta W - T\Delta S \quad (2.1)$$

$\Delta W$  steht dabei für die geleistete Volumenarbeit,  $S$  für die Entropie des Systems. In isothermen und isobaren Systemen (d.h. neben der Temperatur bleibt auch der Druck konstant), wie man sie in der Praxis üblicherweise vorfindet, muß die sogenannte Gibbs'sche Freie Enthalpie  $G$  abnehmen (2.2).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

$\Delta H$  drückt die Enthalpiedifferenz aus. Aufgrund der Temperaturkonstanz ist daher in beiden Fällen eine Entropiezunahme Voraussetzung für den freiwilligen Ablauf der Metallauflösung. Eine Entropieerhöhung bedeutet aber gleichzeitig den Übergang zu einem Zustand größerer Unordnung, wie er bei der Metallauflösung tatsächlich vorliegt. Schließlich besitzen Metallatome im Gitter einen hohen Ordnungsgrad, der durch den Auflösungsprozeß verloren geht. Im Gegensatz dazu können bei Redoxreaktionen auch Enthalpieänderungen entscheidend sein.<sup>[20]</sup>

Die Korrosion von Metallen in wäßrigen Medien kann analog der Abb. 2.2 betrachtet werden.<sup>[21]</sup> Dabei werden der Metallelektrode Elektronen entzogen, was einer Oxidation entspricht und auf der formal anodischen Seite stattfindet. Während Metallionen in die Lösung übergehen, fließen Elektronen zur Kathode, die, das Fehlen von Sauerstoff angenommen, Protonen aus dem Lösungsmittel zu Wasserstoff reduzieren. Es liegt also eine Redoxreaktion vor.

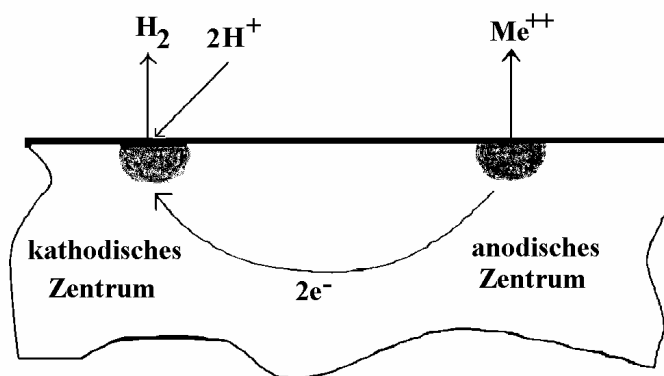


Abb. 2.2. Schematische Darstellung einer „galvanischen Zelle“ auf der Oberfläche eines korrodierenden Metalls.

Die anodische Teilreaktion, die man auch als elektrolytische Korrosion bezeichnet, läßt sich mit (2.3) ausdrücken, wobei Me für ein beliebiges Metall und z für dessen Wertigkeit stehen.



Die in Lösung gehende Metallmasse  $\Delta m$  ist nach dem Faraday'schen Gesetz der elektrischen Ladung Q proportional, wobei man die Atommasse M des Metalls in Betracht ziehen muß (2.4).

$$-\Delta m = \frac{MQ}{zF} \quad (2.4)$$

Unter Berücksichtigung der Dichte  $\rho$  des Metalls läßt sich die anodische Korrosionsstromdichte  $i_A$  nach (2.5) bestimmen, wobei A die korrodierte Fläche in  $[\text{cm}^2]$  ausdrückt,  $\Delta h$  für den Dichteabtrag und t für die Korrosionsdauer stehen.

$$i_A = \frac{Q}{At} = -\frac{\Delta m}{At} \cdot \frac{zF}{M} = -\frac{\Delta h}{t} \cdot \frac{zF\rho}{M} \quad (2.5)$$

### 2.1.3 Thermodynamik der elektrolytischen Teilreaktion

Will man thermodynamische Aspekte elektrolytischer Reaktionen diskutieren, ist es zweckmäßig, die Freie Enthalpie G durch das chemische Potential  $\mu$  zu ersetzen, wobei  $\mu$  eine Zustandsgröße darstellt und sich mathematisch nach Einbeziehung der Stoffmenge n durch (2.6) beschreiben läßt.

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} \quad (2.6)$$

Die Ursache für einen Teilchen- und damit Stromtransport in galvanischen Zellen, wie sie bei Korrosionsvorgängen vorliegen, liegt in einer Änderung des elektrochemischen Potentials  $\tilde{\mu}$ , welches sich aus dem chemischen Potential und dem Galvani-Potential  $\varphi$  zusammensetzt.

$$\tilde{\mu} = \Delta\mu + zF\Delta\varphi \quad (2.7)$$

Das chemische Potential wiederum ist bei konstanter Temperatur und konstantem Druck konzentrationsabhängig.<sup>[20]</sup> Nach Bezug auf einen Standardzustand<sup>0</sup> läßt sich das chemische Potential für den Korrosionsprozeß  $\mu_K$  durch (2.8) beschreiben, wobei R die allgemeine Gaskonstante und  $f_K$  einen Korrekturfaktor darstellen.

$$\mu_K = \mu_K^0 + RT \ln \frac{c_K}{c_K^0} f_K \quad (2.8)$$

Der zweite Term dieser Gleichung gibt die molare Reaktionsarbeit an, die bei reversibler Überführung eines Stoffes aus dem Standardzustand in die gegebene Phase geleistet wird. Der Standardzustand läßt sich so wählen, dass  $c_K^0 = 1$  wird und aus (2.8) eliminiert werden kann.<sup>[22]</sup>

$$\mu_K = \mu_K^0 + RT \ln c_K f_K \quad (2.9)$$

$f_K$  kann als thermodynamischer Aktivitätskoeffizient angesehen werden und repräsentiert den Unterschied zwischen idealem und realem Verhalten. Das Produkt  $c_K f_K$  steht für die thermodynamische Aktivität  $A_K$  des Stoffes  $k$ .

### 2.1.4 Gleichgewicht galvanischer Zellen

Die maximal zu erreichende Nutzarbeit einer galvanischen Zelle ist das Produkt aus entnommener Ladung und der Gleichgewichtsspannung  $U_{\text{rev}}$ . Nach Multiplikation mit der Ladungszahl und der Faraday-Konstanten erhält man die maximale Nutzarbeit pro Formelumsatz (2.10).

$$|\Delta G| = zF |U_{\text{rev}}| \quad (2.10)$$

Die Differenz der elektrischen Potentiale an der Phasengrenzschicht bezeichnet man als Galvanispannung  $U$ .

$$U = \varphi_I - \varphi_{II} \quad (2.11)$$

Aus den vorangegangenen Gleichungen läßt sich die „Nernst’sche Gleichung“ zusammenstellen, mit deren Hilfe sich Gleichgewichtsspannungen galvanischer Zellen bestimmen lassen (2.12).

$$U_{\text{rev}} = \frac{\Delta G^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \Pi A_K^{\nu} \quad (2.12)$$

Nach  $\Delta G = zFU$  läßt sich der linke Term zu der sogenannten Standard-Zellspannung  $U^0$  reduzieren. Durch Einsetzen der Konstanten erhält man für die Standardtemperatur von 293.15 K den in (2.13) vereinfachten Ausdruck.

$$U_{\text{rev}} = U^0 + \frac{0.059}{z} \log \Pi A_K^{\nu} \quad (2.13)$$

Da es nicht möglich ist, Absolutwerte von  $U_{\text{rev}}$  zu messen, benötigt man für Vergleichszwecke ein Bezugssystem. Dieses hat man willkürlich durch die sogenannte Normalwasserstoffelektrode bei 293.15 K festgelegt, deren Zellspannung definitionsgemäß den Wert 0 besitzt. Diese ist so konstruiert, dass ein inertes platinisiertes Platinblech von Wasserstoff unter einem Druck von 1013 hPa umspült wird und in eine Säure der Aktivität  $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/L}$  eintaucht. Nun ist es möglich, durch Kontakt der gewünschten Halbzelle, z.B.  $\text{Me}/\text{Me}^{z+}$ , mit der Normalwasserstoffelektrode, deren Normalpotential  $E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}$  zu bestimmen (2.14). Im Gleichgewichtszustand gilt:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (2.14)$$

Durch Messung zahlreicher Normalpotentiale erhält man die sogenannte elektrochemische Spannungsreihe der Elemente, wobei Metalle mit einem Normalpotential  $>0$  allgemein als

edel, und Metalle mit einem Normalpotential  $< 0$  als unedel angesehen werden („edler“ bzw. „unedler als Wasserstoff“).

### 2.1.5 Die Strom-Spannungs-Kennlinie (Reaktionskinetik und Überspannungen)

Beim Netto-Stromfluß durch eine Elektroden/Elektrolyt-Grenzschicht ändert sich deren Galvanispannung. Je nachdem, ob es sich dabei um positiven (anodischen) oder negativen (kathodischen) Stromfluß handelt, tritt bei  $I \neq 0$  eine positive oder negative Abweichung vom Elektrodenpotential auf. Die Differenz zwischen dem Elektrodenpotential bei Stromfluß und seinem Gleichgewichtswert wird als Überspannung  $\eta$  bezeichnet.

Im Gleichgewicht gilt für die anodische Teilreaktion Gleichung (2.15), wobei für  $\eta = 0$  die Austauschstromdichte  $i_0 = i_{\text{Anode}} = |i_{\text{Kathode}}|$  wird. Dabei ist  $\beta$  bei durchtrittskontrollierten Reaktionen der sogenannte Durchtrittsfaktor und kann Werte von 0 bis 1 annehmen.

$$i_{\text{Anode}} = i_0 \exp\left[\frac{\beta z F \eta}{RT}\right] \quad (2.15)$$

Für die kathodische Teilreaktion gilt:

$$i_{\text{Kathode}} = i_0 \exp\left[-\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right]. \quad (2.16)$$

Durch Addition beider Gleichungen erhält man die Summenstromdichte. Man bezeichnet Gleichung (2.17) auch als Butler-Volmer-Gleichung. Sie gilt immer dann, wenn die Durchtrittsüberspannung geschwindigkeitsbestimmend ist.

$$i_{\text{Gesamt}} = i_{\text{Anode}} + i_{\text{Kathode}} = i_0 \exp\left[\frac{\beta z F \eta}{RT}\right] - i_0 \exp\left[\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}\right] \quad (2.17)$$

Trägt man die Stromdichte über dem Potential auf, erhält man für  $\beta = 0.5$  eine Grafik analog der Abb. 2.3.<sup>[23]</sup>

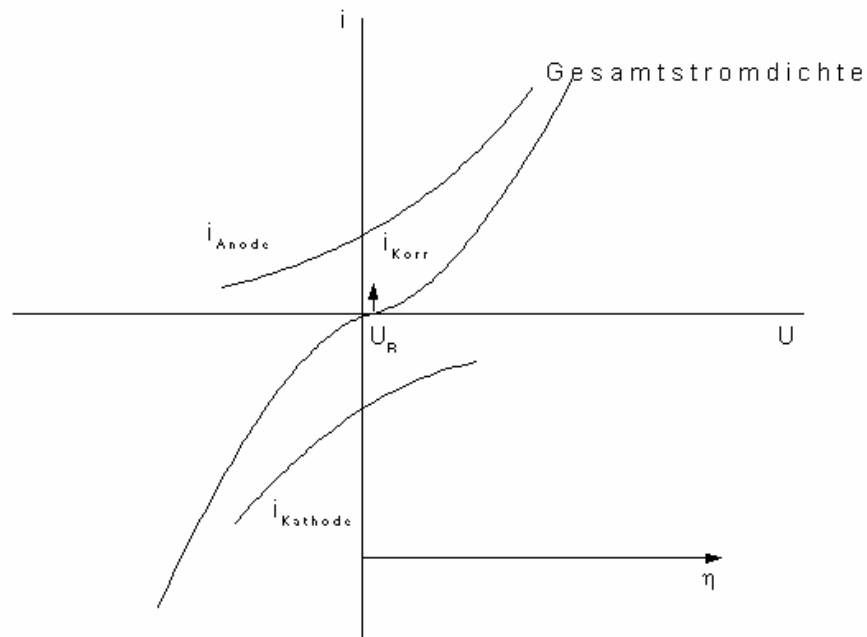


Abb. 2.3. Schematische Darstellung des Stromdichte-Potential-Verlaufs.

Dabei ist  $U_R$  das Ruhepotential bei einer Gesamtstromdichte  $i_{\text{Gesamt}} = 0$  und  $i_{\text{Korr}}$  die Korrosionsstromdichte. Für große Überspannungen kann je nach der Polarität entweder die Anoden- oder die Kathodenstromdichte vernachlässigt werden. In diesem Fall lässt sich die Überspannung anhand der Tafel-Gleichung (2.18) bzw. durch Extrapolation des exponentiellen Teils der Teilkurven bestimmen.<sup>[24]</sup>

$$\eta = a + b \log |i| \quad (2.18)$$

Für den anodischen Vorgang sind die Größen  $a$  und  $b$  festgelegt durch (2.19) und (2.20).

$$a = -\frac{2.3 RT}{(1-\beta)zF} \log i_0 \quad (2.19)$$

$$b = \frac{2.3 RT}{(1-\beta)zF} \quad (2.20)$$

Im kathodischen Fall gelten die Gleichungen (2.21) und (2.22).

$$a = \frac{2.3 RT}{\beta zF} \log i_0 \quad (2.21)$$

$$b = -\frac{2.3 RT}{\beta zF} \quad (2.22)$$

Die Überspannung ist ein Maß für die Hemmung einer Elektrodenreaktion. In der Praxis unterscheidet man vier Arten, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

**Durchtrittsüberspannung:** Die Durchtrittsüberspannung  $\eta_T$  hemmt wie eine Art Widerstand den Austausch von Ladungsträgern an der Phasengrenze zwischen einem Metall und einem Elektrolyten. Sie tritt meist bei Reaktionen mit geringer Austauschstromdichte auf, wobei die Durchtrittsgeschwindigkeit an der Grenzfläche der Elektrode von deren Potential abhängt. Im Gleichgewicht sind die kathodische und die anodische Teilstromdichte betragsmäßig gleich groß.

Durch Veränderung des Elektrodenpotentials, beispielsweise durch Anlegen einer Spannung, wird eine Stromrichtung begünstigt. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der entsprechenden Richtung in dem Maße zu, wie die Reaktionsgeschwindigkeit der anderen Richtung gehemmt wird. Dadurch kommt es zu einer Überspannung und zu einem Stromfluß.

**Diffusionsüberspannung:** Bei schnellem Ladungsdurchtritt an einer Elektrode kann es nahe der Phasengrenze zu einer Verarmung bzw. Anreicherung an Ladungsträgern kommen, die bei der Reaktion verbraucht bzw. gebildet werden. Somit ist die Elektrodenreaktion von der Transportgeschwindigkeit der Teilchen an der Phasengrenze abhängig.

Wegen der Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials nach Gleichung (2.14) ändert sich dieses durch die Verarmung bzw. Anreicherung an Ladungsträgern im Prozessverlauf, wodurch als Folge die Diffusionsüberspannung  $\eta_D$  beobachtet wird.

**Reaktionsüberspannung:** Aufgrund des Durchtritts von Ladungsträgern von einer Phase in die andere kann es zu einer vor- oder nachgelagerten Reaktion (z.B. Solvation, Komplexbildung, etc.) kommen. Ist eine solche Reaktion gehemmt, tritt an der entsprechenden Elektrode eine Verarmung oder Anreicherung von Ladungsträgern ein, was zur Reaktionsüberspannung  $\eta_R$  führt.

Sowohl die Reaktionsüberspannung, als auch die Diffusionsüberspannung beruht auf Konzentrationsunterschieden zwischen Lösung und Phasengrenze, so dass beide Überspannungen auch als Konzentrationsüberspannung bezeichnet werden.

**Kristallisationsüberspannung:** Da Metallionen wegen des besonderen Aufbaus des Metallgitters nicht an jeder beliebigen Stelle des festen Metalls eingebaut werden können, müssen sie solange entlang der Oberfläche diffundieren, bis sie eine geeignete „Wachstumsstelle“ zum Eintritt in das Gitter gefunden haben. Dieser Vorgang kann zu einer Hemmung der Gesamtreaktion werden und zur sogenannten Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  führen. Besonders bei der galvanischen Metallabscheidung an Metallelektroden kann dieser Vorgang der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein.

Die Gesamtüberspannung setzt sich aus der Summe aller Überspannungen zusammen (2.23).

$$\eta = \eta_T + \eta_D + \eta_R + \eta_K \quad (2.23)$$

### 2.1.6 Passivität

Unter Passivität versteht man die Eigenschaft eines Metalls bzw. einer Elektrode, innerhalb eines bestimmten Potentialbereichs die korrespondierende Korrosionsstromdichte auf einem niedrigen Niveau zu halten. Ursache der Passivität ist meist eine weitestgehend deckende Oxid- oder Salzsicht auf der Elektrodenoberfläche, die eine weitere Auflösung des Metalls innerhalb dieses Passivbereiches verhindert. Abb. 2.4 zeigt ein typisches Stromdichte-Potential-Diagramm, wie man es beispielsweise für Eisen erhält.

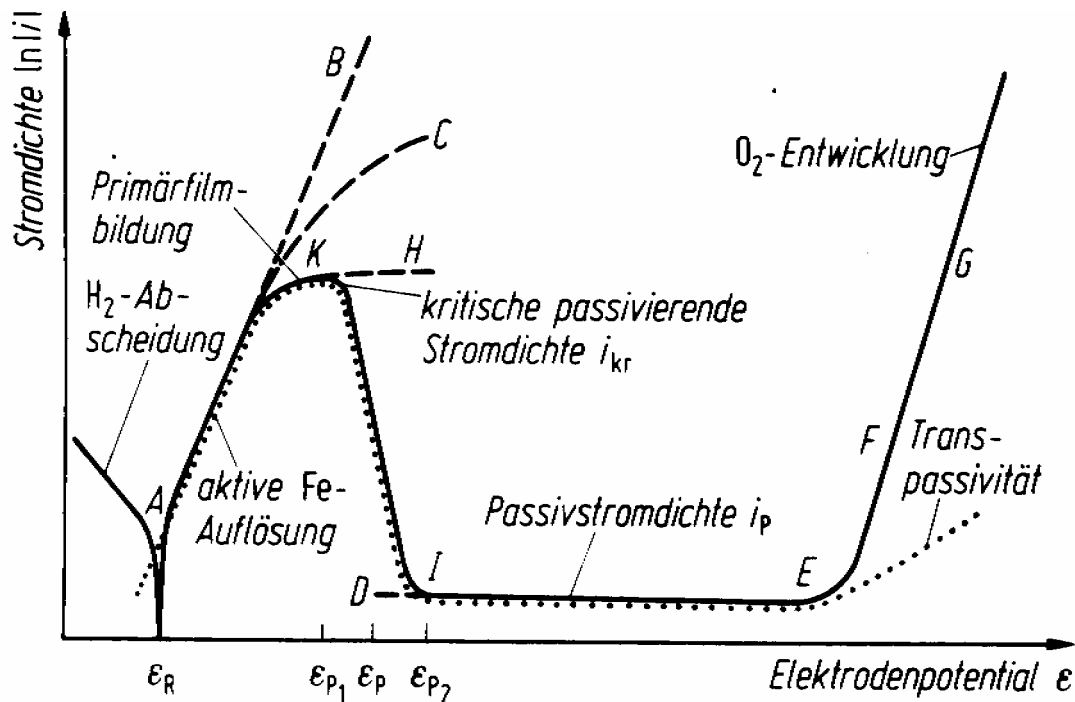


Abb. 2.4. Stromdichte-Potential-Diagramm von Eisen.

Es ist hierbei zu beachten, dass die Stromdichte logarithmisch aufgetragen wurde, um einen größeren Strombereich in übersichtlicher Form abbilden zu können. Dennoch werden auch kleine Veränderungen des Stroms sichtbar. Durch die Logarithmierung erhält man zudem nur positive Stromdichten, so dass sowohl der anodische, als auch der kathodische Anteil oberhalb der Nulllinie dargestellt wird.

Betrachtet man den Verlauf der Stromdichte-Potential-Kurve, oft vereinfacht auch als Strom-Spannungskurve bezeichnet, erkennt man zunächst den Bereich der kathodischen Wasserstoff-Abscheidung bis hin zum Ruhepotential  $\epsilon_R$ . Dieser Ausdruck besagt nicht, dass an diesem Punkt keine Korrosion stattfinden würde; vielmehr heben sich die Anoden- und Kathodenstromdichten gegenseitig auf, und gemäß der Butler-Volmer-Gleichung (2.17) ist der Summenstrom gleich Null. Anschließend findet eine aktive Eisenauflösung statt, die im Punkt K, dem Eisenpeak, gipfelt. Bei diesem Potential erreicht die Metallauflösung ihren höchsten Wert ( $i_{kr}$ ). Den Bereich der aktiven Eisenauflösung nennt man im vorliegenden Fall auch Tafel-Bereich, wobei B die Tafelgerade darstellt. Nun kommt es zur Ausbildung einer oxidischen Deckschicht auf der Eisenoberfläche, die ein erwartetes Ansteigen des Korrosionsstromes bei weiterer Potentialerhöhung verhindert und sogar zu dessen Abnahme um mehrere Zehnerpotenzen führen kann (Passivierung). Nach Überschreiten von Punkt E setzt eine anodische Sauerstoffentwicklung ein, welcher allerdings ein transpassiver Bereich



vorgelagert sein kann, in dem sich die Stromdichte-Potential-Kurve mit der Tafelgeraden G der Teilreaktion



addiert. Während der transpassive Bereich bei Eisen von der  $\text{O}_2$ -Entwicklung überdeckt wird, findet man ihn beispielsweise bei Chrom vorgelagert.

Ein Aktivieren des Metalls auch im Passivbereich ist durch Zusatz aktivierender Stoffe, z.B. durch Chlorid-Ionen, zum Elektrolyten möglich.<sup>[25]</sup>

## 2.1.7 Arten der Korrosion<sup>[3,26,27]</sup>

### 2.1.7.1 Flächen-, Mulden- und Lochkorrosion

Als Flächenkorrosion bezeichnet man den nahezu gleichmäßigen Schichtabtrag über die gesamte Fläche eines Werkstücks. Diese in der Praxis eher selten auftretende Korrosionsart läßt sich meßtechnisch gut verfolgen, da die Korrosionsgeschwindigkeit proportional zum entsprechenden Massen- oder Dickenverlust ist. Sie wird insbesondere an homogenen Werkstücken in Medien, die zu keiner oder einer porösen Deckschichtbildung auf der Werkstoffoberfläche führen, beobachtet. Bei Metallen kann dies in Säuren, bei amphoteren Metallen auch in Alkalien der Fall sein. Auch bei der Korrosion von Metallen in heißen Gasen kann trotz einer Deckschichtbildung Flächenkorrosion auftreten. Ein Beispiel für Flächenkorrosion ist die Korrosion von Reineisen im aktiven Bereich.

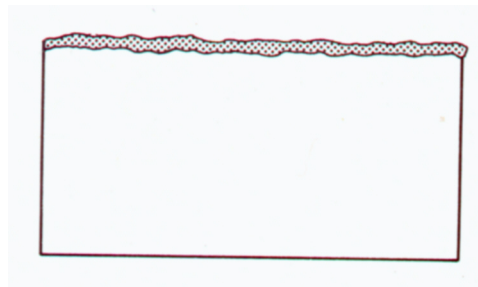


Abb. 2.5. Flächenkorrosion.

Bei der Muldenkorrosion korrodiert ebenfalls die gesamte Werkstoffoberfläche, allerdings mit lokal unterschiedlichen Korrosionsgeschwindigkeiten. Dadurch kommt es zur Bildung von Mulden. Diese Korrosionsart wird häufig bei un- oder niedriglegierten Stählen in der Atmosphäre oder in neutralen wäßrigen Lösungen beobachtet; in der Regel liegen Deckschichten mit örtlich unterschiedlichen Schutzzeigenschaften vor.

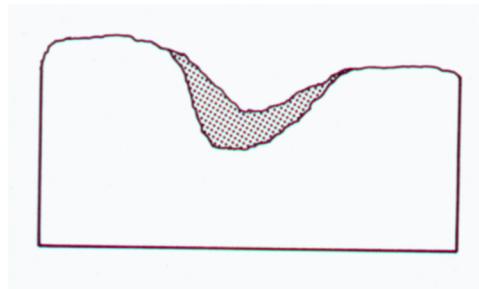


Abb. 2.6. Muldenkorrosion.

Die Lochkorrosion darf nicht mit der Muldenkorrosion verwechselt werden, da bei ersterer lediglich einzelne Stellen korrodieren und nicht die gesamte Werkstoffoberfläche. Bei dieser Korrosionsart erhält die Oberfläche kraterartige Vertiefungen bis hin zu Löchern. Dadurch werden die Trag- und Verformungsfähigkeiten eines Werkstückes herabgesetzt. Lochkorrosion tritt auf, wenn die Oberfläche mit einer korrosionshemmenden Deckschicht überzogen ist, an der an diskreten Stellen Lochkeime entstehen, die nach einer Induktionszeit zu einer anodisch aktiven Stelle werden. Die unbeschädigte Oberfläche wird dabei zur Kathode. Anionen wie Chlorid oder Bromid können Lochkorrosion bei Metallen hervorrufen oder fördern.

Das Auftreten von Lochkorrosion kann elektrochemisch anhand eines plötzlichen Stromdichteanstiegs im Passivbereich charakterisiert werden. Das dazugehörige Potential wird als Lochfraßpotential bezeichnet. Sein Wert ist ein Maß für die Lochfraßempfindlichkeit eines Metalls. Im Loch kommt es häufig zu einer pH-Änderung, da der Austausch mit der Gesamtlösung behindert ist.

### 2.1.7.2 Spaltkorrosion

Bei der Spaltkorrosion wird die Passivität eines Werkstoffes örtlich in Spalten aufgehoben. Hierfür gibt es mehrere Ursachen, die letztlich alle auf eine Verarmung oder Anreicherung bestimmter Anteile des Mediums im Spalt als Folge der Ionenwanderung und des stark verringerten Stoffaustausches zurückzuführen sind.

Wegen des behinderten Sauerstoffzutritts in den Spalt bzw. des verringerten Abtransports von Sauerstoff oder Wasserstoff aus dem Spalt kann das Metall an dieser Stelle verstärkt anodisch in Lösung gehen. Die kathodische Sauerstoffreduktion erfolgt dabei bevorzugt außerhalb des Spalts. Es bildet sich ein Korrosionselement aus, welches sich aufgrund der pH-Unterschiede innerhalb und außerhalb des Spalts stabilisiert. Man spricht in diesem Fall von einem Belüftungselement. Diese Ursache spielt besonders bei un- und niedriglegierten Stählen eine Rolle.

Die Bildung eines Aktiv/Passiv-Elements kann besonders bei nichtrostenden Stählen in sauren Medien auftreten. Durch die Behinderung des Sauerstoff- (oder Wasserstoff-) und Stoffaustausches im Spalt wird der Werkstoff innerhalb des Spalts aktiviert, während er außerhalb im Passivzustand verbleibt.

Stehen unterschiedliche Metalle über einen Spalt in Kontakt, kann zudem Kontaktkorrosion überlagert sein. Spaltkorrosion tritt wie die Lochkorrosion oberhalb eines kritischen Potentials auf. Dieses liegt im allgemeinen unterhalb des Lochfraßpotentials, so dass Spaltkorrosion vor der Lochkorrosion auftritt. Auch hier begünstigen Chloride die Reaktion.

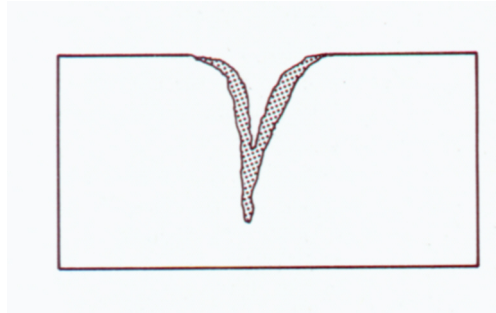


Abb. 2.7. Spaltkorrosion.

### 2.1.7.3 Kontaktkorrosion

Stehen zwei Metalle mit hinreichend unterschiedlichen Normalpotentialen leitend in Kontakt und sind diese von einer Elektrolytlösung umgeben, ist Kontaktkorrosion möglich. Der dabei unedlere Partner stellt die Anode dar und unterliegt zusätzlich einer Eigenkorrosion. Diese Bedingungen findet man beispielsweise bei verschraubten oder geschweißten Werkstücken und Leitungen an feuchter Luft. Kontaktkorrosion ist damit insbesondere im Fahr- und Flugzeugbau von Bedeutung (z.B. in Verbundsystemen wie Aluminium-Stahl, Kupfer-Stahl, usw.).

Kontaktkorrosion macht man sich bei der Verwendung sogenannter „Opferanoden“ zunutze. Dabei schützt man ein Werkstück durch Überzug seiner Oberflächen mit einem unedleren Metall oder einer Legierung, z.B. bei der Verzinkung von Stählen. Das Element der Opferanode muß also ein negativeres Normalpotential besitzen als das zu schützende Material. Das Werkstück wird erst dann merklich vom Elektrolyten angegriffen, wenn die anodische Schutzschicht über einen größeren Bereich vollständig zerstört ist. Solche Schutzschichten sind eine Möglichkeit, die Lebensdauer korrosionsempfindlicher Werkstücke beträchtlich zu erhöhen (s. Kap. 2.1.8).

### 2.1.7.4 Interkristalline und transkristalline Korrosion

Die interkristalline Korrosion ist ein Fall von selektiver Korrosion von Legierungen. Bestimmte Gefügebestandteile, korngrenzennahe Bereiche oder einzelne Legierungskomponenten korrodieren hierbei bevorzugt. Diese Form der Korrosion kann durch inhomogene Wärmebehandlungen und den damit verbundenen Gefügeveränderungen hervorgerufen werden, wie sie beispielsweise beim Schweißen vorliegen können.

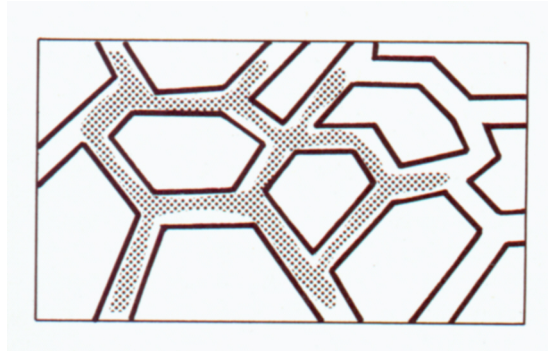


Abb. 2.8. Interkristalline Korrosion.

Unter transkristalliner Korrosion versteht man die durch das Korn des Kristallgefüges laufende Korrosion, bedingt durch Versetzungen im Kristallgitter oder eingebaute Fremdatome.

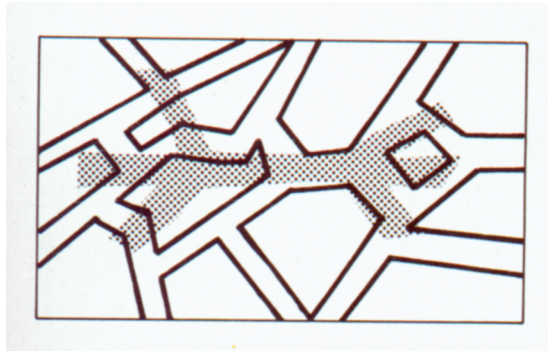


Abb. 2.9. Transkristalline Korrosion.

### 2.1.7.5 Messerschnitt-Korrosion

Scharfe Schnittbildung durch Korrosion unmittelbar neben einer Schweißnaht bezeichnet man auch als Messerschnitt-Korrosion. Sie tritt z.B. durch Anreicherung von Carbiden an diesen Stellen auf. Generell sind Schweißnähte, an denen sich Verunreinigungen anreichern können, besonders korrosionsgefährdet. Weitgehend vermieden werden kann diese Art der Korrosion durch Verwendung von Stählen mit geringem Kohlenstoffanteil (maximal 0.03 %), z.B. Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle.

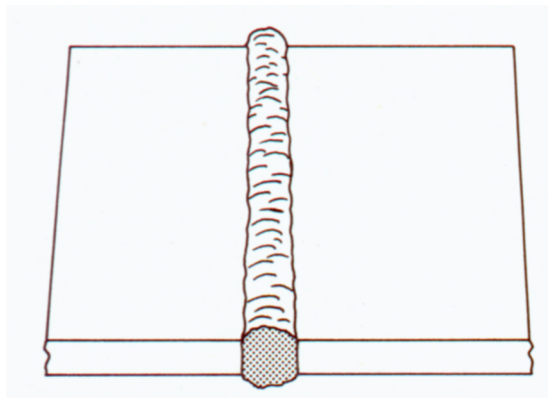


Abb. 2.10. Messerschnitt-Korrosion.

### 2.1.7.6. Spannungsrißkorrosion

Spannungsrißkorrosion tritt nur in bestimmten, unter Spannung stehenden Korrosionssystemen bei Vorliegen entsprechender Systemparameter auf. Sie ist besonders tückisch, da sie nur schwer erkannt werden kann, weil sie unter Rißbildung abläuft, wobei die Rißausbreitung sehr schnell sein kann. Ein Anriß kann zum Verlust der Passivität im Riß und zur Wasserstoffbildung in der Rißspitze führen, was den Weiterriß beschleunigt. Werkstoffe erleiden nur bei gleichzeitigem Zusammentreffen von chemischer und mechanischer Belastung (z.B. durch Biegen, Drücken, Ziehen oder Walzen) diese Art der Korrosion.

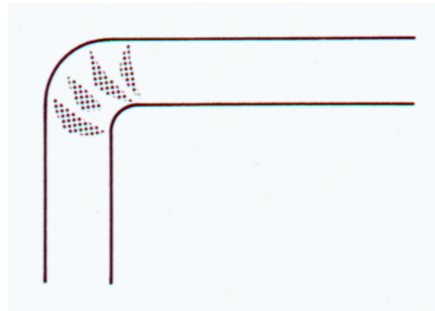


Abb. 2.11. Spannungsrißkorrosion.

### 2.1.7.7. Weitere Korrosionsarten

Neben den hier aufgeführten kennt man eine ganze Reihe weiterer Korrosionsarten, die nur kurz angesprochen werden sollen.

Zur sogenannten strömungsabhängigen Korrosion zählt man die Erosionskorrosion, die Kavitationskorrosion und die stofftransportbeeinflusste Korrosion. Dabei werden durch eine Strömung Reaktanden, Zwischenprodukte oder Produkte der Korrosion an die Metalloberfläche herangezogen oder von ihr wegtransportiert. Zusätzlich schädigen die dabei auftretenden Schub- und Druckspannungen die Deckschichten an der Grenzfläche zwischen Metall und Medium, oder es treten Zerstörungen durch Partikelaufrall oder Blasenimplosion auf.

Im Gegensatz zur Spannungsrißkorrosion kann Schwingungsrißkorrosion in praktisch allen Korrosionssystemen auftreten. Sie tritt beim Zusammenwirken einer korrosiven Belastung mit einer mechanischen Wechselbelastung auf und führt zu meist transkristallinen Rissen (z. B. bei Flugzeugen).

Durch Wasserstoff können Metalle ebenfalls Schäden erleiden, die zu Korrosionsschäden gezählt werden. Dabei setzt Wasserstoff bei vielen Metallen und Legierungen das Verformungsvermögen herab und sorgt für eine Versprödung. Er kann sowohl atomar im Kristallgitter gelöst, molekular an Phasengrenzen, Poren und Mikrorissen angesammelt oder chemisch als Hydrid gebunden sein.

Auf die Korrosion von Nichtmetallen soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

### 2.1.8 Korrosionsschutz

Bei korrosionsgefährdeten metallischen Werkstücken kann die Korrosion u. a. durch Schutzschichten bis zu einem gewissen Grad verzögert oder verhindert werden.<sup>[3]</sup> Geeignete Schutzschichten können neben Metallen auch organische Substanzen bilden. In allen Fällen ist eine gute Adhäsion<sup>[11]</sup> und eine hohe Dichtigkeit der Schutzschicht Grundvoraussetzung für ihre Wirksamkeit. Gewünschte Werkstoffeigenschaften, wie etwa mechanische Belastbarkeit, sollen durch die Schutzschicht nicht beeinträchtigt werden bzw. die Schutzschicht muss eine gewisse Formbarkeit (Duktilität) besitzen. Eine Übersicht über die wichtigsten Schutzmethoden gibt Abbildung 2.12.

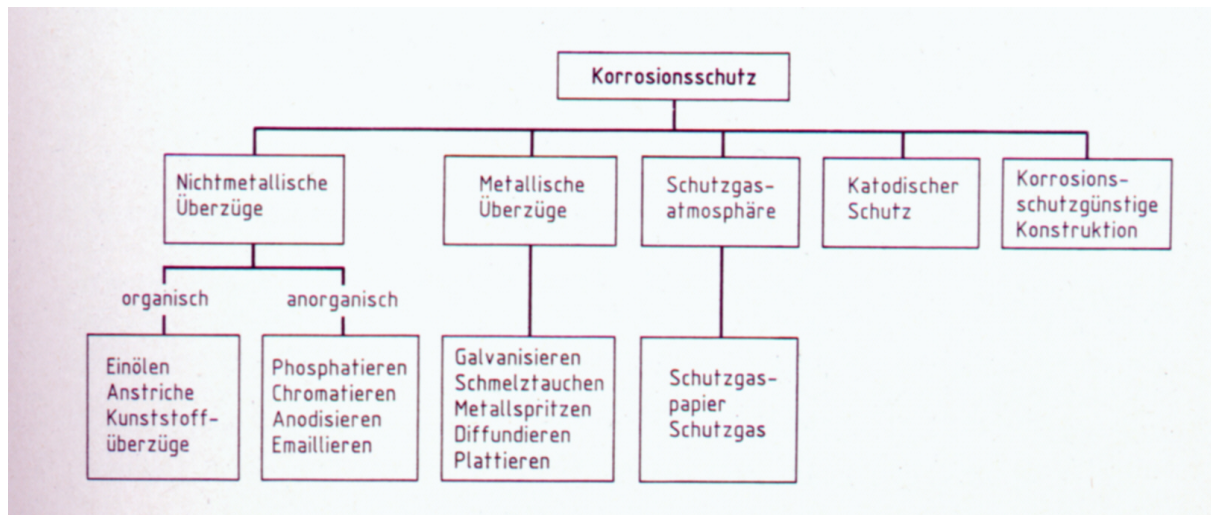


Abb. 2.12. Methoden zum Korrosionsschutz.

Bei Verwendung von inerten Überzügen und Beschichtungen zum Zwecke des Korrosionsschutzes spricht man von passiven Verfahren, da die Korrosion durch Trennung des metallischen Werkstoffs vom korrosiven Mittel verhindert oder zumindest verzögert werden soll. Abbildung 2.13 zeigt einige passive Korrosionsschutzverfahren.<sup>[4]</sup>



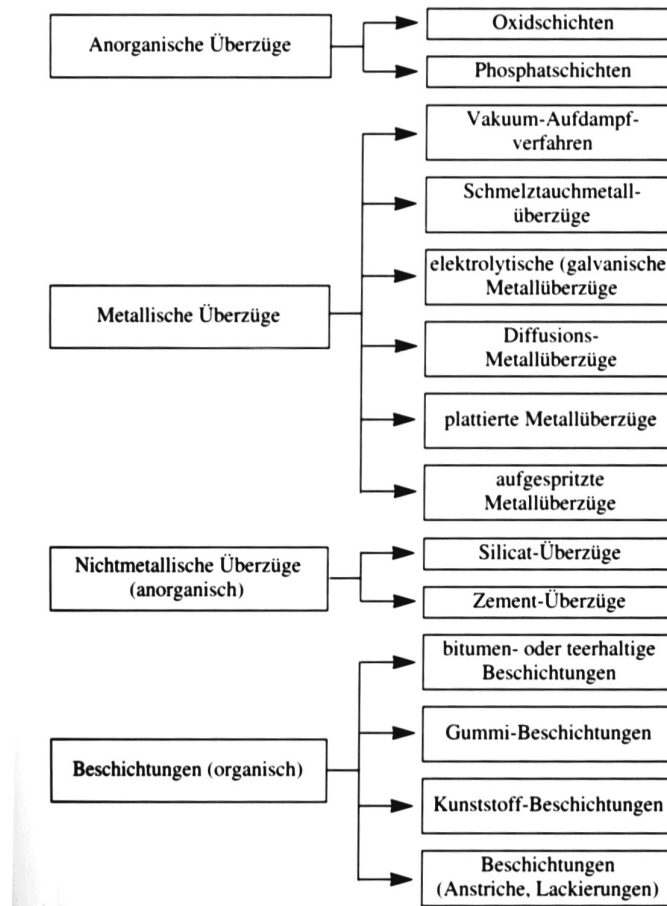


Abb. 2.13. Übersicht der Verfahren des passiven Korrosionsschutzes.

Bei metallischen Schutzschichten ist darauf zu achten, dass das Schichtmetall, sofern es als „Opferanode“ dienen soll, ein verglichen mit dem Werkstück genügend negatives Normalpotential besitzt, so dass es bevorzugt von den die Korrosion auslösenden Medien angegriffen wird. Erst, wenn die Schutzschicht über einen großen Bereich vollständig in Lösung gegangen ist, unterliegt das eigentliche Werkstück der Korrosion. Diese Methode bezeichnet man als „kathodischen Schutz“.

