

# Einfluß von Bad- und Substratkomponenten auf die Bildung von Phosphatschichten

**I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Natalie Müller**

aus Stuttgart

**Düsseldorf 2000**

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen  
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. J. W. Schultze

Koreferent: Prof. Dr. G. Hägele

Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2000

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J. W. Schultze angefertigt.

Ich danke

Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze für die interessante, technisch angewandte Themenstellung und sein Engagement für die Veröffentlichung und Präsentation von Ergebnissen meiner Untersuchungen,

Herrn Prof. Dr. G. Hägele für die freundliche Übernahme des Koreferats,

Herrn Dr. Uwe König für die zahlreichen interessanten und wichtigen Diskussionen,

Martin Schramm für seine effektive Hilfe bei meßtechnischen Problemen,

André Kurowski und Dominic Zerulla für ihre Unterstützung bei den XPS-Messungen,

Harald Bloeiß und Roland Krumm für die AFM-Messungen zur kornabhängigen Phosphatierung,

Dirk Frauendorf für langjährige Zusammenarbeit an der EDX-Anlage,

Christiane Fricke, Kirsten Buchholz und Andreas Vogel für unendlich vielen wissenschaftlichen Diskussionen und private Vergnügungen,

allen noch nicht genannten Kolleginnen und Kollegen für das angenehme und kooperative Betriebsklima,

und nicht zuletzt meiner Familie für die Geduld und Unterstützung sowie meinem Freund Dominic, der mich trotz der Distanz Leipzig – Düsseldorf in stressigen Situationen immer motiviert hat und auch wissenschaftlich mit Rat und Tat zur Seite stand.

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorgestellt

als Publikationen:

- N. Müller, R. Krumm, U. König, J.W. Schultze: „*Einfluß von Schwermetallionen auf die Bildung von Phosphatschichten*“ Extended Abstract Symposium Werkstofftechnik ACHEMA 97, (1997) Frankfurt
- J.W. Schultze, N.Müller, U.König, R.Krumm: „*Formation of Pores and Other Microscopic Aspects of Corrosion Protection by Phosphating Layers*“ in R.G.Kelly, G.S.Frankenthal, P.M.Natishan, R.C.Newman (Eds): Critical Factors in Localized Corrosion III. Proceedings Vol.98-17 (1998) 31, He Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA
- J.W. Schultze, N. Müller: „Qualitätskontrolle von Phosphatschichten: Neue elektrochemische Tests“ *Metalloberfläche* 53 (1999) 17
- N. Müller, R. Krumm, U. König, J.W. Schultze: „*Mikroanalytische und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Phosphatierung*“: GDCh-Monogr. „Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese“ 14 (1999) 417
- N. Müller, D. Zimmermann, U. König, J.W. Schultze: „Zementation und Gittereinbau von Nickel in Phosphatschichten“: GDCh-Monogr. im Druck

als eigene Vorträge:

- N. Müller, U. König, J.W. Schultze: „*Ortsaufgelöste Werkstoffprüfung mittels Elektronenmikroskopie*“ Innomata 1996, Dresden
- N. Müller, R. Krumm, U. König, J.W. Schultze: „*Einfluß von Schwermetallionen auf die Bildung von Phosphatschichten*“ ACHEMA 97, 1997, Frankfurt
- N. Müller, R. Krumm, U. König, J.W. Schultze: „*Mikroanalytische und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Phosphatierung*“ GDCh-Jahrestagung der FG Angewandte Elektrochemie 1998, Frankfurt

und weitere Vorträge von J.W. Schultze als Koautor.

als Posterpräsentationen (Auswahl):

- N. Müller, R. Krumm, U. König, J.W. Schultze: „*Electrochemical and Surface Analytical Investigations of Phosphate Layers in the Micrometer Range*“ 7.Internat. Fischer-Symposium 1997, Karlsruhe
- R. Krumm, N. Müller, U. König, J.W. Schultze: „*Microelectrochemical and AFM-Investigations of Single Steel Grains and their Influence on Phosphate Crystal Growth*“ 2<sup>nd</sup> Internat. Symp. on Electrochemical Microsystem Technologies 1998, Tokyo, Japan

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>7</b>
2.1	PHOSPHATIERUNG .....	7
2.1.1	<i>Substrate .....</i>	9
2.1.2	<i>Intermittierende Phosphatierung .....</i>	10
2.2	METHODEN .....	11
2.2.1	<i>Oberflächenanalytische Meßmethoden .....</i>	11
2.2.2	<i>Elektrochemische Messmethoden .....</i>	11
2.2.3	<i>pH-Mikroskopie .....</i>	13
2.2.4	<i>Gravimetrie .....</i>	15
2.3	SICHERHEIT UND ENTSORGUNG .....	16
<b>3</b>	<b>ENTWICKLUNG NEUER TESTS .....</b>	<b>18</b>
3.1	PRÜFUNG VON PHOSPHATSCHICHTEN IN DER ANWENDUNGSTECHNIK .....	18
3.2	SUBSTRAT-TEST .....	18
3.3	PORENTTEST .....	21
3.4	BADKOMONENTENTEST .....	23
3.5	ZEMENTATIONSTEST .....	24
3.6	POTENTIALTEST .....	28
3.7	HAFTTEST .....	29
3.8	MIKROSTRUKTURTEST .....	30
3.9	WIEDERAUFLÖSUNGSTEST .....	33
<b>4</b>	<b>EINFLUß VON NICKEL .....</b>	<b>35</b>
4.1	EINLEITUNG .....	35
4.2	CHARAKTERISIERUNG DER MORPHOLOGIE .....	36
4.2.1	<i>Integrale Analyse .....</i>	36
4.2.2	<i>Einzelkristall-Analyse .....</i>	47
4.3	KEIMBILDUNG UND SCHICHTWACHSTUM .....	52
4.3.1	<i>In-situ Prozeßanalyse .....</i>	52
4.3.2	<i>Schichtbildungskinetik .....</i>	64
4.3.3	<i>Bedeckungsgrad .....</i>	74
4.3.4	<i>Nickelzementation .....</i>	77
4.3.5	<i>Kristallhaftung .....</i>	81
4.4	ZUSAMMENFASSUNG .....	84
<b>5</b>	<b>KORNABHÄNGIGE PHOSPHATIERUNG .....</b>	<b>87</b>
5.1	PROBLEMSTELLUNG .....	87
5.2	EXPERIMENTELLES .....	87
5.2.1	<i>Identifizierung der Körner .....</i>	87
5.2.2	<i>Mikroelektrochemie im nl-Tropfen .....</i>	88
5.2.3	<i>Mikroaufsatz-Zelle nach Vogel .....</i>	90
5.3	STAHL .....	92
5.3.1	<i>Bestimmung der Kornorientierung .....</i>	92
5.3.2	<i>Phosphatierung .....</i>	96
5.3.3	<i>Mikroelektrochemie .....</i>	100
5.4	VERGLEICH ZU REINEM EISEN .....	105
5.5	ZUSAMMENFASSUNG .....	110
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>111</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>118</b>
7.1	VERWENDETE SYMBOLE .....	118
7.2	VERWENDETE GLEICHUNGEN .....	119
7.3	LITERATURVERZEICHNIS .....	121

# 1 Einleitung

Um technische Stähle, die meist aus Kostengründen unlegiert im Automobilbau eingesetzt werden, gegen aggressive korrosive Einflüsse zuverlässig zu schützen und gleichzeitig einen stabilen Haftuntergrund für nachfolgende Beschichtungen (Lacke, Chromatierungen etc.) zu schaffen, wird seit fast einhundert Jahren die Phosphatierung industriell genutzt [1]. Weltweit werden jährlich ca.  $10^9$  m<sup>2</sup> Stahl phosphatiert.

Die Phosphatierung ist ein technischer Prozeß zur Erzeugung schwerlöslicher Metallphosphatschichten auf Metalloberflächen. Ziel ist es eine möglichst dichte, feinkristalline Schicht aufzubringen, die verschiedene Aufgaben erfüllen soll. Sie dient zur Aufnahme von Korrosionsschutzölen für den temporären Korrosionsschutz, der Gleiterleichterung bei der spanlosen Kaltumformung und insbesondere als Haftuntergrund und Korrosionsschutz.