Ebenfalls denkbar sind Schutzschichten aus besonders edlen Metallen. Sofern ihre Dichtigkeit gewährleistet ist, kann der Elektrolyt die inerte Schicht nicht durchdringen und schützt das Werkstück somit langanhaltend vor Korrosion. Dieser Schutzmechanismus ist vergleichsweise teuer und bleibt auf Spezialanwendungen begrenzt. Im Falle nicht absolut dichter Schichten ist er unbedingt zu vermeiden, da verletzte Schutzüberzüge sogar zu erhöhter Korrosion führen können.<sup>[25]</sup>

Kunststoffe und Lacke eignen sich prinzipiell gut zum Schützen von Werkstücken. Allerdings ist in vielen Fällen eine besondere Vorbehandlung der Werkstücke notwendig, damit der Kunststoff bzw. der Lack auf der Oberfläche haften kann. Verglichen mit „Opferanoden“ liegt ein großer Nachteil darin, dass bereits winzige Kratzer, die die Schutzschicht durchdrungen haben, Ursache für einen beginnenden Korrosionsvorgang sein können, der nur noch schwer zum Abbruch gebracht werden kann. Problematisch ist auch das Altern von Kunststoffen und Lacken und die mögliche Diffusion von Wasser in die Schutzschicht, die zum Unterrostern des Werkstückes führen kann.

Zu den elektrochemischen Schutzverfahren zählen der kathodische und der anodische Schutz. In beiden Fällen wird der Metalloberfläche ein Potential aufgezwungen, bei dem die Korrosionsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein ist und auch lokale Korrosionserscheinungen vermieden werden. Die Potentialeinstellung erfolgt durch Polarisation mit Gleichstrom; der dabei fließende Strom wird als Schutzstrom bezeichnet. Um eine kathodische Schutzwirkung zu erreichen, wird das Potential der zu schützenden Oberfläche in negative Richtung gegenüber dem Korrosionspotential verschoben. Im anodischen Fall erfolgt die Potentialverschiebung vom Aktiv- in den Passivbereich; dies ist nur dann möglich, wenn das System einen ausgeprägten Passivbereich besitzt. Elektrochemische Schutzverfahren können nicht oder nur eingeschränkt angewendet werden, wenn die verfahrensbedingt entstehenden Elektrolyseprodukte andere Korrosionsarten begünstigen. So können beispielsweise beim kathodischen Schutz Wasserstoff und Hydroxid-Ionen entstehen. Im Fall von Wasserstoff kann unter anderem Versprödung des Werkstücks (insbesondere bei Titan) durch innere Hydridbildung auftreten, während Hydroxid-Ionen bei amphoteren Metallen wie Aluminium die Oberfläche angreifen können.<sup>[28]</sup>

Oft wird man die Kombination verschiedener Schutzschichten in Betracht ziehen. Fahrzeug- und Automobilkarosserien beispielsweise werden häufig erst verzinkt und danach in mehrstufigen Prozessen mit Lackschichten versehen.



## 2.2 PVD- und IBAD-Verfahren

### 2.2.1 PVD-Verfahren

Unter dem Begriff PVD (Physical Vapor Deposition) faßt man Beschichtungsverfahren zusammen, mit denen Metalle, Legierungen oder chemische Verbindungen durch thermische Energiezufuhr oder durch Teilchenbeschuß im Hochvakuum abgeschieden werden. Beispiele für PVD-Verfahren sind das Aufdampfen im Hochvakuum, das Ionenplattieren oder die Kathodenzerstäubung (Sputtering).<sup>[29]</sup> Aufdampfprozesse erfolgen meist in einer Vakuumkammer mittels eines thermischen oder Elektronenstrahl-Verdampfers, dessen Leistung manuell oder elektronisch gesteuert werden kann. Auf diese Weise lassen sich die meisten Materialien in den Gaszustand überführen, wobei Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt (z.B. Zink) besonders leicht verdampft werden können.

Bei IBAD-Verfahren (Ion Beam Assisted Deposition) wird der Aufdampfvorgang durch Ionenstrahlen unterstützt.<sup>[30,31]</sup> Diese können sich positiv auf die Schichteigenschaften, insbesondere Adhäsion, Dichte und Zusammensetzung, etc., auswirken.<sup>[32-35]</sup>

### 2.2.2 Anwendung und Eigenschaften von Ionenstrahlen

#### 2.2.2.1 Anwendung von Ionenstrahlen

Bei Ionenstrahlverfahren werden Atome oder Moleküle in einer Ionenquelle ionisiert, indem beispielsweise Elektronen aus einer Kathode emittiert werden und auf Gasteilchen, häufig Stickstoff oder Argon, treffen. Dabei entsteht ein Plasma, aus dem die Ionen durch ein elektrisches Feld extrahiert und auf Energien zwischen etwa 50 eV und 300 keV beschleunigt werden können. Neben solchen Ionenquellen finden auch filamentlose Quellen Anwendung, die mit Mikrowellen arbeiten (z.B. ECR-Quellen). Die so erzeugten energiereichen Teilchen lassen sich nun auf einen Festkörper, das Substrat, schießen. Im Regelfall werden sie dabei in den Festkörper implantiert, wobei eine solche Implantation für nahezu jede beliebige Kombination von Ionen und Substrat möglich ist. Die Eindringtiefe der Ionen hängt neben ihrer Energie und Masse auch von der Masse der Substratatome ab. Durch gezielte Ionenimplantation ist es möglich, viele Eigenschaften der Substratoberfläche sowie des oberflächennahen Bereiches in gewünschter Weise zu verändern.<sup>[36]</sup>

Eine große Anwendungsbreite finden Ionenstrahltechniken bei der Darstellung von Halbleitern. Weiterhin lassen sich sowohl mechanische, chemische, optische, als auch die Korrosionseigenschaften von Festkörpern verändern. Es ist außerdem möglich, durch Ionenimplantation oberflächennahe Schichten chemisch umzuwandeln. So kann beispielsweise durch den Beschuß eines Chromtargets mit Stickstoff-Ionen Chromnitrid gebildet werden.<sup>[33]</sup> Bei einigen Metallen ist außerdem Oberflächenpassivierung durch Ionenbeschuß möglich. Weitere Anwendungen von Ionenstrahlen bestehen in der Härtung von Metallen, der Herstellung von Lichtleitern, der Modifikation von Polymeren und der Verbesserung der Adhäsion<sup>[34]</sup> dünner Schichten. Selbst die Umwandlung metallischer Schichten in Isolatoren ist durch Verbindungsbildung möglich. Ausführliche Übersichten über die Möglichkeiten der Ionenstrahltechnologien und ihrer Anwendungsbereiche finden sich in der Literatur.<sup>[37-39]</sup>

Ein wesentlicher Vorteil der Ionenimplantation besteht in der Möglichkeit, fast jedem Grundmaterial ein definiertes Profil an Fremdatomen aufzuprägen. Da es sich dabei um einen

Nichtgleichgewichtsprozeß handelt, erlaubt es das "Einfrieren" der entstehenden, oft metastabilen Oberflächenlegierung bzw. -verbindung. Dieser Prozeß wird meist bei einer niedrigen Temperatur durchgeführt und ändert die Fertigungstoleranzen und den Zustand der Oberflächenbearbeitung von Bauteilen und Werkzeugen praktisch nicht.

### 2.2.2.2 Wechselwirkungen zwischen Ionen und Festkörpern

Trifft ein energiereiches Ion auf einen Festkörper, kommt es zu Wechselwirkungen mit den oberflächennahen Substratatomten. Diese können zum Eindringen des Ions führen, aber auch zur Umordnung der Atome in der Randschicht sowie zur Emission von Teilchen und Strahlung von der Oberfläche. Bei niedriger Energie des Ions kommt es nach seinem Eindringen in das Substrat zu einer Folge von Stößen zwischen ihm und den Festkörperatomen, wobei das Ion bei jedem Stoß Energie verliert.

Ferner besteht die Möglichkeit, dass das Ion zurückgestreut wird und den Festkörper wieder verläßt, was jedoch für Energien oberhalb 1 keV bei großem Einfallswinkel verhältnismäßig wenig wahrscheinlich ist. Generell gilt, dass die Wahrscheinlichkeit der Rückstreuung bei kleinem Einfallswinkel zunimmt. Die Energieübertragung vom Ion zum Substrat kommt im wesentlichen durch zwei voneinander unabhängige Prozesse zustande:<sup>[40,41]</sup>

1. Durch eine elastische Wechselwirkung des Ions mit den Kernen der Substratome bei hohen Energien bzw. mit den Substratatomten bei niedrigen Energien, auf die ein Teil der Energie des Ions übertragen wird (nukleare Stöße), oder
2. durch eine unelastische Wechselwirkung mit den gebundenen Elektronen des Substrats (elektronische Wechselwirkung), wobei der Energieverlust des Ions zur Anregung und Ionisierung der Substratome und damit zur Emission von Teilchen oder Strahlung führt.

Zwar sind weitere Energieverluste des Ions, die als Folge von Kernstößen auftreten können, z.B. durch Ladungsaustausch, Kernreaktionen, Kernanregung und Bremsstrahlung, denkbar, diese können aber bei niedrigeren und mittleren Ionenenergien vernachlässigt werden.

Bei der Modifikation von Oberflächen mittels Ionenstrahlen treten die in Abb. 2.14 schematisch dargestellten Wirkungen auf.<sup>[36]</sup>

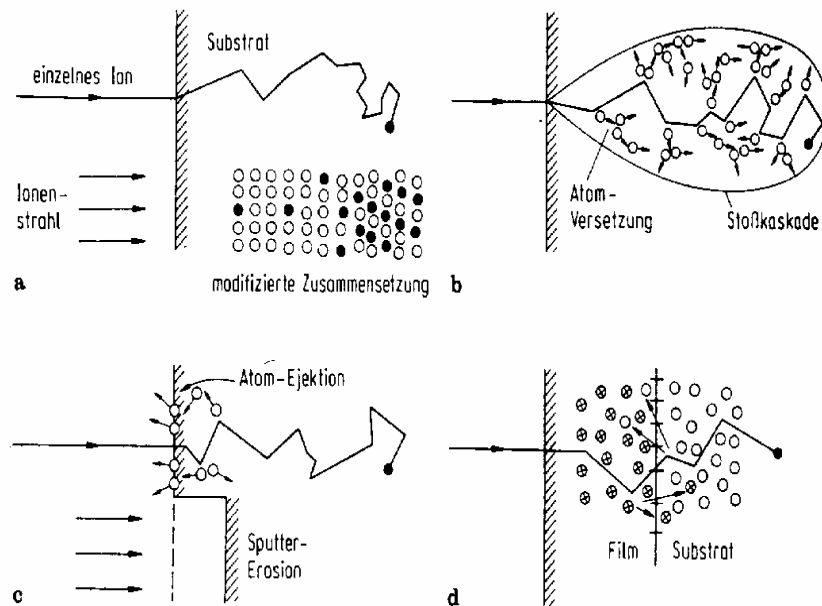


Abb. 2.14. Bei der Oberflächenmodifikation durch Ionenbeschuss auftretende Prozesse: a) Ionenimplantation, b) Strahlenschäden, c) Sputtering (Zerstäubung), d) Ionenstrahlmischen.  
 • implantierte Atome, ○ Substrat-Atome, ⊗ Dünnschicht-Atome.

Bei der Ionenimplantation (Abb. 2.14 a) erhält man ein Konzentrationsprofil an Fremdatomen im Substrat und damit eine geänderte Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich. Die Verteilung der Fremdatome hängt von der Ionenart, ihrer Anfangsenergie sowie vom Targetmaterial ab.

Strahlenschäden (Abb. 2.14 b) entstehen als Folge der Kernstöße. Dabei kann ein Ion durch sein Eindringen in das Substrat eine Stoßkaskade entlang seiner Bahn auslösen, die mehrere hundert Targetatome aus ihrer ursprünglichen Position versetzen kann. Solche Strahlenschäden lassen sich zum Teil durch eine geeignete Temperaturbehandlung ausheilen.

Im Falle der Zerstäubung (Sputtering) von Targetmaterial (Abb. 2.14 c) werden durch die Stoßkaskade ein oder mehrere Atome aus dem Substrat hinausgestoßen (ejiziert). Dadurch kommt es zu einer Begrenzung der Maximalkonzentration des implantierten Elements, da auch implantierte Ionen ejiziert werden können. Die Schichtdicke fällt unter Umständen geringer aus als gewünscht.

Beim Ionenstrahlmischen (ion beam mixing, Abb. 2.14 d) wird zunächst durch Aufdampfen oder ein anderes Beschichtungsverfahren eine dünne Fremdelementschicht auf das Substrat aufgebracht. Dann sorgt der Beschuss mit inerten Ionen für eine Durchmischung von Substrat- und Schichtatomen. Dieser Prozess ist bei nicht zu hoher Dosis frei von der zuvor genannten Limitierung der Maximalkonzentration des Fremdelementes, wird aber durch die Schichtdicke begrenzt und ist deshalb abhängig von der Ionenenergie, da die Ionen die Schicht ganz durchdringen müssen (s. auch Kap. 2.2.2.6).

### 2.2.2.3 Implantationsprofile

#### Konzentrationsverteilung der implantierten Ionen

In ein Substrat dringende Ionen beschreiben aus zuvor genannten Gründen einen Polygonzug als Bahn und kommen statistisch verteilt zur Ruhe. Die Distanz, die ein Ion dabei im Mittel zurücklegt, nennt man Reichweite  $R$ ; deren Projektion auf die Einfallsrichtung wird als projizierte Reichweite  $R_p$  mit der Standardabweichung  $\Delta R_p$  bezeichnet ( $R_p < R$ ). Die zu  $R_p$  senkrechte Richtung wird durch die laterale Standardabweichung  $\Delta R_L$  definiert (Abb. 2.15). Entlang der Achse  $x$  des Einfalls kann das Implantationsprofil nach der Theorie von Lindhard, Scharff und Schiott (LSS-Theorie) durch eine Gaußverteilung angenähert werden.<sup>[42]</sup>

$$N(x) = N_s (\sqrt{2\pi} \Delta R_p)^{-1} \exp[-(x - R_p)^2 / 2\Delta R_p^2]. \quad (2.25)$$

$N_s$  ist dabei die Dosis, d.h. die Zahl der pro Flächeneinheit implantierten Ionen. Das Maximum der Konzentration, d.h. das Verhältnis Ionen je Volumeneinheit) liegt bei  $x = R_p$  und beträgt

$$N_{\max}(x) = N_s [\sqrt{2\pi} \Delta R_p]^{-1}. \quad (2.26)$$

In lateraler Richtung kann die Verteilung ebenfalls durch eine Gaußverteilung in der Form  $\exp(-y^2/2\Delta R_L^2)$  beschrieben werden.<sup>[43]</sup>

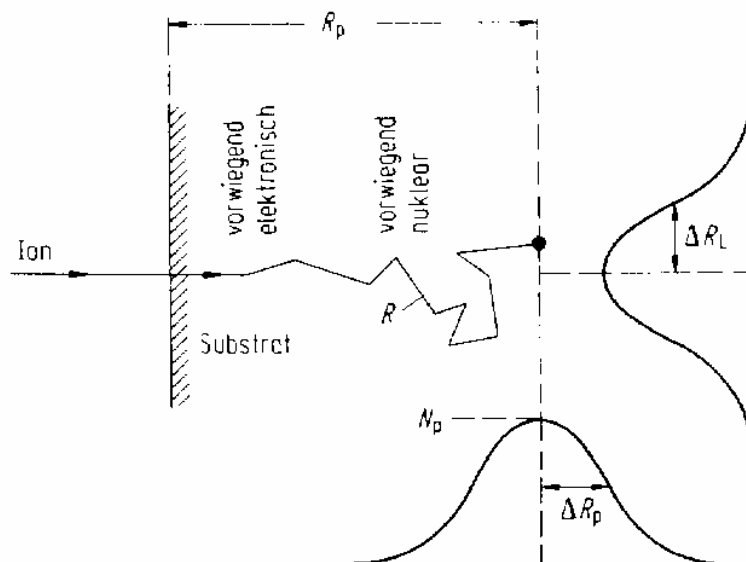


Abb. 2.15. Reichweite  $R$ , projizierte Reichweite  $R_p$ , Standardabweichung  $\Delta R_p$  und laterale Standardabweichung  $\Delta R_L$  der implantierten Ionen in schematischer Darstellung.

Die maximale Konzentration an Fremdatomen im Substrat  $C_{\max}$  beträgt ohne Berücksichtigung des Sputtereffekts in Atom-%:

$$C_{\max} = N_{\max} M / (\delta N_A), \quad (2.27)$$

wobei  $M$  für die molare Masse und  $\delta$  für die Dichte des Substrats stehen,  $N_A$  ist die Avogadrokonstante mit  $6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

### Ionenreichweite

Die Reichweite der Ionen im Substrat hängt überwiegend von der elektronischen Energieverlustrate  $S_e(E)$  und der nuklearen Energieverlustrate  $S_n(E)$  ab. Dabei ist  $S_e(E)$  durch die Abhängigkeit  $S_e(E) = k_e \cdot E^{1/2}$  proportional zur Ionengeschwindigkeit  $k_e$ .  $S_n(E)$  wächst bei kleinen Energiewerten linear mit  $E$ , erreicht ein Maximum und sinkt schließlich bei größeren Energien aufgrund der abnehmenden Wechselwirkungszeit. Nach der LSS-Theorie ergibt sich die Gesamtverlustrate unter Berücksichtigung der Eindringtiefe  $x$  annähernd zu:

$$dE / dx = S_n(E) + S_e(E). \quad (2.28)$$

Für die Reichweite  $R$  gilt damit:

$$R = \int_0^R dx = \int_0^{E_0} dE / [S_n(E) + S_e(E)]. \quad (2.29)$$

Hierbei ist  $E_0$  die Anfangsenergie des Ions.

Wie in Abb. 2.15 anschaulich dargestellt, ist die Bahn des eindringenden Ions relativ geradlinig, solange die elektronische Abbremsung vorherrscht. Erst wenn die Abbremsung durch Stöße dominiert, wird der Zickzackkurs ausgeprägter und die Stoßfolge dichter.

Sind  $S_n(E)$  und  $S_e(E)$  bekannt, läßt sich nach (2.28) die Reichweite  $R$  und daraus  $R_p$  und  $\Delta R_p$  mit Hilfe folgender Näherungen berechnen:

$$R_p \cong R / [1 + (M_2 / 3M_1)], \quad (2.30)$$

$$R_p \cong 2/3 [\sqrt{M_1 M_2} / (M_1 + M_2)] R_p. \quad (2.31)$$

$M_1$  und  $M_2$  sind hierbei die Massen des Ions bzw. des Targetatoms.

### Der Channeling-Effekt

Sich in Richtung einer niedrig indizierten Kristallachse bewegende Ionen werden wie in einem „offenen Kanal“ geführt und wegen dieses „channeling“ in Ioneneinfallrichtung schwächer als in einem amorphen Material abgebremst.<sup>[36]</sup> Dies ist beispielsweise zutreffend für einen Bereich zwischen zwei Kristallebenen innerhalb eines Einkristall-Substrats. Durch die geringere Abbremsung ändert sich zwangsläufig die Reichweite der Ionen. Dies verdeutlicht Abb. 2.16.

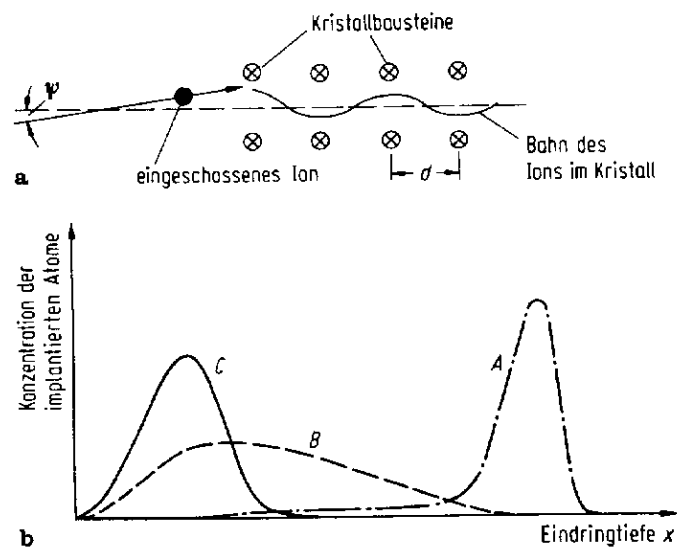


Abb. 2.16. Channeling-Effekt. a) Schematische Darstellung eines Ions in einem Kanal. Der Einfallswinkel  $\psi$  des Ions ist kleiner als der kritische Winkel  $\psi_c$ , bei dem die Ionen aus dem Kanal herausgestreut werden. b) schematische Reichweiteverteilung für die Fälle A:  $\psi < \psi_c$ , Channeling, B:  $\psi \approx \psi_c$ , Streuung aus den Kanälen heraus, Dechanneling, C:  $\psi > \psi_c$ , kein Channeling, Random, d.h. Verteilung gemäß der LSS-Theorie.

#### 2.2.2.4 Strahlenschäden

Implantierte Ionen können durch elastische Zusammenstöße mit Targetatomen auf diese ausreichend Energie übertragen, um sie aus ihren Gitterplätzen zu versetzen. Da schwere, energiereiche Ionen bedeutend mehr Energie übertragen können, als der zur Versetzung notwendigen Energie entspricht, können bereits versetzte Targetatome ihrerseits weitere Atome aus ihren Positionen drängen. Die Folge ist eine Stoßkaskade und eine Anhäufung von Leerstellen und Zwischengitterplätzen (Frenkel-Defekten) sowie Clustern entlang bzw. am Ende der Ionenbahn. Dabei ist einleuchtend, dass leichte Ionen weitaus geringere Strahlenschäden verursachen als schwere Ionen gleicher Energie.

Strahlenschäden können so gravierend sein, dass eine Amorphisierung der oberflächennahen Schicht eintritt.<sup>[44-46]</sup> Bei Metallen tritt dieser Fall allerdings nur selten ein (abhängig von der Temperatur).

#### 2.2.2.5 Sputtering während der Ionenimplantation

Nicht zu vernachlässigen ist das Sputterphänomen, welches an der Targetoberfläche stattfindet und besonders von Bedeutung ist, wenn diese mit schweren Ionen hoher Implantationsdosis regelrecht bombardiert wird. Dabei wird ein Teil des Substrats oder einer bereits aufgetragenen Schicht durch Zerstäubung (Sputtern) wieder entfernt.<sup>[47]</sup> Die Folge ist eine beträchtliche Erosion der Oberfläche und einhergehend eine Veränderung des Implantationsprofils.<sup>[36]</sup> Die Anzahl der pro einfallendem Ion aus der Oberfläche herausgelösten Teilchen wird als Zerstäubungs- oder Sputterkoeffizient bezeichnet. Dieser ist vor allem abhängig von der Ionenmasse und dem Ioneneinfallswinkel, ebenso von der Rauheit, der kristallinen Struktur und der Oberflächenbindungsenergie des Targetmaterials. Aufgrund dieser komplexen Abhängigkeiten ist bislang keine umfassende mathematische

Beschreibung des Sputterprozesses gelungen, so dass Sputterkoeffizienten experimentell bestimmt werden müssen.

Beim präparativen Arbeiten unter IBAD-Bedingungen ist darauf zu achten, dass aus oben genannten Gründen die tatsächliche Schichtdicke von der gewünschten mehr oder weniger stark abweichen kann. Bei Zink beträgt diese Differenz bei Ionenenergien von 3 keV und einem I/A-Verhältnis (d. i. der Quotient aus auf das Substrat auftreffenden geladenen und ungeladenen Teilchen) von 0.005 etwa 5 %.

Der Effekt des Sputterns kann aber auch hilfreich sein, wenn man Oberflächen vor dem Beschichten von störenden Ablagerungen befreien will (z.B. von Sauerstoff und Oxid-Schichten, Fett und Öl). In diesem Fall beschießt man das Substrat mit der gewünschten Dosis meist inerte Ionen und erhält somit eine gereinigte Oberfläche (Ionenstrahlätzen, Vorsputtern), die anschließend mit oder ohne Ionenstrahlunterstützung beschichtet werden kann. Die Ionendosis richtet sich dabei nach dem gewünschten Reinigungsgrad und wird über den gemessenen Ionenstrom und die entsprechende Beschußdauer bestimmt. Üblicherweise gibt man die daraus resultierende „Sputterladung“ nach der Beziehung  $Q = I \cdot t$  in  $\mu\text{C}$  an. Dabei kann man davon ausgehen, dass eine Sputterladung von etwa 5000 – 10000  $\mu\text{C}$  für die meisten Anforderungen ausreichend ist, was einer Ionendosis von etwa  $5 \times 10^{16} - 10^{17}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  entspricht. Beschießt man Edelstahl mit Argonionen mit einer Energie von 1.5 – 3 keV, lassen sich dadurch etwa 150 – 200 Monolagen zerstäuben. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass kein zusätzlicher experimenteller Schritt notwendig ist, da das Substrat direkt in der Beschichtungsapparatur gereinigt wird.

### 2.2.2.6 Ionenstrahlverfahren

Eine Übersicht über gegenwärtige Ionenstrahlverfahren bietet Abb. 2.17.

Im Fall der Ionenimplantation (Abb. 2.17 a) entsteht durch den Beschuß eines Substrats mit energiereichen Ionen eines Fremdelements eine modifizierte Randschicht, beispielsweise eine Legierung oder eine chemische Verbindung. Dieses Verfahren findet sowohl in der Halbleitertechnologie als auch bei der Vergütung von Metalloberflächen industrielle Anwendung. Auch die Darstellung von Nanoclustern kann durch Ionenimplantation erfolgen.<sup>[48-52]</sup>

Beim Ionenstrahlmischen (atomic mixing, ion beam mixing, Abb. 2.17 b) muß zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden.<sup>[53]</sup> Einerseits kann das Mischen ausschließlich durch Stoßprozesse und somit rein physikalisch zustande kommen, andererseits können durch den über den Ionenstrahl ausgelösten Massentransport zusätzlich chemische Effekte (z. B. Verbindungsbildung und Bildung von Legierungen) auftreten.<sup>[54]</sup> In beiden Fällen kommt es zu einem atomaren Vermischen dünner Schichten mit dem Substrat, was sich entscheidend auf die Schichteigenschaften auswirken kann (beispielsweise Amorphisierung bei Halbleitern) (s. auch Kap. 2.2.2.2).

Das im Rahmen dieser Arbeit angewandte Verfahren ist das Ionenstrahlunterstützte Beschichten (Abb. 2.17 c), auch dynamisches Ionenstrahlmischen (dynamic ion beam mixing) genannt.<sup>[55-58]</sup> Allgemein wird hierbei eine Schicht aus einer oder mehreren Komponenten unter gleichzeitigem oder abwechselndem Ionenbeschuß auf ein Substrat gebracht. Im Falle reaktiver Ionen können dabei chemische Verbindungen innerhalb der Schicht gebildet werden (z.B. Nitride, Carbide, Oxide usw...). Im Gegensatz zu der

vorangegangenen Methode besteht prinzipiell keine Schichtdickenlimitierung, was dieses Verfahren besonders für industrielle Anwendungen interessant macht.

Ebenfalls von Bedeutung ist das sogenannte Grenzschicht-Mischen (Abb. 2.17 d), welches eine Variante des Ionenstrahlmischens darstellt und besonders zur Adhäsionsverbesserung aufgestäubter oder aufgedampfter Schichten dient.<sup>[59]</sup>

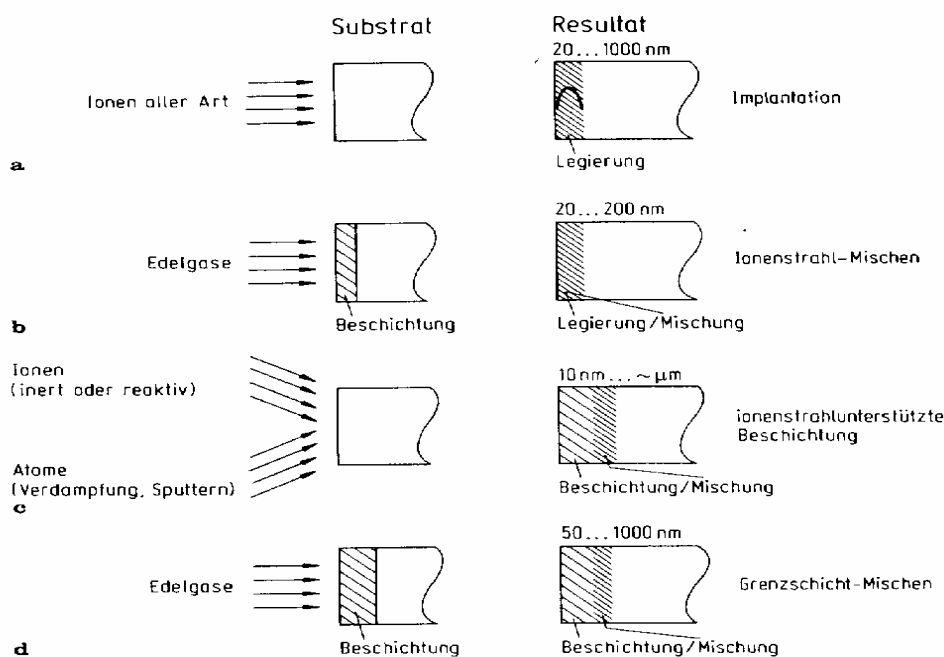


Abb. 2.17. Ionenstrahlverfahren in schematischer Darstellung. a) Ionenimplantation. b) Ionenstrahlmischen. c) Ionenstrahlunterstütztes Beschichten. d) Grenzschicht-Mischen.

### 2.2.3 Ionenquellen

Ein Ionenstrahl besteht aus einer großen Zahl geladener Atome oder Moleküle, die sich mit annähernd gleicher Energie und Richtung bewegen. Ihre Flugbahn kann ihrer Ladung wegen durch elektrische und magnetische Felder beeinflusst werden. Die Erzeugung von Ionenstrahlen geschieht in Ionenquellen, wobei man verschiedene Arten von Ionenquellen unterscheidet.

Ein in Heidelberg eingesetzter Quellentyp ist die sogenannte Multicusp-Ionenquelle (MUCIS), die von der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt entwickelt und von der Heidelberger Arbeitsgruppe modifiziert wurde (Abb. 2.18).<sup>[60]</sup>



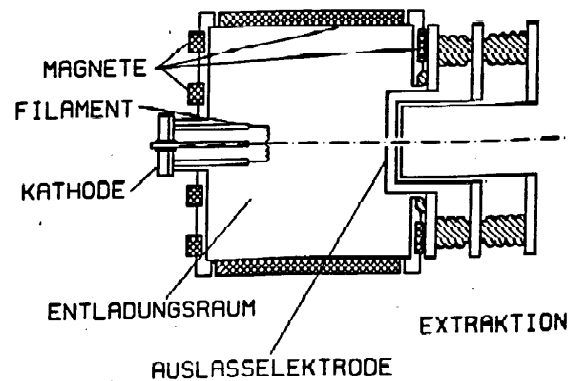


Abb. 2.18. Querschnitt der Multicusp-Ionenquelle MUCIS.<sup>[60]</sup>

Mit mehreren geheizten Filamenten (in diesem Fall vier Tantalwendeln) werden Elektronen erzeugt, welche im Entladungsraum auf Gasteilchen (z.B. Argon) treffen und diese ionisieren. Durch ein äußeres, von Permanentmagneten erzeugtes Feld werden die von den Wendeln emittierten Elektronen auf Kreisbahnen bewegt, wodurch ihr zurückgelegter Weg und damit die Stoßwahrscheinlichkeit vergrößert wird. Die Folge ist ein Plasma, welches von einer in der Skizze nicht dargestellten Schirmelektrode durch Anlegen eines positiven Potentials von den Plasmaraumwänden ferngehalten wird, und aus dem mittels einer Accel-Decel-Elektrodenanordnung (in diesem Fall einer Lochextraktion) die Ionen zu Strahlen gebündelt extrahiert werden. Bei der MUCIS-Ionenquelle erhält man durch ein 19-Loch-Extraktionssystem ein breites, weitgehend homogenes Ionenstrahlprofil von bis zu rund 12-15 cm Durchmesser. Auf diese Weise lassen sich Ionen mit Energien zwischen einem und etwa 25 keV erzeugen; der Ionenstrom kann den mA-Bereich erreichen. Alternativ steht ein 1-Loch-Extraktionssystem zur Verfügung.

Will man jedoch großflächigere Proben (ca. 20 cm Seitenlänge und mehr) bestrahlen oder ionenstrahlgestützt beschichten, empfiehlt sich der Einsatz einer ECWR-Ionenquelle (ECWR = electron cyclotron wave resonance). ECWR-Quellen sind filamentlos und verfügen über ein schlitzförmiges Extraktionssystem, welches den Ionenstrahl nicht nur auf einen Punkt fokussiert, sondern über einen größeren Bereich homogen verteilt. Die Abbildungen 2.19 und 2.20 zeigen schematisch den Aufbau der ECWR-Quelle HQ/E-100 UHV der Firma IPT, die zum Bestrahlen der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Schichtsysteme eingesetzt wurde (die außen angebrachten Helmholtz-Spulen sind in den Schema-Zeichnungen nicht zu sehen).<sup>[61,62]</sup>

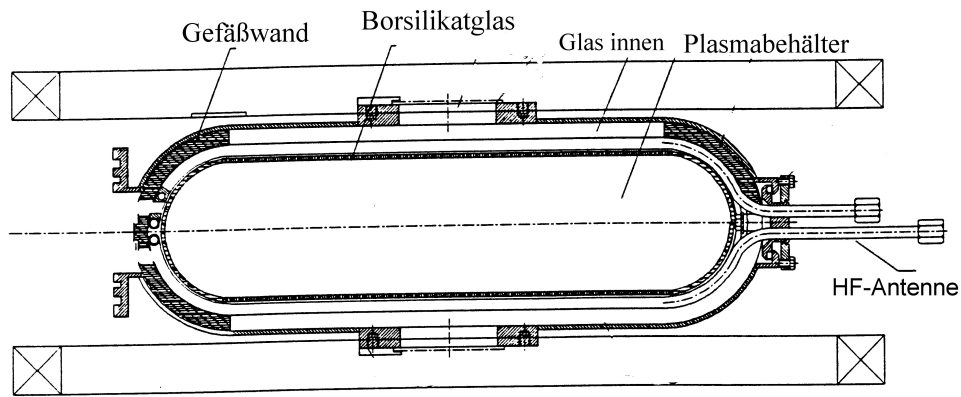


Abb. 2.19. Draufsicht auf die ECWR-Quelle HQ/E-100 UHV.

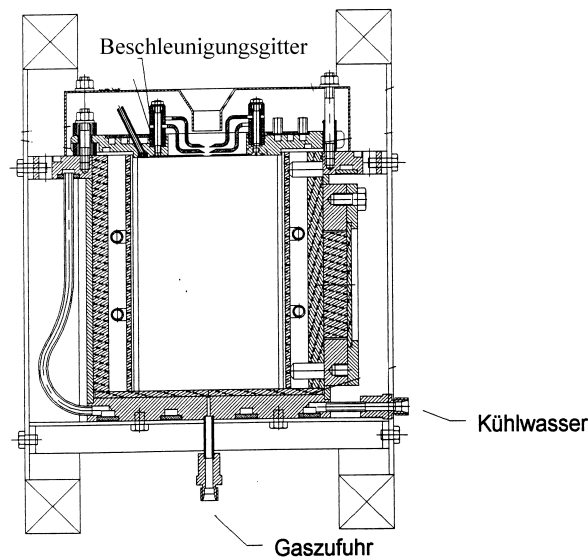


Abb. 2.20. Seitenansicht der ECWR-Quelle HQ/E-100 UHV.

In dieser Ionenquelle wird das Plasma nicht durch eine Elektrode innerhalb der Ionenquelle erzeugt, sondern durch induktive Einkoppelung einer Mikrowelle im MHz-Bereich. Diese wird so weit an die Dimensionen des Plasmagefäßes angepaßt, dass eine stehende Welle im Gefäß entsteht und Resonanz eintritt (ECWR-Effekt). Unter Resonanzbedingungen sind sowohl die Elektronenenergie als auch die Plasmadichte sehr hoch – es lassen sich mit vergleichbar sehr geringen Extraktionsspannungen (100-2000 V) und bei gemäßigttem Hochvakuum ( $10^{-5}$  hPa) hohe Ionenstromdichten und breite weitestgehend homogene Strahlprofile (20 x 30 cm) erreichen. Ein weiterer Vorteil dieser filamentlosen Ionenquelle besteht in der Möglichkeit, mit Reaktivgasen arbeiten zu können, die sonst Quellenbestandteile wie Filamente angreifen würden. Für weitere Details zum Aufbau und zur Funktionsweise von ECWR-Quellen sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[9]</sup>

Weitere Typen von Ionenquellen, wie z.B. Kaufman-Quellen oder ECR-Quellen, sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht besprochen werden.

### 2.2.4 Einfluß der Restgase auf die Schichtqualität

Bei PVD- und IBAD-Verfahren können Verunreinigungen durch Zusammenstöße von Dampfteilchen auf dem Weg von der Verdampfungsquelle zum Substrat mit Restgasteilchen oder beim Auftreffen von Restgasteilchen auf dem Substrat entstehen. Die Stoßwahrscheinlichkeit nimmt mit der Zahl der Restgasteilchen und damit mit dem Druck zu. Der Druck steht in einem umgekehrt proportionalen Verhältnis zur mittleren freien Weglänge der Teilchen, welche die Strecke angibt, die ein Teilchen durchschnittlich ohne Zusammenstoß zurücklegen kann. Sie ist druck-, gasart- und temperaturabhängig. Für hohe Reinheitsgrade muß daher die mittlere freie Weglänge der Dampfteilchen wesentlich größer sein als der Verdampfer-Target-Abstand. Allerdings ist zu beachten, dass nicht jeder Zusammenstoß zu einer Reaktion führt, so dass die tatsächliche Reinheit einer Schicht höher ist, als theoretisch und nach der Kammergeometrie zu erwarten wäre.<sup>[63]</sup>

Zusätzlich hängt der zu erwartende Reinheitsgrad vom Schichtmaterial ab, d.h. ein reaktives Metall wird leichter eine Verbindung mit Restgasteilchen eingehen als ein Edelmetall. Auch die Art und Reaktivität der Restgase sowie das I/A-Verhältnis sind von großer Bedeutung.

## 3. Anlagen und Methoden

### 3.1 Ablauf der Schichtpräparation

In dieser Arbeit wurden etwa 1 mm dicke Stahlsubstrate (Bleche) mit Zink bzw. Zink/Mangan mit Hilfe von PVD- und IBAD-Verfahren beschichtet und die Qualität der entstandenen Oberflächen besonders im Hinblick auf Einsatz im Automobilbau durch nachfolgend beschriebene Methoden bestimmt.

Vor der Beschichtung wurde der Stahl einer systematischen Reinigungsprozedur unterzogen, welche sich aus einer naßchemischen Reinigung mit einem alkalischen Detergenz im Labor und einem nachfolgenden Sputterprozess mit Argonionen in der IBAD-Anlage zusammensetzte.

Die Beschichtung der Stahlsubstrate erfolgte in der IBAD-Anlage „Alligator“ (Anlagenlösung für ionenstrahlgestütztes Aufdampfen auf Targets, Oberflächen und Randschichten), wobei als Schichtmaterialien Zink und Mangan eingesetzt wurden. Die weitaus meisten Schichten wurden unter Beschuß mit Argonionen (unter sogenannten IBAD-Bedingungen) aufgebracht. Neben der Schichtdicke konnten anlagenbedingte Parameter verändert werden, um die Schichtqualität zu optimieren.

Als Kriterium für die Qualität einer Zink- bzw. Zink/Mangan-Schicht diene in erster Linie deren Korrosionsbeständigkeit. Aggressive Umweltbedingungen wurden in Salzsprühtests nach DIN 50021, Wechseltests nach VDA 621-415 sowie bei Freilandversuchen (DYKO-Tests) simuliert. Als elektrochemische Meßmethode wurde die Aufnahme von Potential-Zeit-Diagrammen ausgewählt. Die mechanische Belastbarkeit der Oberflächen wurde durch Adhäsionsversuche und Steinschlagtests beurteilt. Die Schweißbarkeit wurde mittels Laserschweißversuchen bewertet. Durch einen Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit denen einer galvanisch beschichteten Referenz der französischen Fima Sollac wurde die Qualität einer Schicht beurteilt.

Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen), kombiniert mit EDX-Spektroskopie (energy dispersive X-ray analysis), einiger ausgewählter Schichten ergänzten die analytischen Verfahren.

Daraus ergibt sich für die meisten Versuche folgender genereller Ablaufplan:

- Reinigung der Stahlsubstrate (naßchemisch und durch Sputtern)
- Beschichtung mit Zink oder Zink/Mangan durch PVD- und IBAD-Verfahren unter Variation der Parameter
- Analytische Verfahren zur Qualitätsbeurteilung
- Anwendungsorientierte Verfahren zur Beurteilung der Praxistauglichkeit

## 3.2 Material

### 3.2.1 Eigenschaften und Zusammensetzung der Stähle

Als Substratmaterial dienten niedriglegierte Stähle („low carbon steels“), welche in Blechform vom französischen Hersteller Sollac (Metz) geliefert wurden. Diese Stahlsorten werden in der Automobilindustrie zur Fertigung von Karosserieteilen eingesetzt. Tabelle 3.1 zeigt die Zusammensetzung der Stähle und deren Bezeichnungen.

Stahl	C	Mn	P	N*	Al	Ti	S	Si	Cu	Ni	Cr	Sn	B	Mo
ES	3	116	8	25*	43	115								
XP 280	63	675	80	50*	45									
IFHR 340	3	710	7	25*	36	84	7	172	8	15	17	3	6	1

Tab. 3.1. Zusammensetzung der Stähle ES, XP 280 und IFHR 340 in  $10^{-3}$  % (\* =  $10^{-6}$  %). Sofern eine Spalte leer ist, liegt kein Wert vor; das Element kann aber in Spuren enthalten sein.