Eine besondere Herausforderung stellt die geeignete Wahl von schichtbildenden Kationen (z.B. Calcium, Mangan, Nickel, Zink...) als Badzusätze dar, die die Kinetik der Schichtbildung und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kristalle beeinflussen. Die Forderungen nach verbesserter Umweltverträglichkeit, hat in jüngster Zeit dazu geführt, ökologisch bedenkliche Bestandteile, wie z.B. das Nickel durch andere Zusätze zu ersetzen [2][3]. Es werden zur Zeit Untersuchungen durchgeführt, in denen Nickel durch Kupfer-Ionen im ppm-Konzentrationsbereich ersetzt wird [4][5].

Aktuell wird in der industriellen Anwendung noch immer ein Triktion-Bad mit Zink, Nickel und Mangan eingesetzt [6][7]. In der hier vorgestellte Arbeit wird schwerpunktmäßig der Einfluß von Nickel auf die Bildung von Phosphatschichten detailliert analysiert. Dabei wird auch ein direkter Vergleich zu dem technischen Triktion-Bad gezogen. Weiterhin werden in dieser Arbeit Kurzzeit-Tests für die technische Anwendung entwickelt, die den Einfluß von Bad- und Substratparametern auf die Schichtbildung schnell und zuverlässig widerspiegeln. Ein besonderer Aspekt ist hierbei der Einfluß der Kornorientierung auf die Phosphatierung und die damit verbundene Fragestellung nach einem texturabhängigen Beizabtrag.

## 2 Experimentelles

### 2.1 Phosphatierung

Für die Untersuchungen des Einflusses von Nickel auf die Phosphatierung wurden, ausgehend von einem Standardzink-Modellbad [8] die Nickelkonzentrationen durch Zugabe von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  variiert. Um einen definierten Vergleich mit technischen Bädern zu ermöglichen, wurde ein nicht optimiertes Trikation-Modellbad eingesetzt. Zusätzlich wurden Untersuchungen in sogenannten „nicht-schichtbildenden Bädern“ (nsb), d.h. ohne Zugabe von schichtbildendem  $\text{ZnO}$ , durchgeführt. Als modernes, nickelfreies Bad wurde zu Referenzzwecken ein  $\text{Cu}^{2+}$ -haltiges Modellbad eingesetzt. Die Zusammensetzungen der Bäder zeigt Tab.1.

**Tabelle 2-1: Zusammensetzung der verwendeten Phosphatierbäder, die im Tauchverfahren angewendet wurden (pH:2,8 (eingestellt mit NaOH);T=65°C).**

Komponente	$\text{H}_3\text{PO}_4$	ZnO	$\text{NaNO}_3$	$\text{NaNO}_2$	NaOH	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{MnCl}_2$	$\text{CuSO}_4$	NaF
c / mmol·l <sup>-1</sup>									
Modellbad	128	16	25	1,45	77				7 <sup>1</sup>
Modellbad (nsb <sup>2</sup> )	128		25	1,45	77				
Ni-Bad	128	16	25	1,45	77	0,17-17= 10-1000ppm			
Ni-Bad (nsb)	128		25	1,45	77	0,17-17			
Trikationbad	128	16	25	1,45	77	17	0,8= 100 ppm		
Trikationbad (nsb)	128		25	1,45	77	17	0,8		
Zn-Cu-Bad	128	16	25	1,45	77			0,03= 5 ppm	

<sup>1</sup> Fluorid-Ionen werden nur in Kap.3.4 im Badkomponententest von galvannealed Stahl zugesetzt.

<sup>2</sup> nsb: "nicht-schicht-bildend"

Zur Herstellung des Standardzink-Modellbades wurde zunächst eine Lösung mit 10-facher Konzentration angesetzt. Dazu wurden 160 mmol (13 g) Zinkoxid (ZnO) in 1,28 mol (125 g) konzentrierter Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) bei ca. 80°C gelöst. Nach Verdünnung mit Wasser wurden 0,77 mol (30,8 g) NaOH zugegeben und nach dem Erkalten auf 1 l aufgefüllt. Zur Verwendung des Phosphatierbades wurde das Konzentrat auf ein Zehntel verdünnt. NaNO<sub>3</sub> zur Verbesserung der Leitfähigkeit und NaNO<sub>2</sub> als Beschleuniger wurden dem Bad kurz vor der Phosphatierung als konzentrierte wässrige Lösungen zugesetzt, da sich das Nitrit durch Disproportionierung mit zunehmender Zeit zersetzt [9]. Alle Bäder wurden abschließend mit NaOH auf einen pH-Wert von 2,8 bei T = 65 °C eingestellt.

Die Phosphatierung wurde gemäß Tabelle 2-2 durchgeführt:

**Tabelle 2-2: Schematische Zusammenfassung der Probenpräparation für den Phosphatierprozeß.**

	Vorreinigung	Reinigung	Aktivierung	Phosphatierung	Spülung	Trocknen
Bad	Aceton-Bad Ultraschall	Ridoline C125 E (Fa. Henkel)	Fixodine 6 (Fa. Henkel)	siehe Tab 2-1	Wasser	Luft
t	5 min	2 min	1 min	t <sub>phos</sub>	1 min	20 min
pH / T	RT	10 / 70 °C	8 / RT	2,8 / 65 °C	7 / RT	RT

Die mit Korrosionsschutzölen behandelten Proben wurden zunächst in Aceton in einem Ultraschallbad vorgereinigt. Anschließend wurden sie in einem schwach alkalischen Reiniger (Ridoline) entfettet. Nach einer kurzen Zwischenspülung mit Wasser, schloß sich eine 2-minütige Aktivierung in einer Titanphosphat-Suspension (Fixodine) an. Diese Lösung wird nach dem Ansetzen für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Die Wirksamkeit dieser Suspension ist auf 10 h beschränkt [10]. Ohne Zwischenspülung wurden die Bleche anschließend in einer mittelstark (mit mind. 600 UPM) gerührten, auf 65 °C thermostatisierten Lösung für die gewünschte Phosphatierzeit t<sub>phos</sub> phosphatiert. Eine abschließende 1-minütige Wasserspülung beendet den Prozeß.

### 2.1.1 Substrate

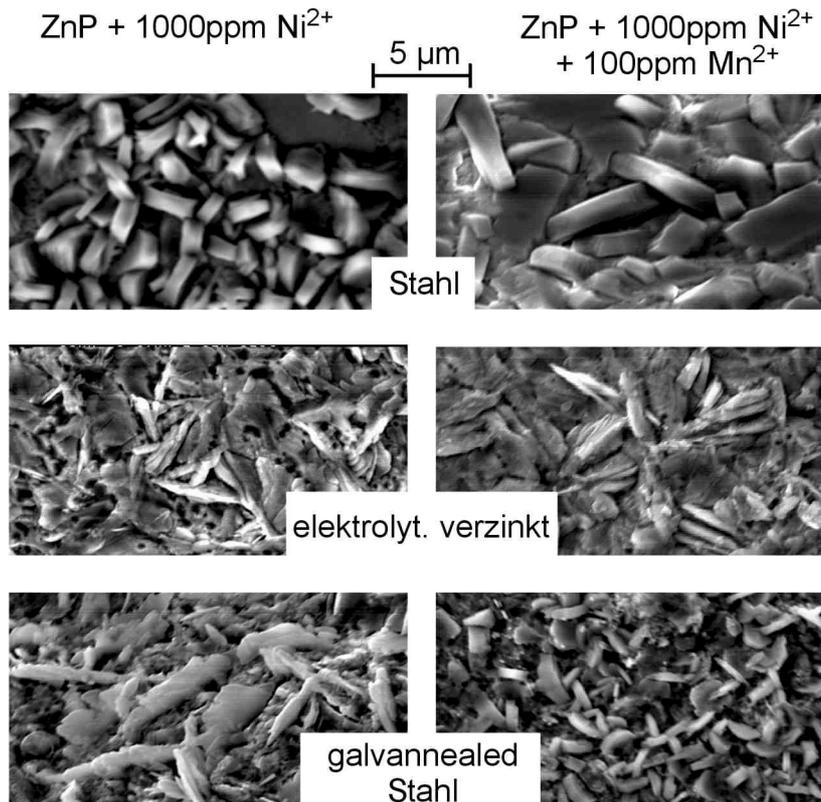
Neben Stahl wurden als Substrate diverse verzinkte Stähle untersucht, die in der Automobilindustrie Verwendung finden:

- 1) Ein niedrig legierter Stahl RR St 1405 als kaltgewalztes Tiefziehblech (Thyssen Schulte).
- 2) Elektrolytisch verzinkter Stahl St 14 nach DIN 1623 (Hoesch Stahl AG). Die durchschnittliche Dicke der beidseitigen Zinkauflage beträgt 7 µm, was einem Schichtgewicht von etwa 100 g/m<sup>2</sup> entspricht. Die Verzinkung erfolgte in einem schwefelsauren Elektrolyten mit Anoden aus Reinstzink [11].
- 3) Galvannealed Stahl besitzt einen Legierungsüberzug aus der δ-Phase von ZnFe (7-11,5 % Fe), der durch Diffusionsglühen nach dem Schmelztauchverzinken entsteht [12]. Die Dicke des Zinküberzuges beträgt etwa 20 µm, was einem Schichtgewicht von 285 g/m<sup>2</sup> entspricht.

Die Zusammensetzung der verwendeten Materialien aus Werkzeugnissen sind in Tabelle 2-3 in Massenprozent angegeben. Um Anreicherungen an der Substratoberfläche, die die Bildung von Phosphatschichten beeinflussen, nachweisen zu können, wurden zusätzlich XPS-Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind jeweils in Klammern angegeben.

**Tabelle 2-3: Zusammensetzung der verschiedenen Substrate nach Werkzeugnissen und oberflächennah (< 20 nm) mit XPS ermittelt (in Klammern).**

Bestandteile (XPS) in Mass.-%	Fe	Zn	Al	Mn	Co	Si	C
Stahl RR St 1405	99,3 (90)			<0,4 (8)		<0,1 (2)	<0,08
Elektrolytisch verzinkter Stahl		>99,9 (94)			(6)		
Galvannealed Stahl	10,4 (5)	88,2 (23)	1,1 (71)			0,33 (1)	



**Abbildung 2-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Phosphat-schichten auf Stahl 1405, elektrolytisch verzinktem Stahl und galvannealed Stahl in Abhängigkeit von der Badzusammensetzung. Es wurde ein Standard-Zink-Phosphatbad mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  verwendet. Als Simulation eines technischen Triktionbades wurden dem Bad zum Vergleich 100 ppm  $\text{Mn}^{2+}$  zugegeben ( $t_{\text{phos}} = 45 \text{ s}$ ).**

### 2.1.2 Intermittierende Phosphatierung

Für die intermittierende Untersuchung von Einzelkristallen ist jeweils eine Unterbrechung der Phosphatierung notwendig. Dies bedingt eine präzise Markierung der elektropolierten Probe, um den definierten Kristall nach jedem Zyklus wiederfinden zu können. Hierzu wurde mit einer angespitzten Stahlkanüle mit Hilfe eines mit einem Schrittmotor gesteuerten xy-Tisches mit z-Höhenverstellung, einem Spannungsgeber und einem Piezo-Translator eine T-förmige Markierung auf die Probe aufgebracht [13][14].

## 2.2 Methoden

### 2.2.1 Oberflächenanalytische Meßmethoden

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit EDX-Analyse wurden mit einem ISI DS 130 mit dem EDX-Detektorsystem DX-4 der Firma EDAX durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung  $E_{acc}$  konnte zwischen 5 keV und 39 keV variiert werden, betrug aber standardmäßig  $E_{acc} = 19$  keV.