Der ES-Stahl ist ein Standard-Stahl, beim Stahl XP 280 spricht man von einem Bake-Hardening-Stahl („gehärteter Stahl“), während der IF-Stahl einen „höherfesten“ Stahl darstellt. Sie werden beim Fahrzeugbau an unterschiedlichen Stellen eingesetzt, abhängig von ihren Eigenschaften. Der IF-Stahl besitzt eine gute Kaltverformbarkeit und hohe Alterungsbeständigkeit.<sup>[10,64,65]</sup> Der XP-Stahl ist ebenfalls gut kaltverformbar, erhöht aber seine Härte bei der Wärmebehandlung nach dem Lackierprozess („paint-stoving“). Einige wichtige Eigenschaften der Stähle sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

Stahl	Dicke [mm]	R <sub>a</sub> [µm]	R <sub>e</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]
ES	0.9	1.06	154	296
XP 280	1.19	1.64	349	442
IFHR 340	0.8	1.02	235	376

Tab. 3.2. Wichtige Eigenschaften der Stähle ES, XP 280 und IFHR 340. R<sub>a</sub> = Oberflächenrauigkeit, R<sub>e</sub> = Umformfestigkeit, d. i. die Spannung, über der eine plastische Verformung zurückbleibt, R<sub>m</sub> = Zugfestigkeit, bei Überschreitung reißt das Material.

Obgleich sich in früheren Arbeiten herausstellte, dass die Stahlsorte einen Einfluß auf das Korrosionsverhalten der später aufgetragenen Beschichtung besitzt und sich dabei der IF-Stahl als besonders beständig erwies,<sup>[8]</sup> kam nach Vorgabe der Projektpartner im Rahmen dieser Arbeit, um die Probenzahl nicht ausufern zu lassen, ausschließlich der ES-Standardstahl zum Einsatz.

Als Referenzmaterial wurde galvanisch verzinkter ES-Stahl geliefert (Bezeichnung ES+EZ). Die Dicke der Zink-Schicht betrug 8.1 µm.

Tab. 3.3 beinhaltet einige wichtige Eigenschaften von reinem Eisen.

Eisen	Fe
Relative Atommasse	55.847 g/mol
Dichte	7.87 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt	1539 °C
Siedepunkt	3070 °C
Sublimationsenthalpie	+417 kJ/mol
Normalpotential Fe/Fe <sup>2+</sup> gegen Wasserstoff	-440 mV
Normalpotential Fe/Fe <sup>2+</sup> gegen Kalomel	-682 mV

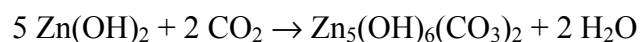
Tab. 3.3. Wichtige Eigenschaften von Eisen.<sup>[66,67]</sup>

### 3.2.2 Zink

Aufgrund des im Vergleich zu Eisen negativeren Normalpotentials (Tab. 3.4) eignet sich Zink hervorragend als Opferanode für den kathodischen Korrosionsschutz von Stählen, insbesondere, weil die Zinkkorrosion im technisch interessanten neutralen pH-Bereich gleichmäßig erfolgt.<sup>[68,69]</sup>



Dabei wird der Verlauf der Zinkkorrosion in erster Linie durch Deckschichten aus festen Korrosionsprodukten bestimmt, die sich im Verlauf der Korrosion ausbilden und die weitere Korrosion erheblich behindern. Als primäres Korrosionsprodukt entsteht zunächst Zinkhydroxid, Zn(OH)<sub>2</sub>, welches ebenso wie das nach Wasserabspaltung vorliegende Zinkoxid, ZnO, amphoteren Charakter besitzt. Die Korrosion von Zink wird im wesentlichen durch die Geschwindigkeit der Auflösung der Deckschicht bestimmt. Diese nimmt aufgrund des amphoteren Verhaltens der Oxidationsprodukte sowohl mit steigendem, als auch mit sinkendem pH-Wert zu. An der Atmosphäre und in Wasser entsteht aus Zinkhydroxid, welches zunächst nur eine mäßig schützende Deckschicht ausbildet, mit Kohlendioxid ein basisches Zinkcarbonat.<sup>[4,70]</sup>



Dieses sehr beständige, in seiner Zusammensetzung dem in der Natur vorkommenden Mineral Hydrozinkit entsprechende basische Carbonat bildet eine sehr gut schützende Deckschicht. Es ist allerdings leicht in Säuren löslich. In der Atmosphäre vorhandenes Schwefeldioxid kann die Auflösung dieser Deckschicht und damit die Zinkkorrosion beschleunigen, da es mit Wasser Protonen bildet, die den pH-Wert erniedrigen und letztlich den Angriff des Elektrolyten ermöglichen.<sup>[4]</sup> Bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen kann sich neben Hydrozinkit auch Simonkolleit, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O, bilden, welches den weiteren elektrolytischen Angriff verzögert. Beide Oxidationsprodukte lassen sich bei Korrosionstests unter Laborbedingungen nachweisen (z.B. mit XRD-Spektroskopie).<sup>[71]</sup> Insgesamt korrodiert Zink trotz seines stark negativen Normalpotentials meist langsamer als Eisen und kann deshalb besonders gut als Überzugsmetall für Stähle eingesetzt werden.<sup>[4]</sup>

Die meisten der in der Industrie gewöhnlich folgenden Weiterverarbeitungsschritte für Stahlwerkstoffe sind daher auf Zink als Basismaterial abgestimmt, wie z.B. das Lackieren in der Automobilindustrie. Zink kristallisiert in einer verzerrten hexagonal dichtester

Kugelpackung.<sup>[66]</sup> Wegen seines niedrigen Schmelz- bzw. Siedepunktes läßt es sich zudem leicht und mit recht hohen Aufdampfraten (hier 30-35 Å/s) verdampfen.

Zink	Zn
Relative Atommasse	65.38 g/mol
Dichte	7.14 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt	419.4 °C
Siedepunkt	908.5 °C
Sublimationsenthalpie	+1308 kJ/mol
Normalpotential Zn/Zn <sup>2+</sup> gegen Wasserstoff	-763 mV
Normalpotential Zn/Zn <sup>2+</sup> gegen Kalomel	-1005 mV

Tab. 3.4. Wichtige Eigenschaften von Zink.<sup>[66,67]</sup>

Zink und lösliche Zinkverbindungen wirken als Zellgifte und teilweise als Ätzstoffe. Sie greifen in erster Linie den Magen-Darm-Trakt an. Die orale Aufnahme von 3-10 g Zinksalzen kann für den Menschen tödliche Wirkung haben. Zinkoxid-Stäube können eingeatmet schädlich sein, im Umgang sind Staubmasken zu tragen.<sup>[72]</sup>

Das zum Beschichten verwendete Zink wurde von der Firma Goodfellow in Form von 19 mm dicken Stangen mit einer Reinheit von 99.9 % geliefert und anschließend anlagengerecht zu Stücken von 10 mm Länge gesägt.

### 3.2.3 Mangan

Mangan besitzt im System Zink/Mangan auf Stahl das negativste Normalpotential (Tab. 3.5) und kann dadurch die Auflösung des Zinks verlangsamen, in dem es selbst als Mn<sup>2+</sup> in Lösung geht.



Zusätzlich wirkt es aber auch passivierend. Mangan existiert in vier verschiedenen Modifikationen ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -Mangan), von denen das  $\alpha$ -Mangan die bei Raumtemperatur stabile Form ist.<sup>[66]</sup> Beim Verdampfen des Mangans im Alligator wurde beobachtet, dass das Metall beim angewandten Druck ( $10^{-5} - 10^{-6}$  hPa) vom Fest- direkt in den Gaszustand übergeht und auf dem Target sublimiert (Aufdampfraten bis 15 Å/s waren dadurch möglich). Mangan ist ein reaktionsfreudiges Element, so dass die Restgase in der Vakuumkammer, insbesondere Sauerstoff, einen großen Einfluß auf die Schichtqualität haben können (Bildung von Braunstein, MnO<sub>2</sub>).

<b>Mangan</b>	<b>Mn</b>
Relative Atommasse	54.938 g/mol
Dichte	7.44 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt	1247 °C
Siedepunkt	2030 °C
Sublimationsenthalpie	+286.1 kJ/mol
Normalpotential Mn/Mn <sup>2+</sup> gegen Wasserstoff	-1180 mV
Normalpotential Mn/Mn <sup>2+</sup> gegen Kalomel	-1422 mV

Tab. 3.5. Wichtige Eigenschaften von Mangan.<sup>[66,67]</sup>

Mangan ist toxikologisch nur von geringer Bedeutung. Dem Metall(-staub) und seinen Verbindungen sagt man fast ausschließlich chronische Giftwirkungen nach, die sich besonders auf Lunge und Nervensystem auswirken.<sup>[72]</sup> Einige Manganverbindungen stehen im Verdacht, Krebs zu erzeugen; akute Vergiftungen können durch KMnO<sub>4</sub> auftreten.<sup>[73]</sup> Die weitaus meisten Manganverbindungen werden jedoch als ungiftig oder mindergiftig eingestuft.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Mangan wurde von den Firmen Ventron und Chempur bezogen und lag in Form von ca. 3-10 mm breiten und rund 1 mm dicken Schuppen mit einer Reinheit von 99.9 % vor.



### 3.3 Darstellung der Schichten

#### 3.3.1 Vorbehandlung der Stahlsubstrate

Bevor ein Stahlsubstrat beschichtet werden kann, ist es erforderlich, dieses einer Vorbehandlung (Vorreinigung) zu unterziehen. Stahloberflächen sind häufig mit Ölen vor Korrosion geschützt oder weisen oxidische Verunreinigungen auf, die ihre Qualität beeinträchtigen können. Eine sorgfältige Vorbehandlung ist zum Erhalt einer fett- und ölfreien Oberfläche unerlässlich.<sup>[3,74-76]</sup> Doch selbst öl-, fett- und oxidfreie Substrate können nicht immer mit befriedigenden Resultaten beschichtet werden. Beispielsweise kann es vorkommen, dass eine auf zu glatt polierten Substraten aufgebrauchte Schicht schlecht oder gar nicht haftet,<sup>[23]</sup> so dass mit der Vorbehandlung eine Aufrauung der Oberfläche durch ein Ätzmittel einhergehen muß, um die Adhäsion des aufgebrauchten Materials zu steigern. Sollen Stähle galvanisch<sup>[77]</sup> oder mit IBAD-Methoden<sup>[8]</sup> beschichtet werden, haben sich stark alkalische, silicat-haltige Polier- und Entfettungsmittel zur Substratreinigung als optimal erwiesen. Dabei lagern sich während des Reinigungsprozesses die Silicate an der Stahloberfläche ab und schützen vor Korrosion. Zur Theorie und zu den Mechanismen des chemischen Polierens und Reinigens sei auf die Spezialliteratur verwiesen.<sup>[8,78-86]</sup>

Der in dieser Arbeit verwendete ES-Stahl mußte entölt werden, was durch Kombination naßchemischer Methoden und Ionenstrahlätzen („Sputtern“) erfolgte. Zunächst wurden die Stahlbleche bei Raumtemperatur in ein Becherglas (bei kleinen Substraten) oder eine Kunststoffwanne („Fotowanne“, bei großen Proben) mit der Reinigungslösung getaucht. Diese Reinigungslösung bestand aus 10 % des alkalischen Detergenz Hakupur 50/380 der Firma Kluthe (Heidelberg) und 90 % vollentsalztem Wasser (s. Tab. 3.6). Kleine Proben (bis 100 x 100 mm) wurden zusätzlich mit Ultraschall<sup>[78,87]</sup> behandelt. Dazu kam das Ultraschallbad Qualilab Transsonic, Modell T 460 H, der Firma Bender & Hobein zum Einsatz. Große Proben (über 100 x 100 mm) wurden ohne Ultrallunterstützung gereinigt; es war dann eine Erhöhung der Reinigungszeit erforderlich. Um eine gleichmäßige Reinigung der Substrate zu gewährleisten, mußten die Bleche nach der halben Reinigungszeit umgedreht werden. Nach 10 min. (bei kleinen Blechen) bzw. 20 min. (bei großen Blechen) wurden die Stahlsubstrate unter fließendem vollentsalztem Wasser gespült und durch Abtupfen mit weichen, fusselfarmen Zellstofftüchern getrocknet. Eine Trocknung im Trockenschrank war nicht möglich, da einige Bleche bereits bei 40 °C nach wenigen Minuten deutliche Anzeichen beginnender Korrosion aufwiesen. Bis zur Beschichtung wurden die einzeln in PE-Flachbeuteln verpackten gereinigten Stähle im evakuierten Exsikkator über Blaugel gelagert, da sich die entölte Stähle als besonders korrosionsempfindlich zeigten (Bildung von Rotrost an Luft innerhalb von weniger als 10 Tagen).

Hakupur 50/380	Zusammensetzung	Konz. [%]	pH
Stark alkalisches Reinigungskonzentrat für stark verschmutzte Teile aus Stahl und Leichtmetallen	Ätzalkali (2.5 – 10 % KOH), phosphatische Tenside und Inhibitoren in wäßriger Lösung, 2.5 – 10 % Kaliumsilitat	10	12

Tab. 3.6. Zusammensetzung und Eigenschaften von Hakupur 50/380, Zusammensetzung gemäß Herstellerangaben, pH-Wert gemäß eigener Messung.

Zur weiteren Behandlung durch Ionenstrahlätzen wurden die gereinigten Stahlsubstrate unmittelbar vor der Schichtdarstellung in die Beschichtungsanlage „Alligator“ eingebaut und nach Erreichen des zum Betrieb der ECWR-Ionenquelle notwendigen Vakuums mit

energiereichen Argon-Ionen beschossen. Die Ionendosis richtet sich allgemein nach dem gewünschten Reinigungsgrad und wird über den gemessenen Ionenstrom und die entsprechende Beschußdauer bestimmt. Üblicherweise gibt man die daraus resultierende „Sputterladung“ nach der Beziehung  $Q = I \cdot t$  in  $\mu\text{C}$  an. Dabei kann man davon ausgehen, dass eine Sputterladung von etwa 5000 – 10000  $\mu\text{C}$  für die meisten Anforderungen ausreichend ist, was einer Ionendosis von etwa  $5 \times 10^{-6} - 10^{17}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  entspricht. Beschießt man Edelstahl mit Argonionen mit einer Energie zwischen 1.5 und 3 keV, lassen sich dadurch etwa 150 – 200 Monolagen zerstäuben. Erfahrungsgemäß war eine Sputterzeit von 20 min. mit ausreichend, um eine gute Schichtadhäsion auf dem naßchemisch vorgereinigten ES-Stahl zu gewährleisten. Direkt im Anschluß wurde die Beschichtung durchgeführt.

### 3.3.2 Die IBAD-Anlage Alligator

Allgemeine Informationen für den Praktiker zur Anwendung von PVD-Verfahren und Vakuumtechnik finden sich ausführlich in der Literatur.<sup>[88-90]</sup> An dieser Stelle sollen nur die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Anlagen aufgeführt werden.

Die Durchführung aller Beschichtungen erfolgte in der IBAD-Anlage „Alligator“ (Abb. 3.1), die im wesentlichen aus einer Vakuumkammer, zwei Elektronenstrahlverdampfern, der ECWR-Ionenquelle (sowie bei Bedarf der Ionenquelle MUCIS), und der Targethalterung besteht. Das Grundgerät (Typ A 1100 QS) stammt von der Fa. Leybold AG (Hanau) und wurde an der Universität Heidelberg mehrfach modifiziert. Die Vakuumkammer besitzt ein Volumen von 1.1  $\text{m}^3$  und wird mit einer Öldiffusionspumpe DL 12000 mit einer Saugleistung von 12000 l/s auf einen Enddruck im Bereich von  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  hPa evakuiert. Als Vorpumpen dienen zwei in Reihe geschaltete Pumpen (Sperrschieberpumpe DK 200, Saugvermögen 200  $\text{m}^3/\text{h}$  und Wälzkolbenpumpe WS 501, Saugvermögen 450  $\text{m}^3/\text{h}$ ). Weiterhin besitzt die Anlage ein Baffle, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann, um Metalldämpfe (insbesondere von niedrigschmelzenden und leichtflüchtigen Metallen wie Zink) vor ihrem Austritt aus der Kammer in das Pumpsystem bzw. in die Umwelt abzuscheiden und damit zu verhindern, dass sich diese Dämpfe in der Öldiffusionspumpe oder in den Vakuummeßröhren niederschlagen und dort Bauteile schädigen.

Auf der Bodenplatte der Kammer befindet sich ein 6 kW-Elektronenstrahlverdampfer (schematischer Aufbau siehe Abb. 3.2).<sup>[88]</sup> Ein geheiztes Filament emittiert energiereiche Elektronen, die mit einem elektromagnetischem Ablenkensystem als Strahl beliebig auf dem Tiegelgut bewegt werden können und dieses über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt. Der Focus des Elektronenstrahls ist variabel; beim Verdampfen von Zink wurde der Strahl zunächst stark defokussiert und bei zunehmend leerem Tiegel allmählich fokussiert. Der Tiegel selbst ist wassergekühlt und besteht aus Kupfer; er hat ein Fassungsvermögen von etwa 50 ml, welches ausreichend ist, um etwa 12-15  $\mu\text{m}$  Zink aufzudampfen.

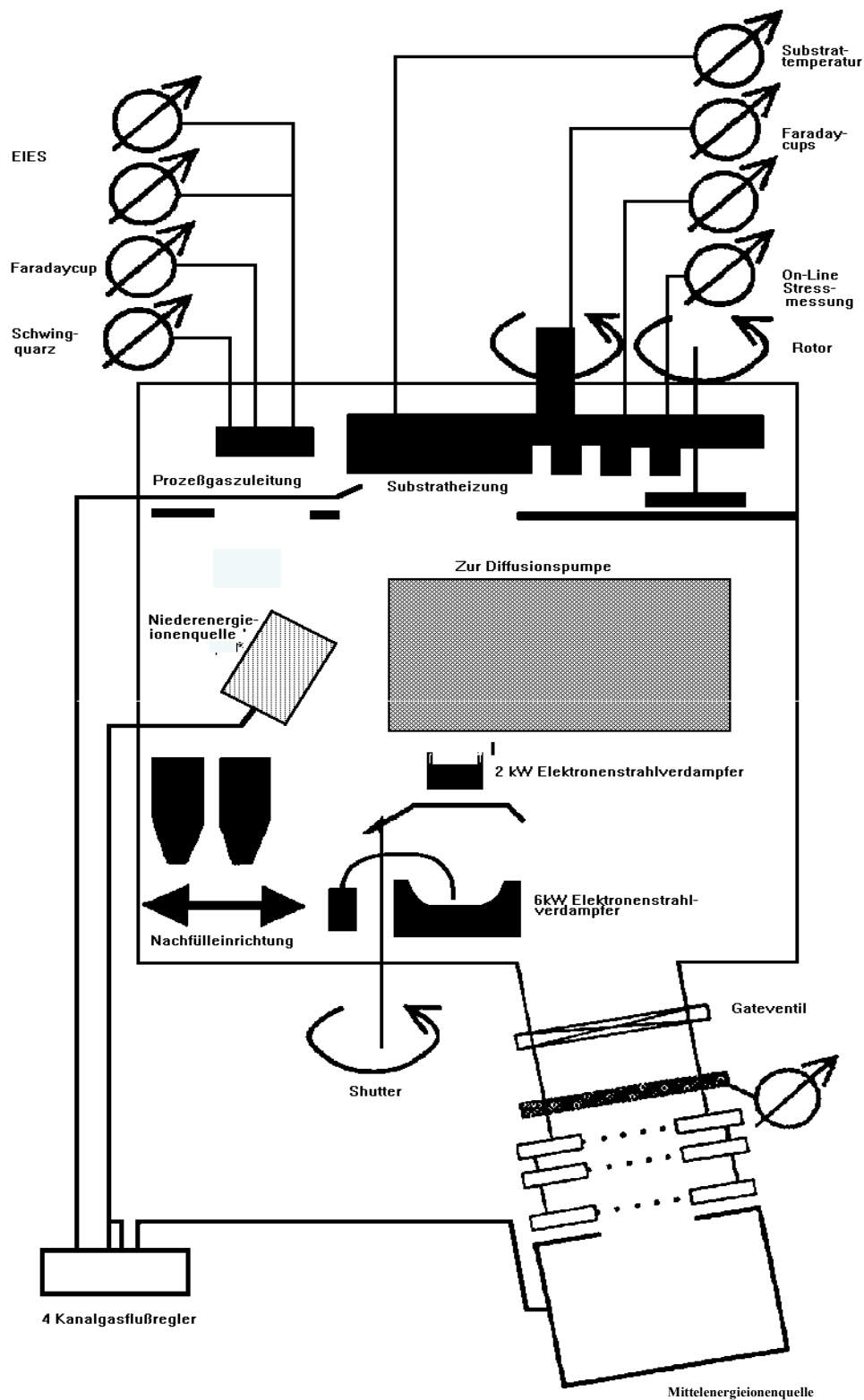


Abb. 3.1. Schematischer Aufbau des Alligators. Die Position der Niederenergieionenquelle wurde von der ECWR-Quelle HQ/E-100 UHV eingenommen. Die Mittelenergieionenquelle (MUCIS) kam in dieser Arbeit nicht zum Einsatz. Die Nachfülleinrichtung für den 6 kW-Elektronenstrahlverdampfer war nicht eingebaut.

Um auch Legierungsschichten darstellen zu können, steht ein zweiter Elektronenstrahlverdampfer mit einer Leistung von 2 kW zur Verfügung. Dieser Verdampfer besitzt kein elektromagnetisches Ablenssystem und befindet sich deutlich näher am

Targethalter. Aus diesem Grund wird er zumeist zum Verdampfen der teureren Substanz verwendet, oder, aufgrund des kleineren Tiegelvolumens, zum Verdampfen geringerer Substanzmengen, wie sie bei Legierungen oft ausreichend sind. Zum Verdampfen des Mangans wurde ein chemisch inerte und sehr temperaturbeständiger Tiegel aus Bornitrid (BN), Schmelzpunkt 3270 °C,<sup>[68]</sup> eingepaßt, der im Gegensatz zum Kupfertiegel des 6 kW-Verdampfers nicht wassergekühlt ist.

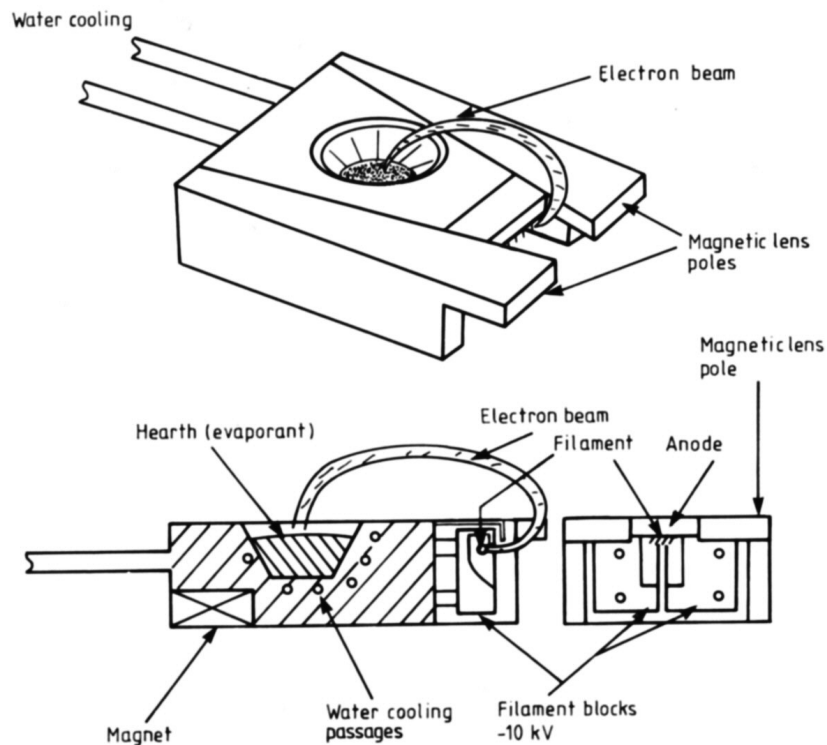


Abb. 3.2. Prinzipskizze eines Elektronenstrahlverdampfers. Water cooling = Wasserkühlung, Electron beam = Elektronenstrahl, Magnetic lens poles = magnetische Ablenkspulen, Heart (evaporant) = Tiegelgut, Filament = Glühkathode, Anode = Anode, Magnet = Magnet, Water cooling passages = Kühlwasserdurchführungen, Filament blocks = Filamentstöcke (auf negativem Potential, in der Skizze 10 kV, beim vorliegenden Verdampfertyp waren es 12 kV).<sup>[88]</sup>

Zur Verdampfersteuerung dient jeweils eine XTC-2-Schwingquartzkontrolleinheit der Firma Leybold (Hanau), die sowohl manuell, als auch automatisch die Leistung des entsprechenden Verdampfers und damit die Aufdampfrate des verdampften Materials regeln kann (in Abb. 3.1 ist nur eine der beiden Kontrolleinheiten abgebildet). Durch eine automatische Steuerung bleibt die Aufdampfrate nahezu konstant, so dass gleichmäßige Schichten abgeschieden werden können. Bei der Darstellung von Legierungen ist darauf zu achten, dass zumindest ein Schwingquartz gegenüber dem anderen Verdampfer abgedeckt ist. Nur dann ist gewährleistet, dass beispielsweise der für den 2 kW-Verdampfer zuständige Schwingquartz nicht gleichzeitig durch das über den 6 kW-Verdampfer abgeschiedene Material kontaminiert wird, was die angezeigten Werte verfälschen würde. In der Praxis ließ sich der Teilchenstrahl des verdampften Tiegelguts aus dem 6 kW-Verdampfer durch den Einsatz von Taschenlampen derartig simulieren, dass ein Abdeckblech so eingeschoben werden konnte, dass der Schwingquartz des 2 kW-Verdampfers im Schatten lag. Bei einem Blindversuch wurde diese Abdeckung überprüft, d.h. beide Verdampfer wurden nacheinander betrieben und die Anzeigen der XTC-2-Einheiten kontrolliert und mit den Erwartungswerten verglichen. Die Schwingquartzhalterungen befinden sich nahe der Targets, so dass die über die XTC-2-Einheit angezeigte der auf dem Target abgeschiedenen Schichtdicke

weitestgehend entspricht. Als Schwingquarze dienen runde Quarzplättchen, die mit einer 500 nm dicken Goldschicht bedampft sind. Je nach Dicke der darauf abgeschiedenen Fremdschicht ändert sich die Schwingfrequenz eines Quarzes, die nach Eingabe der Materialparameter in die reelle Schichtdicke umgerechnet und digital angezeigt wird.

Der drehbare Targetteller befindet sich an der Kammerdecke und wird mit Abdeckblechen so abgeschirmt, dass über ein „Fenster“ nur ein Teil bedampft wird. Durch Drehen des Tellers ist es möglich, mehrere die Substrate tragende Targethalter nacheinander zu bedampfen, ohne die Anlage öffnen zu müssen. Dies hat den Vorteil, dass eine größere Anzahl Proben mit gleichen Parametern bedampft werden kann. In dieser Arbeit konnten maximal 3 Targethalter mit je 12 Substratblechen (10 x 20 mm Größe) in einer Fahrt beschichtet werden. Um größere Substrate bedampfen zu können, mußten die Abdeckbleche entfernt werden. In diesem Modus war eine Fläche von maximal 200 x 300 mm bedampf- und bestrahlbar.

Zur ionenstrahlgestützten Beschichtung wurde die ECWR-Ionenquelle HQ/E-100 UHV der Firma IPT eingesetzt, die mit Extraktionsspannungen bis 2 kV betrieben werden kann (Abb. 2.19 und 2.20, Kap. 2.2.3).<sup>[61,62]</sup> Als Arbeitsgas wurde Argon eingesetzt. Die Ionenstromdichte kann durch Variation der eingestrahnten Mikrowellenleistung, der Magnetfeldstärke, der Extraktionsspannung sowie durch den Gasfluß geregelt werden. Sie wird über einen nahe der Targets angebrachten Faraday-Becher gemessen und kann an einem Digital-Multimeter abgelesen werden.

Ein wesentlicher Parameter bei ionenstrahlgestützten Beschichtungen ist das I/A-Verhältnis, also der Quotient aus auf das Substrat auftreffenden geladenen und ungeladenen Teilchen. Er kann für reine Schichtsysteme nach Gl. (3.1) berechnet werden.

$$\left( \frac{I}{A} \right)_{\Theta_i, \Theta_{VD}} = \frac{V_{Mol}}{e N_A} \cdot \frac{i}{R_{VD}} \cdot \frac{\cos \Theta_i}{\cos \Theta_{VD}} \quad (3.1)$$

Dabei stehen  $\Theta_i$  für den Ioneneinfallswinkel,  $\Theta_{VD}$  für den Atomaufreffwinkel,  $i$  für den Ionenstrom,  $V_{Mol}$  für das Molvolumen und  $R_{VD}$  für die Aufdampftrate.<sup>[91]</sup>

Die Aufdampfraten für Zink betragen bei reinen Zink-Schichten zwischen 30 und 35 Å/s, was z.B. bei 4 µm dicken Schichten Aufdampfzeiten von rund 15-20 Minuten ergab. Mangan konnte mit maximal 15-20 Å/s verdampft werden. Je nach gewünschter Zusammensetzung der Zink/Mangan-Schichtsysteme wurden die Aufdampfraten angepaßt (bei Legierungen wichtig) und so eingestellt, dass das gewünschte I/A-Verhältnis erreicht werden konnte.

Alle Proben wurden nach der Beschichtung bis zur weiteren Verwendung einzeln in PE-Flachbeutel verpackt und im evakuierten Exsikkator über Blaugel gelagert, um sie vor frühzeitiger Korrosion zu schützen.

## 3.4 Analytische und Korrosionsmeß-Methoden

### 3.4.1 Die Salzsprühanlage

Zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit einer beschichteten Probe wurde diese gemeinsam mit Referenzproben (ES+EZ) einem Salzsprühtest (SST) nach DIN 50021<sup>[92]</sup> unterzogen. Dabei wird in einer Sprühkammer mit Hilfe von gefilterter und mit vollentsalztem Wasser gesättigter Druckluft eine 5 %-ige wäßrige Lösung von Natriumchlorid (DAB 7) als Nebel versprüht, welcher im Laufe von mehreren Stunden bis Tagen die eingebauten Proben zunächst bis zum Auftreten von Weißrost (bestehend aus Oxidationsprodukten des Zinks, s. auch Kap. 3.2.2) und im weiteren Verlauf bis zur Bildung von Rotrost (Oxidationsprodukte von Eisen wie Oxide, Hydroxide, Oxidhydrate u.a.) angreift. Um Aussagen über die Korrosionsbeständigkeit einer Schicht machen zu können, wurden alle Proben in regelmäßigen Abständen miteinander verglichen und qualitativ beurteilt. Das erste mit bloßem Auge erkennbare Auftreten von Rotrost wurde als Kriterium ausgewählt, um die „Lebensdauer“ einer Probe zu bestimmen; die bis dahin verstrichene Zeitspanne wurde festgehalten.

Die verwendete Salzsprühanlage wurde im Arbeitskreis gebaut;<sup>[23]</sup> sie besteht aus einer mit Styropor isolierten PVC-Kammer mit den Abmessungen 800 x 400 x 400 mm und einem lose aufgesetzten, zum Probeneinbau bzw. zur Probenentnahme abnehmbaren Schrägdach mit Sichtfenster (170 l Gesamtvolumen). Diese Konstruktion gewährleistet, dass kein Tropfen des Sprühnebels direkt auf den Probenhalter fallen kann, welcher im 45°-Winkel zur Sprühhvorrichtung steht. Diese besteht aus einer Glasdüse und arbeitet nach dem Bernoulli-Prinzip.<sup>[23]</sup> Dabei wird die von einer Feindosier-Pumpe aus dem Vorratskanister zur Düse beförderte Salzlösung mit Hilfe des über die befeuchtete und temperierte Druckluft erzeugten Unterdrucks angesaugt und zerstäubt. Der Sprühnebel soll nicht direkt auf die Proben treffen, so dass sich die Düse innerhalb eines senkrechten PVC-Zylinders befindet, der wie ein Kamin wirkt. Über einen Glastrichter mit 80 mm Durchmesser und einem Meßzylinder mit 0.1 ml Skalierung kann die versprühte Menge an Salzlösung bestimmt werden. Der auf die gegebene Fläche von 50 cm<sup>2</sup> umgerechnete Sollwert beträgt 1 ml/h  $\pm$  0.3 ml/h an aufgefangener Flüssigkeit über einen Zeitraum von 16 Stunden. Heizbänder innerhalb der Kammer sorgen für die geforderte Temperatur von 35 °C.

Sprühlösung	5 % $\pm$ 1 % NaCl (aq.)
pH-Wert der Lösung	6.5 – 7.2
Sprühmenge pro h (bezogen auf 50 cm <sup>2</sup> )	1.0 ml $\pm$ 0.3 ml Lösung
Kammertemperatur	35 °C $\pm$ 2 °C
Druckluft	0.5 – 1 bar

Tab. 3.7. Betriebsparameter der Salzsprühanlage.

Der Salzsprühtest eignet sich gut als stark zeitverkürzte Umweltsimulation und gehört mittlerweile zum industriellen Standard. Jedoch muß wegen der relativ subjektiven Bestimmung der Lebensdauer einer Probe durch das bloße Auge und der Tatsache, dass nur innerhalb gewählter Zeitintervalle eine Zustandsüberprüfung stattfindet, der Zeit-Fehler des Salzsprühtests mit mindestens 10 % angegeben werden. Erschwerend bei dieser Arbeit kam hinzu, dass manganhaltige Oberflächen braune bis violette Oxidationsprodukte bilden, die das Erkennen des Rotrostes erschweren.

### 3.4.2 Wechseltest nach VDA 621-415

Während im Salzsprühtest nach DIN 50021 ausschließlich unlackierte Proben auf ihre Korrosionsbeständigkeit untersucht wurden, kamen im Wechseltest nach VDA 621-415, im folgenden VDA-Wechseltest genannt, lackierte Proben zum Einsatz (Aufbau der Lackschicht s. Abb. 3.3). Dazu wurden ausgewählte an der Universität Heidelberg dargestellte Zink- und Zink/Mangan-Schichtsysteme vom Projektpartner BMW AG (München) lackiert und industriellen Prüfbedingungen unterzogen. Dabei wurden die Proben nach ihrer Lackierung mit zwei senkrechten Ritzen (Breite 0.5 mm) versehen, die Beschädigungen an Fahrzeugteilen simulieren sollten (z.B. durch Kratzer oder Steinschlag), und anschließend einem Salznebel ausgesetzt. Ein einwöchiger Testzyklus sieht wie folgt aus:

- 1 Tag Salzsprühtest bei 35 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit
- 4 Tage mit wechselnder Temperatur und Feuchtigkeit
  - jeweils 8 Stunden bei 40 °C und 100 % Luftfeuchtigkeit
  - und 16 Stunden bei 20 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit
- 2 Tage bei 20 °C und 50 % Luftfeuchtigkeit

Dieser Testzyklus wurde bis zu zehnmal wiederholt. Die Auswertung erfolgte durch Messung der Unterwanderungstiefe des Rotrostes in den Ritzen bzw. durch die Registrierung des Weiß- bzw. Rotrostes.

Die Dicke der Zink-Schicht ist bei Korrosionstests mit lackierten und angeritzten Proben von größerer Bedeutung als bei Tests mit unlackierten Proben, da nur das Zink innerhalb des Ritzes für eine kathodische Schutzwirkung sorgt. Bei unlackierten Proben steht hingegen eine größere Zink-Fläche zur Verfügung, so dass eine dünnere Zink-Schicht für die gleiche kathodische Schutzwirkung ausreicht. Beim VDA-Test kann auch Unterrostung der wesentlich dickeren Lackschicht (Abb. 3.3) auftreten. Die Eigenschaften des Lacks, welcher als physikalische Barriere vor dem elektrolytischen Angriff der Salzlösung betrachtet werden kann,<sup>[70]</sup> gewinnt an Bedeutung, so dass eine gute Adhäsion des Lacks auf der beschichteten Oberfläche Grundvoraussetzung für ein gutes Resultat ist.

Der VDA-Wechseltest wird auch Cycling Corrosion Test (CCT) genannt.<sup>[53,70]</sup>

## Standard BMW paint system used

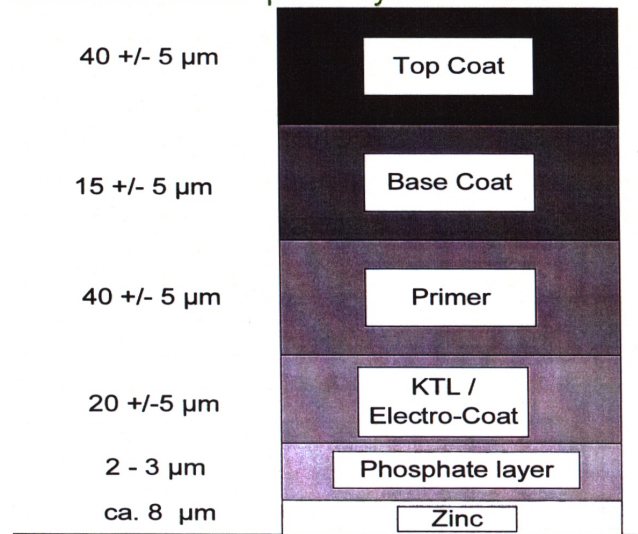


Abb. 3.3. Aufbau der von BMW verwendeten Lackierung. Der Zink-Schicht (im Schema eine 8  $\mu\text{m}$  dicke galvanisch aufgebraute Schicht) folgt eine 2 – 3  $\mu\text{m}$  dicke Phosphatschicht als Haftvermittler<sup>[3,77]</sup> und eine sog. E-Coat-Schicht. Letztere bewirkt eine Passivierung der Metalloberfläche in den Poren der Phosphatschicht. Die eigentliche Lackierung besteht aus den drei Lackschichten Primer, Base und Top Coat.

### 3.4.3 Der DYKO-Test

Der DYKO-Test (Dynamischer Korrosionstest) ist ein Freiland-Fahrzeugtest, der von den Projektpartnern BMW AG (München) und Rover (Großbritannien) durchgeführt wurde. Hierzu brachte man beschichtete und lackierte, angeritzte Proben an verschiedenen Stellen eines Fahrzeugs (BMW 318 Ci, Abb. 3.4, und Rover 75, Abb. 3.6) an und unterzog diese den Bedingungen eines definierten Fahrprogramms. Dieses bestand bei BMW aus 50 Zyklen zu je 1 Tag Dauer von:

- 1 h Salzsprühstest bei 35 °C
- 19 h bei konstanten Bedingungen (40 °C, 90 % Luftfeuchtigkeit)
- 90 km Autobahn
- Teststrecke
- 110 km Straße
- Ruhepause

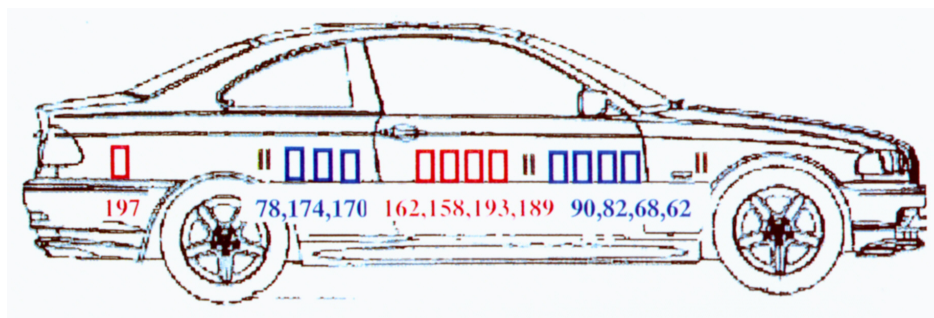


Abb. 3.4. Schemazeichnung des DYKO-Fahrzeugs von BMW.



Der Testzyklus von Rover unterschied sich vom BMW-Zyklus durch zusätzliche Steinschlagtests bei unterschiedlichen Fahrgeschwindigkeiten (40-80 km/h) und die längere Testdauer von 22 Wochen (Abb. 3.5). Ansonsten bestand auch dieser Test aus einer Kombination von Salzsprühtests und unterschiedlichen Fahrbedingungen (normale Straße und Geländefahrt, 40-120 km/h Geschwindigkeit).

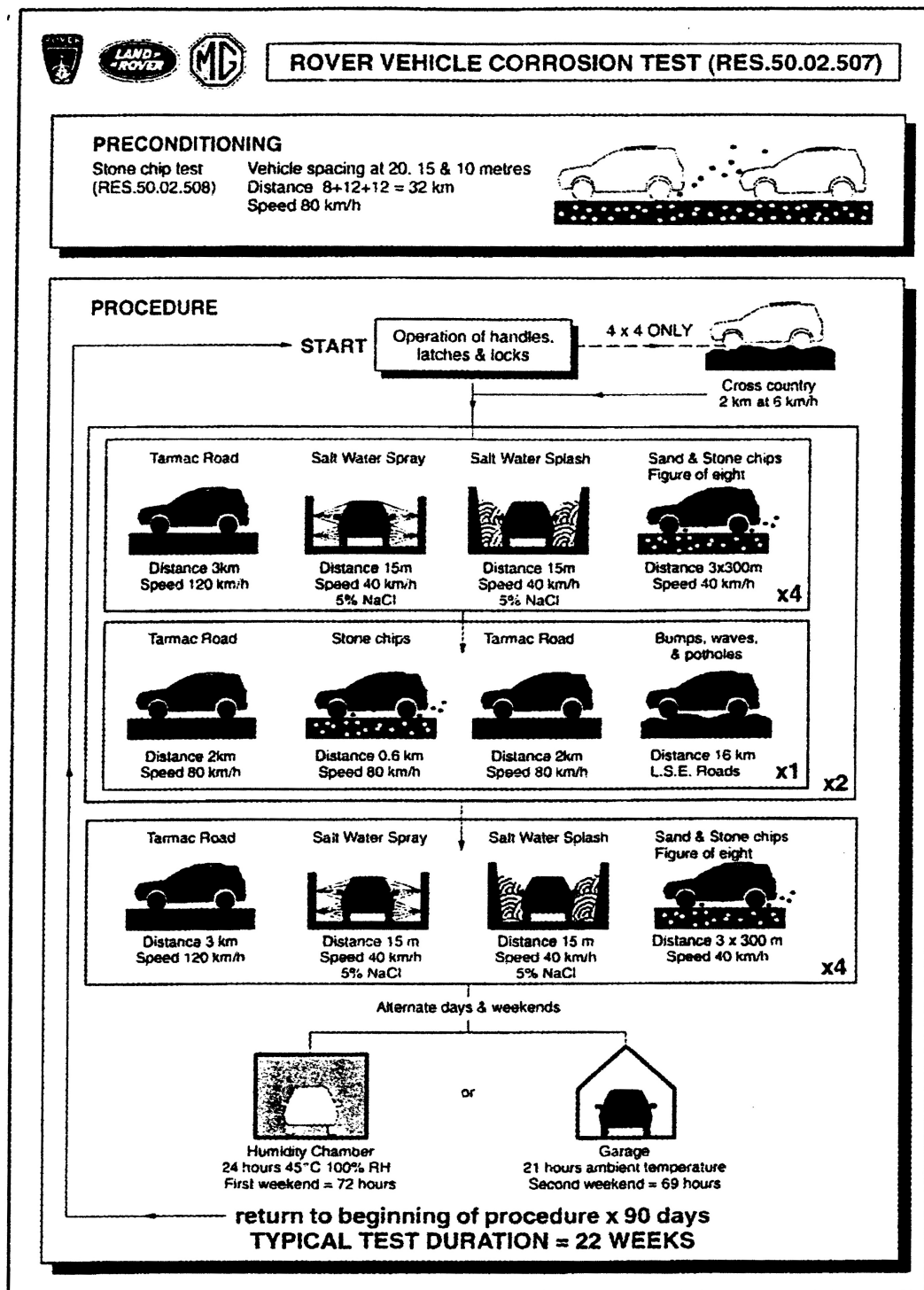


Abb. 3.5. Schema des Fahrprogramms von Rover.



Abb. 3.6. Das DYKO-Fahrzeug von Rover.

Der Korrosionsverlauf wurde jeweils beobachtet und festgehalten, wobei sich direkt im Fahrzeuglack ebenfalls Ritze zu Vergleichszwecken befanden. Bei diesem Test ist zu berücksichtigen, dass die genaue Position einer Probe am Fahrzeug keinen wesentlichen Einfluß auf ihr Korrosionsverhalten besitzen darf, was nicht ohne weiteres immer gegeben ist.

#### 3.4.4 Kontaktkorrosionsuntersuchungen

Beim praktischen Bauteil oder Fahrzeug ist es unvermeidbar, ein Metall mit einem anderen in Kontakt bringen zu müssen. Das Auftreten von Kontaktkorrosion in Stahl-Stahl- und Stahl-Aluminium-Verbundsystemen ist dabei ein unerwünschter Effekt, der möglichst ausgeschlossen werden soll.<sup>[93-95]</sup> Insbesondere wegen dem heutigem Verlangen nach Leichtbauweise und Gewichtsreduzierung wurden von BMW Kontaktkorrosionsuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurden beschichtete und lackierte Proben mit der Aluminiumlegierung AlMg5 bzw. mit verzinktem Stahl (ES+EZ) in Berührung gebracht und einem VDA-Wechseltest unterzogen (10 Wochen). Nach Trennung des Verbunds wurden sowohl die Probenoberflächen als auch der Verbundpartner (Stahl oder

Aluminium) auf Korrosion (Tiefe der Unterrostung) untersucht und mit der Referenz ES+EZ verglichen.

### 3.4.5 Der elektrochemische Meßstand

Als Ergänzung zum Salzsprühtest und den industriellen Verfahren dienen elektrochemische Untersuchungen mit Hilfe des in Abb. 3.7 dargestellten Aufbaus.

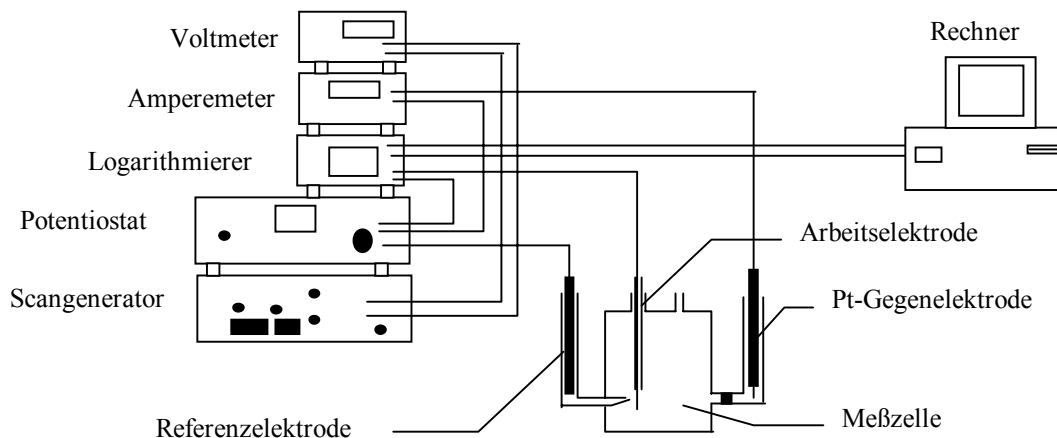


Abb. 3.7. Schematischer Aufbau des elektrochemischen Meßstandes.

In einer Meßzelle wird die Arbeitselektrode vor einer Haber-Luggin-Kapillare positioniert. Als Referenzelektrode dient eine Kalomel-, als Gegenelektrode eine Platin-Elektrode. Alle Elektroden befinden sich in durch Fritten abgetrennten Elektrolyträumen, um das Eindringen von Korrosionsprodukten aus dem Arbeitselektrodenraum zu verhindern. Die Elektroden sind mit einem Potentiostaten verbunden, der Strom- oder Spannungswerte vorgibt bzw. aufnimmt. Bei cyclovoltametrischen Messungen legt ein Scangenerator die Spannung vor, mit ihm können aber auch die Meßbedingungen wie Potentialvorschubgeschwindigkeit, zyklische Dreiecksspannungsverläufe, etc. eingestellt werden. Zwischen die Gegenelektrode und den Potentiostaten ist ein hochohmiges Amperemeter geschaltet, mit dem man die während der Messung fließenden Ströme aufnehmen kann. Ein PC mit OS/2-Betriebssystem liest die Meßwerte online aus dem Logarithmierer bzw. dem Potentiostaten ein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich Potential-Zeit-Messungen durchgeführt, für die der Scangenerator keine Anwendung findet; auch die Pt-Elektrode als Gegenelektrode ist nicht vonnöten. Bei dieser Meßmethode kann mit Hilfe der Kalomel-Elektrode das Potential der als Arbeitselektrode geschalteten beschichteten Stahlprobe stromlos über einen gewählten Zeitraum aufgezeichnet werden. Zunächst stellt sich das Potential der Oberfläche (z.B. Zink) ein. Nach einigen Stunden bzw. Tagen hat der Elektrolyt die Schicht so weit angegriffen, dass sich diese auflöst und ein Potentialsprung zum Eisen-Wert auftritt. Durch Vergleiche der dazu benötigten Zeitspannen läßt sich die Korrosionsbeständigkeit einer Schicht klassifizieren. In der Theorie ergibt sich eine Kurve ähnlich der Abbildung 3.8. In der Praxis kommt oft noch ein Grundrauschen hinzu bzw. Ausbildung kleiner „Berge“ und „Täler“, z.B. durch das Auftreten von Lochkorrosion. Auch die Teilauflösung von Schichten ist möglich. Meist werden daher Mischpotentiale anstelle der theoretisch zu erwartenden Potentiale erreicht.

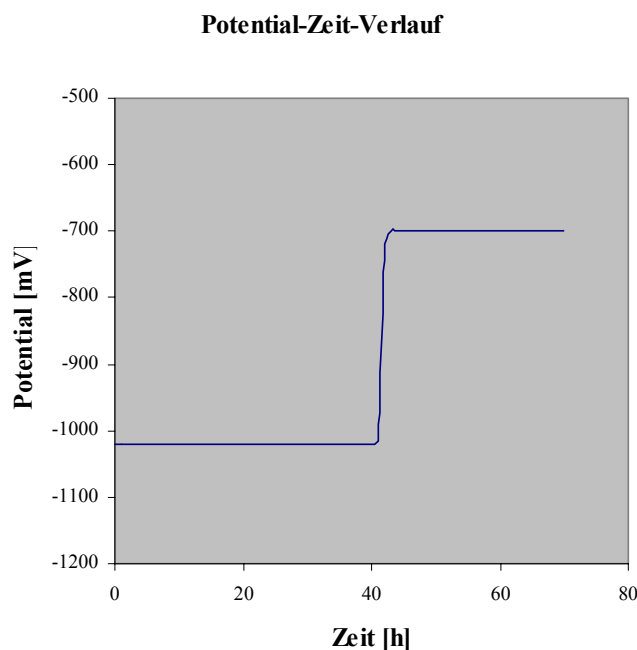


Abb. 3.8. Schematischer Verlauf eines Potential-Zeit-Diagramms.

Als Elektrolyt diente bei allen Messungen ein chlorid-haltiger Essigsäure-Acetat-Puffer mit einem gemessenen pH-Wert von 6.7 (Tab. 3.8). Chlorid sollte dabei das Auftreten von Lochkorrosion begünstigen. Vor dem Einfüllen des Elektrolyten wurde die Meßzelle gründlich gereinigt und mit zweifach destilliertem Wasser gespült.

Substanz	Konzentration [g/l]
Natriumacetat	72.5
Essigsäure (konz.)	0.3
Natriumchlorid	35
Wasser (bidest.)	Balance

Tab. 3.8. Zusammensetzung des Elektrolyten.

Die Arbeitselektroden wurden wie folgt hergestellt: Silberbeschichteter Kupferdraht wurde mithilfe eines leitfähigen Kohlenstoffklebers auf die Probenunterseite geklebt. Zum Andrücken dienten dabei dünne Glasplatten in Kombination mit einer Klammer, wobei die auf der Unterseite fixierte Glasplatte mit angeklebt werden mußte. Nach Trocknen über Nacht wurde der Draht durch ein etwa 200 mm langes Glasrohr (Durchmesser: 6 mm) gezogen und mit einem Klebeband befestigt. Um zu verhindern, dass Elektrolytflüssigkeit in das Glasrohr eindringen kann, mußte der Zwischenraum zwischen dem Probenblech und dem Glasrohr mit einem schnellhärtenden Zweikomponentenkleber der Marke UHU abgedichtet werden. Die Probenunterseite und die Probenränder wurden doppelt mit dem chemikalienbeständigen Lack MASK 537-42 HT der Firma Turco abgedeckt, um sicherzustellen, dass der Elektrolyt nur an der beschichteten Probenoberfläche angreifen kann. Dieser Lack mußte im Trockenschrank bei 70 °C mehrere Stunden trocknen, ehe die Elektrode einsatzbereit war. Die Elektrodenoberfläche wurde jeweils vermessen.

### 3.4.6 Adhäsionstests

Die Schichthaftung (Adhäsion) wurde in Italien am Centro Ricerche FIAT in Orbassano gemessen. Bei den Tests wurden zwei beschichtete Bleche mit speziellem Zink-Klebstoff (XW1185 Epoxy-Einkomponentenklebstoff) 20 mm überlappend zusammengeklebt.

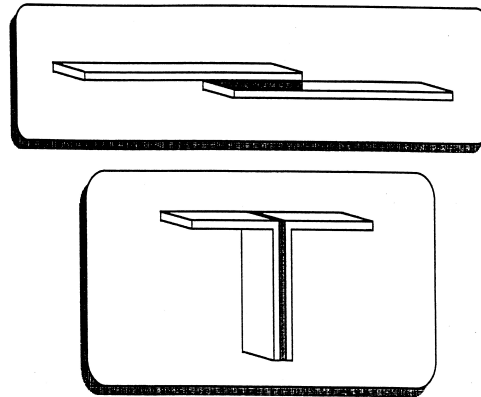


Abb. 3.9. Methodik der Adhäsionstests.

In der Abbildung 3.9 oben wird der sogenannte „Shear-Test“ schematisch dargestellt. Bei diesem Verfahren wurden die miteinander verklebten Bleche in eine Maschine eingespannt und parallel zur Oberfläche auseinander gezogen. Der untere Teil der Abbildung 3.9 zeigt den „Peel-Test“, bei dem die Bleche über eine Kante zusammengeklebt wurden. Anschließend zog man sie auseinander, wobei die dazu notwendige Kraft gemessen wurde. Lag nach dem Lösen ein Teil der Beschichtung im Klebstoff vor, d.h. die Schicht wurde durch den Klebstoff abgelöst, lag ein Versagen der Schicht vor. Die Obergrenze der Haftungsmessung lag dabei in der Klebfestigkeit des Klebstoffes.

Adhäsionstests an lackierten Proben wurden von BMW durchgeführt. Zur Anwendung kam eine Methode nach ISO 2409, bei der ein Schneidwerkzeug mit einem Klingenwinkel von 20-30° 6-8 Linien im Abstand von jeweils ca. 2 mm in den Lack bis hinab zur Substratoberfläche zog (Gitterschnittprüfung). Es entstand ein rechteckiges Gitternetz, auf welches ein Klebestreifen aufgebracht und rasch wieder abgezogen wurde. Die Probe wurde anschließend visuell auf Beschädigungen untersucht, wobei der Test empirisch als bestanden oder als nicht bestanden gewertet werden konnte.

### 3.4.7 Steinschlagtests

Steinschlagtests wurden vom Projektpartner BMW nach E DIN 55996-1 durchgeführt. Dabei wurden lackierte Proben (im 45°-Winkel fixiert) für 10 s in einem Druckluftstrom von 2 bar mit 500 g gehärtetem Metallgranulat (4-5 mm Teilchengröße) bombardiert. Diese Prozedur wurde zweimal wiederholt. Anschließend wurde ein Klebestreifen auf den Lack aufgebracht und schnell abgezogen. Eine Sichtprüfung der Oberfläche wurde qualitativ durch Vergleich mit Referenzproben (ES+EZ) ausgewertet; der Test galt entweder als empirisch bestanden oder als nicht bestanden.

### 3.4.8 Das Laserschweißen

Durch Laserschweißen mit einem CO<sub>2</sub>-Laser wurden zwei beschichtete Bleche miteinander punktverschweißt bzw. es wurde eine Schweißnaht gezogen. Das Schweißverhalten ausgewählter Schichtsysteme wurde optisch geprüft, empirisch beurteilt und mit Referenzproben verglichen.

Schweißversuche wurden sowohl bei BMW in München, als auch bei Rover in Großbritannien und bei Fiat in Italien durchgeführt.

### 3.4.9 Schichtdickenmessungen (Profilometrie)

Ausgewählte Systeme wurden auf ihre Schichtdicken hin überprüft, um festzustellen, ob die während eines Beschichtungsprozesses von den Schwingquarzsystemen angezeigten Werte die tatsächlich erreichten Schichtdicken wiedergaben. Die Messungen wurden an der Universität Heidelberg mit einem Taylor-Hobson Talystep-Profilometer vorgenommen. Dieses Gerät bedient sich eines mechanischen Verfahrens, bei dem eine Diamantspitze über eine Kante geführt wird und der Höhenunterschied zwischen Kante und Schicht über einen angeschlossenen x-y-Schreiber aufgezeichnet wird (Abb. 3.10). Die erforderliche Kante erhielt man durch Abdecken eines Teilbereiches auf dem Substrat während der Beschichtung. Für diese Messungen wurden Silicium-Wafer eingesetzt, da sie im Gegensatz zu den herkömmlichen Stahlproben eine sehr glatte Oberfläche aufweisen und somit das „Grundrauschen“ minimieren. Vor einer Meßreihe mußte das Gerät geeicht werden. Anschließend ließ sich die Schichtdicke direkt auf einem speziellen Millimeterpapier abmessen. Das Gerät wurde so eingestellt, dass 1 cm auf dem Papier exakt 2 µm Schichtdicke entsprach.

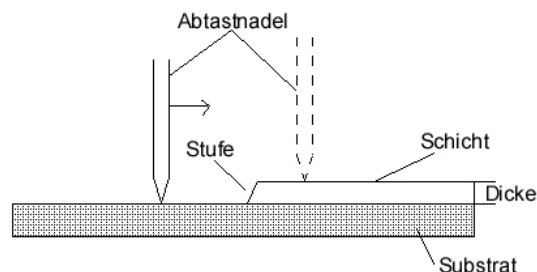


Abb. 3.10. Prinzip der Schichtdickenmessung.<sup>[96]</sup>

Zusätzlich wurden an der GSI Darmstadt einige Kontrollmessungen mit einem aufwändigeren Profilometer der Firma Veeco Instruments, Modell Dektak 8000, durchgeführt, um die mit dem Talystep-Gerät erhaltenen Werte zu überprüfen.

### 3.4.10 Rasterelektronenmikroskopie

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) werden Objektpunkte durch einen feinen Elektronenstrahl (1-10 nm Durchmesser der Elektronensonde) mit Hilfe von Ablenkspulen rasterförmig abgetastet, wobei die maximal erreichbare Vergrößerung und die Auflösung indirekt proportional zum Durchmesser des Elektronenstrahls sind.<sup>[97,98]</sup> An der getroffenen Objektstelle werden Elektronen zurückgestreut und Sekundärelektronen ( $E \leq 50$  eV) ausgelöst, die mit einem Detektor registriert werden können. Das daraus resultierende Signal

wird zur Steuerung der Helligkeit einer Fernsehbildröhre verwendet, deren Elektronenstrahl synchron zum Abtaststrahl im Rasterelektronenmikroskop zeilenweise über den Bildschirm geführt wird. Man erhält so ein Bild der abgetasteten Oberfläche auf dem Leuchtschirm der Bildröhre, welches sich speichern oder ausdrucken läßt (Abb. 3.11).

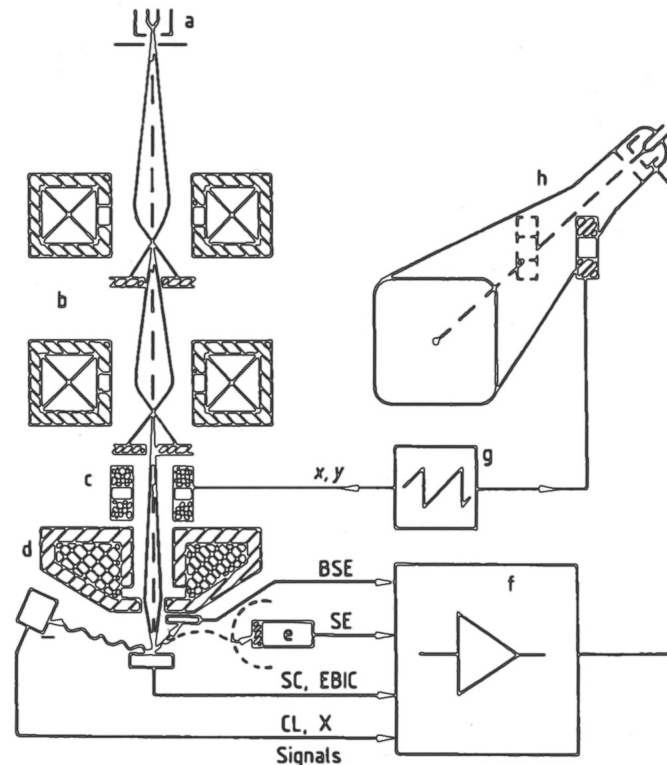


Abb. 3.11. Prinzipskizze eines Rasterelektronenmikroskops.<sup>[98]</sup> a = Elektronenkanone, b = Kondensator-Linsensystem, c = Ablenkspulen, d = Objektiv, e = Photomultiplier, f = Signalverstärker, g = Scangenerator, h = Kathodenstrahlröhre. BSE = Rückgestreute Elektronen, SE = Sekundärelektronen, SC = Stromfluß, EBIC = elektronenstrahlinduzierter Strom, CL = Kathodenlumineszenz, X = Röntgenstrahlen.

Das REM eignet sich besonders zur Abbildung der Oberflächen massiver Proben. Es zeichnet sich gegenüber dem Lichtmikroskop durch seine größere Tiefenschärfe (bis zu 1  $\mu\text{m}$ ) und Auflösung aus, die das Studium rauher und zerklüfteter Oberflächen ermöglichen. Die laterale Auflösungsgrenze liegt bei ca. 10 nm, Vergrößerungen bis 10000x sind erreichbar.<sup>[96]</sup> Durch Drehen der Probe bzw. Erzeugung von Querschliffen (*cross-sections*) kann man diese von verschiedenen Seiten rastern bzw. eine „Innenansicht“ erhalten. Auf diese Weise lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und die Schichtdicke ziehen (letztere ist aufgrund des Neigungswinkels der Probe und daraus resultierenden Verzerrungen jedoch mit einem Fehler behaftet).

Im Rahmen dieser Arbeit kam ein Rasterelektronenmikroskop des Typs JEOL 5400 zum Einsatz. Die Aufnahmen wurden von den Projektpartnern an der Universität Trento (Italien) vorgenommen.

### 3.4.11 EDX-Spektroskopie

Die EDX-Spektroskopie (engl.: *energy-dispersive X-ray analysis*) wird meist mit der Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt. Durch den Elektronenbeschuss werden Lücken in den inneren Schalen erzeugt, die von Elektronen aus den äußeren Schalen aufgefüllt werden. Die Energiedifferenz zwischen den verschiedenen Schalen wird in Form von für das jeweilige Element charakteristischer Röntgenstrahlung abgegeben, welche in einem EDX-Analysator ausgewertet wird. Die durch EDX-Spektroskopie mögliche laterale Auflösung liegt, abhängig vom Anregungsstrahldurchmesser, üblicherweise im Mikrometer-Bereich.<sup>[99]</sup>

Die in dieser Arbeit zu diskutierenden EDX-Spektren wurden ebenfalls an der Universität Trento in Kombination mit den REM-Aufnahmen aufgenommen.



## 4. Ergebnisse

### 4.1 Dargestellte Schichtsysteme

Ziel dieser Arbeit im Rahmen des „Coat Alternative“-Projekts war die Darstellung korrosionsbeständiger Zink/Mangan-Schichtsysteme auf ES-Stahlsubstraten mittels des ionenstrahlgestützten Aufdampfens im Hochvakuum (IBAD-PVD). Wegen der Vielzahl der möglichen experimentellen Parameter (insbesondere Schichtabfolge und -zusammensetzung, Schichtdicke, Aufdampfgeschwindigkeiten zweier Materialien, Ionenstromdichte, I/A-Verhältnis, Ionenenergie) und den Projektanforderungen (Schichtoptimierung zwecks Einsatzmöglichkeit im Automobilbau) mußte eine systematische Vorgehensweise nach dem Ausschlußprinzip erarbeitet werden. Sofern bei neuen Schichtsystemen keine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest oder bei elektrochemischen Potential-Zeit-Messungen zu erkennen war, wurden Schichtparameter wie die Materialabfolge und/oder die Zusammensetzung verändert. Wenig korrosionsbeständige Schichtsysteme, bei denen nach Auswertung verschiedener Analysenmethoden kein Verbesserungspotential erkennbar war, wurden keiner weiteren Optimierungsarbeit unterzogen. Dadurch war die Fokussierung auf praxisrelevante (korrosionsbeständigere) Systeme möglich.

Folgende Arten von Schichtsystemen wurden dargestellt:

- Zink/Mangan-Legierungen (durchgängig)
- Zink-Schichten mit reiner Mangan-Deckschicht (Toplayer)
- Zink-Schichten mit Zink/Mangan-Legierungsdeckschicht (Toplayer)
- Systeme mit Zink-Mangan-Schichtabfolgen (Multilayer)
- Systeme mit Zink-Zink/Mangan-Schichtabfolgen (Multilayer)
- Reine Zink-Schichten als Vergleichssysteme, teilweise durch reines Aufdampfen erzeugt

Vom Projektpartner Sollac geliefert wurde das Vergleichssystem ES+EZ, eine elektrogalvanisch abgeschiedene reine Zink-Schicht auf ES-Standardstahl (8 µm Schichtdicke).

Nicht nur die Korrosionsbeständigkeit eines Schichtsystems war von Bedeutung, sondern auch seine mechanische Belastbarkeit, die besonders von der Schichtadhäsion (Schichthaftung) abhängt. In den nachfolgenden Abschnitten werden die mittels diversen analytischen Verfahren erhaltenen Ergebnisse ausführlich dargestellt und diskutiert. Dabei ist zu beachten, dass nicht jedes Schichtsystem mit jeder verfügbaren analytischen Methode untersucht und beurteilt wurde, sondern die von den Projektpartnern zur Verfügung gestellten industriellen Tests nur zum Einsatz kamen, wenn die praktische Anwendbarkeit eines Schichtsystems im Automobilbau nicht unmittelbar ausgeschlossen werden konnte. Eine Vorgabe der Projektpartner aus der Automobilindustrie war dabei ein hoher Anteil von Zink in der Schichtoberfläche, da industrielle Lackierprozesse auf Zinkoberflächen abgestimmt sind.

Die folgenden Abschnitte beschreiben und diskutieren die Ergebnisse der dargestellten Schichten im Einzelnen. Es wird dabei mit den Untersuchungen der Korrosionsbeständigkeit einer Oberfläche begonnen, da diese für die geplanten Anwendungen das wichtigste Kriterium bei der Beurteilung eines Schichtsystems darstellte.

## 4.2 Verhalten der Schichtsysteme im Salzsprühtest

Der Salzsprühtest (SST) nach DIN 50021 war die einfachste und schnellste Methode, die Korrosionsbeständigkeit einer unlackierten Probe zu bestimmen. Er war gleichzeitig die erste Hürde, die ein neues Schichtsystem zu nehmen hatte, um weiteren, insbesondere industriellen Testverfahren, ausgesetzt zu werden und in der Auswahl der praxisrelevanten Systeme zu bleiben. Die Beständigkeit der elektrogalvanischen Referenz ES+EZ sollte unter Berücksichtigung der Schichtdicke möglichst erreicht bzw. übertroffen werden.

### 4.2.1 Reine Zink-Schichten

Reine Zink-Schichten auf ES-Stahl wurden als Vergleichsproben dargestellt. Nur dadurch konnte beurteilt werden, ob die Beimischung von Mangan bei sonst gleichen Parametern eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit mit sich brachte. Die Lebensdauern der reinen Zink-Schichten im SST (beurteilt durch das erste visuelle Anzeichen von Rotrost) werden in Tabelle 4.1 vorgestellt. Unbeschichtete Stahlsubstrate korrodieren unter den gegebenen Bedingungen innerhalb von 10 Minuten; ihre gesamte Oberfläche ist nach dieser Zeitspanne bereits mit Rotrost bedeckt.<sup>[8]</sup>

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Bedingung	Lebensdauer [h]
1 $\mu\text{m}$ Zn	1	IBAD	16
3 $\mu\text{m}$ Zn	3	IBAD	26
4 $\mu\text{m}$ Zn	4	IBAD	44
5 $\mu\text{m}$ Zn	5	IBAD	47
ES+EZ (galvanische Referenz)	8	Galv.	80

Tab. 4.1. Korrosionsbeständigkeit der reinen Zink-Schichten im SST. Die Lebensdauer gibt die vergangene Zeit bis zum ersten visuellen Anzeichen von Rotrost an.

Erwartungsgemäß besitzt die Schichtdicke den größten Einfluß auf die Lebensdauer einer reinen Zink-Schicht im SST.<sup>[8]</sup> Keine der durch Aufdampfen bzw. IBAD erzeugten Schichten erreichte die Beständigkeit der elektrogalvanischen Referenz ES+EZ. Es ist bekannt, dass reine Aufdampf-Zink-Schichten aufgrund mangelhafter Adhäsion und einer poröseren Oberfläche noch geringere Korrosionsbeständigkeiten aufweisen<sup>[8,23]</sup> und daher im Rahmen dieser Arbeit nicht als Vergleichssysteme dargestellt wurden. Im Falle von IBAD-Schichten hatten sowohl Ionenstromdichte als auch Ionenenergie keinen wesentlichen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit einer Zink-Schicht; es wurden 3  $\mu\text{m}$  dicke Zink-Schichtsysteme mit Extraktionsspannungen (Ionenenergien) von 0,5, 0,75, 1,0 und 1,5 kV dargestellt, deren Lebensdauern im Salzsprühtest aufsteigend zwischen 24 h und 26 h lagen. Aufgrund der Annahme, dass diese Werte innerhalb des statistischen Fehlerbereichs liegen, beschränken sich die Tabelle 4.1 und auch die Abbildung 4.1 auf die Schichtsysteme, die mit 1,5 kV Extraktionsspannung der ECWR-Quelle gefahren wurden. Abbildung 4.1 verdeutlicht die gemessenen Korrosionsbeständigkeiten der reinen IBAD-Zink-Schichten im Salzsprühtest im Vergleich zur elektrogalvanischen Referenz. Bedenkt man, dass die 4  $\mu\text{m}$ -dicke Zink-Schicht gerade halb so dick wie die Referenzprobe ist, so ist ihre Beständigkeit von 44 h als hoch zu werten; ähnliches gilt auch für die anderen Schichten. Da eine der Projektvorgaben jedoch die Reduzierung der Schichtdicke war, galt die Darstellung einer möglicherweise beständigeren 8  $\mu\text{m}$  dicken IBAD-Zink-Schicht nicht als Option, so dass andere Schichtsysteme hergestellt werden mußten.

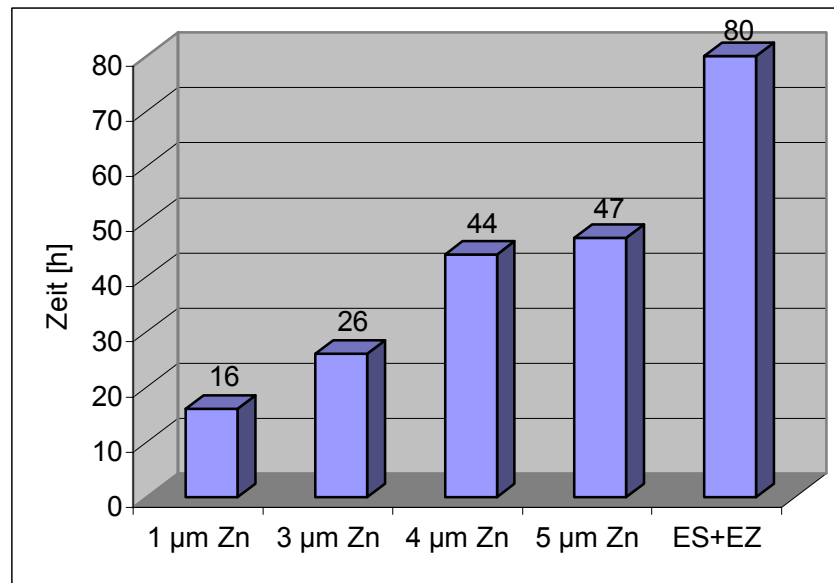


Abb. 4.1. Korrosionsbeständigkeit der reinen Zink-Schichten im SST.

#### 4.2.2 Zink/Mangan-Legierungen

Um die Korrosionsbeständigkeit der reinen Zink-Schichten zu verbessern, sollte Mangan als Legierungsbestandteil mit niedrigem Anteil beigemischt werden. Ohne die Unterstützung des Ionenstrahls aufgedampfte Zink-Mangan-Legierungen erwiesen sich in einer früheren Arbeit aufgrund der sehr schlechten Schichthftung auf dem ES-Stahlsubstrat als ungeeignet.<sup>[8]</sup> Aus diesem Grund wurden ausschließlich IBAD-Schichten mit einem Mangan-Anteil von  $\approx 10\%$  (durchgängig) dargestellt. Ein Schichtsystem mit einem höheren Mangan-Anteil ( $\approx 25\%$ ) ergänzte die Testreihe (Tab. 4.2 und Abb. 4.2).

System	Schichtdicke [µm]	Bedingung	Lebensdauer [h]
3 µm Zn/Mn (90/10)	3	IBAD	28
4 µm Zn/Mn (90/10)	4	IBAD	48
6 µm Zn/Mn (90/10)	6	IBAD	58
6 µm Zn/Mn (75/25)	6	IBAD	65

Tab. 4.2. Korrosionsbeständigkeit der Zink/Mangan-Legierungen im SST. Die Lebensdauer gibt die vergangene Zeit bis zum ersten visuellen Anzeichen von Rotrost an.

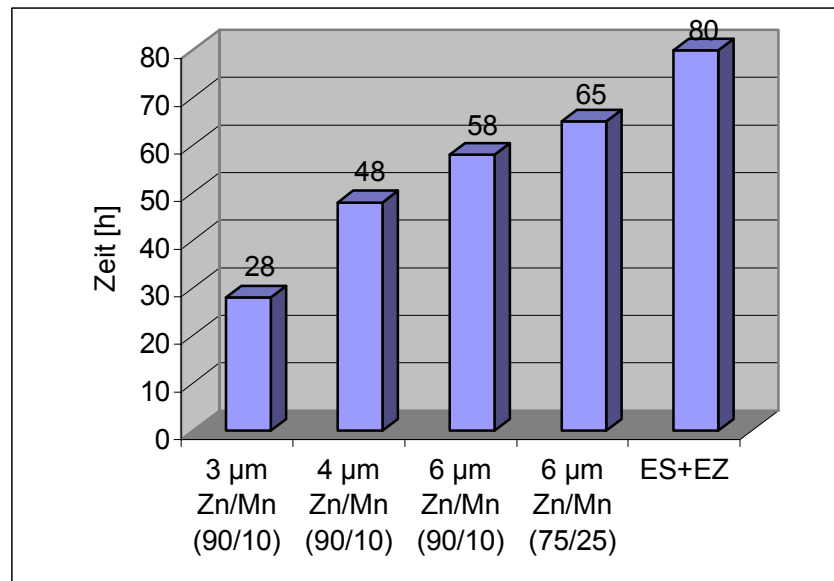


Abb. 4.2. Korrosionsbeständigkeit der Zink/Mangan-Legierungen im SST.

Die Beimischung von Mangan bewirkte bei gleicher Schichtdicke eine geringe Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit (max. 10 % erhöhte Lebensdauer verglichen mit reinen Zink-Schichten). Die Korrosionsbeständigkeit erhöhte sich mit wachsendem Mangan-Anteil. Ein durchgängig hoher Mangan-Anteil von 25 % oder mehr war allerdings bei den vorgegebenen Tiegelgrößen der Verdampfer schwer zu bewerkstelligen. Bei einer 6 µm dicken Schicht bedeutete dies das Aufdampfen von mindestens 1.5 µm reinem Mangan in einem Durchlauf. Damit war die Grenze der Anlage erreicht, da Mangan im Hochvakuum sublimiert und aufgrund des Fehlens einer x-y-Ablenkung beim 2 kW-Verdampfer nur das zentral im Tiegel angeordnete Material verdampft werden konnte. Ein Tausch des Tiegelmaterials zwischen dem 2 kW- und dem 6 kW-Verdampfer, um mehr Mangan verdampfen zu können, kam nicht in Frage, da Zink der Hauptbestandteil der Schicht bleiben sollte. Experimentelle Schichten mit geringer Dicke, aber wechselnden Mangan-Anteilen, konnten aufgrund der terminlichen Projektvorgaben nicht realisiert werden (dünne Schichten ließen keine Korrosionsbeständigkeit im Bereich der ES+EZ-Referenz erwarten), sondern es mußten Lösungen erarbeitet werden, die durch Veränderung des Schichtsystems die gewünschten Erfolge brachten.

#### 4.2.3 Zink/Mangan-Toplayer

Ein möglicher Lösungsansatz ist die Darstellung sogenannter Mangan-„Toplayer“ (Deckschichten aus purem Mangan) auf zinkbeschichtetem Stahl. Solche Schichten konnten in einem Durchlauf im „Alligator“ erzeugt werden, indem nach der Sputterreinigung zunächst eine reine Zink-Schicht als Basis aufgedampft und direkt im Anschluß eine dünne Mangan-Schicht auf deren Oberfläche abgeschieden wurde. Frühere Arbeiten zeigten, dass es günstig war, ein „Interface“ zu erzeugen.<sup>[9,10]</sup> Das ist eine dünne Zwischenschicht (50-100 nm), die noch Zink (anteilig mit der Interface-Dicke sinkend), aber auch schon Mangan (anteilig mit der Interface-Dicke steigend) enthielt. Um die Haftung zwischen den Schichten zu erhöhen, wurde der Ionenstrahl während der Erzeugung des Interfaces abgeschaltet, wobei eventuelle Unebenheiten nach Einschalten des Ionenstrahls zu Beginn der nächsten Schicht wieder behoben wurden (Ionenstrahlmischen).

Es waren aber nicht nur reine Mangan-Toplayer denkbar, sondern zudem auch sogenannte „Legierungstoplayer“ mit unterschiedlichen Anteilen von Zink und Mangan. Der Vorteil dieser Schichtsysteme liegt darin, dass weniger Mangan benötigt wird und spätere Lackierprozesse auf einer Oberfläche mit (höherem) Zink-Anteil ausgeführt werden können. Tabelle 4.3 zeigt die dargestellten Toplayer-Schichtsysteme.

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Bedingung	Lebensdauer [h]
2.6 $\mu\text{m}$ Zn + 0.15 $\mu\text{m}$ Mn	2.75	IBAD/PVD*	52
2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.35 $\mu\text{m}$ Mn	2.85	IBAD/PVD*	118
3 $\mu\text{m}$ Zn + 0.75 $\mu\text{m}$ Mn	3.75	IBAD/PVD*	123
3 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	4	PVD	82
3 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (50/50)	4	PVD	73
4 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	5	IBAD	131
4 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	5	IBAD	110
4 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (50/50)	5	IBAD	57
4 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (25/75)	5	IBAD	48
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	6	IBAD	171
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	6	IBAD	140
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (50/50)	6	IBAD	76
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (25/75)	6	IBAD	66

Tab. 4.3. Korrosionsbeständigkeit der Zink-Schichten mit Mangan- bzw. Zink/Mangan-Toplayer im SST. Die Lebensdauer gibt die vergangene Zeit bis zum ersten visuellen Anzeichen von Rotrost an. In der Bezeichnung ist die links stehende Schicht die Basisschicht (z.B. 5  $\mu\text{m}$  Zn), die rechts stehende Schicht der Toplayer (z.B. 1  $\mu\text{m}$  Mn). \* Zn: IBAD (Aufdampfen mit Ionenstrahlunterstützung), Mn: PVD (Aufdampfen ohne Ionenstrahlunterstützung).

Eine Besonderheit wurde beim System 2.6  $\mu\text{m}$  Zn + 0.15  $\mu\text{m}$  Mn beobachtet. Nach 5 Wochen Lagerung im Vakuum zeigten alle Proben mit dieser Schichtfolge eine tiefviolette Färbung. Kein anderes Schichtsystem zeigte ein solches Verhalten.

Auch durch die PVD- bzw. kombinierten IBAD/PVD-Systeme, die nicht im Projektplan vorgesehen waren, konnte man wertvolle Erkenntnisse gewinnen. So zeigte sich auch hier, dass die Schichtdicke einen wesentlichen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit einer Probe besaß. Je mehr reines Mangan dabei als Deckschicht eingesetzt wurde, umso länger konnte die Probe im SST bestehen (vgl. die Schichten 3  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn und 3  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (50/50)). Dabei war es von Vorteil, zumindest die Zink-Schicht mit Ionenbeschuß aufzudampfen, da durchgängige PVD-Schichten unbeständiger waren als kombinierte IBAD/PVD-Systeme (vgl. z.B. 3  $\mu\text{m}$  Zn PVD + 1  $\mu\text{m}$  Mn PVD mit 3  $\mu\text{m}$  Zn IBAD + 0.75  $\mu\text{m}$  Mn PVD). Es zeigte sich weiterhin, dass durch PVD-Verfahren abgeschiedenes Mangan gut auf Zink-Schichten haftete; es kam in keinem Fall zu spontanen Schichtablösungen, wie dies bei durchgängigen PVD-Legierungsschichten beobachtet wurde.<sup>[8]</sup> Man erreichte mit insgesamt 4  $\mu\text{m}$  dicken PVD-Toplayersystem sogar die Beständigkeit der 8  $\mu\text{m}$  starken galvanischen ES+EZ-Referenz.

Besonders korrosionsbeständig verhielten sich die meisten der IBAD-Toplayer-Systeme, bei denen sowohl das Zink, als auch das Mangan unter Ionenbestrahlung aufgedampft wurde. Lediglich ein Interface wurde, wie oben beschrieben, ohne Ionenunterstützung eingebaut. Abbildung 4.3 erleichtert den Vergleich der auf diese Weise dargestellten Schichtsysteme.