Die XPS-Messungen wurden mit zwei verschiedenen Spektrometern durchgeführt. Das Übersichtsspektrum und die detaillierten Spektren des Sputterprofils wurden mit einem hochauflösenden VG Escalab 220iXL (Anregungsquelle: monochromatisierte  $AlK\alpha$ -Strahlung, Analysator-spezifizierte Spot-Größe,  $E_{pass} = 10$  eV) am Institut für Physikalische Chemie an der Universität Leipzig durchgeführt. Um präzise die relativen Konzentrationen der chemischen Spezies bestimmen zu können, wurde nach der Substraktion eines Untergrundes vom Shirley-Typ, eine Linienform-Analyse mit gefalteten Gauß/Lorentz-Modellfunktionen durchgeführt. Die XPS-Messungen zum Haft-Test wurden im Institut mit einem VG Escalab 5 durchgeführt. Die Sputter-Rate (5 nm/min auf dem Vergleichsstandard Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) für das Tiefenprofil wurde durch Messung des Probenstroms kontrolliert, der durch die auftreffenden Ar<sup>+</sup>-Ionen induziert wurde ( $E_{acc} = 5$  keV,  $I_{sput} = 5$  mA)

Die AFM-Messungen zur kornabhängigen Phosphatierung wurden im Institut an einem Discoverer TMX 2000 Topometrix durchgeführt. Die Untersuchungen zum Wiederauflösetest wurden mit einem DI Dimension 3000 bei der Firma FRT GmbH in Bergisch Gladbach durchgeführt.

### 2.2.2 Elektrochemische Messmethoden

#### Potential-Zeit-Messungen:

Potential-Zeit-Messungen wurden zur Ermittlung des Einflusses der unterschiedlichen Redox-Systeme auf das Verhalten des Grundmetalls während der Phosphatierung verwendet. Zur Messung von  $U_{korrr}$  während der Phosphatierung wurden ausgestanzte Scheiben mit einem Durchmesser von

2,5 cm des jeweiligen Probenmaterials in einem Halter aus Polyamid (kein Teflon, da sich bei der Badtemperatur von  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  oft Undichtigkeiten zeigten) eingeschraubt. Die phosphatierte Fläche betrug  $4\text{ cm}^2$ . Als Bezugs elektrode diente eine  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  –Bezugs elektrode mit einem Potential von  $U_0 = +0,68\text{ V}$ . Die Messungen wurden an einer Standard-Apparatur [11] durchgeführt. Die Datenerfassung erfolgte mit dem Programm OSIRIS [15] durch einen AT386.

### Potentiodynamische Stromdichte- und Kapazität-Spannungskurven

Für die Durchführung der potentiodynamischen Stromdichte- und Kapazitäts-Messungen wurden ausgestanzte Scheiben mit einem Durchmesser von 1 cm des jeweiligen Probenmaterials in einem Polyamidhalter (s.o.) eingeschraubt. Die vermessene Fläche betrug  $0,7\text{ cm}^2$ . Es wurden, je nach zu vermessenem Grundsubstrat (Kap. 3.2) unterschiedliche Elektrolyte mit verschiedenen Bezugselektroden verwendet.

Cyclovoltametrische Messungen wurden an einer Standard-Apparatur durchgeführt, die aus einem Schiller-Potentiostaten [16] mit Dreiecksspannungsgenerator (Schramm) bestand. Ansteuerung und Datenerfassung erfolgten mit dem Programm OSIRIS [15] durch einen AT386.

**Tabelle 2-4: Übersicht über die verwendeten Elektrolyte und Bezugselektroden für die potentiodynamischen Strom- und Kapazitätsmessungen.**

Grundsubstrat	Elektrolyt	pH	Bezugs elektrode / [V]	Potential /[V]
Stahl	Borat-Nitrat-Puffer	7,1	$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{ges. Na}_2\text{SO}_4$	+0,66
verzinkter Stahl	Borat-Sulfat-Puffer	8,9	$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{ges. Na}_2\text{SO}_4$	+0,66
Al-Legierungen	Borat-Puffer	7,3	$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{ges. Na}_2\text{SO}_4$	+0,66
Nickel, Stahl	1 M NaOH	13,8	$\text{Hg}/\text{HgO}/1\text{ M NaOH}$	+0,14
Stahl, Nickel	Phosphatierbad	2,8	$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$	+0,68