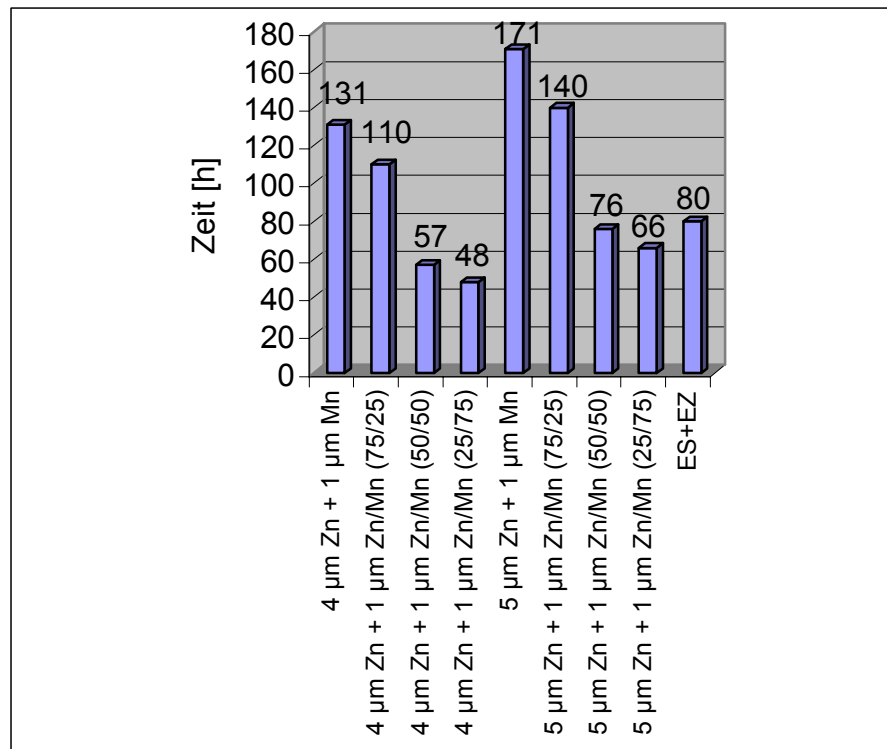


Abb. 4.3. Korrosionsbeständigkeit ausgewählter IBAD-Toplayersysteme im SST.

Neben der Beobachtung, dass auch innerhalb dieser Systeme dickere Schichten korrosionsbeständiger waren, fiel auf, dass reine Mangan-Toplayer die höchsten Lebensdauern im SST zeigten. Das Schichtsystem 5 µm Zn + 1 µm Mn besaß mit 171 h die beste Korrosionsbeständigkeit aller in dieser Arbeit untersuchten Proben. Mit einer Gesamtdicke von 6 µm erreichte dieses System trotz lediglich 75 % der Dicke der galvanischen Referenz ES+EZ mehr als die doppelte Beständigkeit. Die Ursache für die gute Schutzwirkung des Mangans in Deckschichten erklärte man sich mit der Bildung des dunkelbraunen Oxidationsprodukts  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , welches die Sauerstoffreduktion an der Kathode behinderte und damit den weiteren Korrosionsprozess verlangsamt.<sup>[17]</sup>

Da jedoch im Hinblick auf industrielle Anwendbarkeit ein möglichst hoher Zink-Anteil in oberflächennahen Bereichen gewünscht war, waren auch die weniger beständigen Zink/Mangan-Legierungstoplayer von großem Interesse. Dabei zeigte sich reproduzierbar, dass interessanterweise nicht etwa ein möglichst hoher Mangan-Anteil in der Deckschicht die besten Resultate im SST ergab, sondern eine Legierung mit dem hohen Zink-Anteil von 75 %. Im Gegenteil, man erkannte, dass mehr Mangan eher nachteilig in Legierungstoplayern war (z.B. bei den Systemen 4 µm Zn + 1 µm Zn/Mn: 75 % Mangan: 48 h, 50 % Mangan: 57 h, 25 % Mangan: 110 h). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung liefert das Mangan/Zink-Phasendiagramm (Abb. 4.4).<sup>[100]</sup>

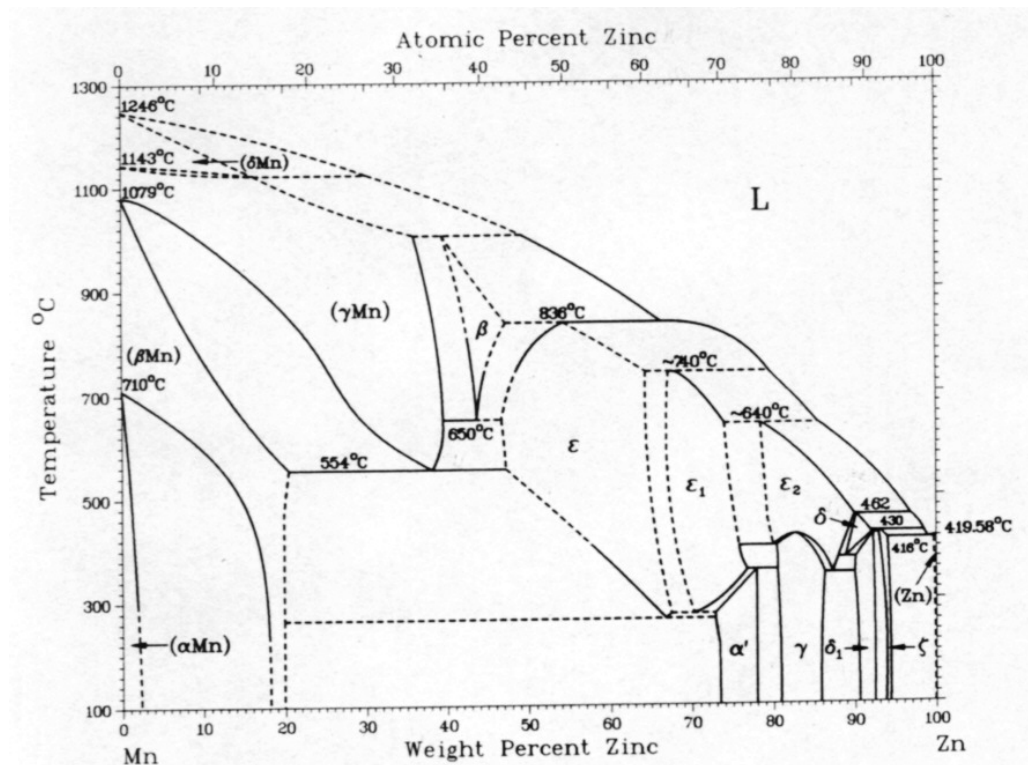


Abb. 4.4. Mangan/Zink-Phasendiagramm.<sup>[100]</sup>

Es wird vermutet, dass die bei ca. 73-78 Gew.-% Zink liegende  $\alpha'$ -Phase – oder eine „eingefrorene“  $\varepsilon$ -Phase, die ein breiteres Homogenitätsgebiet besitzt – unter den gegebenen IBAD-Bedingungen (prozentuale Zusammensetzung, Temperatur) entstanden ist und ein besonders korrosionsbeständiges Gefüge aufweist. Detaillierte Röntgenuntersuchungen, die auf Grund des hohen Aufwands aus dem Zeitrahmen fielen, könnten diese Frage klären.

#### 4.2.4 Zink/Mangan-Multilayer

Nach den hohen Beständigkeiten der Toplayer-Systeme wurde versucht, auch analoge Multilayer-Systeme (mit Deckschichten aus reinem Mangan bzw. Zink/Mangan) darzustellen. Man kann sich dies so vorstellen, dass der Toplayer quasi „aufgeteilt“ und in ein „Zink-Sandwich“ eingebaut wird. Tabelle 4.4 zeigt die untersuchten Multilagen-Schichtsysteme, Abbildung 4.5 veranschaulicht die Ergebnisse dieser Schichten im SST.

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Bedingung	Lebensdauer [h]
0.3 $\mu\text{m}$ Zn + 0.2 $\mu\text{m}$ Mn + 1.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.3 $\mu\text{m}$ Mn + 0.6 $\mu\text{m}$ Zn + 0.1 $\mu\text{m}$ Mn (entspricht 20 % Mn)	3	IBAD	42
(2 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Mn) x 2	5	IBAD	55
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Mn) x 2	6	IBAD	62
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)) x 2	6	IBAD	59
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (50/50)) x 2	6	IBAD	52
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (25/75)) x 2	6	IBAD	48
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn) x 2	7	IBAD	76
(2 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Mn) x 3	7.5	IBAD	79

Tab. 4.4. Korrosionsbeständigkeit der Zink-Mangan- bzw. Zink-Zink/Mangan-Multilayer im SST. Die Lebensdauer gibt die vergangene Zeit bis zum ersten visuellen Anzeichen von Rotrost an. Die Bezeichnung gibt die Schichtabfolge wieder, wobei die rechte Angabe jeweils für den oberflächennäheren Layer steht. Beispiel: das System mit der Bezeichnung (2.5  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25)) x 2 steht für ein System mit einer 2.5  $\mu\text{m}$  reinen Zink-Schicht auf dem Stahlsubstrat, gefolgt von einer 0.5  $\mu\text{m}$  dicken Zwischenschicht aus einer Legierung von 75 % Zink und 25 % Mangan, gefolgt von weiteren 2.5  $\mu\text{m}$  reinem Zink und abschließend einer 0.5  $\mu\text{m}$  dicken legierten Deckschicht aus 75 % Zink und 25 % Mangan (entspricht der angegebenen Gesamtdicke von 6  $\mu\text{m}$ ).



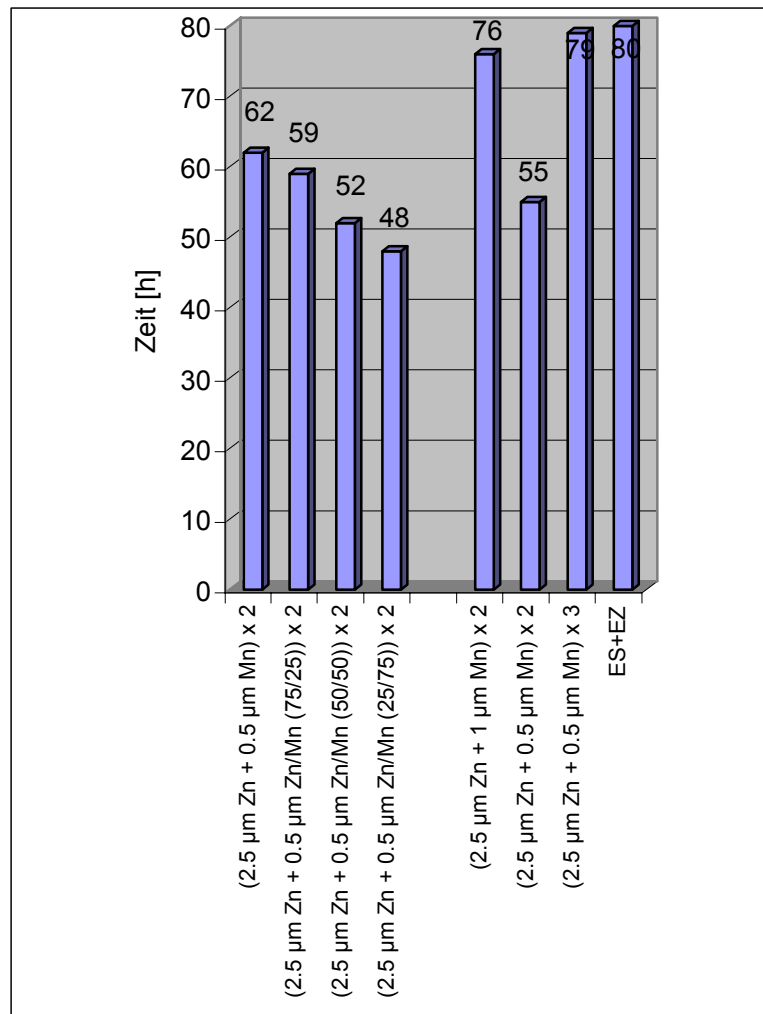


Abb. 4.5. Korrosionsbeständigkeit einiger Multilayersysteme im SST.

Die Multilayer-Systeme erreichten nicht ganz die Korrosionsbeständigkeit der Toplayer-Systeme und übertrafen auch nicht die Lebensdauer der Referenz ES+EZ. Innerhalb der Fehlergrenzen des SST waren sie mit durchgängigen Zink/Mangan-Legierungsschichten gleicher Schichtdicke vergleichbar. Generell galt auch hier, dass eine höhere Schichtdicke eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens nach sich zog. Weiterhin waren die reinen Mangan-Zwischenschicht-Systeme beständiger als die Systeme mit legierter Zwischenschicht, wobei sich auch hier das Phänomen zeigte, dass ein Legierungs-Anteil von 75 % Zink langsamer korrodierte als Multilayer mit höherem Mangan-Anteil in der Zwischen- bzw. Deckschicht. Die Dicke der Deckschicht allein war nicht verantwortlich für die Korrosionsbeständigkeit des gesamten Systems. So konnte das Schichtsystem (2.5 µm Zn + 1 µm Mn) x 2 mit einer Gesamtdicke von 7 µm nicht annähernd die Lebensdauer eines Toplayers 4 µm Zn + 1 µm Mn (5 µm Gesamtdicke) erreichen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei jedem Schichtwechsel Eigenspannungen in das System eingebaut werden, die die Haftung zwischen den Unterschichten vermindern und die Korrosion beschleunigen können.

#### 4.2.5. Zusammenfassung der Salzprühergebnisse

Zusammengefasst verdeutlichen die Salzprühtests die folgenden Trends:

- Die Schichtdicke ist ein entscheidendes Kriterium der Korrosionsbeständigkeit.
- IBAD-Schichtsysteme sind PVD-Schichtsystemen oder Kombinationen vorzuziehen.
- Reine Zink-Schichten übertreffen die Beständigkeit der galvanischen Referenz nicht.
- Beimischungen von Mangan (Legierungen) bewirken nur geringe Verbesserungen.
- Zink/Mangan-Multilagensysteme konnten die Referenz ebenfalls nicht ganz erreichen.<sup>[14-17]</sup>
- Mangan-Toplayer auf Zink-Schichten brachten die besten Resultate und übertrafen die Referenz deutlich.<sup>[14-17]</sup>

Man kann somit eine Reihe aufstellen, in der die Korrosionsbeständigkeit wie folgt zunimmt:

$Zn < Zn/Mn\text{-Legierungen} < Zn/Mn\text{-Multilayer} < \text{Referenz} \ll Zn/Mn\text{-Toplayer}$

Insbesondere reine Mangan-Toplayer brachten die besten Ergebnisse im SST, gefolgt von Toplayern mit der Zusammensetzung 75 % Zink und 25 % Mangan in der Deckschicht.

### 4.3 Ergebnisse der VDA-Wechseltests

Eine hohe Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest konnte nicht alleiniges Kriterium sein, um ein Schichtsystem auf seine Verwendbarkeit in der Automobilindustrie hin zu beurteilen. Es mußte auch geprüft werden, wie beständig sich eine Probe nach dem Aufbringen eines handelsüblichen Autolacks zeigte. Hierzu diente der VDA-Wechseltest, mit dessen Hilfe lackierte und angeritzte beschichtete Stahlbleche auf ihre Korrosionsschutzeigenschaften getestet wurden. Der Ritz sollte dabei Lackschäden, wie sie an einem Fahrzeug z.B. durch Steinschlag oder Kratzer verursacht werden können, simulieren (Abb. 4.6). In diesem industriellen Testverfahren wurden nur ausgewählte (nach den SST-Erkenntnissen vielversprechende) Schichtsysteme einer Prüfung unterzogen; Tabelle 4.5 zeigt die Ergebnisse in einer Art „Rangfolge“. Dabei bedeutete das Auftreten von Rotrost, dass nicht nur Oxidationsprodukte von Zink (Weißrost durch Oxide, Hydroxide und Chloride, aus „kosmetischen“ Gründen bis zu einem gewissen Grad eher tolerierbar als Rotrost) entstanden waren, sondern die Zerstörung zumindest von Teilen der Schicht bis hinab zum Substratmaterial (Stahl) erfolgte. Wenn ausschließlich Rotrost vorlag, war die gesamte Zink-Schicht in Lösung gegangen, und der Stahl war an dieser Stelle kathodisch ungeschützt. Ein weiteres Kriterium bei diesem Testverfahren ist das Ausmaß der Unterrostung neben den Ritz.



Abb. 4.6. Beispiel einer lackierten Probe im VDA-Wechseltest: Schichtsystem  $5 \mu\text{m Zn} + 1 \mu\text{m Zn/Mn (75/25)}$  nach 10 Zyklen. Links: Prüfung auf Unterrostung durch Ablösen der Lackschicht. Rechts: Erscheinungsbild des Ritzes nach dem Test, Unterrostung ist ohne Lackentfernung nicht erkennbar. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu.

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Unterrostung [mm]	Rostart*
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	6	1.0	WR/RR
(2 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Mn) x 3	7.5	1.0	WR/RR
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Mn) x 2	6	2.0	WR/RR
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	6	2.0	WR/RR
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (50/50)	6	2.0	WR/RR
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn) x 2	7	2.0	RR
ES+EZ (Referenz)	8	2.5	WR/RR
4 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	5	3.3	RR
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)) x 2	6	4.0	WR/RR
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (25/75)	6	7.0	RR
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (50/50)) x 2	6	7.0	RR
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (25/75)) x 2	6	8.0	WR/RR
(2 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Mn) x 2	5	9.0	RR

Tab. 4.5. Zusammengefaßte Ergebnisse der VDA-Wechseltests (BMW), in Rangfolge sortiert. Alle Schichtsysteme wurden unter IBAD-Bedingungen aufgedampft (Ausnahme: elektrogalvanische Referenz). \* WR = Weißrost, RR = Rotrost.

Wie bereits in den Salzsprühtests, zeigte sich auch in den VDA-Wechseltests das Schichtsystem mit 5  $\mu\text{m}$  Zink als Basis und 1  $\mu\text{m}$  reinem Mangan als Deckschicht als außergewöhnlich korrosionsbeständig. Kein anderes Schichtsystem mit 6  $\mu\text{m}$  Gesamtdicke erreichte vergleichbare Korrosionsschutzeigenschaften. Auch durch Kombination anderer Materialien wie Chrom oder Titan mit Zink konnte kein System dargestellt werden, welches eine so geringe Unterrostung (1.0 mm) aufwies.<sup>[9]</sup> Lediglich das Multilagensystem (2  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Mn) x 3 mit einer Gesamtdicke von 7.5  $\mu\text{m}$  unterrostete auch nur in 1.0 mm Breite. Das gute Abschneiden dieses Systems konnte - nach den Erkenntnissen der Salzsprühtests - auch auf die größere Schichtdicke zurückgeführt werden. Andere Multilagensysteme zeigten deutlich mehr Unterrostung. Den direkten Vergleich zwischen einem Toplayer- und einem Multilayer-Schichtsystem ermöglichte die Probe (2.5  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Mn) x 2. Obzwar auch dieses System eine Gesamtdicke von 6  $\mu\text{m}$  besaß, war die Unterrostung mit (immer noch sehr guten) 2.0 mm doppelt so hoch wie beim analogen Toplayersystem.

Auch die VDA-Wechseltests machten deutlich, dass Legierungssysteme auf Zink oder innerhalb „Zink-Sandwiches“ dann besonders korrosionsbeständig waren, wenn der Zink-Anteil hoch war. Wie in den Salzsprühtests erwies sich eine Mischung aus 75 % Zink und 25 % Mangan als besonders günstig, während Schichten mit höheren Mangan-Anteilen mehr Unterrostung erfuhren. Reine Mangan-Deck- oder Zwischenschichten waren aber in jedem Falle günstiger zur Verringerung der Korrosion (Abb. 4.7). Die Schichtdicke war ein wesentlicher Faktor zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eines Systems, wobei einige Schichtsysteme bei geringerer Schichtdicke die Beständigkeit der elektrogalvanischen Referenz ES+EZ erreichten bzw. übertrafen (s. Tab. 4.5, die oberhalb der ES+EZ-Referenz stehenden Proben zeigten eine höhere Korrosionsbeständigkeit im VDA-Wechseltest trotz geringerer Schichtdicken).

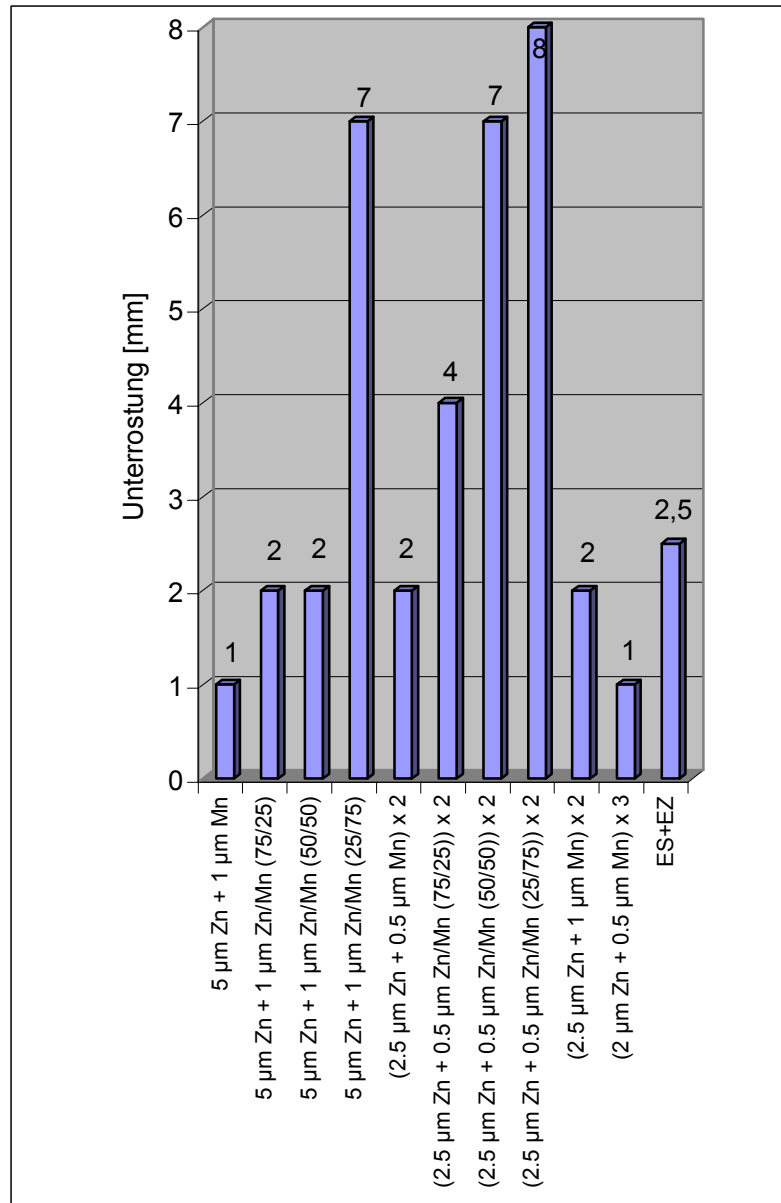


Abb. 4.7. Graphische Darstellung der VDA-Wechseltest-Ergebnisse, nach Schichtsystemen sortiert. Die beiden 5 µm dicken Systeme aus Tab. 4.5 sind der Übersicht halber ausgespart.

#### 4.4 DYKO-Testresultate

Realistische Bedingungen, wie sie durch Umwelteinflüsse beim Fahrzeug auftreten, wurden durch den DYKO-Test (Dynamischer Korrosionstest) simuliert. Hierzu wurden lackierte und angeritzte Proben an Fahrzeugen angebracht, welche an standardisierten Fahrprogrammen teilnahmen. Der Korrosionsverlauf der Proben wurde über einen Zeitraum von mehreren Monaten verfolgt und dokumentiert. Tabelle 4.6 faßt die Endresultate der bei BMW durchgeführten Versuche zusammen.

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Unterrostung [mm]	Rostart*
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	6	1.8	RR
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	6	2.8	WR/RR
ES+EZ (Referenz)	8	1.0-1.8	WR/RR

Tab. 4.6. Ergebnis des DYKO-Tests von BMW. \* WR = Weißrost, RR = Rotrost.

Wegen der begrenzten Platzmöglichkeiten am Testfahrzeug wurden nur die in den SST und VDA-Wechseltests korrosionsbeständigsten Zink-Mangan-Schichtsysteme dem DYKO-Test von BMW unterzogen. Es zeigte sich, dass ein reiner Mangan-Toplayer auch bei diesen „Freilandversuchen“ besonders beständig war (Abb. 4.8, beide Proben zeigten bei der Zwischenuntersuchung nach 28 von 50 Zyklen nur sehr geringe Weißrost-Bildung und Rotrost lediglich in Spuren) – jedoch konnte die Schutzwirkung der dickeren elektrogalvanischen Referenz (zwischen 1.0 und 1.8 mm Unterrostung) zwar in etwa erreicht, aber nicht übertroffen werden (Abb. 4.9).

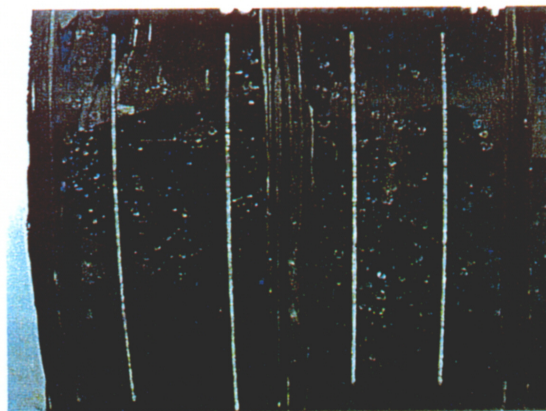


Abb. 4.8. Zink-Mangan-Toplayer im DYKO-Test, Aufnahme erfolgte nach 28 von 50 Zyklen. Linke Hälfte: 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn, rechte Hälfte: 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25).

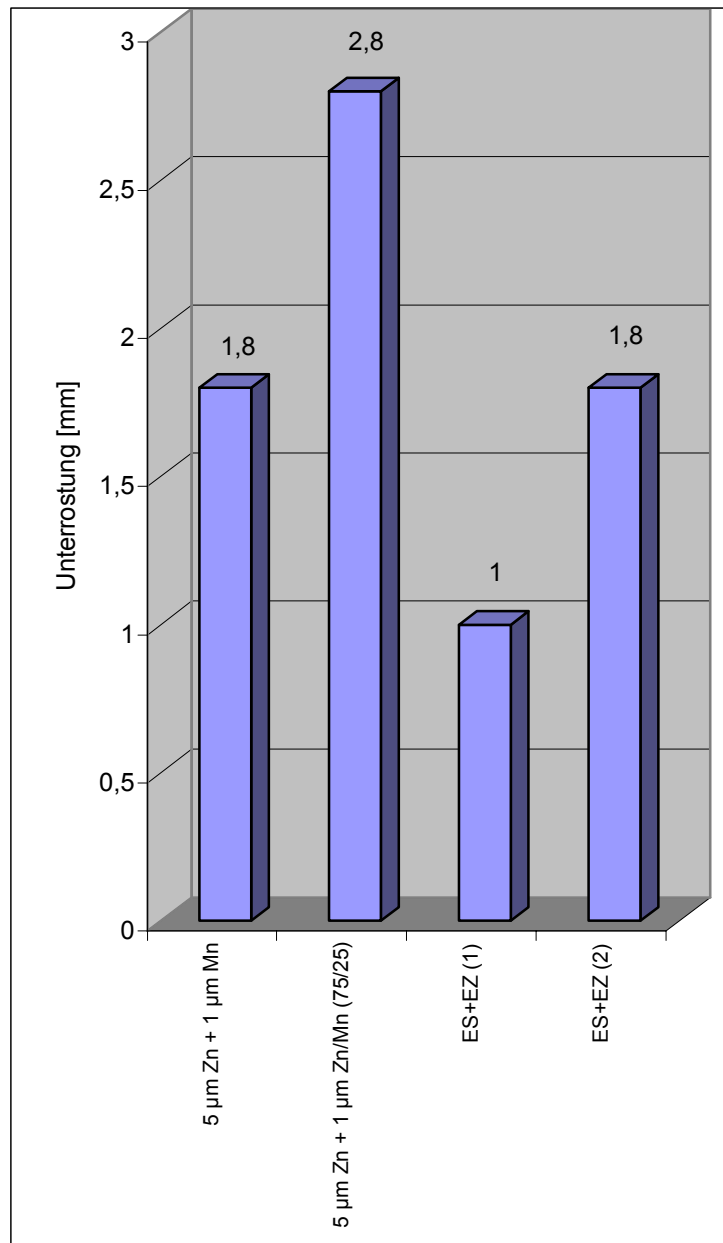


Abb. 4.9. Zink-Mangan-Toplayer im BMW-DYKO-Test.

Mit nur 1.0 mm Unterrostung brachte hier eine Zink-Chrom-Legierung, die im Rahmen einer anderen an der Universität Heidelberg durchgeführten Arbeit<sup>[9]</sup> untersucht wurde, das beste Resultat. Insgesamt korrelierten die DYKO-Ergebnisse recht gut mit denen aus den VDA-Wechseltests.

Auch Rover in Großbritannien führte DYKO-Tests mit etwas anderem Fahrprogramm mit den beiden Toplayer-Systemen durch (Tab. 4.7). Die Breite der Unterrostung wurde im zweiwöchigen Abstand geprüft.

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	2 Wo. [mm]	4 Wo. [mm]	6 Wo. [mm]	8. Wo. [mm]	10 Wo. [mm]
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	6	0.5	2.0	3.0	9.0	10.0
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	6	1.0	4.0	4.0	7.0	7.0
ES+EZ (Referenz)	8	0.5	2.5	4.0	6.0	6.0

Tab. 4.7. Ergebnisse des DYKO-Tests von Rover. Unterrostung in [mm] nach 2, 4, 6, 8 und 10 Wochen Prüfzeit.

Man erkennt, dass von Testbeginn bis zur 6. Woche der reine Mangan-Toplayer etwas weniger Korrosion zeigte als die ES+EZ-Referenz, während das legierte Toplayer-System vergleichbar war. Ab der 8. Woche wurde das reine Toplayer-System stärker angegriffen, während das legierte System und die galvanische Referenz mit durchschnittlicher Geschwindigkeit korrodierten. Nach 10 Wochen zeigte der Toplayer Rotrost und erreichte in der „Rangfolge“ aller in Heidelberg erzeugten Schichtsysteme (einschließlich Zn-Ti, Zn-Fe und Zr-Cr Systeme<sup>[9]</sup>) einen Mittelfeldplatz. Das legierte Toplayersystem erreichte annähernd die Korrosionsbeständigkeit der Referenzprobe und wies nur wenig Rotrost auf (Abb. 4.10).

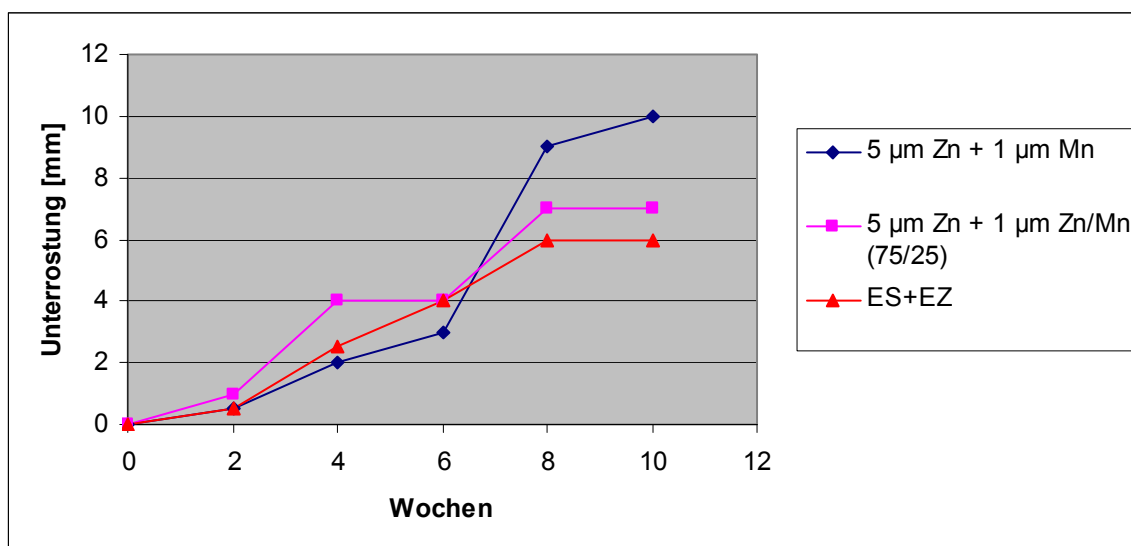


Abb. 4.10. Ergebnisse des DYKO-Tests von Rover.

Sowohl in den Salzsprühtests, als auch in den VDA-Wechseltests und im BMW-DYKO-Test erwies sich der reine Mangan-Toplayer korrosionsbeständiger als das legierte System. Der Rover-DYKO-Test drehte dieses Verhältnis erstmals um. Eine mögliche Erklärung könnte in der längeren Laufzeit des Rover-Tests begründet sein. Der BMW-Test war bereits nach 50 Tagen (ca. 7 Wochen) abgeschlossen, und zu diesem Zeitpunkt (nach 6 und vor 8 Wochen) lag der Toplayer auch im Rover-Test an der Spitzenposition mit der bis dato geringsten Unterrostung. Erst ab der 8. Testwoche kehrten sich die Verhältnisse zugunsten der Legierungsschicht um. Ein zweiter Grund könnte die unterschiedliche Probenposition am Testfahrzeug sein. Während der Toplayer im Frontbereich angebracht war, befanden sich sowohl der legierte Toplayer als auch die galvanische Referenz im hinteren Fahrzeugbereich. Während der Testfahrten könnten aufgeschleuderte Steine oder auftreffendes Spritzwasser eine vorne angebrachte Probe zusätzlich schädigen bzw. stärker in Mitleidenschaft ziehen.



Zusammenfassend läßt sich sagen, dass die DYKO-Tests bestätigten, dass ein IBAD-System mit Mangan- oder Zink/Mangan-Deckschicht trotz geringerer Schichtdicke die Korrosionsbeständigkeit der ES+EZ-Referenz in etwa erreichen bzw. auch übertreffen kann. Die Unterschiede zwischen diesen Schichtsystemen fielen in den Freibewitterungs- und Fahrversuchen jedoch deutlich geringer aus als in den Salzsprüh- und VDA-Wechseltests bzw. ergaben zum Teil leichte Vorteile zugunsten der elektrogalvanischen Referenz.

## 4.5 Kontaktkorrosionsmessungen

Da es in der Praxis oft unvermeidbar ist, ein Metall mit einem anderen Metall verbinden zu müssen oder zumindest in Berührung zu bringen, wurden von BMW Kontaktkorrosionsmessungen durchgeführt. Dazu wurden beschichtete und lackierte Probenbleche entweder durch Nieten oder durch Heften an einer AlMg5-Aluminiumlegierung befestigt. Die Konstruktion wurde einem VDA-Wechseltest mit 10 Zyklen unterzogen und anschließend wieder zerlegt. Tabelle 4.8 zeigt die Resultate der genieteten Proben.

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Probe		Aluminium	
		Bereich [%]	Tiefe [ $\mu\text{m}$ ]	Bereich [%]	Tiefe [ $\mu\text{m}$ ]
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	6	0	0	30	20
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	6	0	0	2	4
ES+EZ (Referenz)	8	10	10	50	80

Tab. 4.8. Kontaktkorrosionsmessungen von genieteten Proben auf AlMg5. In den Spalten „Bereich“ ist jeweils der prozentuale Oberflächenanteil angegeben, der Korrosion aufwies, in den Spalten „Tiefe“ jeweils die Korrosionstiefe.

Beide getesteten Toplayer-Systeme zeigten keine Korrosion an der Mangan- bzw. Zink/Mangan-Oberfläche, wohingegen die galvanische Referenz auf 10 % ihrer Oberfläche Rost mit einer Tiefe von 10  $\mu\text{m}$  aufwies. Allerdings korrodierte bei allen Proben der Verbundpartner Aluminium, insbesondere im Zusammenwirken mit der galvanisch abgeschiedenen Schicht ES+EZ. Das legierte IBAD-Toplayersystem mit einem Zink-Anteil von 75 % ließ das verbundene Aluminium nur wenig korrodieren und erwies sich als der beste Partner im Gesamttest (noch vor Zn/Fe-, Zn/Ti- und Zn/Cr-Systemen).

Ähnliche Tendenzen ließen die gehefteten Proben erkennen (Tab. 4.9), allerdings erreichten beide Mangan-Systeme nur Plätze im Mittelfeld (nach Zn-Cr- und Zn-Ti-Systemen, diese sind in der Tabelle nicht enthalten, da sie im Rahmen anderer Arbeiten dargestellt und untersucht wurden). Die Aluminiumlegierung zeigte im Zusammenspiel mit beiden Mangan-Systemen weniger Korrosion als mit der elektrogalvanischen Referenz.

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Probe		Aluminium	
		Bereich [%]	Tiefe [ $\mu\text{m}$ ]	Bereich [%]	Tiefe [ $\mu\text{m}$ ]
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	6	0	0	60	12
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	6	0	0	20	18
ES+EZ (Referenz)	8	0	0	60	20

Tab. 4.9. Kontaktkorrosionsmessungen von gehefteten Proben auf AlMg5. In den Spalten „Bereich“ ist jeweils der prozentuale Oberflächenanteil angegeben, der Korrosion aufwies, in den Spalten „Tiefe“ jeweils die Korrosionstiefe.

In einer dritten Testreihe wurden die Toplayer-Systeme auf verzinkten Stahl (ES+EZ) geschweißt und nach einem 10-Zyklen-VDA-Wechseltest auf Korrosion untersucht. Tabelle 4.10 stellt die Ergebnisse vor.

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Probe		Verzinkter Stahl	
		Bereich [%]	Tiefe [ $\mu\text{m}$ ]	Bereich [%]	Tiefe [ $\mu\text{m}$ ]
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	6	30	10	50	20
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	6	30	5	30	5
ES+EZ (Referenz)	8	0	0	0	0

Tab. 4.10. Kontaktkorrosionsmessungen von geschweißten Proben auf verzinktem Stahl ES+EZ. In den Spalten „Bereich“ ist jeweils der prozentuale Oberflächenanteil angegeben, der Korrosion aufwies, in den Spalten „Tiefe“ jeweils die Korrosionstiefe.

Während die elektrogalvanisch verzinkte Probe keinerlei Korrosion erkennen ließ, da sie mit identischem Material in Berührung war, zeigten beide Mangan-Systeme deutliche Korrosionsprodukte. Insbesondere der reine Toplayer wurde in Kontakt mit dem Stahl angegriffen, welcher ebenfalls leichte Auflösungserscheinungen zeigte.

Zusammenfassend läßt sich formulieren, dass beide getesteten Toplayer-Systeme in Verbindung mit Aluminium weniger Kontaktkorrosion verursachten und erlitten und somit bessere Resultate erzielten als die Referenzschicht. In Verbindung mit verzinktem Stahl kehren sich die Verhältnisse um. Erwartungsgemäß war die Probe mit dem legierten Toplayer-System besser als das System mit reiner Mangan-Deckschicht.

## 4.6 Ergebnisse der elektrochemischen Potential-Zeit-Messungen

Elektrochemische Potential-Zeit-Messungen dienten als Grundlagenuntersuchung und Ergänzung zu den Korrosionsmeßmethoden mittels Salzsprühverfahren und Freibewitterungs- und Fahrversuchen. Sie wurden ausschließlich an unlackierten Proben an der Universität Heidelberg durchgeführt. Dabei wurden mit Zink bzw. Zink/Mangan beschichtete Stahlsubstrate einem chlorid-haltigen Elektrolyten ausgesetzt, der die Schicht angriff und langsam auflöste. Während dieses Prozesses wurde stromlos das Ruhepotential des Schichtsystems gemessen, welches sich mit zunehmender Auflösung der Schicht in positiver Richtung verschob. Wurde ein konstantes Potential erreicht, das dem Ruhepotential von Eisen bei den gegebenen Bedingungen (gemessen gegen Kalomel) entsprach, war die Schicht weitgehend zerstört. Der Zeitpunkt dieses mehr oder minder stark ausgeprägten Potentialsprungs wurde festgehalten (Tabellen 4.11-4.13).

Potential-Zeit-Messungen wurden nur mit ausgewählten Schichten durchgeführt, da jede Messung über mehrere Tage (bis hin zu zwei Wochen) andauerte. Es konnten nicht mehrere Proben gleichzeitig gemessen werden, da sonst konstante und vergleichbare Bedingungen nicht zu gewährleisten waren. So wurde beobachtet, dass die Wahl der Kalomel-Elektrode, gegen die das Ruhepotential der Schicht gemessen wurde, einen Einfluß auf die Potentialmessung hatte, z.B. durch mehr oder weniger starkes „Grundrauschen“ und hinsichtlich des Potentials selbst. Diese Effekte wurden vermutlich durch Alterungsprozesse der Kalomelelektroden hervorgerufen; sie beeinflussten aber lediglich die Lage der Potentialkurve und ihre Schwankungsbreite, nicht jedoch den Zeitpunkt des Potentialsprungs nach der Schichtauflösung (da die Elektrode nicht aktiv in den Korrosionsvorgang eingreifen konnte). Die Abbildungen 4.11 und 4.12 dokumentieren die Messungen identischer Schichten (3 µm Zn auf Stahl) mit neuer (Abb. 4.11) und älterer Kalomelelektrode (Abb. 4.12). In beiden Fällen wurde nach etwa 85-90 Stunden das Eisenpotential erreicht, was innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethode lag. Während in Abb. 4.11 das erreichte Potential um -600 mV zu erkennen ist, wird der Maximalwert in Abb. 4.12 erst bei etwa -460 mV erreicht; auch das Startpotential ist in Abb. 4.12 bereits positiv verschoben. Das theoretisch zu erwartende Eisenpotential liegt bei -682 mV (gegen Kalomel) bzw. -440 mV (gegen eine Normalwasserstoffelektrode).

Weiterhin sollten die Messungen frisch dargestellter Schichtsysteme möglichst früh durchgeführt werden, um Korrosion der Proben bzw. Probenelektroden zu vermeiden. Da sich eine Meßreihe schnell über Monate erstrecken konnte, wurde versucht, eine Auswahl zu treffen, die Erkenntnisse über die Korrosionsbeständigkeit der dargestellten Schichtsysteme liefern konnte. Elektrochemische Potential-Zeit-Messungen dienten daher als Ergänzung der Salzsprühmethoden, um allgemeine Trends zu überprüfen (wie z.B. die außergewöhnlich hohe Beständigkeit der Mangan-Toplayer im Salzsprühtest). Es stellte sich heraus, dass die elektrochemische Methode qualitativ gut mit den Salzsprühverfahren korreliert.

System	Schichtdicke [µm]	Bedingung	Lebensdauer [h]
3 µm Zn	3	IBAD	86
4 µm Zn	4	PVD	92
4 µm Zn	4	IBAD	98
3 µm Zn/Mn (90/10)	3	IBAD	87
ES+EZ (galvanische Referenz)	8	Galv.	140

Tab. 4.11. Korrosionsbeständigkeit reiner Zink-Schichten sowie einer Zink-Mangan-Legierung. Die Lebensdauer gibt die Zeit bis zum Sprung auf das positivste Potentialplateau an.

In Tabelle 4.11 sind die Korrosionsbeständigkeiten reiner Zink-Schichten (sowie einer Zink-Mangan-Legierung) aufgeführt. Wie in den übrigen Tests, so ist auch hier zu erkennen, dass die Schichtdicke einen wesentlichen Einfluß auf die Beständigkeit einer Schicht besaß. Ionenbeschuß während des Aufdampfens erwies sich als vorteilhaft. In den Abbildungen 4.11 und 4.12 kann man erkennen, dass kein scharfer Potentialsprung erfolgte, wie dies theoretisch zu erwarten ist, sondern dass ein langsamer und allmählicher Anstieg über Plateau-Bereiche die Regel war. Man beobachtete bei nahezu allen Proben (inklusive der Zink-Mangan-Schichtsysteme) schnell die Ausbildung von mehr oder minder schwankenden Mischpotentialen. Dies läßt sich durch in Teilbereichen aufgelöste Schichten erklären, so dass zwar der Angriff des Elektrolyten auf den Stahl schon möglich war, aber weiterhin eine kathodische Schutzwirkung des restlichen Zinks vorhanden war. Lochkorrosion, die durch den chloridhaltigen Elektrolyten gefördert werden sollte, sorgte ebenfalls für Peaks.

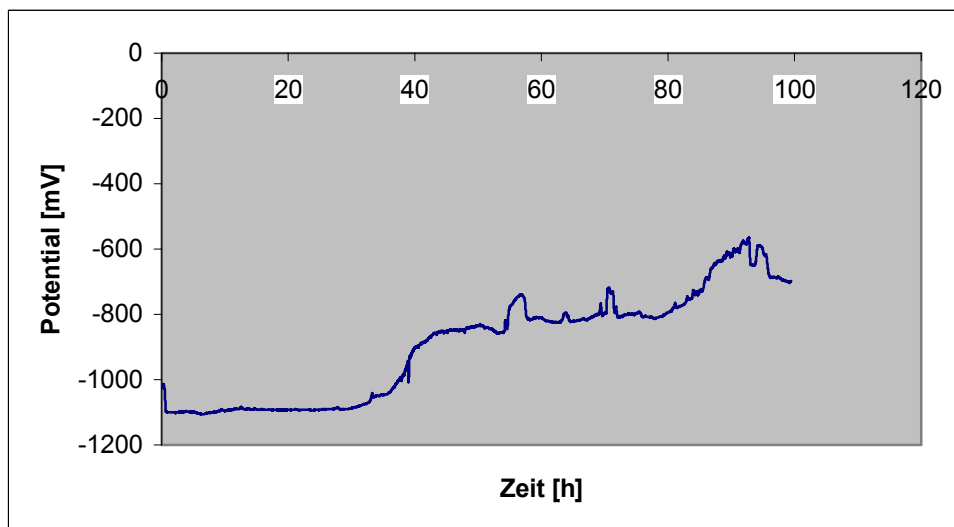


Abb. 4.11. Potential-Zeit-Diagramm einer 3 µm-dicken IBAD-Zink-Schicht (gemessen gegen neue Kalomelektrode).

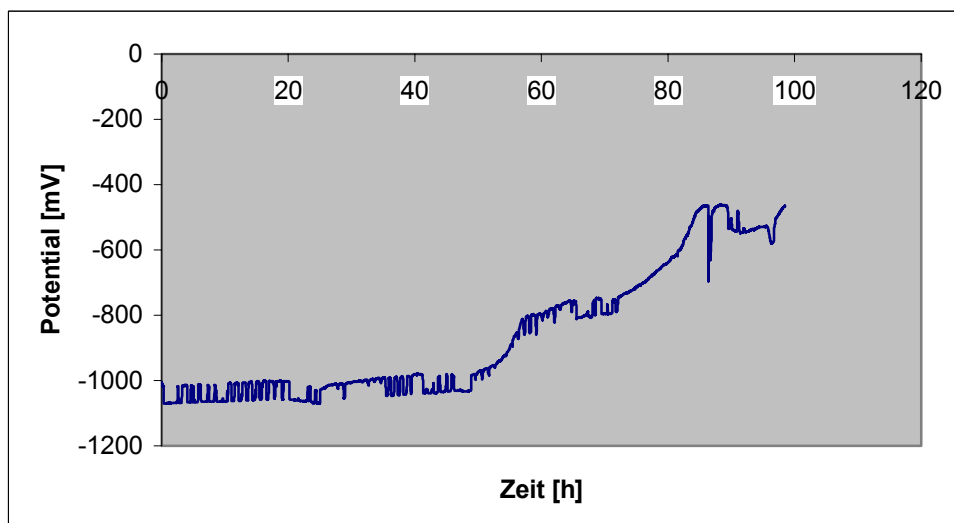


Abb. 4.12. Potential-Zeit-Diagramm einer 3 µm-dicken IBAD-Zink-Schicht (gemessen gegen alte Kalomelektrode).

Reine Zink-Schichten erreichten die Lebensdauer der elektrogalvanischen Referenzprobe nicht, allerdings wurde mit einer Schichtdicke von nur 4  $\mu\text{m}$  (entspricht 50 % der Schichtdicke der ES+EZ-Referenz) eine 70-%-ige Korrosionsbeständigkeit (98 h im Vergleich zu 140 h Lebensdauer der ES+EZ-Referenz) erzielt (Abb. 4.13).

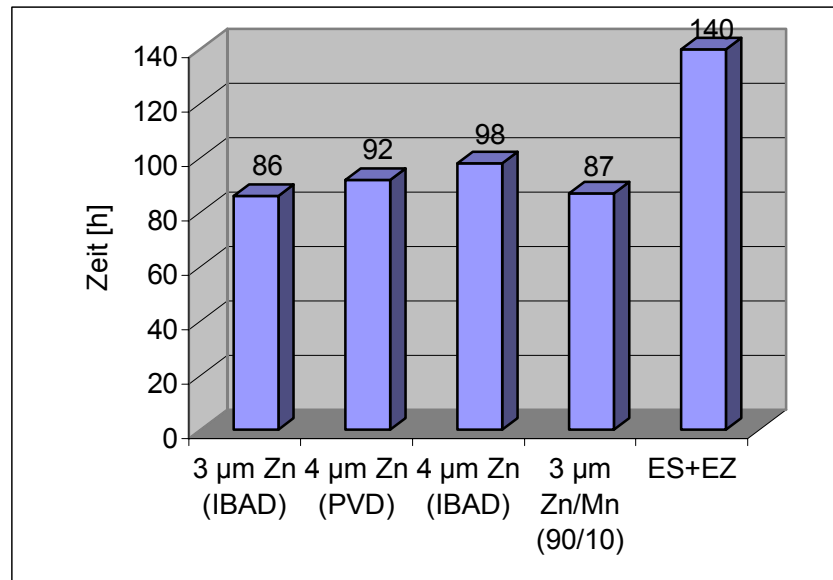


Abb. 4.13. Vergleich der Korrosionsbeständigkeiten reiner Zink-Schichten und einer Zink-Mangan-Legierung.

Zink-Mangan-Legierungen erwiesen sich auch bei den Potential-Zeit-Messungen nur etwas korrosionsbeständiger als reine Zink-Schichten (Tab. 4.11). Abbildung 4.14 zeigt das Potential-Zeit-Diagramm einer Legierung mit durchgängig 10 % Mangan.

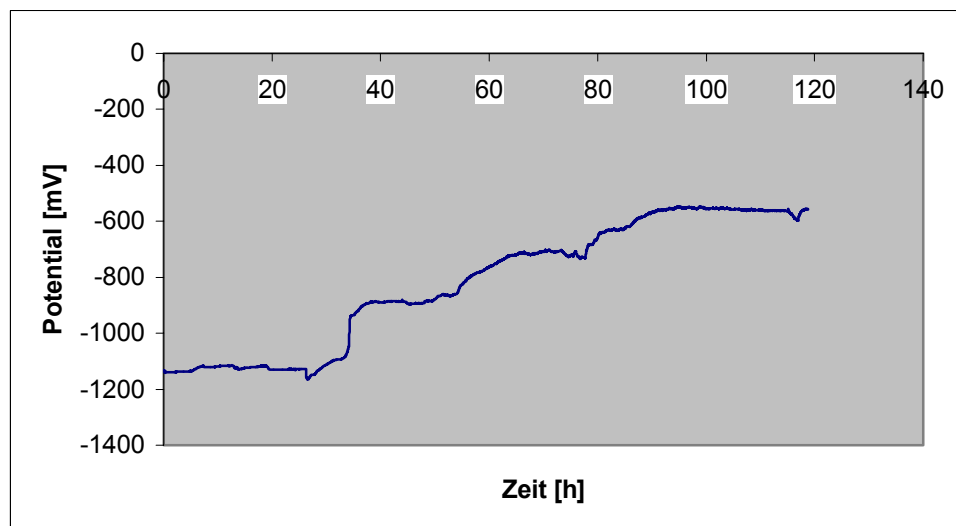


Abb. 4.14. Potential-Zeit-Diagramm der Zink-Mangan-Legierung 3  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (90/10).

Das Startpotential lag tiefer als bei reinen Zink-Schichten, was durch das negativere Normalpotential des Mangans begründet werden kann. Nach einiger Zeit bildeten sich auch bei Legierungen Plateaus und unterschiedliche Mischpotentiale aus. Man beobachtete einen beständigeren Kurvenverlauf mit weniger Spitzen und Tälern. Es ist denkbar, dass die Beimischung von Mangan Lochkorrosion unterdrückt oder zumindest reduziert.

Auch die Potential-Zeit-Messungen bestätigten die in anderen Experimenten beobachtete außergewöhnlich gute Korrosionsbeständigkeit von Zink-Mangan-Toplayer-Systemen (Tab. 4.12). Selbst reine PVD-Toplayer und kombinierte IBAD/PVD-Systeme erreichten bei halber Schichtdicke annähernd die Korrosionsbeständigkeit der elektrogalvanischen Referenz. Das langlebteste System war das IBAD-System  $4\ \mu\text{m Zn} + 1\ \mu\text{m Mn}$  (Abb. 4.16). Die legierten Toplayer-Systeme mit 50 % Mangan bzw. 75 % Mangan erreichten die Korrosionsbeständigkeit der elektrogalvanischen Referenz nicht. Ein Mangan-Anteil von nur 25 % erwies sich auch nach diesen Untersuchungen als günstig, was auf die bereits diskutierte Phasenbildung zurückzuführen sein dürfte.

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Bedingung	Lebensdauer [h]
$3\ \mu\text{m Zn} + 0.75\ \mu\text{m Mn}$	3.75	IBAD/PVD*	122
$3\ \mu\text{m Zn} + 1\ \mu\text{m Mn}$	4	PVD	137
$4\ \mu\text{m Zn} + 1\ \mu\text{m Mn}$	5	IBAD	170
$4\ \mu\text{m Zn} + 1\ \mu\text{m Zn/Mn (75/25)}$	5	IBAD	148
$4\ \mu\text{m Zn} + 1\ \mu\text{m Zn/Mn (50/50)}$	5	IBAD	106
$4\ \mu\text{m Zn} + 1\ \mu\text{m Zn/Mn (25/75)}$	5	IBAD	83

Tab. 4.12. Korrosionsbeständigkeit der Zink-Schichten mit Mangan- bzw. Zink/Mangan-Toplayer. Die Lebensdauer gibt die Zeit bis zum Sprung auf das positivste Potentialplateau an. \* Zn: IBAD, Mn: PVD.

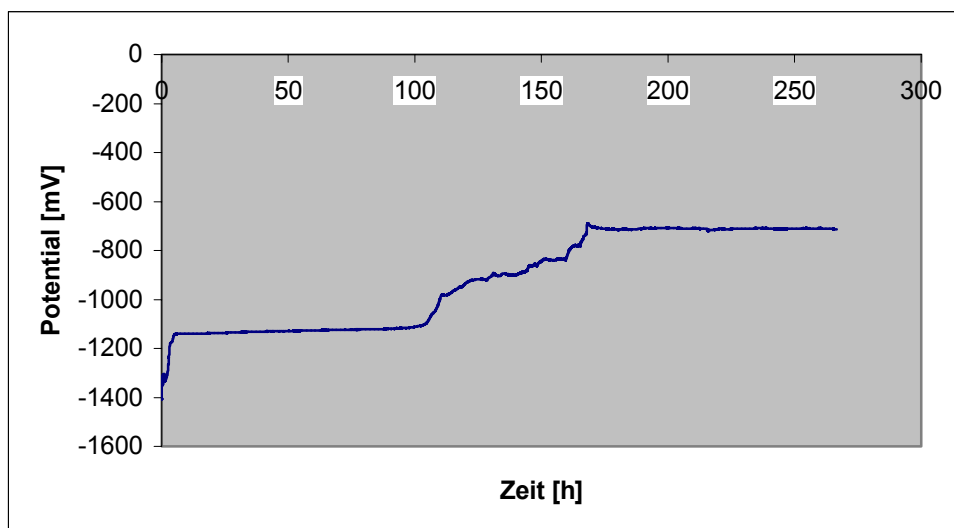


Abb. 4.16. Potential-Zeit-Diagramm des Toplayer-Systems  $4\ \mu\text{m Zn} + 1\ \mu\text{m Mn}$ .

Bei allen Toplayer-Systemen stellte sich zunächst ein langes, sehr ebenes Plateau ein, welches allmählich in ein positiveres, „unruhigeres“ Plateau überging. Das dritte Plateau wurde erreicht, sobald die Schicht aufgelöst war und repräsentierte den Endpunkt der Messung. Auffällig bei allen Toplayern war ein sehr kurzes Stück mit niedrigem Potential bei Meßbeginn, welches schnell in ein (konstantes) Mischpotential (das beschriebene erste Plateau) überging. Das Potential dieses kurzen Stücks lag dabei nahezu am theoretisch zu erwartenden Ruhepotential von Mangan ( $-1422\ \text{mV}$  gegen Kalomel), erreichte dieses jedoch auch bei Vorliegen einer reinen Mangan-Deckschicht nicht ganz. Allerdings lag das Potential tiefer, je höher der oberflächennahe Mangan-Anteil war. Das erste Plateau, das sich bei allen Schichtsystemen innerhalb der ersten sechs bis acht Meß-Stunden ausbildete, lag immer zwischen  $-1100$  und  $-1200\ \text{mV}$  (negativer, je höher der Mangan-Anteil war). Abbildung 4.17 veranschaulicht die Resultate.

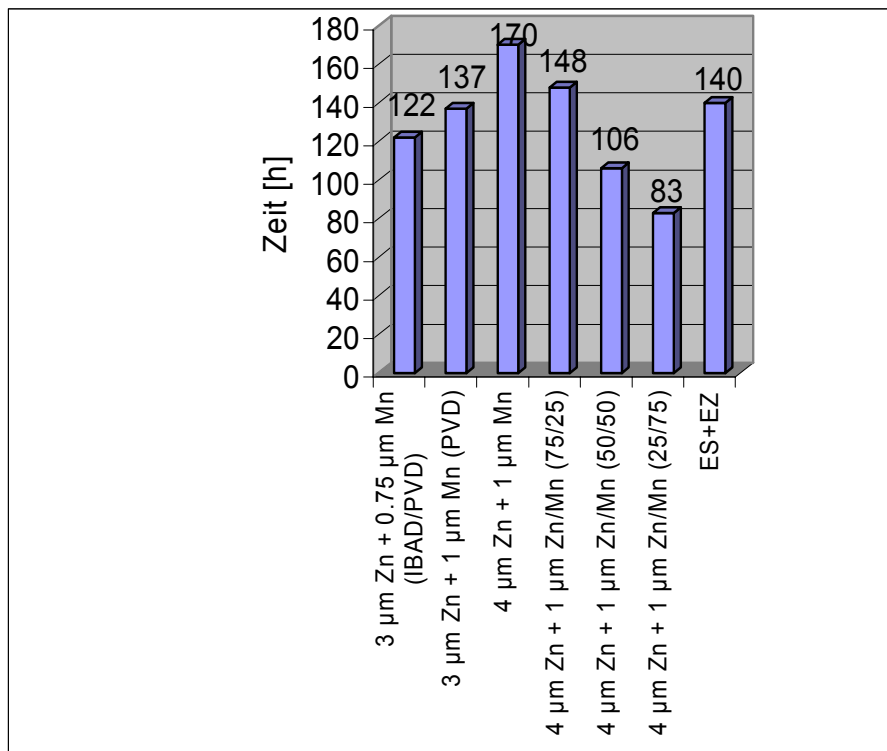


Abb. 4.17. Vergleich der Korrosionsbeständigkeiten der Zink-Mangan-Toplayer-Systeme.

Die elektrochemisch untersuchten Multilayersysteme überraschten durch ihre geringe Korrosionsbeständigkeit dem eingesetzten Elektrolyten gegenüber (Tab. 4.13).

System	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Bedingung	Lebensdauer [h]
(2 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Mn) x 2	5	IBAD	38
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Mn) x 2	6	IBAD	59
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)) x 2	6	IBAD	54
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (50/50)) x 2	6	IBAD	46
(2.5 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (25/75)) x 2	6	IBAD	42
(2 $\mu\text{m}$ Zn + 0.5 $\mu\text{m}$ Mn) x 3	7.5	IBAD	68

Tab. 4.13. Korrosionsbeständigkeit der Zink-Mangan- bzw. Zink-Zink/Mangan-Multilayer. Die Lebensdauer gibt die Zeit bis zum Sprung auf das positivste Potentialplateau an.

Alle Multilayersysteme erreichten nicht einmal annähernd die Lebensdauer der galvanischen Referenz und auch nicht die dünnerer, reiner Zink-Schichten. Es war auch bei diesen Systemen zu beobachten, dass die Schichtdicke einen wesentlichen Einfluß auf die Beständigkeit einer Probe hatte, und der bei den Toplayern beobachtete Trend, dass reine Mangan-Zwischenschicht-Systeme langsamer korrodierten als Legierungs-Zwischenschicht-Systeme, bestätigte sich. Allerdings konnte beobachtet werden, dass die Adhäsion von Multilagen-Schichten schlechter war als bei den vergleichbaren Toplayer-Systemen; der Elektrolytangriff führte ausnahmslos zu allmählicher, aber frühzeitiger Schichtablösung. Ferner dürften Effekte wie Kontaktkorrosion (Legierungskorrosion) bei Multilagen-Systemen



von größerer Bedeutung sein als bei Toplayer-Systemen, da aufgrund der geringeren Dicke der einzelnen Lagen eine größere Durchmischung der unterschiedlichen Metalle vorliegen sollte.

Die Abbildungen zeigen typische Potential-Zeit-Diagramme von Multilagen-Systemen. Es fiel auf, dass man die Zahl der Lagen den Diagrammen nicht entnehmen konnte, da sich nach einer gewissen Einwirkzeit des Elektrolyten zu flache Anstiege und damit nicht mehr unterscheidbare Plateaus bildeten. Die Bestimmung des Potentialsprungs war aufgrund dieser flachen Anstiege nur schwer möglich und birgt einen höheren Fehler in sich.

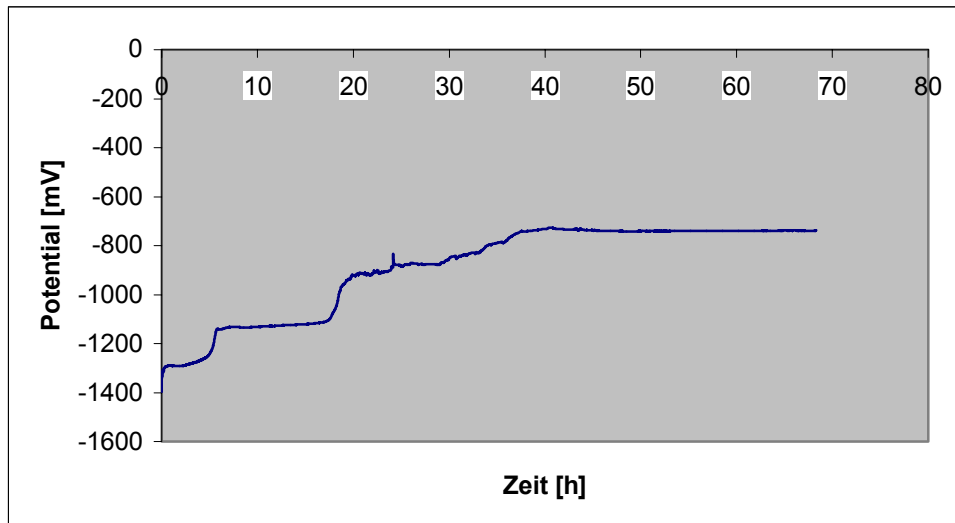


Abb. 4.18. Potential-Zeit-Diagramm des Multilayer-Systems (2 µm Zn + 0.5 µm Mn) x 2.

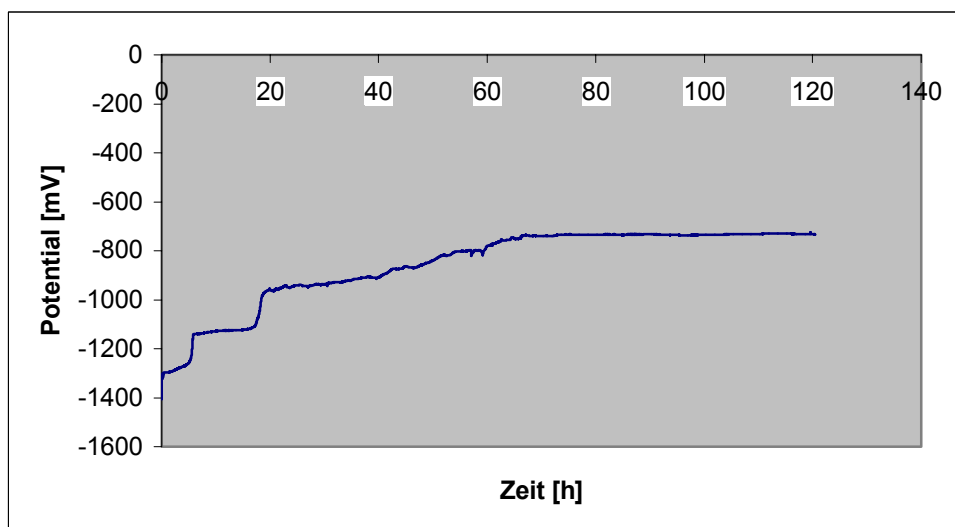


Abb. 4.19. Potential-Zeit-Diagramm des Multilayer-Systems (2 µm Zn + 0.5 µm Mn) x 3.

Die Abbildung 4.20 stellt die elektrochemisch bestimmten Lebensdauern der Multilayer-Systeme graphisch dar.

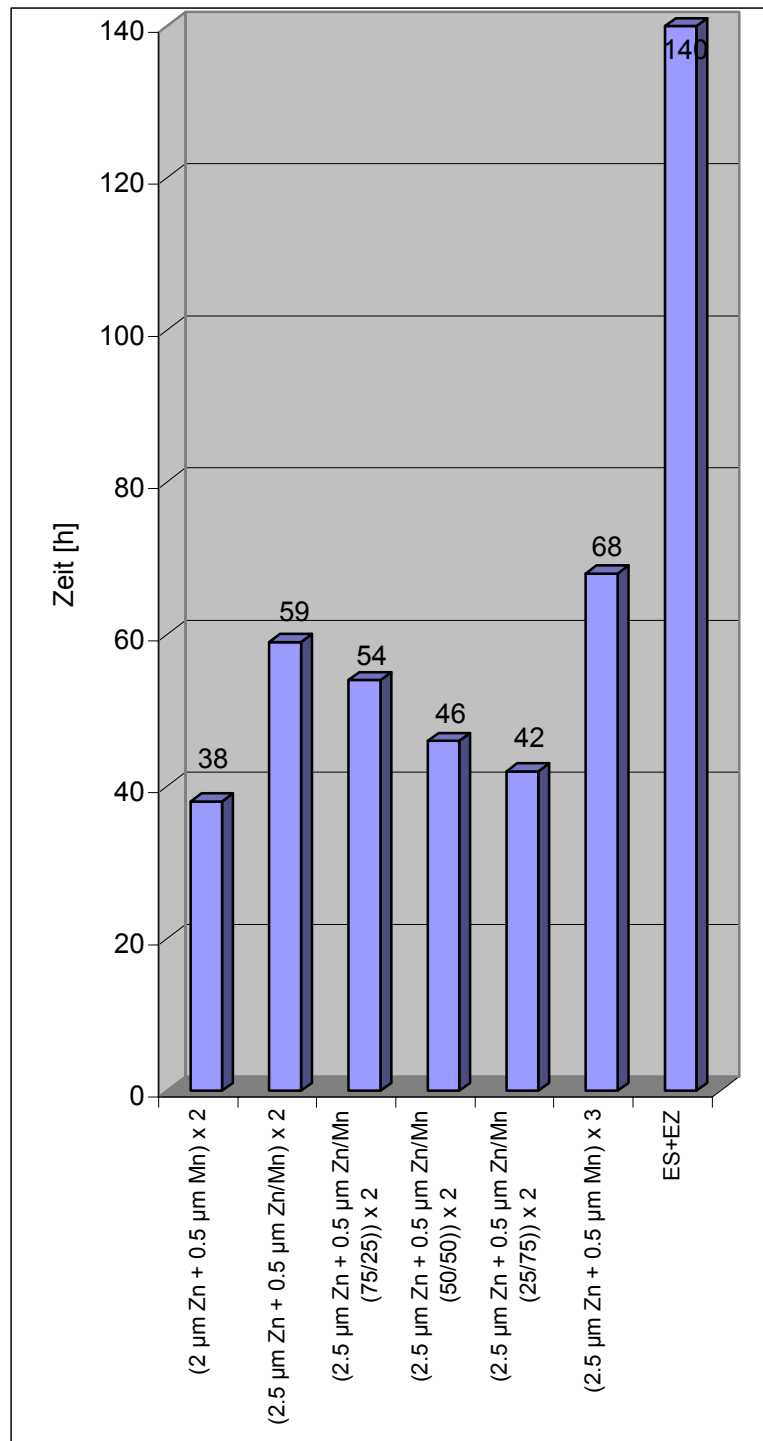


Abb. 4.20. Vergleich der Korrosionsbeständigkeiten der Zink-Mangan-Multilayer-Systeme.

Zusammenfassend läßt sich eine gute Korrelation der elektrochemisch ermittelten Korrosionsbeständigkeiten zu denen mit Salzsprühverfahren gefundenen Tendenzen feststellen. Einzig die Multilagen-Systeme blieben hinter den Erwartungen zurück. Einige Schichtsysteme waren beständiger als die ES+EZ-Referenz (140 h), und zwar die Toplayer 4 µm Zn + 1 µm Mn (170 h) und 4 µm Zn + 1 µm Zn/Mn (75/25) (148 h).

## 4.7 Adhäsionstests

Die Toplayer-Systeme 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn und 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25) wurden bei Fiat (Italien) einem Adhäsionstest unterzogen. Zwei Bleche wurden mit einem Epoxid-Klebstoff aneinandergelibt und anschließend wieder voneinander getrennt. Die dazu notwendige Kraft wurde dokumentiert; die zurückgebliebene Oberfläche einer optischen Prüfung unterzogen. Wurde durch das Lösen der Bleche ein Teil der Schicht mit abgerissen, lag ein Versagen der Schicht vor (adhäsives Versagen); versagte hingegen der Klebstoff, spricht man von kohäsivem Versagen. Die Obergrenze der Kraft lag dadurch in der Haftfestigkeit des Klebstoffs. Die Tabellen 4.14 und 4.15 zeigen die erhaltenen Resultate; gemessen wurden jeweils vier Proben.

System	Kraft [MPa]	Art des Versagens
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	10.2	kohäsiv 100 %
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	11.1	kohäsiv 100 %
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	11.1	kohäsiv 100 %
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Mn	11.4	kohäsiv 100 %

Tab. 4.14. Adhäsionsmessungen des Toplayer-Systems 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn.

Alle Proben des Toplayers mit reiner Mangan-Deckschicht bestanden den Adhäsionstest ohne Mängel und entsprechen den industriellen Anforderungen.

System	Kraft [MPa]	Art des Versagens
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	10.3	kohäsiv 100 %
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	9.9	kohäsiv 100 %
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	9.8	adhäsiv 70 %
5 $\mu\text{m}$ Zn + 1 $\mu\text{m}$ Zn/Mn (75/25)	9.8	kohäsiv 100 %

Tab. 4.15. Adhäsionsmessungen des Toplayer-Systems 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25).

Drei von vier Proben des Legierungs-Toplayers bestanden den Adhäsionstest ohne Mängel. Eine Probe – trotz identischer Beschichtungsparameter – zeigte eine teilweise Ablösung der Schicht. Dennoch genügte auch diese den industriellen Anforderungen. Die Abbildungen 4.21 und 4.22 veranschaulichen den Fall des kohäsiven (Abb. 4.21) und des adhäsiven (Abb. 4.22) Versagens.



Abb. 4.21. Kohäsives Versagen beim Toplayer-System 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25).



Abb. 4.22. Adhäsives Versagen beim Toplayer-System 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25).

Eine Gitterschnittprüfung nach ISO 2409 wurde bei BMW mit den lackierten Toplayer-Systemen 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn und 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25) durchgeführt. Hierbei wurden mit einem Schneidwerkzeug (Klingenwinkel 20-30°) 6-8 Linien im Abstand von jeweils ca. 2 mm in den Lack bis hinab zur Substratoberfläche gezogen. Auf dem so entstandenen Gitternetz wurde ein Klebestreifen aufgebracht und rasch abgezogen. Die Probe wurde visuell auf Beschädigungen untersucht und empirisch beurteilt. Beide Systeme bestanden den Test ohne Mängel, da es nicht gelang, den Lack bzw. die Schicht abzuziehen. Die ES+EZ-Referenz bestand die Prüfung ebenfalls ohne Mängel.

## 4.8 Steinschlagtests

Im Steinschlagtest wurden lackierte Proben einem Metallgranulat ausgesetzt, welches durch Druckluft verwirbelt wurde und auf die Proben traf. Anschließend wurde mit einem Klebestreifen versucht, die Schicht ganz oder zum Teil abzulösen. Gelingt dies, lag ein Schichtversagen vor; in diesem Fall galt der Test als nicht bestanden.

Die einzigen untersuchten Zink-Mangan-Systeme waren die beiden Toplayer  $5 \mu\text{m Zn} + 1 \mu\text{m Mn}$  und  $5 \mu\text{m Zn} + 1 \mu\text{m Zn/Mn (75/25)}$ . Beide Schichtsysteme haben den Test bestanden, ebenso wie die Referenz ES+EZ. Eine „quantitative“ Einschätzung war nicht möglich.

## 4.9 Laserschweißversuche

Schweißversuche wurden sowohl bei BMW, als auch bei Fiat und Rover durchgeführt. Bei BMW wurden unlackierte, beschichtete Bleche mit den innenliegenden Schichten per CO<sub>2</sub>-Laser aneinander geschweißt. Das Aussehen der Schweißnähte wurde optisch beurteilt, wobei möglichst homogene Schweißnähte erwünscht waren. In Abbildung 4.23 wird die ES+EZ-Referenzprobe vorgestellt.

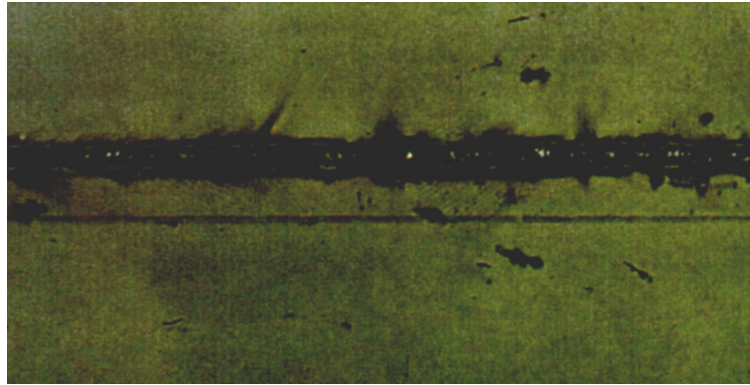


Abb. 4.23. Schweißversuche mit der ES+EZ-Referenz.

Man erkennt deutlich eine zerklüftete, inhomogene Schweißnaht, die als nicht zufriedenstellend bewertet werden mußte. Abbildung 4.24 zeigt eine Auswahl von Zink-Mangan-Systemen, die mit der Referenz verglichen wurden.

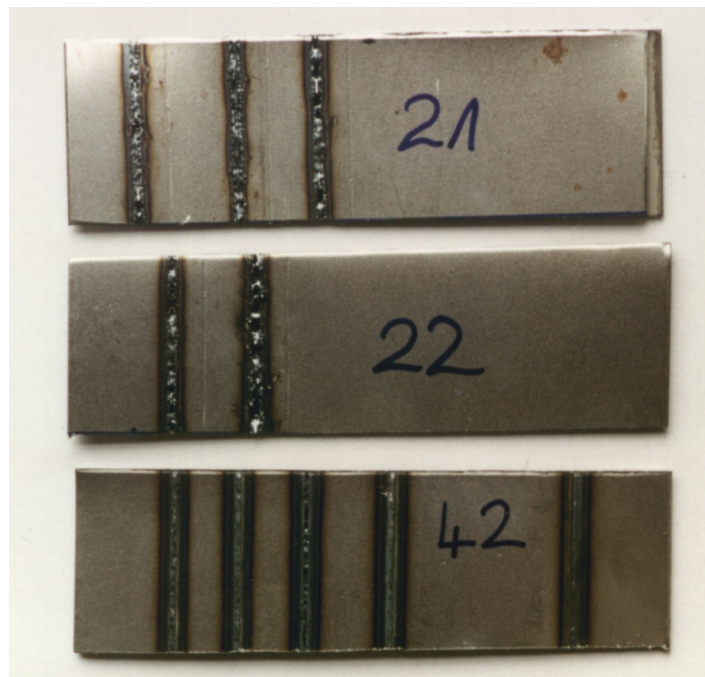


Abb. 4.24. Schweißversuche mit Zink-Mangan-Systemen. Oben: 4  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn. Mitte: (2  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Mn) x 2. Unten: (2  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Mn) x 3.

Trotz der veränderten Aufnahmeperspektive erkennt man deutlich die wesentlich glattere, homogenere Schweißnaht des Multilayers (2  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Mn) x 3, welcher mit seiner dicken Schicht von 7.5  $\mu\text{m}$  das beste Testresultat im Rahmen des Projekts erzielte und mit der Bewertung „gut“ beurteilt werden konnte. Die beiden anderen Schichtsysteme waren mit

der Referenz vergleichbar bzw. wichen nur geringfügig von dieser ab. Andere Zink-Mangan-Systeme wurden ebenfalls auf ihre Schweißbarkeit hin getestet, konnten die ES+EZ-Referenz jedoch nicht übertreffen; es waren die Systeme 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn, (2.5  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (25/75)) x 2, (2.5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn) x 2, 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25), 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (50/50), 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (25/75), (2.5  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25)) x 2 und (2.5  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (50/50)) x 2, wobei die Schweißbarkeit in etwa in dieser Reihenfolge abnahm. Während des Schweißens wurde der Austritt von Zink-Dampf zwischen den Blechen beobachtet; dies dürfte die Hauptursache für die meist schlechte Schweißbarkeit dieser Systeme, einschließlich der ES+EZ-Referenz, per Laser sein.

Während bei BMW per CO<sub>2</sub>-Laser geschweißt wurde, führten Rover und Fiat Versuche mit konventionellen Schweißmethoden durch. Die untersuchten Zink-Mangan-Schichtsysteme zeigten kein auffälliges Verhalten verglichen mit den ES+EZ-Referenzproben und erreichten die industriell geforderten Kriterien.

## 4.10 Schichtdickenmessungen

Da die Schichtdicke entscheidend für die Korrosionsbeständigkeit eines Systems war, mußten zumindest stichprobenartig die Schichtdicken überprüft werden. Dabei war von Interesse, wie groß die Abweichung der Online-Schichtdickenmessung (durch die beiden XTC-Schwingquarz-Meßeinheiten) während des Beschichtungsprozesses im „Alligator“ zu der nach der Beschichtung tatsächlich vorliegenden Schichtdicke war. Zunächst wurden einige Zink- und Zink-Mangan-Systeme an der Universität Heidelberg auf ihre Schichtdicken hin überprüft. Die Abbildung 4.25 zeigt das Meßprotokoll des Taylor-Hobson Talystep-Gerätes einer 4 µm dicken reinen Zink-Schicht (IBAD). Dabei entspricht 1 cm auf dem Papier einer Schichtdicke von 2 µm.

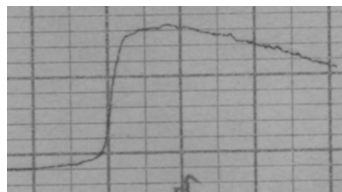


Abb. 4.25. Schichtdickenmessung einer 4 µm dicken Zink-Probe (Talystep).

In diesem Beispiel wurde eine Dicke von 3,8 µm Zink gemessen, was eine Abweichung von -5 % zum Erwartungswert bedeutete. Bei allen überprüften Systemen (auch bei Zink-Mangan-Schichtsystemen) lagen die in Heidelberg gemessenen Schichtdicken jeweils zwischen 5 und 8 % unter der online angezeigten Dicke.

Da das Taylor-Hobson-Gerät bereits ca. 30 Jahre alt war und nicht mehr dem aktuellen Stand der Technik entsprach, zudem vor jeder Messung geeicht werden musste und oft nur mühevoll auf die gewünschte Auflösung einjustiert werden konnte, wurden einige Schichten zusätzlich mit einem modernen Profilometer der GSI Darmstadt nachgemessen. Das Modell Veeca Dektak 8000 ermöglichte genauere Auflösungen; die mit ihm gemessenen Schichtdicken lagen ausnahmslos 3-5 % unter den online während der Beschichtung angezeigten Werten. In Abbildung 4.26 ist das Profil einer 3 µm dicken Zink-Schicht (PVD) zu sehen.



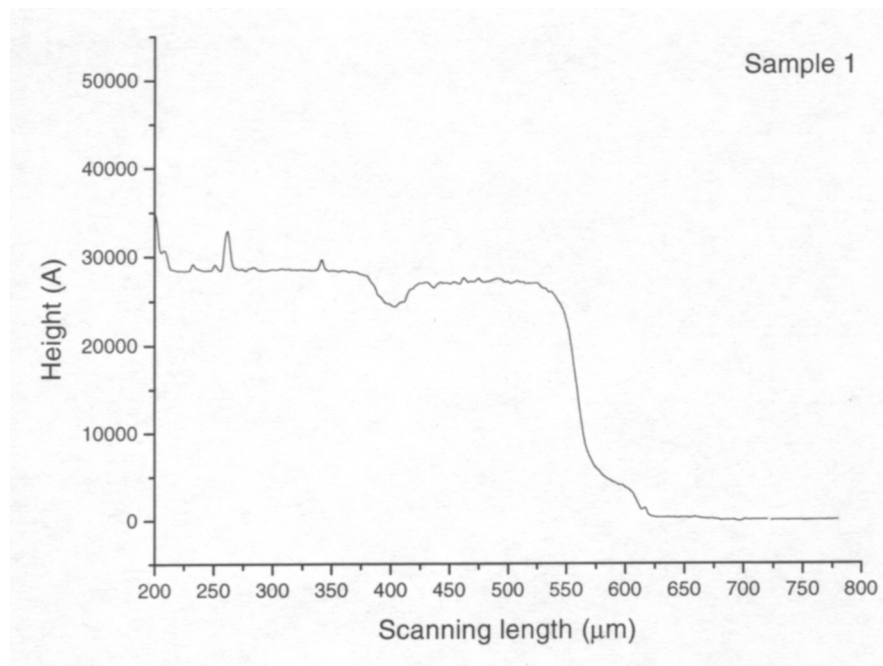


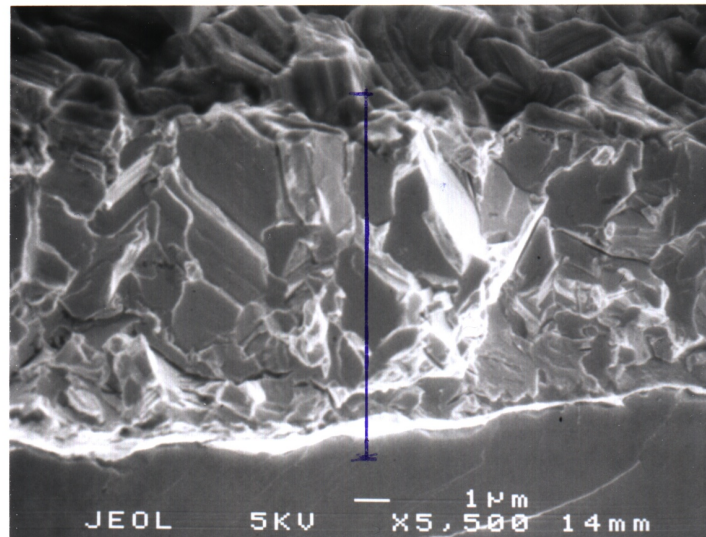
Abb. 4.26. Schichtdickenmessung einer 3 µm dicken Zink-Probe (Dektak 8000).