### 2.2.3 pH-Mikroskopie

Die pH-sensitiven Flüssigmembran-Elektroden werden aus Einkanalkapillaren gebaut. Die ausgezogene Glaskapillare wird durch Silanisierung mit N,N-Dimethyltrimethyl-silylamin hydrophobiert. Die Spitze wird mit der Flüssigmembran (Hydrogen Ionophore II-Cocktail A, Fa. Fluka) gefüllt. Der Sensor enthält etwa 6 Gew.-% des Ionophores (4-Nonadecylpyridin) gelöst in o-Nitrophenyloctylether. Der angrenzende Kapillarenraum wird mit einem Innenpuffer pH 7,4 gefüllt. (Abbildung 2-2a). Als Ableitelektrode dient ein chlorierter Silberdraht. Das Kapillarende wird mit einem Wachstropfen verschlossen. Die Kapillaröffnung weist einen Durchmesser von  $d \leq 1 \mu\text{m}$  auf. Als Bezugselektrode wurde eine Ag/AgCl/ges.KCl-Mikroelektrode verwendet ( $U(\text{SHE}) = 0,2 \text{ V}$ ). Eine Eichgerade bei Raumtemperatur und bei  $T = 65^\circ \text{C}$  in verschiedenen Puffersystemen ist in Abbildung 2-2b dargestellt. Die Abhängigkeit des Potentials  $U$  von der Ionenaktivität  $a$  ergibt sich nach der NERNSTschen Gleichung:

$$U = U_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (2-1)$$

$$T = 25^\circ \text{C}: \Delta U = -0,059 \cdot \text{pH} \quad (2-2)$$

$$T = 65^\circ \text{C}: \Delta U = -0,067 \cdot \text{pH} \quad (2-3)$$

Die experimentellen Werte weichen mit 61 mV/pH für  $T = 25^\circ \text{C}$  und 70 mV/pH für  $T = 65^\circ \text{C}$  jeweils nur etwa 4 % von den theoretischen Werten ab. Insgesamt zeigen die Eichgeraden einen linearen Verlauf für den pH-Bereich von  $2 < \text{pH} < 9$ . Der Einschub in Abbildung 2-2b zeigt das Zeitverhalten einer pH-Elektrode bei  $T = 25^\circ \text{C}$ , aus dem sich eine Ansprechzeit der Elektrode  $t_{90} \leq 0,5 \text{ s}$  ergibt.

Zur Mikropositionierung der pH-Mikro-Elektrode in x-, y- und z- Richtung wurden Schrittmotoren mit einer Schrittweite von  $1/32 \mu\text{m}$  eingesetzt (Fa. Owis). Zusätzlich wurde ein Piezotranslator an der z-Achse eingesetzt, um eine exakte Einstellung des Elektrodenabstandes über der Metalloberfläche zu ermöglichen. Die Steuerung der Schrittmotoren und des Piezotranslators, sowie die Registrierung der Meßwerte erfolgte durch einen PC mit einem im Institut selbstentwickelten Programm [11].

Die temperierbare Meßzelle wurde mit einem runden Glasfenster in optischer Qualität ergänzt. Die Positionierung der pH-Mikroelektrode konnte daher mit einem stereo-zoom Mikroskop optisch kontrolliert werden. Unter geeigneter Beleuchtung und unter Zuhilfenahme eines Referenzdrahtes, der seitlich an die Elektrode angebracht wurde, war eine Verbesserung des Meßabstandes auf  $z \leq 1 \mu\text{m}$  senkrecht zur optischen Achse möglich. Die laterale Auflösung liegt bei  $1 \mu\text{m}$ .