Die zu erkennenden Schichtunebenheiten lassen sich durch den fehlenden Ionenbeschuß und einer damit verbundenen rauheren Oberfläche sowie eventuell vorhandenen Schmutz- und Staubpartikeln auf der Probenoberfläche erklären. Die gemessene Schichtdicke lag bei dieser Probe bei ca. 2.85 µm.

Nachdem alle gemessenen Schichtdicken reproduzierbar geringfügig unter den online angezeigten Werten lagen und die ersten Schichtdickenmessungen sofort zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt wurden, lag es nahe, Beschichtungsprozesse so zu fahren, dass gezielt jeweils etwa 5 % mehr Material aufgedampft wurde. Auf diese Weise konnte die Online-Messung sozusagen „geeicht“ und der Schichtdickenfehler minimiert werden; korrekte Schichtdicken waren damit praktisch gewährleistet. Auch der Ionenbeschuß bei IBAD-Verfahren stellte keine zusätzliche Fehlerquelle dar, denn Sputterprozesse fanden während einer Beschichtung nicht nur auf der Substratoberfläche statt, sondern auch auf dem probennah fixierten Meßquarz. Es konnte daher nicht beobachtet werden, dass IBAD-Schichten von den Profilometern generell als dünner gemessen worden wären als Aufdampf-Schichten ohne Ionenbeschuß. Der Schichtdickenfehler kann daher bei allen Proben auf deutlich weniger als 5 % geschätzt werden. Allerdings wurde festgestellt, dass eine laterale Gleichmäßigkeit der Schichtdicke bei größeren Proben (z.B. aufgrund des gegebenen Ionenstrahlprofils) nicht gewährleistet und damit die Probenposition innerhalb der Vakuumkammer von gewisser Bedeutung war. Um diesen möglichen Fehler klein zu halten, wurden die vergleichenden Korrosionstests immer mit Proben ähnlicher Positionierung durchgeführt, so dass er vernachlässigt werden kann.

## 4.11 Morphologie und Mikrostruktur der Schichtsysteme

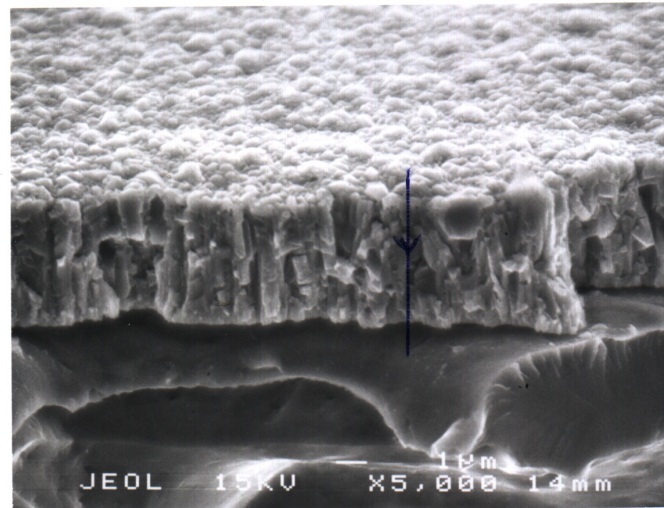
Ausgewählte Zink/Mangan-Schichtsysteme wurden durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) morphologisch und strukturell untersucht. Zunächst zeigt Abbildung 4.27 eine Aufnahme der elektrogalvanischen Referenz ES+EZ.



4.27. REM-Aufnahme der elektrogalvanischen Referenz ES+EZ (Bruchkante).

Man erkennt eine stark zerklüftete und rauhe Probenoberfläche, das Zink ist grobkristallin und hat keine bevorzugte Wachstumsrichtung. Die Kristalle sind statistisch verteilt und unregelmäßig orientiert. Im Untergrund (auf der Stahloberfläche) sieht man eine Verzahnung zwischen Zink und Eisen; es ist bekannt, dass sich bei galvanisch aufgetragenen Zink-Schichten auf Stahl im Interface Zn-Fe-Legierungen verschiedener Phasen ausbilden können.<sup>[70]</sup> An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, dass die elektrogalvanischen Proben phosphatiert sind. Die Phosphatschicht dient als Haftvermittler für spätere Lackierungen und beeinflusst mechanische Umformprozesse positiv. Optisch erkennt man eine phosphatierte Probe an der Farbänderung des verzinkten Stahls von einem dunklen Blaugrau (unphosphatiert) zu einem matten Hellgrau (phosphatiert), außerdem erhöht sich die Schichtdicke.

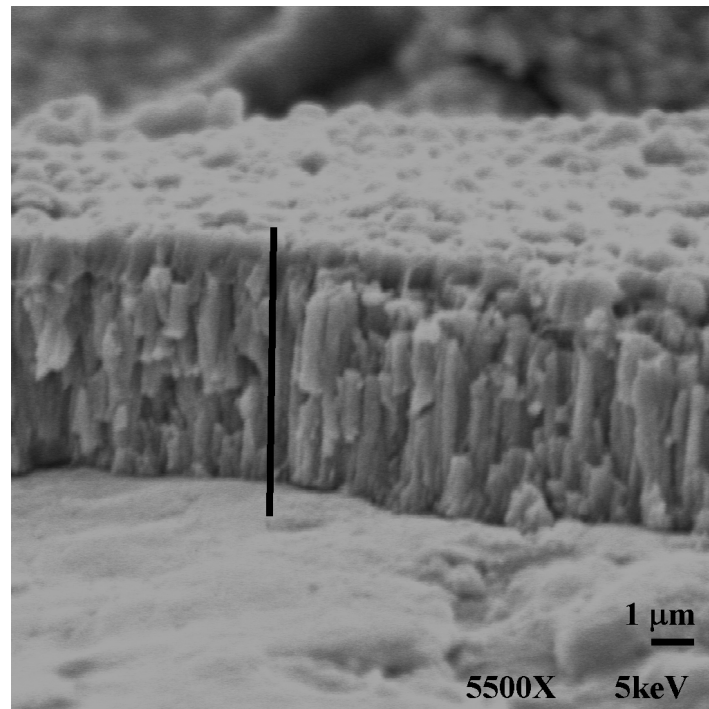
Die Abbildung 4.28 zeigt die Bruchkante einer 4 µm dicken reinen Zink-Schicht, die unter IBAD-Bedingungen aufgedampft wurde.



4.28. REM-Aufnahme einer 4 µm dicken IBAD-Zink-Schicht (Bruchkante).

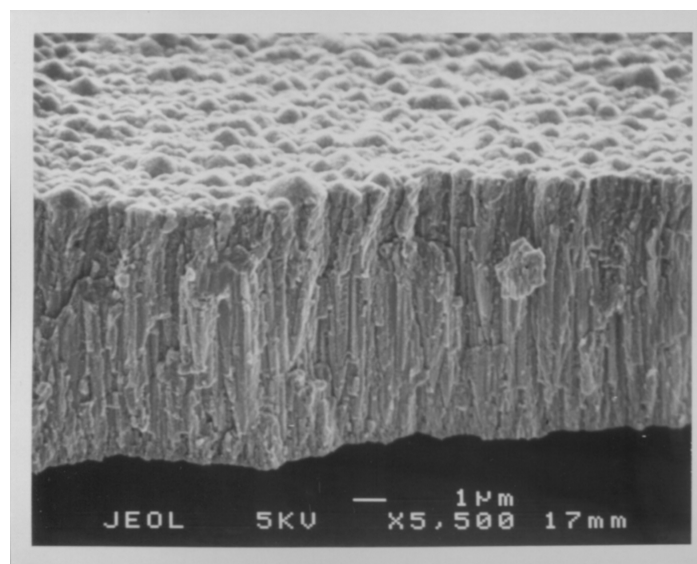
Im Vergleich zur Referenzprobe erkennt man deutlich die glattere, homogenere Oberfläche, da sich der Ionenstrahl positiv auf den Aufwachsvorgang des Zinks auswirkt. Bei der IBAD-Schicht wächst das Zink kolumnar auf. Zink kristallisiert bevorzugt in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung mit der Schichtfolge AB-AB,<sup>[66]</sup> allerdings kann der Ionenbeschuß dieses theoretisch zu erwartende Verhalten mehr oder weniger stark beeinflussen. Dennoch ist die hexagonale Struktur viel ausgeprägter zu erkennen als bei der ungeordnet erscheinenden galvanischen Referenz. Eine starke Verzahnung zwischen Zink und Eisen ist hier nicht zu erkennen, bei IBAD-Schichten findet keine sichtbare Legierungsbildung statt. Weitere Aufnahmen von reinen Zink-Schichten findet man in früheren Arbeiten.<sup>[8,9]</sup> Im Vergleich zu PVD-Schichten, die ohne Ionenbeschuß dargestellt wurden, zeigten IBAD-Schichten dichtere Strukturen.<sup>[14,15]</sup>

In der Abbildung 4.29 ist ein Toplayer-System mit 4 µm Zn + 1 µm Mn dargestellt. Man erkennt die Mangan-Schicht anhand der leicht dunkleren Grautöne, besonders im linken Teil des Bildes. Der Toplayer ist dabei durch ein Interface stark mit der Zink-Schicht verzahnt (gut erkennbar im rechten Bildteil). Die Schicht ist kolumnar gewachsen und von feiner Porigkeit.



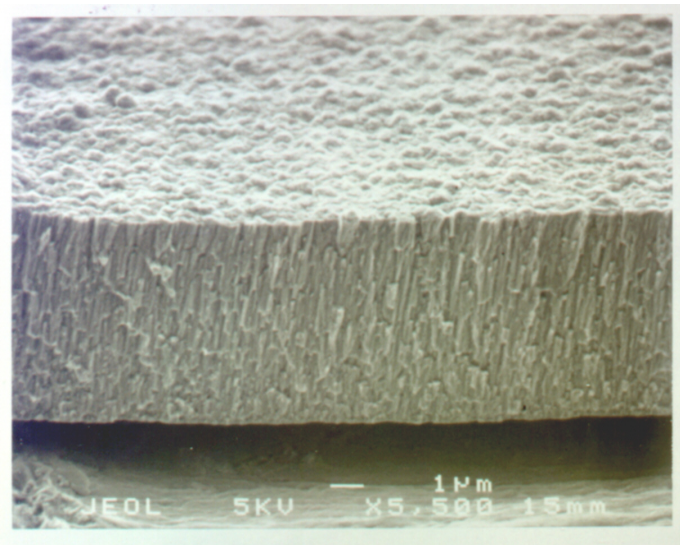
4.29. REM-Aufnahme des Toplayer-Systems 4 µm Zn + 1 µm Mn (Bruchkante).

Abbildung 4.30 zeigt das Toplayer-System 5 µm Zn + 1 µm Zn/Mn (75/25). Durch den hohen Zink-Anteil in der Deckschicht ist diese kaum separat zu erkennen und geht homogen in die darunterliegende reinen Zink-Schicht über. Auch bei dieser Probe zeigt sich deutlich, dass Zink unter IBAD-Bedingungen bevorzugt kolumnar, aber dicht aufwächst.



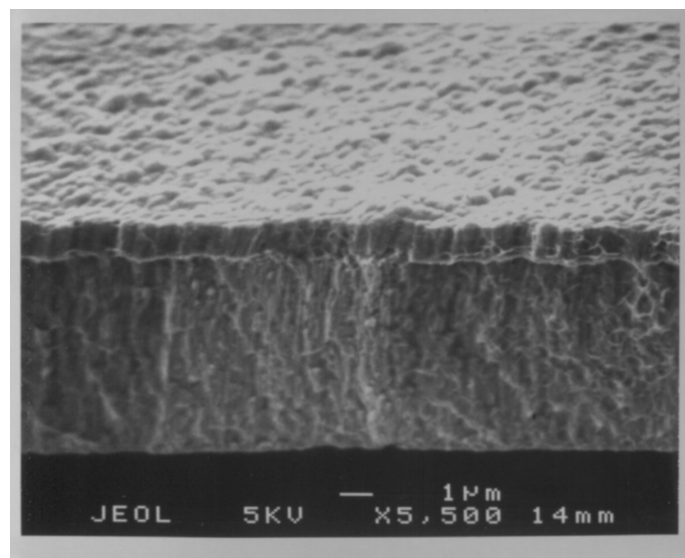
4.30. REM-Aufnahme des Toplayer-Systems 5 µm Zn + 1 µm Zn/Mn (75/25) (Bruchkante).

In Abbildung 4.31 ist ein Toplayer-System mit einem Zink-Anteil von 50 % in der Deckschicht zu sehen. Auch bei dieser Zusammensetzung läßt sich der Toplayer nur erahnen. Die Schicht wirkt in sich sehr homogen und feinporig.



4.31. REM-Aufnahme des Toplayer-Systems 5 µm Zn + 1 µm Zn/Mn (50/50) (Bruchkante).

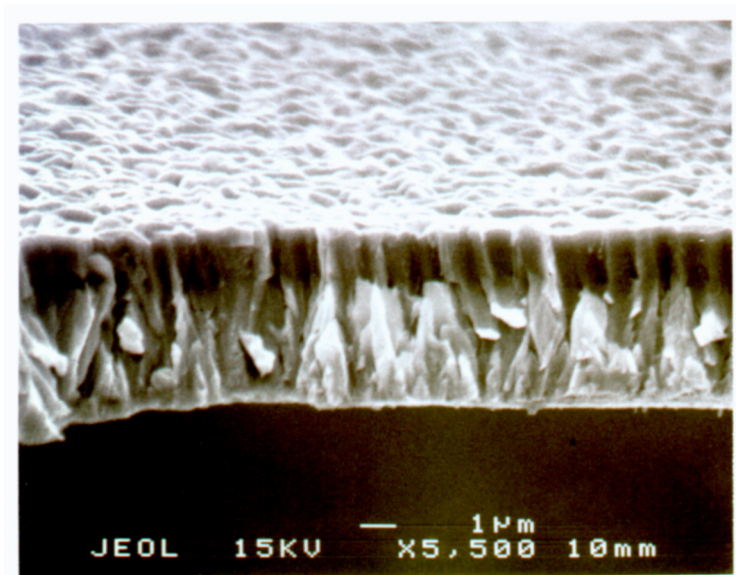
Die Abbildung 4.32 zeigt ein Toplayer-System mit hohem Mangan-Anteil (75%). Hier ist die 1 µm dicke Deckschicht deutlich ausgeprägt. Die Schicht ist insgesamt ebenfalls sehr homogen und feinporig.



4.32. REM-Aufnahme des Toplayer-Systems 5 µm Zn + 1 µm Zn/Mn (25/75) (Bruchkante).

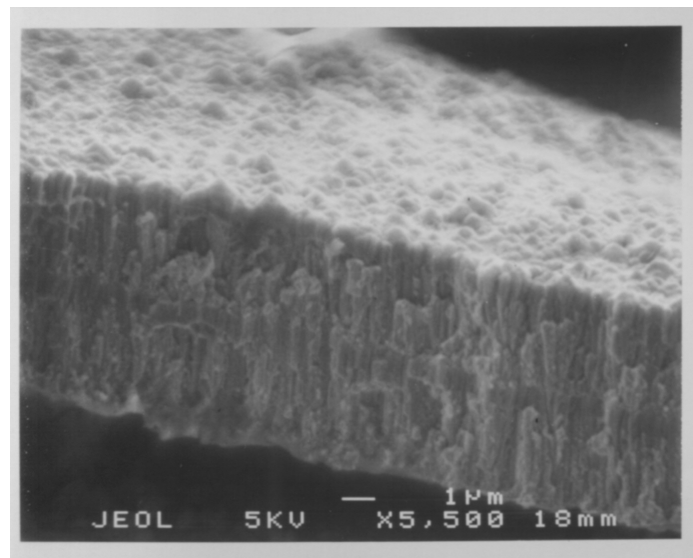
Als Kontrast zu den feinkörnig aufgewachsenen IBAD-Schichten wird in Abbildung 4.33 ein Aufdampf-Schichtsystem (ohne Ionenstrahlunterstützung), bestehend aus einer Basis von 3 µm Zn und einer 1 µm dicken Deckschicht aus einer Zn-Mn-Legierung (50/50), vorgestellt. Man erkennt deutlich den dunkel gefärbten Toplayer, der in eine zerklüftete Zink-Schicht (hellgrau) übergeht. Zwar zeigt auch dieses Schichtsystem ein kolumnares Wachstum, aber mit wesentlich gröberer Anordnung der Kristalle. Man erkennt, dass der Ionenbeschuss essentiell für ein homogenes und dichtes Schichtwachstum ist.





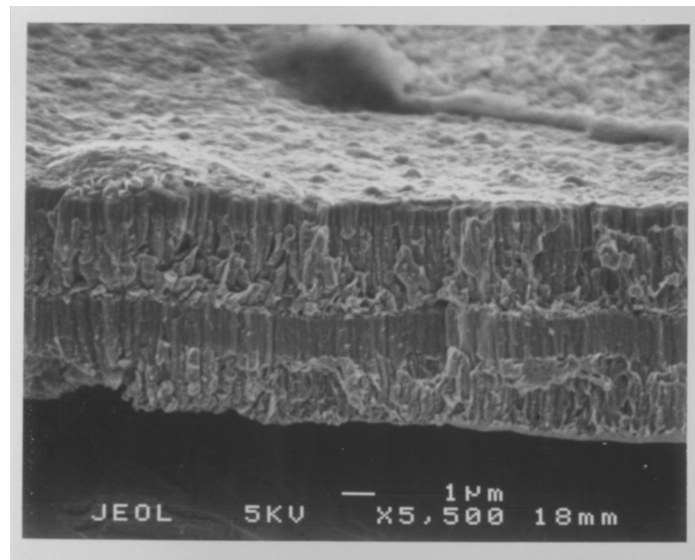
4.33. REM-Aufnahme des PVD-Toplayer-Systems 3 µm Zn + 1 µm Zn/Mn (50/50) (Bruchkante).

In den Abbildungen 4.34 bis 4.39 werden einige Multilayer-Systeme vorgestellt. Im Falle von reinem Mangan (Abb. 4.34, Abb. 4.35 und Abb. 4.39) kann man die Zwischenschichten deutlich erkennen. Auch bei diesen Schichtsystemen ist das kolumnare Schichtwachstum mit feiner Körnigkeit dank des Ionenbeschusses vorherrschend.

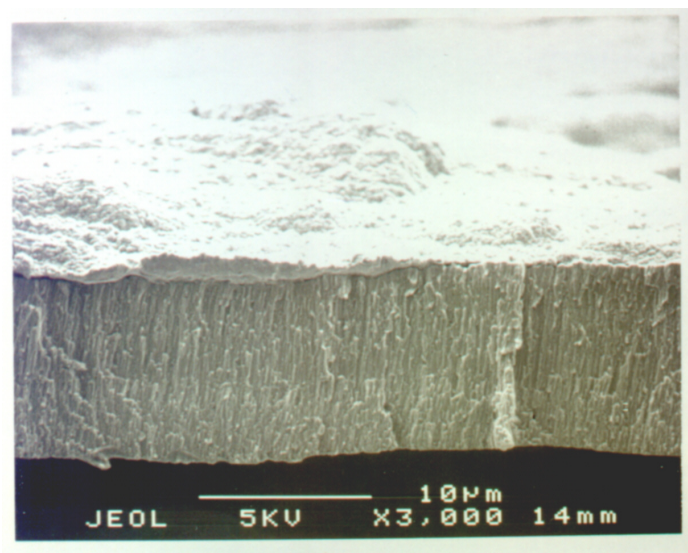


4.34. REM-Aufnahme des Multilayer-Systems (2.5 µm Zn + 0.5 µm Mn) x 2 (Bruchkante).

In Abbildung 4.35 sieht man die Zwischen- bzw. die Deckschicht besonders gut, da beide bei dieser Probe mit 1 µm Mn doppelt so dick waren wie bei den anderen Multilagen-Systemen.

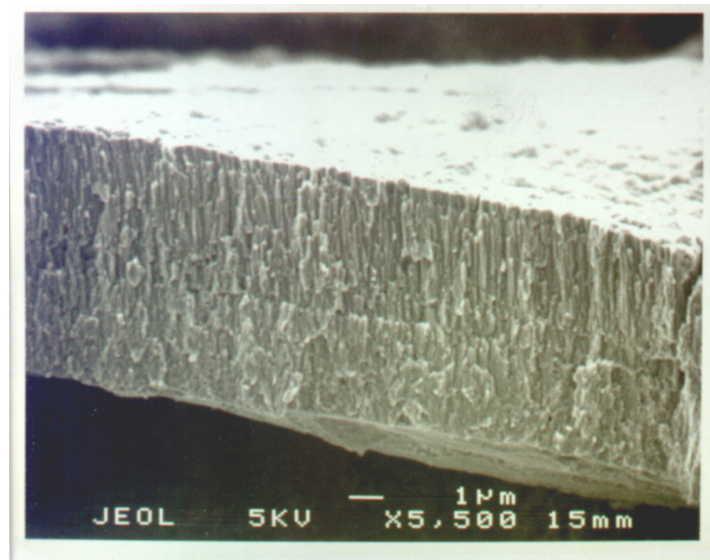


4.35. REM-Aufnahme des Multilayer-Systems (2.5 µm Zn + 1 µm Mn) x 2 (Bruchkante).

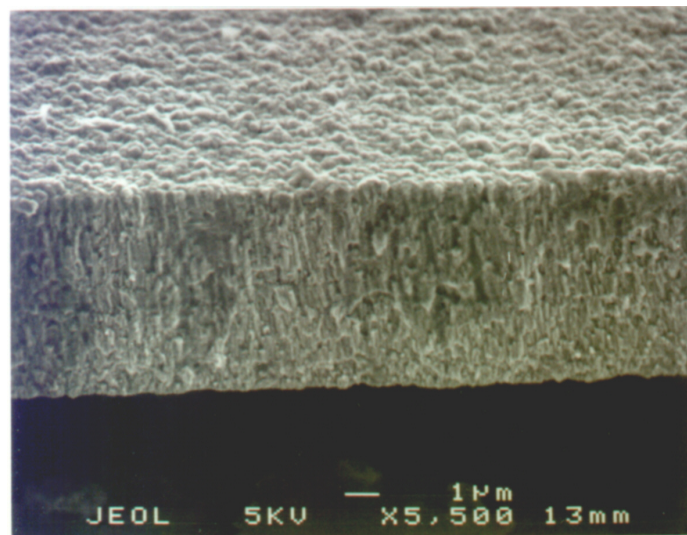


4.36. REM-Aufnahme des Multilayer-Systems (2.5 µm Zn + 0.5 µm Zn/Mn (75/25)) x 2 (Bruchkante).

Dank des hohen Zink-Anteils der Probe in Abbildung 4.36 ist sowohl die Zwischen-, als auch die Deckschicht kaum von der Zink-Basis zu unterscheiden. Dies gilt auch für das in Abbildung 4.37 gezeigte Schichtsystem.



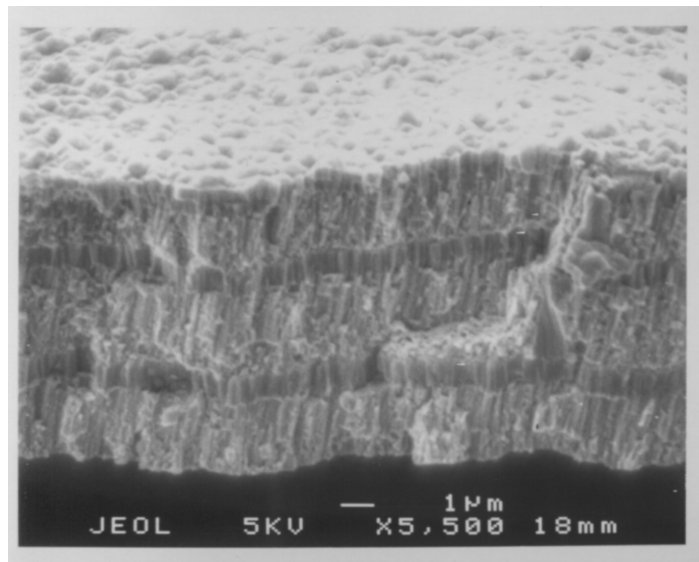
4.37. REM-Aufnahme des Multilayer-Systems ( $2.5 \mu\text{m Zn} + 0.5 \mu\text{m Zn/Mn (50/50)}$ ) x 2 (Bruchkante).



4.38. REM-Aufnahme des Multilayer-Systems ( $2.5 \mu\text{m Zn} + 0.5 \mu\text{m Zn/Mn (25/75)}$ ) x 2 (Bruchkante).

In Abbildung 4.39 ist ein Dreifach-Multilagen-System mit reinen Mangan-Zwischenschichten zu sehen, welche anhand ihrer dunklen Färbung wieder sehr gut zu erkennen sind.





4.39. REM-Aufnahme des Multilayer-Systems ( $2\ \mu\text{m Zn} + 0.5\ \mu\text{m Mn}$ ) x 3 (Bruchkante).

Anhand der REM-Aufnahmen kann man feststellen, dass mit IBAD-Verfahren dargestellte Zink- und Zink-Mangan-Schichten deutlich feinkörniger und kolumnärer aufwachsen als mit galvanischen Methoden dargestellte. Selbst reine PVD-Schichten erscheinen weniger zerklüftet. Auch kann man die Schichtdicken durch das Anfertigen von Querschliffen grob bestimmen; so lassen sich die Dicke von Zwischenschichten bei Multilagensystemen mit reinem Mangan bzw. die Dicke von Mangan-Deckschichten bei Toplayern und Multilayern abschätzen. Der Meßfehler ist jedoch wesentlich größer als bei konventionellen Schichtdickenmessungen, die z.B. mit einem Veeca Dektak 8000 Gerät (s. Kap. 4.10) durchgeführt werden.

## 4.12 EDX-Analysen

Durch EDX-Analysen lässt sich die Verteilung einer Komponente innerhalb eines Schichtsystems orts aufgelöst qualitativ bestimmen. Auch den Einbau von Sauerstoff in die Schicht kann man mit dieser Methode nachweisen. In der Abbildung 4.40 ist zunächst das Spektrum der ES+EZ-Referenz dargestellt, wobei anzumerken ist, dass in EDX-Spektren auf der linken Seite die Schichtoberfläche, auf der rechten Seite die Substratoberfläche bzw. Schicht/Substrat-Grenze die Skala abschließt.

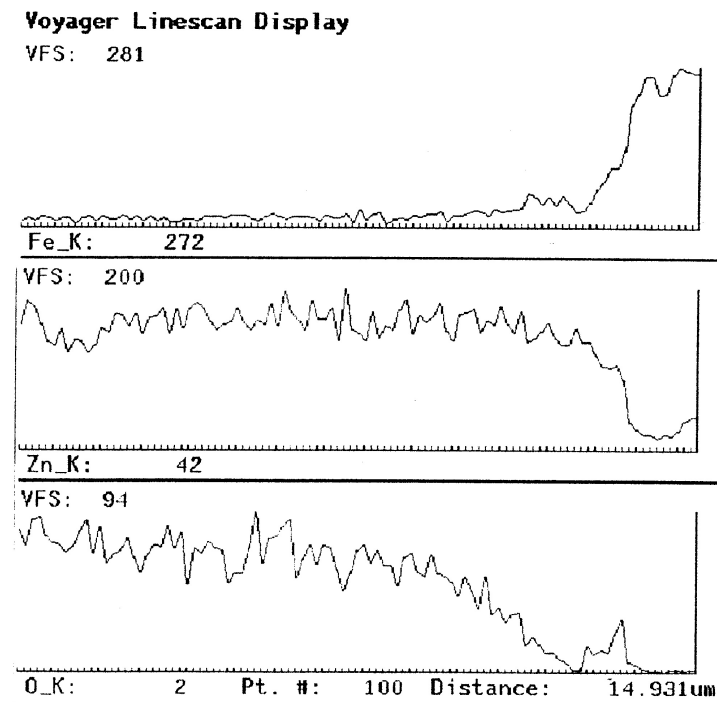


Abb. 4.40. EDX-Spektrum der ES+EZ-Referenz (Bruchkante).

Man erkennt deutlich die Verzahnung des elektrogalvanisch aufgetragenen Zinks mit dem Eisen aus dem Substrat, da es keinen abrupten Übergang von einem Metall zum anderen gibt. Das Zink ist relativ homogen verteilt. Sauerstoff findet sich nahezu in der gesamten Schicht, zur Oberfläche hin zunehmend. Man kann anhand des rechten Peaks ferner erkennen, dass die Stahloberfläche vor der galvanischen Beschichtung eine leichte Oxidschicht aufwies. Eine quantitative Abschätzung der Elementzusammensetzungen ist durch EDX-Analysen jedoch nicht möglich.

Abbildung 4.41 zeigt das EDX-Spektrum des IBAD-Schichtsystems  $5\ \mu\text{m Zn} + 1\ \mu\text{m Mn}$  (Toplayer). Man erkennt deutlich den Übergang zwischen der Zink-Basis und der Mangan-Deckschicht, wobei ein schmales Interface, bestehend aus beiden Metallen (zunehmender Mangan-Gehalt, abnehmender Zink-Gehalt), sichtbar wird. Zink und Mangan wachsen sehr regelmäßig auf. Sauerstoff (oberes Spektrum in Abb. 4.41) findet man bevorzugt in der Mangan-Deckschicht. Dies liegt am „Getter-Effekt“ des Mangans; ein Verhalten, das man von Titan kennt.<sup>[90]</sup>

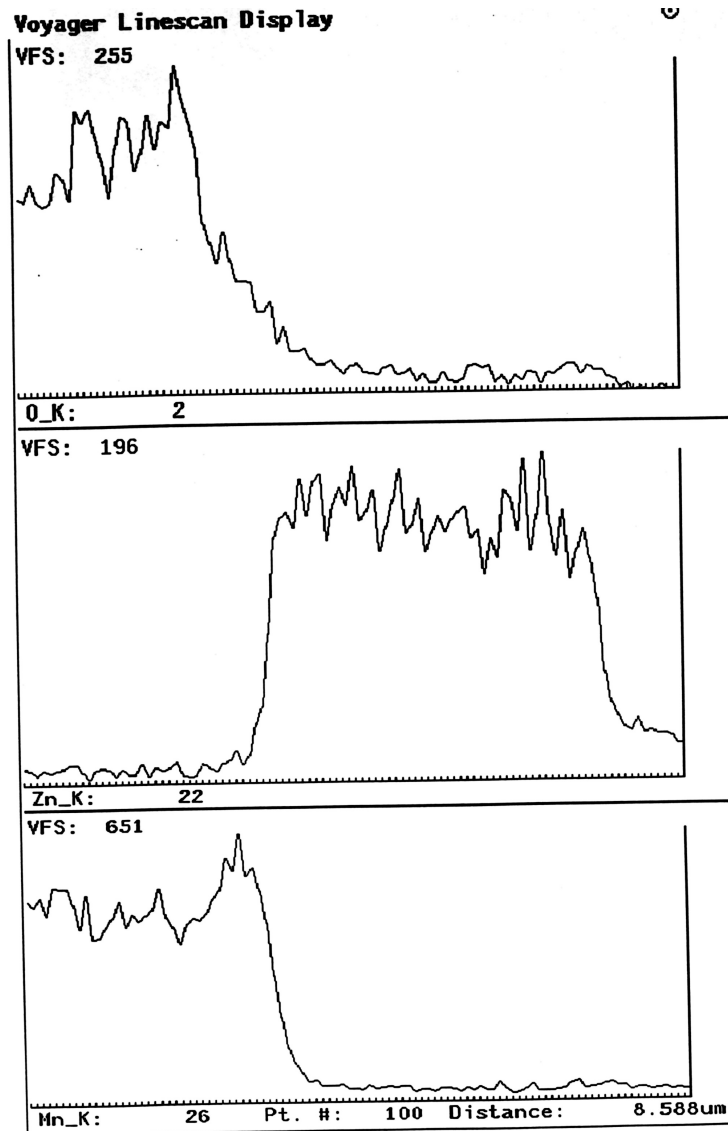


Abb. 4.41. EDX-Spektrum des Toplayer-Systems 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn (Bruchkante).

In Abbildung 4.42 ist das EDX-Spektrum eines Legierungstoplayer-Systems mit 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25) dargestellt. Man sieht, dass in der Deckschicht wie erwartet Zink und Mangan in homogener, regelmäßiger Verteilung nebeneinander vorliegen und dass der Anteil von Sauerstoff in der Deckschicht höher ist als in der reinen Zink-Basisschicht (unteres Spektrum in Abb. 4.42). Im Vergleich zu elektrogalvanischen Schichten ist die Verzahnung zwischen dem Eisen des Substrats und dem aufgedampften Zink weniger stark; das Interface zwischen Substrat und Schicht ist verhältnismäßig schmal, der Übergang eher abrupt.

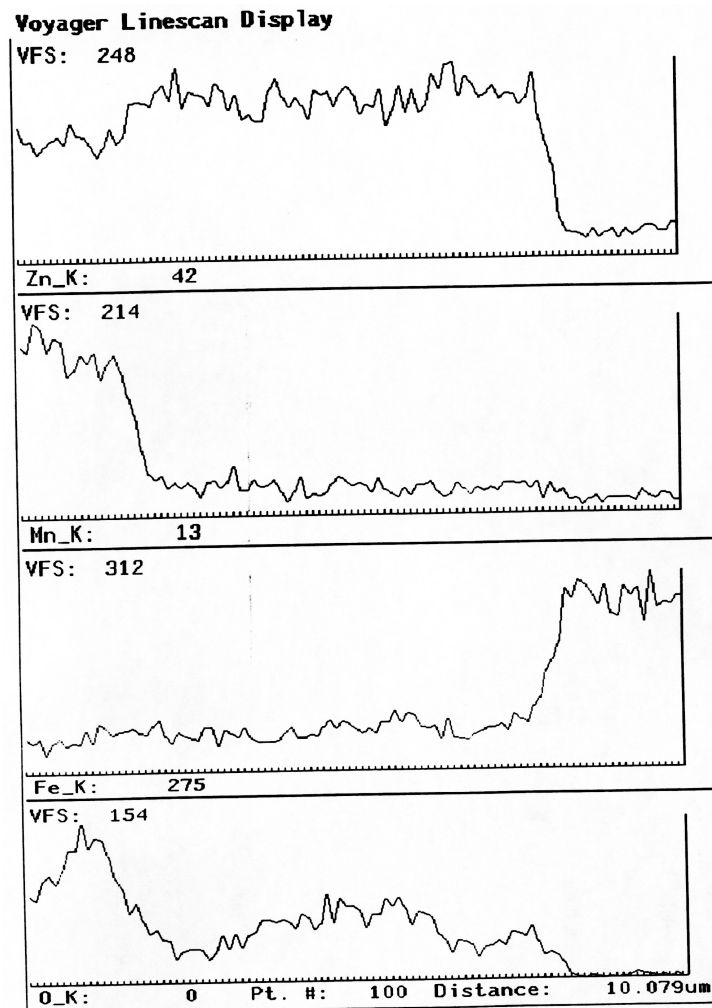


Abb. 4.42. EDX-Spektrum des Toplayer-Systems 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25) (Bruchkante).

Ein Multilayer-System mit der Schichtfolge (2  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Mn) x 2 wird in Abbildung 4.43 gezeigt. Die innenliegende Mangan-Schicht wird mit Zink etwas durchmischt, und auch die Deckschicht ist nicht völlig frei von Zink. Dies kann durch die dünneren Mangan-Schichten (verglichen mit dem in Abb. 4.41 gezeigten Toplayer-System) erklärt werden. Der Ionenstrahl unterstützt die Legierungsbildung, obgleich während des Aufdampfprozesses jeweils nur ein Material abgeschieden wird. Bei diesem System zeigt sich auch die leichte Oxidierbarkeit des Mangans, da der Sauerstoff-Anteil in den Mangan-Schichten deutlich höher liegt als in den Zink-Schichten. Lediglich zu Beginn des Aufdampfprozesses wird viel Sauerstoff aus dem Restgas in die (substratnahe) Zink-Schicht bzw. in das Fe/Zn-Interface eingebaut. Je weniger Restgas in der Vakuumkammer verbleibt, umso weniger wird der Sauerstoff in die Zink-Schicht aufgenommen. Auch hier erkennt man den Getter-Effekt des Mangans.

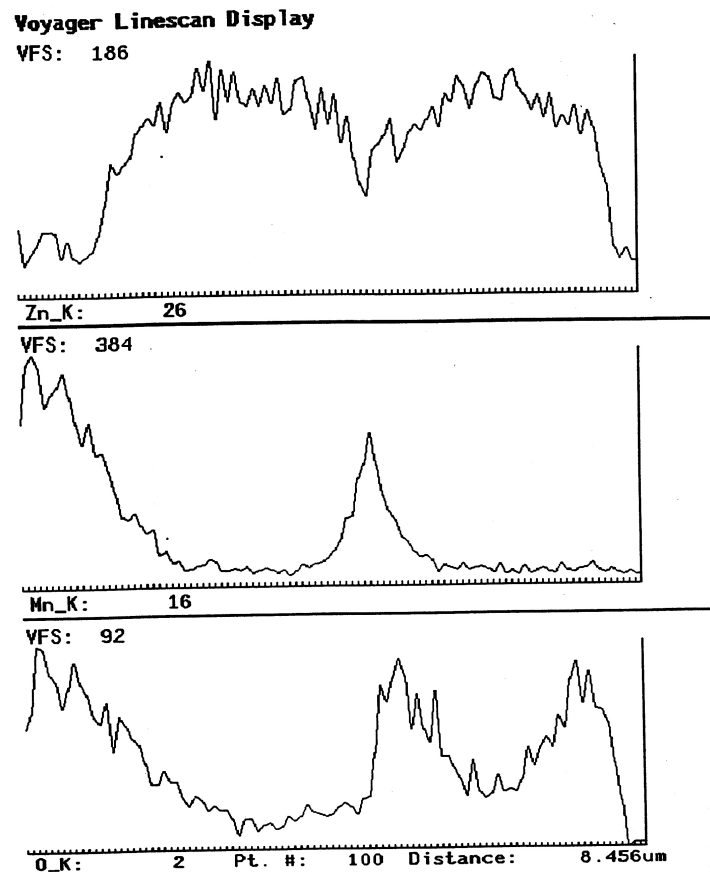


Abb. 4.43. EDX-Spektrum des Multilayer-Systems ( $2\ \mu\text{m Zn} + 0.5\ \mu\text{m Mn}$ ) x 2 (Bruchkante).

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass die Verzahnung zwischen Eisen und Zink bei aufgedampften Systemen weniger stark ausgeprägt ist als bei elektrogalvanisch aufgetragenen Schichten. Zink und Mangan zeigen ein regelmäßiges, homogenes Schichtwachstum. Dünne Mangan-Schichten ( $0.5\ \mu\text{m}$  Dicke) werden durch den Ionenstrahl mit etwas Zink legiert („Ionenstrahlmischen“). Mangan ist erwartungsgemäß leicht oxidierbar und lagert Sauerstoff aus dem Restgas in die Schicht ein (Getter-Effekt).

## 5 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassende Diskussion

Ziel der vorliegenden Arbeit im Rahmen des von der EU geförderten „Coat Alternative“-Projekts war die Darstellung optimierter Zink/Mangan-Legierungs- und Multilagen-Schichten auf Stahl durch Gasphasenabscheidung der Schichtmetalle mit PVD- und IBAD-Verfahren. Es sollte ein Schichtsystem entwickelt werden, welches trotz einer geringen Schichtdicke die Korrosionsbeständigkeit eines konventionell (elektrolytisch) verzinkten Stahls erreichte und nach Möglichkeit übertraf. Darüber hinaus musste das System mechanisch belastbar sein, insbesondere verformbar, steinschlagresistent und gut schweißbar. Sehr gute Haftung einer im Anschluß aufgetragenen Lackschicht war eine weitere Grundvoraussetzung im Hinblick auf mögliche Anwendbarkeit in der Automobilindustrie.

Folgende Arten von Schichtsystemen wurden dargestellt:

- Zink/Mangan-Legierungen (durchgängige Legierungen)
- Zink-Schichten mit reiner Mangan-Deckschicht (Toplayer)
- Zink-Schichten mit Zink/Mangan-Legierungsdeckschicht (Toplayer)
- Zink-Mangan-Multilagensysteme (Multilayer, mehrere Lagen von Zink mit reinen Mangan-Zwischenschichten)
- Zink-Zink/Mangan-Multilagensysteme (Multilayer, mehrere Lagen von Zink mit legierten Zwischenschichten)
- Reine Zink-Schichten als Vergleichssysteme, zum Teil mit, zum Teil ohne Ionenstrahlunterstützung aufgebracht

Wegen der Vielzahl der möglichen experimentellen Parameter und den gegebenen Projektanforderungen mußte eine systematische Vorgehensweise nach dem Ausschlußprinzip erarbeitet werden. Sofern bei neuen Schichtsystemen keine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zu erkennen war, wurden Schichtparameter wie die Materialabfolge und/oder die Zusammensetzung verändert. „Korrosionsunbeständige“ Schichtsysteme, bei denen nach Auswertung verschiedener Analysenergebnisse kein Verbesserungspotential erkennbar war, wurden keiner weiteren Optimierung unterzogen. Dadurch war die Fokussierung auf praxisrelevante korrosionsbeständigere Systeme möglich.

Die Korrosionsbeständigkeit der dargestellten Schichtsysteme wurde durch Salzsprühverfahren (Salzsprühtest nach DIN 50021, Wechseltest nach VDA 621-415), durch elektrochemische Potential-Zeit-Messungen, in Freibewitterungs- und Fahrversuchen (DYKO-Test) und durch Bestimmung der Kontaktkorrosion im Verbund mit Aluminium und verzinktem Stahl untersucht. Adhäsions- und Steinschlagtests wurden zur Prüfung der mechanischen Belastbarkeit eines Schichtsystems durchgeführt. Schweißversuche ergänzten die industriellen Prüfverfahren. Topographie, Morphologie und Zusammensetzung eines Schichtsystems wurden mittels Schichtdickenmessungen, Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und EDX-Analysen bestimmt. Einige der Tests wurden an lackierten Proben vollzogen. Um die potentielle Anwendbarkeit eines Schichtsystems in der Automobilindustrie beurteilen zu können, diente eine elektrolytisch abgeschiedene 8 µm dicke Zink-Schicht (ES+EZ, geliefert vom Projektpartner Sollac) als Referenzsystem. Die Versuche wurden zum Teil an der Universität Heidelberg, zum Teil bei den Projektpartnern durchgeführt.

Reine Zink-Schichten zwischen 1 und 5  $\mu\text{m}$  Schichtdicke erreichten im Salzsprühstest nach DIN 50021 erwartungsgemäß<sup>[8-10,23]</sup> nicht die Korrosionsbeständigkeit der ES+EZ-Referenz (80 h bis zum Auftreten von Rotrost). Allerdings ist die Beständigkeit einer 4  $\mu\text{m}$  dicken IBAD-Zink-Schicht mit 44 h Lebensdauer als hoch einzuschätzen, da mit nur 50 % Schichtdicke immerhin eine 55 %-ige Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühstest erzielt wurde. Generell wurde beobachtet, dass die Schichtdicke einen großen Einfluß auf die Beständigkeit einer Zink-Schicht gegenüber korrosiven Medien besitzt. Dabei ist die Dicke der Zink-Schicht bei lackierten und angeritzten Proben (wie sie z.B. in den VDA-Wechseltests und in den DYKO-Tests eingesetzt wurden), von größerer Bedeutung als bei unlackierten, da nur das Zink innerhalb des Ritzes für eine kathodische Schutzwirkung sorgt. Bei unlackierten Proben steht hingegen eine größere Zink-Fläche zur Verfügung, so dass eine dünnere Zink-Schicht für die gleiche kathodische Schutzwirkung ausreicht. Reine Zink-Schichten mit über 5  $\mu\text{m}$  Dicke wurden aufgrund der Projektvorgaben nicht dargestellt. Vielmehr stand die Untersuchung verschiedener Zink/Mangan-Schichtsysteme im Vordergrund, von denen man sich eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bei geringeren Schichtdicken erhoffte.

Zunächst wurden Schichten mit Mangan als Legierungsbestandteil dargestellt, wobei der Anteil des Zinks möglichst hoch sein sollte. Verglichen mit reinen Zink-Schichten zeigten Zink/Mangan-Legierungsschichten (90/10) im Salzsprühstest um maximal 10 % erhöhte Korrosionsbeständigkeiten. Ein höherer Mangan-Anteil (25 %) bedeutete zwar eine weitere Verbesserung der Eigenschaften, war aber apparativ schwieriger zu bewerkstelligen. Keine der Legierungsschichten konnte die Lebensdauer der ES+EZ-Referenz erreichen oder gar übertreffen, so dass frühzeitig andere Schichtsysteme in den Vordergrund der Untersuchungen rückten.

Als sehr vielversprechend erwiesen sich sogenannte Toplayer-Systeme (oder Bilayer-Systeme), die aus reinen Zink-Basissschichten mit anschließend aufgebrachtten Mangan-Deckschichten bestanden. Ein System mit der Schichtfolge 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Mn (6  $\mu\text{m}$  Gesamtdicke) erreichte die beste Korrosionsbeständigkeit aller im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Schichten. Seine Lebensdauer von 171 h im Salzsprühstest übertraf trotz geringerer Schichtdicke die der galvanischen Referenz (80 h) um mehr als das Doppelte. Die Ursache für die gute Schutzwirkung des Mangans erklärt man sich anhand der Bildung des dunkelbraunen Oxidationsprodukts  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , welches die kathodische Sauerstoffreduktion behindert und damit den weiteren Korrosionsprozess verlangsamt.<sup>[17]</sup>

In der dann folgenden Testreihe wurden Toplayer-Systeme mit Legierungsdeckschichten unterschiedlichen Mangan-Gehalts (25 %, 50 %, 75 %) dargestellt und auf ihr Verhalten im Salzsprühstest untersucht. Dabei konnte keines dieser Systeme die Beständigkeit des Systems mit reiner Mangan-Deckschicht erreichen oder womöglich übertreffen. Es zeigte sich, dass ein hoher Mangan-Gehalt an der Oberfläche nicht zwangsläufig eine hohe Beständigkeit gegenüber Korrosion mit sich brachte. Bei den legierten Deckschichten war zum Teil ein gegenteiliger Trend festzustellen. Die gegenüber Korrosion am wenigsten anfällige Schicht war ein Toplayer mit einer Basissschicht von 5  $\mu\text{m}$  Zn und einer Deckschicht aus 75 % Zn und 25 % Mn, welche ebenfalls die Beständigkeit der Referenzprobe übertraf (140 h). Bei gleicher Schichtdicke ergab sich folgende Reihe der Korrosionsbeständigkeiten im Salzsprühstest: Zn + Zn/Mn (25/75) < Zn + Zn/Mn (50/50) << Zn + Zn/Mn (75/25) < Zn + Mn. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann das Mangan/Zink-Phasendiagramm (Abb. 4.4) liefern. Es wird vermutet, dass die bei ca. 73-78 Gew.-% Zink liegende  $\alpha'$ -Phase – oder eine „eingefrorene“  $\epsilon$ -Phase, die ein breiteres Homogenitätsgebiet besitzt – unter den gegebenen IBAD-Bedingungen (prozentuale Zusammensetzung,

Temperatur) entstanden ist und ein besonders korrosionsbeständiges Gefüge aufweist. Detaillierte Röntgenuntersuchungen, die auf Grund des hohen Aufwands aus dem Zeitrahmen fielen, könnten diese Frage klären.

Im nächsten Schritt wurde mit Multilayer-Systemen versucht, die hohe Korrosionsbeständigkeit der Toplayer-Systeme zu erreichen. Dazu baute man Mangan- bzw. Zink-Mangan/Zwischenschichten auf dünne Zink-Schichten auf. Die Oberfläche bildete wieder eine reine Mangan-Deckschicht bzw. eine Zink/Mangan-Legierungsschicht. Es zeigte sich auch bei diesen Systemen, dass die Gesamtschichtdicke einen wesentlichen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit besaß. Allerdings konnte kein Multilagen-System die Leistung der ES+EZ-Referenz übertreffen. Lediglich ein System mit der Schichtfolge (2 µm Zn + 0.5 µm Mn) x 3 und einer Gesamtdicke von 7.5 µm erreichte mit einer Lebensdauer von 79 h annähernd den Referenzwert. Dieses nicht optimale Verhalten kann durch Eigenspannungen zwischen den zahlreichen Schichten begründet werden, die sich ungünstig auf den Korrosionsverlauf auswirken können. Obgleich die Multilayer-Systeme hinter den Erwartungen zurück blieben, so fand man auch hier die schon bei den Toplayern gesehene Tendenz, dass sich reine Mangan-Zwischen- bzw. -Deckschichten am stärksten positiv auf das Korrosionsverhalten auswirkten und bei legierten Zwischen- und Deckschichten ein möglichst hoher Zink-Anteil (75 %) beste Ergebnisse brachte.

Zusammenfassend verdeutlichen die Salzsprühtests die folgenden Trends:

- Die Schichtdicke ist (insbesondere bei lackierten Schichten) ein entscheidendes Kriterium der Korrosionsbeständigkeit.
- IBAD-Schichtsysteme sind reinen Aufdampf-Schichtsystemen oder Kombinationen vorzuziehen (bessere Haftung der IBAD-Schichten).
- Reine Zink-Schichten übertreffen die Beständigkeit der galvanischen Referenz nicht. Bei galvanisch erzeugten Schichten tritt Legierungsbildung im Zn/Fe-Interface auf, welche die Beständigkeit erhöhen kann.
- Beimischungen von Mangan bewirken nur geringe Verbesserungen.
- Zink/Mangan-Multilagensysteme konnten die Beständigkeit der Referenz nicht ganz erreichen. Multilayer mit reinen Mangan-Zwischen- und Deckschichten zeigten das beste Verhalten innerhalb dieser Systeme, gefolgt von Systemen mit 75 % Zink und 25 % Mangan in den Zwischen- und Deckschichten.
- Mangan-Toplayer auf Zink-Schichten brachten die besten Resultate und übertrafen die Referenz deutlich. Insbesondere Systeme mit reiner Mangan-Deckschicht waren die beständigsten Systeme im Salzsprühtest, gefolgt von Toplayern mit der Zusammensetzung 75 % Zink und 25 % Mangan in der Deckschicht.

Daraus lässt sich eine Reihe aufstellen, in der die Korrosionsbeständigkeit wie folgt zunimmt:

Zn < Zn/Mn-Legierungen < Zn/Mn-Multilayer < Referenz << Zn/Mn-Toplayer

Ein dünnes PVD-Interface (d.i. ein 50 – 100 nm dünner Übergang, für dessen Ausbildung der Ionenstrahl kurzzeitig abgeschaltet wurde) zwischen der Basis- und der Deckschicht erwies sich dabei generell als vorteilhaft.

Während die Salzsprühtests an unlackierten Proben vorgenommen wurden, benötigte man für den VDA-Wechseltest lackierte Schichten, die anschließend mit einem Ritz versehen wurden. Dieser sollte eine Beschädigung der Lackoberfläche, wie sie im Fahralltag vorkommen kann, simulieren. Mit diesem industriellen Salzsprühverfahren ließ sich ebenfalls die



Korrosionsbeständigkeit eines Systems beurteilen, indem der zeitliche Verlauf der Rostbildung und die Unterwanderung der Oberfläche durch Korrosionsprodukte bestimmt wurde. Die Korrosionsbeständigkeit eines Schichtsystems hing hierbei auch von der Adhäsion der Lackschicht auf der Metalloberfläche ab. Trotz unterschiedlicher kathodischer Schutzwirkung bestätigten sich die durch den Salzsprühtest erkennbaren Trends. Auch im VDA-Wechselstest erwiesen sich Toplayer-Systeme als besonders beständig. Eine reine Mangan-Deckschicht erzielte das beste Resultat mit nur 1.0 mm Unterrostung (bei der ES+EZ-Referenz wurden 2.5 mm Unterrostung gemessen). Im Vergleich der legierten Toplayer untereinander ergab sich die gleiche Reihe wie im Salzsprühstest. Auch hier wirkte sich ein Zink-Gehalt in der Deckschicht von  $\approx 75\%$  als besonders günstig aus. Der Unterschied zwischen Toplayer- und Multilayer-Systemen fiel aber im VDA-Test wesentlich geringer aus. Ein 7.5  $\mu\text{m}$  dicker Multilayer der Schichtfolge (2  $\mu\text{m}$  Zn + 0.5  $\mu\text{m}$  Mn) x 3 zeigte ebenfalls nur 1.0 mm Unterrostung. Eine höhere Schichtdicke bedeutete auch bei diesem Test erwartungsgemäß eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit.

In Freibewitterungs- und Fahrversuchen (sog. DYKO-Tests) wurden ausgewählte Toplayer-Systeme nach Lackierung an Fahrzeugen befestigt, die ein mehrwöchiges Fahrprogramm inklusive zwischengeschalteter Salzsprühstests absolvierten. In der von BMW durchgeführten Versuchsreihe erwies sich der Toplayer mit reiner Mangan-Schicht beständiger als das System mit legierter Deckschicht (75 % Zink). Er erreichte ungefähr die Korrosionsbeständigkeit der ES+EZ-Referenz. Bei der von Rover durchgeführten, länger andauernden Testreihe ergab sich zunächst ein ähnlicher Trend, der sich mit zunehmender Testdauer aber zugunsten des legierten Toplayers umkehrte. Allerdings belegten beide Systeme nur einen Mittelfeldplatz im Test und erreichten nicht die Beständigkeit der Referenzschicht. Die Resultate der DYKO-Tests sind jedoch mit einer gewissen Vorsicht zu behandeln, da die Positionen der Proben an den Fahrzeugen einen unbestimmbar großen Einfluß auf das Testergebnis besitzen kann. Es ist nicht auszuschließen, dass die genaue Probenposition, z.B. durch mehr oder weniger starke Steinschlaggefährdung oder durch auftreffendes Spritzwasser, direkte Auswirkungen auf den Korrosionsverlauf besitzt. Aufgrund der Fahrzeugform können den einzelnen Proben keine identischen Bedingungen gewährleistet werden. Dennoch lieferten die DYKO-Tests wichtige Anhaltspunkte bei der Beurteilung des Korrosionsverhaltens eines Schichtsystems.

Da es in der Praxis des Karosseriebaus unvermeidbar ist, ein Metall mit einem anderen Metall in Berührung zu bringen, wurden Kontaktkorrosionsmessungen durchgeführt. Hierzu wurden lackierte Toplayer durch Nieten bzw. durch Heften an einer Aluminiumlegierung bzw. an verzinktem Stahl befestigt. Die Konstruktion wurde einem VDA-Wechselstest unterzogen, wieder zerlegt und auf Korrosion untersucht. Im Verbund mit der Aluminiumlegierung zeigten beide Toplayer-Systeme keine Korrosionsprodukte, jedoch korrodierte der Verbundpartner. Am geringsten korrodierte die Al-Legierung im Zusammenschluß mit dem Toplayer-System 5  $\mu\text{m}$  Zn + 1  $\mu\text{m}$  Zn/Mn (75/25). Auch der reine Mangan-Toplayer zeigte eine höhere Beständigkeit im Verbund mit Aluminium als die ES+EZ-Referenz. Andere Verhältnisse erhielt man im Verbund mit dem verzinkten Stahl. Hier korrodierte die ES+EZ-Referenz nicht, da sie aus dem gleichen Material bestand wie der Verbundpartner. Kontaktkorrosion war daher nicht zu erwarten. Die beiden Mangan-Toplayer erlitten und verursachten Korrosion, wobei auch hier der legierte Toplayer der beständigere war. Zusammenfassend läßt sich sagen, dass sich Mangan-Toplayersysteme, legiert und unlegiert, hervorragend für den Verbund mit Aluminium eignen.

Ergänzend zu den anwendungsnahen Korrosionsprüfungen wurden elektrochemische Potential-Zeit-Messungen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse korrelieren

innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit den Resultaten der Salzsprühtests. Keine der reinen Zink-Schichten erreichte die Korrosionsbeständigkeit der ES+EZ-Referenz (140 h); jedoch gelang es, mit einer nur 4 µm dicken Zink-Schicht (dies entsprach 50 % der Schichtdicke der Referenz) eine Lebensdauer – das ist die bis zum Erreichen des positivsten Potentialplateaus verstrichene Zeit – von 98 h (entsprach 70 % der Lebensdauer der Referenz) zu erreichen. Der Potentialverlauf verdeutlichte die Ausbildung von Mischpotentialen, die auf Legierungskorrosion schließen lassen, sowie von Lochkorrosion. Zink/Mangan-Legierungen mit 10 % Mangan-Anteil erwiesen sich als nur geringfügig korrosionsbeständiger als reine Zink-Schichten, allerdings zeigten sie einen ruhigeren Potentialverlauf mit weniger Spitzen und Tälern. Dies lässt darauf schließen, dass die Lochkorrosion durch die Anwesenheit des Mangans zurückgedrängt wurde. Toplayer-Schichten waren auch bei den elektrochemischen Untersuchungen die korrosionsbeständigsten Systeme (170 h Lebensdauer für die Schichtfolge 4 µm Zn + 1 µm Mn). Legierte Toplayer zeigten den gleichen Trend, nämlich dass die Beständigkeit mit steigendem Zink-Anteil zunimmt. Neben dem Toplayer mit reiner Mangan-Deckschicht konnte einzig der Toplayer mit 75 % Zink-Anteil (148 h) die ES+EZ-Referenz übertreffen. Multilagen-Systeme zeigten geringe Korrosionsbeständigkeiten. Einige Multilayer erreichten nicht einmal die Beständigkeit vergleichbar dicker reiner Zink-Schichten. Es wurde beobachtet, dass der Elektrolyt die Schichten nicht nach und nach angriff, sondern teilweise regelrecht stückweise ablöste, was auf schlechte Adhäsion aufgrund von Eigenspannungen zwischen den einzelnen Lagen schließen lässt. Auch die elektrochemischen Messungen zeigten, dass die Schichtdicke einen wesentlichen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit eines Schichtsystems besitzt.

Da neben der Korrosionsbeständigkeit eines Schichtsystems auch seine mechanischen Eigenschaften eine wichtige Rolle hinsichtlich der möglichen Anwendbarkeit in der Automobilindustrie besitzen, wurden eine Reihe weiterer Tests durchgeführt, die nachstehend zusammengefasst werden sollen.

Adhäsionsmessungen an ausgewählten Toplayersystemen zeigten eine sehr gute Haftung der aufgetragenen Schichten. Hierbei wurden zwei Probenbleche mit Epoxidklebstoff aneinander geklebt und wieder getrennt. Die dazu notwendige Kraft wurde dokumentiert. Alle untersuchten Proben genühten den industriellen Anforderungen, da fast immer der Klebstoff abriß, bevor eine Schicht Schaden nahm. In diesen Fällen haftete die Schicht besser auf dem Substrat als der Klebstoff auf der Schicht. Eine Gitterschnittprüfung nach ISO 2409 ergänzte den Test. Auch bei diesem Verfahren zeigten die Toplayer-Systeme keine Mängel.

Bei Steinschlagtests wurden lackierte Proben einem verwirbelten Metallgranulat ausgesetzt. Anschließend wurde versucht, die Schichten mittels Klebstreifen abzulösen. Der Test galt als bestanden, wenn die Ablösung nicht gelang. Toplayer-Systeme mit reiner Mangan-Deckschicht und einer legierten Deckschicht mit 75 % Zink-Anteil wurden getestet. Beide Systeme bestanden ohne Mängel.

Schweißversuche ergänzten die industriellen Testverfahren. Es wurde geprüft, wie homogen die Naht gezogen werden konnte, wenn man Bleche aneinander schweißte. Poröse Schweißnähte würden in der Praxis Kontaktkorrosion fördern, so dass eine möglichst ebene und porenfreie Naht gewünscht wurde. Hier erzielte ein Multilagensystem der Schichtfolge (2 µm Zn + 0.5 µm Mn) x 3 das beste Ergebnis im Rahmen des Projekts. Andere Schichtsysteme, darunter ein Toplayer mit reiner Mangan-Deckschicht, zeigten eine mit der ES+EZ-Referenz vergleichbare Schweißbarkeit. Alle untersuchten Systeme erreichten die industriell geforderten Kriterien.

Morphologie, Mikrostruktur und Topographie der Schichtsysteme wurden durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EDX-Analysen bestimmt, nachdem profilometrische Untersuchungen bestätigt hatten, dass die in-situ gemessenen Schichtdicken innerhalb der Fehlergrenzen korrekt waren. Es zeigte sich, dass im Hochvakuum aufgedampftes Zink weitgehend kolumnar und sehr homogen aufwuchs und hexagonal kristallisierte. Die Verzahnung des Zinks mit dem Stahlsubstrat war viel weniger ausgeprägt als bei der elektrogalvanisch beschichteten Referenzprobe und auf den Photos nicht mehr erkennbar. Der Ionenstrahl wirkte sich deutlich positiv aus, indem er die Schichten glättete und feinkörnig gestaltete. Bei Toplayer- und Multilayer-Systemen konnte man die Einzellagen deutlich voneinander unterscheiden.

Die schwächere Verzahnung des Zinks mit dem Eisen aus dem Stahlsubstrat im Vergleich zur ES+EZ-Referenz ließ sich mit EDX-Analysen bestätigen. Man erkannte ferner das homogene Aufwachsen der Metalle, sowohl im Falle von Zink, als auch im Falle von Mangan, bei den IBAD-Verfahren. Insbesondere Mangan-Schichten enthielten viel Sauerstoff; die EDX-Spektren zeigten deutlich die leichte Oxidierbarkeit dieses Metalls. Bei Top- und Multilayern konnte man die Schichtübergänge mit ihren Interfaces gut erkennen, wobei dünne Mangan-Zwischenschichten durch den Ionenstrahl mit Zink aus den darüber- und darunterliegenden Schichten legiert wurden.

Es lässt sich zusammenfassen, dass es im Rahmen dieser Arbeit gelang, Schichtsysteme zu entwickeln, die die Korrosionsbeständigkeit der elektrogalvanischen Referenz übertrafen und gleichzeitig in ihren mechanischen Eigenschaften den industriellen Standards entsprachen. Potentielle Anwendung in der Automobilindustrie könnten besonders Toplayer-Systeme der Schichtfolge Zn + Mn und Zn + Zn/Mn (75/25) mit einer Basisdicke von 4 - 5  $\mu\text{m}$  Zn und jeweils einer 1  $\mu\text{m}$  dicken Deckschicht finden, welche den besten Kompromiss zwischen der Korrosionsbeständigkeit und anderen Eigenschaften darstellten.

Innerhalb des „Coat Alternative“ Projekts wurden an der Universität Heidelberg weitere Arbeiten durchgeführt, in denen es gelang, PVD-Zink/Metall-Schichtsysteme zu entwickeln, die die Korrosionsbeständigkeit der elektrogalvanischen ES+EZ-Referenz erreichten und teilweise übertrafen. Zu nennen ist hier insbesondere ein legiertes Schichtsystem bestehend aus  $\approx 97\%$  Zink und  $\approx 3\%$  Chrom sowie eine Legierung mit  $\approx 90\%$  Zink und  $\approx 10\%$  Titan. Beide Systeme übertrafen auch die Korrosionsbeständigkeit der Zink/Mangan-Toplayer, insbesondere im unlackierten Zustand. Bei den mechanischen Eigenschaften (wie z.B. der Schweißbarkeit) kehrten sich die Verhältnisse teilweise zugunsten der Zink/Mangan-Systeme um.<sup>[9,14-16]</sup>

## 5.2 Ausblick

Aufgrund der Vielzahl optimierbarer Schichtsysteme und variabler Parameter während der Steuerung eines Beschichtungsprozesses (z.B. Schichtdicke, Schichtfolge, Legierungsverhältnis, Aufdampffraten, I/A-Verhältnis, Ionenenergie, Gasart, usw.) und der vorgegebenen Projektanforderungen war im Rahmen dieser Arbeit eine Fokussierung auf wenige, ausgewählte Systeme vonnöten. Es war entscheidend, relativ schnell Zeit ein Zink/Mangan-Schichtsystem zu finden, welches die Korrosionsbeständigkeit einer konventionell verzinkten Referenz erreicht und im Idealfall übertrifft. Dieses sollte anschließend optimiert werden, um den geforderten industriellen Standards zu entsprechen. Schichtsysteme, die kein unmittelbar erkennbares Potential für eine Anwendbarkeit in der Automobilindustrie besaßen, wurden nicht weiter optimiert. Eine Reihe von Fragen und Überlegungen mussten daher zurückgestellt werden und späteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Dieser Abschnitt widmet sich einigen offenen Fragen und Ideen für zukünftige Projekte auf dem Gebiet der Zink/Mangan-Schichtsysteme.

Da sich durchgängige Zink/Mangan-Legierungsschichten nicht als Schutzüberzug für Automobilkarosseriestahl empfohlen, wurden nur wenige Schichtsysteme dieser Art dargestellt. Aus wissenschaftlichem Interesse könnte man eine Reihe weiterer Legierungen untersuchen. Dabei liesse sich der Gehalt an Mangan variieren, z.B. wären Schichten mit nur 5 % oder deutlich über 10 % bis über 50 % Mangan vorstellbar. Besonders Gradientenschichten mit zur Oberfläche hin zu- oder abnehmendem Mangan-Anteil wären interessant. Toplayer-Systeme mit einer reinen Mangan-Deckschicht auf einer Zink/Mangan-Basislegierung könnten eine Alternative zu Topplayern mit reiner Zink-Basis sein. Generell liesse sich bei Topplayern die Dicke der Deckschicht stärker variieren. Da EDX-Spektren von Multilagen-Systemen zeigten, dass dünne Mangan-Schichten (500 nm Dicke) durch den Ionenbeschuss mit Zink durchmischt werden, wären insbesondere dickere Deckschichten als die hier untersuchten (1  $\mu\text{m}$  Dicke) interessant. Sowohl bei Top- als auch bei Multilayern kann mit veränderten Schichtdicken experimentiert werden. Auch Kombinationen von reinen und legierten Zwischen- und Deckschichten wären vorstellbar. Da bei Top- und Multilayer-Systemen nur jeweils drei Legierungszusammensetzungen dargestellt und untersucht wurden, bliebe auch hier Spielraum für zusätzliche Schichtsysteme, z.B. mit 10 % Mangan-Gehalt. Eine weitere Alternative ist die Aufbringung einer PVD-Mangan-Deckschicht auf eine elektrogalvanisch dargestellte Zink-Basissschicht. Auch hier sind Legierungs- und Gradientenschichten möglich. Weiterhin könnte bei allen Schichtsystemen die Art des Ionenstrahls variiert werden, z.B. die Ionenstromdichte und damit das I/A-Verhältnis, die Extraktionsenergie oder die Gasart. Auch beim Einsatz des Ionenstrahls sind Gradientenschichten mit zur Oberfläche hin zu- oder abnehmender Ionenstromdichte realisierbar.

Im Rahmen einer anderen Arbeit wurde eine Mini-Bandbeschichtungsanlage in die Beschichtungsanlage „Alligator“ eingebaut. Es wurde dort gezeigt, dass sich auch industrielle Anforderungen hinsichtlich der Geschwindigkeit eines Beschichtungsprozesses verwirklichen lassen.<sup>[9,13,14-16]</sup> Mit Hilfe dieser Anlage könnten auch Zink/Mangan-Schichten auf „dynamische“ Weise abgeschieden werden (z.B. Multi- und Gradientenschichten durch mehrmaliges Durchfahren des Beschichtungsbereichs).

An analytischen Verfahren können noch weitere elektrochemische Meßmethoden, z.B. Voltammetrie (Stromdichte-Potential-Messungen) oder Polarographie, herangezogen werden, um den Korrosionsablauf beim Zink/Mangan-System, insbesondere hinsichtlich möglicher Legierungskorrosion oder Lochkorrosion, genauer zu betrachten. Detaillierte Untersuchungen

mit röntgenspektroskopischen Methoden könnten die Bildung der  $\alpha'$ -Phase (oder der breiten  $\varepsilon$ -Phase) bei einem Zink-Anteil von 75 % neben 25 % Mangan belegen, so dass die beobachtete hohe Korrosionsbeständigkeit der unter den gegebenen IBAD-Bedingungen gebildeten Phase gezielt untersucht werden kann.

Die weitere Verbesserung der Lackier- und Schweißbarkeit derartiger Systeme sind ebenfalls offene Fragen.

## Literatur

- [1] K.-H. Tostmann, *Korrosion - Ursachen und Vermeidung*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2001**.
- [2] D. Behrens, H. Gräfen, in *Korrosion und Korrosionsschutz* (Ed.: E. Kunze), Band 1, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**.
- [3] Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, Germany **1990**.
- [4] *Handbuch Feuerverzinken* (Eds.: P. Maaß, P. Peißker), 2. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany **1993**.
- [5] K. Okazaki, in *Recent Advances in Coated Steels Used for Automobile* (Eds.: K. Yamakawa, H. Fujikawa), Current Japanese Materials Research Vol. 16, Elsevier and The Society of Materials Science, Japan **1996**.
- [6] F.-H. Rögner, C. Metzner, *Metalloberfläche* **2001**, 55, 4.
- [7] M. Maeda, T. Ito, T. Aiko, K. Hashimoto, H. Furukawa, K. Yanagi, *SAE Technical Paper Series*, No. 860272, International Congress and Exposition, Detroit, MI **1986**.
- [8] R. Münz, *Korrosionsuntersuchungen an verzinkten Stählen*, Diplom-Arbeit, Universität Heidelberg, Germany **1998**.
- [9] G. Preiß, *Verbesserung des Korrosionsschutzes von Stählen im Hinblick auf industrielle Einsetzbarkeit, durch Komposition von Zinklegierungsschichten mittels des IBAD-Verfahrens*, Dissertation, Universität Heidelberg, Germany **2001**.
- [10] S. Klose, *Korrosions- und Strukturuntersuchungen an PVD Zink und Zink-Legierungsschichten*, Dissertation, Universität Heidelberg, Germany **2000**.
- [11] L. Guzman, M. Adami, W. Gissler, S. Klose, S. De Rossi, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 125, 218.
- [12] M. A. Baker, W. Gissler, S. Klose, M. Trampert, F. Weber, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 125, 207.
- [13] G. K. Wolf, G. Preiß, L. Guzman, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 128-129, 28.
- [14] G. K. Wolf, G. Preiß, R. Münz, L. Guzman, A. Miotello, M. Adami, *Proc. of the Galvatech 2001, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheets, 5<sup>th</sup>*, Brussels, Belgium, June 26-28, **2001**.
- [15] G. K. Wolf, G. Preiß, R. Münz, L. Guzman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **2001**, 175-177, 756.
- [16] G. K. Wolf, G. Preiß, R. Münz, L. Guzman, *Surf. Coat. Technol.* **2002**, 158-159, 125.
- [17] R. Münz, G. K. Wolf, L. Guzman, M. Adami, *Thin Solid Films*, in press.
- [18] A. Rahmel, W. Schwenk, *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany **1977**.
- [19] B. Rother, J. Vetter, *Plasma-Beschichtungsverfahren und Hartstoffschichten*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Germany **1992**.
- [20] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany **1987**.
- [21] G. K. Wolf, R. Emmerich, in *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering* (Ed.: Y. Pauleau), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands **1995**.
- [22] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle*, Springer, Berlin, Germany **1990**.
- [23] G. Preiß, *Modifizierung des Modellsystems Zink und Aluminium auf Stahl im Hinblick auf Korrosionsschutz und industrielle Einsetzbarkeit*, Diplom-Arbeit, Universität Heidelberg, Germany **1997**.
- [24] J. Koryta, J. Dvůrák, V. Boháčková, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Springer, Wien, Austria **1978**.
- [25] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Germany **1998**.

- [26] E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel, *Korrosionskunde im Experiment*, VCH, Weinheim, Germany **1990**.
- [27] M. Maier, *Werkstoffkunde*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, Germany **1996**.
- [28] W. Schwenk, in *Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes*, 4. Auflage (Eds.: W. v. Baeckmann, W. Schwenk), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **1999**.
- [29] G. Kienel, P. Sommerkamp, in *Vakuumbeschichtung 2* (Eds.: G. Kienel, K. Röll), VDI-Verlag, Düsseldorf, Germany **1995**.
- [30] G. K. Wolf, *Metalloberfläche B* **1986**, 40.
- [31] F. A. Smidt, *Int. Mater. Rev.* **1990**, 35, 61.
- [32] W. Ensinger, A. Schröer, G. K. Wolf, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1993**, 80/81, 445.
- [33] J. Jagielski, A. S. Khanna, J. Kucinski, D. S. Mishra, P. Racolta, P. Sioshansi, E. Tobin, J. Thereska, V. Uglov, T. Vilaithong, J. Viviente, S.-Z. Yang, A. Zalar, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 156, 47.
- [34] E. Harper, R. J. Gambino, *J. Vac. Sci. Technol.* **1979**, 16, 1901.
- [35] J. Baglin, in *Handbook of Ion Beam Processing Technology* (Eds.: J. J. Cuomo, S. M. Rosnagel, H. R. Kaufman), Noyes Publications, New Jersey **1989**.
- [36] R. Haefler, in *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Teil I, Springer, Berlin, Germany **1987**.
- [37] G. K. Wolf, *Vakuum in Forschung und Technik* **1996**, 3, 143.
- [38] A. Mucha, A. Schröer, *Vakuum in Forschung und Technik* **1996**, 3, 149.
- [39] G. K. Wolf, W. Ensinger, *Ion Beam Techniques*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th electronic ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2003**.
- [40] J. Lindhard, M. Scharff, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Medd.* **1953**, 27, 15.
- [41] J. Lindhard, M. Scharff, *Phys. Rev.* **1961**, 124, 128.
- [42] J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiott, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Med.* **1963**, 33, 14.
- [43] H. E. Schiott, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Med.* **1966**, 35, 9.
- [44] E. C. Baranova, V. M. Gusev, Y. V. Martynenko, C. V. Starinin, I. B. Haitullin, *Radiat. Eff.* **1973**, 18, 21.
- [45] J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, H. T. G. Hentzell, *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 43, 547.
- [46] A. R. Ganzáles-Elipse, F. Yubero, J. P. Espinós, A. Caballero, M. Ocaña, J. P. Holgado, J. Morales, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 125, 116.
- [47] B. Enders, A. Chayahara, K. Fujii, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 128-129, 303.
- [48] P. Mazzoldi, G. W. Arnold, G. Battaglin, R. Bertoncello, F. Gonella, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1994**, 91, 478.
- [49] R. F. Haglund Jr., Y. Li, R. H. Magruder III., C. W. White, R. A. Zuhr, Y. Lina, R. Dorsinville, R. R. Alfano, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1994**, 91, 493.
- [50] H. H. Andersen, E. Johnson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1995**, 106, 480.
- [51] C. J. McHargue, S. X. Ren, P. S. Sklad, L. F. Allard, J. Hunn, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1996**, 116, 173.
- [52] F. Garrido, J.-C. Dran, L. Thomé, G. Della Mea, G. Maggioni, in *Ion Beam Modification of Materials* (Eds.: J. S. Williams, R. G. Elliman, M. C. Ridgway), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands **1996**.
- [53] H. H. Anderson, in *Ion Implantation and Beam Processing* (Eds.: J. S. Williams, M. Poate), Academic Press, New York, USA **1984**.
- [54] S. Matterson, M. A. Nicolet, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1983**, 13, 339.
- [55] G. Fisher, A. E. Hill, J. S. Colligon, *Vacuum* **1978**, 28, 277.
- [56] C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H. J. Erler, H. J. Hinneberg, S. Klose, G. Reisse, *Thin Solid Films* **1980**, 72, 19.

- [57] W. A. Grant, J. S. Colligon, *Vacuum* **1982**, 32, 675.
- [58] J. M. Harper, J. J. Cuomo, M. R. Gombino, H. R. Kaufman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1985**, 7-8, 886.
- [59] J. E. Griffith, Y. Qui, T. A. Tombrello, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1982**, 198, 27, 604.
- [60] H. Oechsner, J. Waldorf, G. K. Wolf, in *Vakuumbeschichtung 2* (Eds.: G. Kienel, K. Röhl), VDI-Verlag, Düsseldorf, Germany **1995**.
- [61] J. Waldorf, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **1996**, 113, 8.
- [62] H. Oechsner, M. Scheib, H. Goebel, *Thin Solid Films* **1999**, 341, 101.
- [63] D. H. Muck, Dissertation, Universität Heidelberg, Germany **2001**.
- [64] G. Davis, R. A. Easteriow, *Metals Mater.* **1985**, January, 20.
- [65] C. M. Cotell, J. K. Hirvonen, *Surf. Coat. Technol.* **1996**, 81, 118.
- [66] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, de Gruyter, Berlin, Germany **1985**.
- [67] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, Germany **1988**.
- [68] *Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen, Teil I: Korrosion*, TWA-Verlag, Dresden, Germany **1996**.
- [69] *Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen, Teil II: Korrosion*, TWA-Verlag, Dresden, Germany **1997**.
- [70] X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum, London **1996**.
- [71] L. Guzman, M. Adami, G. K. Wolf, S. Klose, in *Proc. of Galvanised Steel Sheet Forum – Automotive*, The Institute of Materials, London **2000**.
- [72] R. Kaltofen, R. Opitz, K. Schumann, J. Ziemann, *Tabellenbuch Chemie*, 10. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M., Germany **1986**.
- [73] B. Streit, *Lexikon Ökotoxikologie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, Germany **1994**.
- [74] H.-D. Koblenzer, *Journal für Oberflächentechnik* **1997**, 2, 38.
- [75] T. Daiber, *Metalloberfläche* **1997**, 51, 401.
- [76] R. Rituper, *Metalloberfläche* **1998**, 52, 766.
- [77] T. Molz, *Metalloberfläche B* **1997**, 51, 638.
- [78] P. Dettner, in *Electrolytic and Chemical Polishing of Metals*, Ordentlich, Tel Aviv, Israel **1988**.
- [79] H. Spahn, *Metalloberfläche B* **1954**, 17, 5.
- [80] R. Pinner, *Electroplating* **1954**, 11, 295.
- [81] H. Fischer, L. Koch, *Metall* **1952**, 6, 305.
- [82] H. Fischer, L. Koch, *Metall* **1952**, 6, 491.
- [83] L. Koch, *Metall* **1953**, 7, 577.
- [84] F. Baumann, H. Ginsberg, *Aluminium B* **1956**, 32(11), 706.
- [85] H. Ginsberg, F. Baumann, *Metall* **1956**, 9, 159.
- [86] R. Pinner, *Electroplating* **1953**, 10, 360.
- [87] C. Bäbler, J. K. Reichert, K. Fischwasser, *Metalloberfläche B* **1997**, 51, 511.
- [88] *Handbook of Thin Film Process Technology* (Eds.: D. A. Glocker, S. I. Shah), IOP Publishing, Bristol, UK **1995**.
- [89] *Vakuumentchnik* (Ed.: W. Jorisch), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **1999**.
- [90] H. Bannwarth, *Flüssigkeitsring-Vakuumpumpen, -Kompressoren und -Anlagen*, VCH, Weinheim, Germany **1994**.
- [91] B. Enders, Dissertation, Universität Heidelberg, Germany **1994**.
- [92] DIN 50021, *Sprühnebelprüfungen mit verschiedenen Natriumchloridlösungen*, Änderung Mai 1975, Beuth-Verlag, Berlin, Germany **1975**.
- [93] E. Almeida, M. Morcillo, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 124, 169.
- [94] E. Almeida, M. Morcillo, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 124, 180.



- [95] E. Almeida, M. Morcillo, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 124, 44.
- [96] S. Haag, Dissertation, Universität Heidelberg, Germany **2003**.
- [97] K. Kristiansen, in *Surface Characterization* (Eds.: D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow, O. Hunderi), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **1997**.
- [98] L. Reimer, in *Handbook of Analytical Techniques* (Eds.: H. Günzler, A. Williams), Vol. II, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2001**.
- [99] C.-O. A. Olsson, S. E. Hörnström, S. Hogmark, in *Surface Characterization* (Eds.: D. Brune, R. Hellborg, H. J. Whitlow, O. Hunderi), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **1997**.
- [100] *Binary Alloy Phase Diagrams* (Ed.: T. B. Massalski), Vol. 2, American Society for Metals, Metals Park, OH, USA **1986**.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen, die mich im Laufe dieser Arbeit unterstützt oder beraten haben, herzlich danken:

- Herrn Prof. Dr. Gerhard K. Wolf für die Bereitstellung des interessanten Themas und die zu jeder Zeit ausgezeichnete Betreuung während der Arbeit sowie für seine Geduld nach Aufnahme meiner Tätigkeit im Wiley-VCH Verlag.
- Den Herren Prof. Dr. Luis Guzman und Dr. Marco Adami, beide Universität Trento (Italien), für die stets gute Projektarbeit und Durchführung zahlreicher REM- und EDX-Messungen.
- Herrn Dr. Nigel Stothard, BMW AG München, für die fruchtbare Zusammenarbeit innerhalb des „Coat Alternative“-Projekts.
- Den Projektpartnern bei Rover und Fiat.
- Herrn Dr. Feng Zhang für die Durchführung der Schichtdickenmessungen an der GSI Darmstadt.
- Herrn Dipl.-Phys. Gerhard Frech für zahlreiche angeregte und förderliche Diskussionen und wertvolle Ratschläge.
- Herrn Dr. Stefan Klose für seine Unterstützung im Rahmen des „Coat-Alternative“-Projekts.
- Ganz besonders Herrn Dr. Gregor Preiß für die jederzeit ausgesprochen gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projekts, Bereitstellung von Fachwissen, Materialien und Literatur.
- Den Werkstätten des Physikalisch-Chemischen Instituts, insbesondere Herrn Weis und seinen Mitarbeitern (Mechanische Werkstatt), den Herren Wolfbeiß und Erhard (Glastechnische Werkstatt) und Herrn Uwe Branzcyk (Elektronikwerkstatt).
- Meinen Vorgesetzten und Kolleginnen und Kollegen bei Wiley-VCH für Ihre Geduld und Unterstützung, insbesondere Frau Dr. Eva E. Wille, Frau Dr. Gudrun Walter und Frau Dipl.-Ing. Karin Sora. Herrn Dr. Martin Ottmar danke ich für das Korrekturlesen der englischen Zusammenfassung. Zudem gilt mein Dank Frau Inge Dittmer für das ständige Antreiben und Herrn Peter J. Biel für die drucktechnische Unterstützung.
- Außerdem Herrn Dr. Martin Bluhm, Forschungszentrum Karlsruhe, für die moralische Unterstützung und die Beschaffung schwer auffindbarer Originalliteratur.
- Den größten Dank aussprechen muss ich Herrn Dipl.-Chem. Steffen Wolff, ohne den ich die Motivation zur Fertigstellung dieser Arbeit nur schwer gefunden hätte.

## **Erklärung**

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 13.04.2004

---

(Rainer Münz)