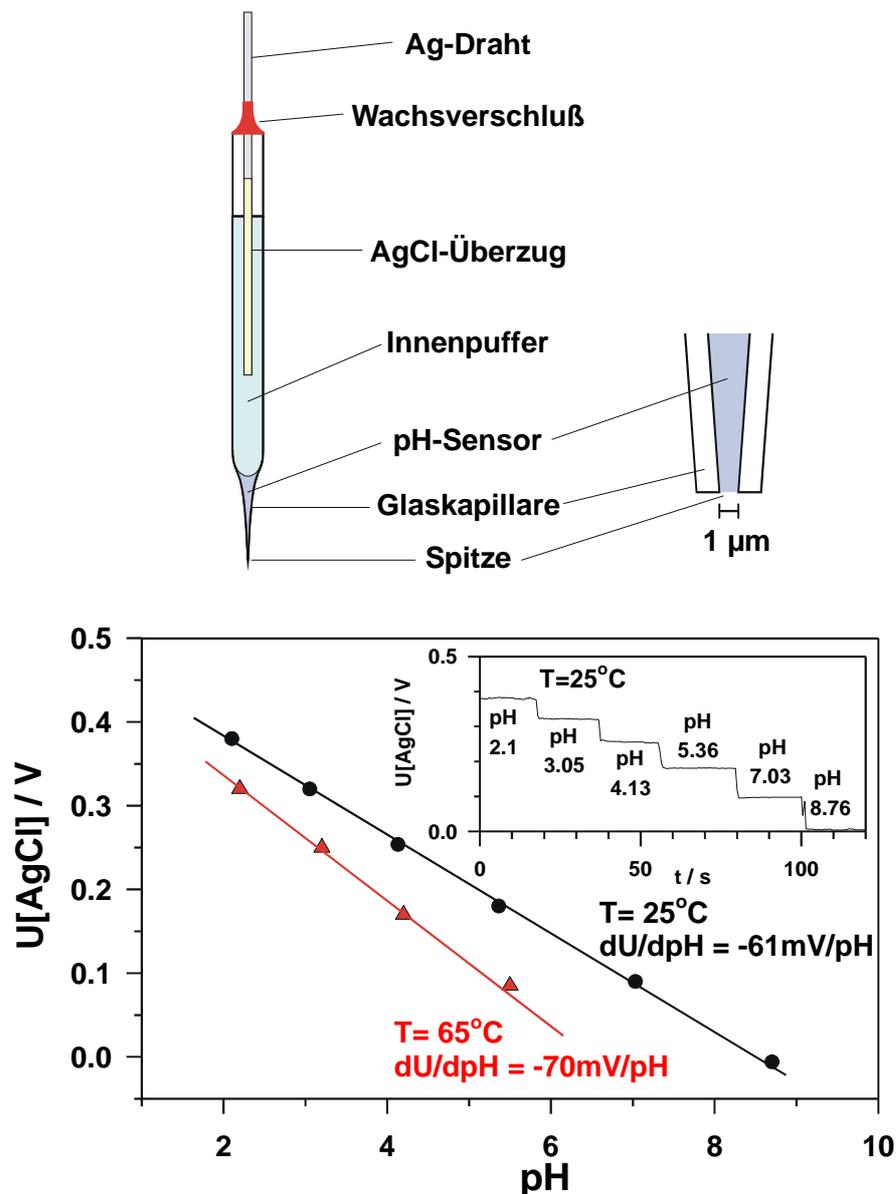


Abbildung 2-2: Aufbau einer pH-Mikroelektrode und Eichkurve des Spannungsverhaltens in Abhängigkeit vom pH-Wert diverser Pufferlösungen für  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $T = 65^\circ\text{C}$ .

## 2.2.4 Gravimetrie

Zur gravimetrischen Bestimmung des Schichtgewichtes  $m_P$  und des Beizabtrages  $-m_K$  wurden phosphatierte Stahlproben der Geometrie  $5 \times 7 \text{ cm}^2$  in 50 g/l Chromsäure ( $\text{CrO}_3$ ) bei  $70^\circ\text{C}$  innerhalb von 15 min entschichtet [8][17]. Die Elektroden wurden equilibriert (24 h Exsikkator/Silikagel, 1h Laborluft) und in einer Doppelbestimmung gewogen. Die Genauigkeit der verwendeten Analysenwaage (Fa. Sartorius, 2474) beträgt 0,01 mg. Jede Messung wurde als Mittelwert von drei Einzelmessungen mit separaten Elektroden bestimmt. Dabei gilt:

$$m_P = m_2 - m_3 \quad (2-4)$$

$$-m_K = m_1 - m_3 \quad (2-5)$$

wobei  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  die Elektrodengewichte vor und nach der Phosphatierung bzw. nach der Entschichtung bedeuten.

## 2.3 Sicherheit und Entsorgung

Die Entsorgung der gebrauchten Phosphatierbäder sowie der Nickelnitratlösung erfolgte durch Neutralisation mit NaOH und Abfiltrieren der entstehenden Niederschläge aus Zink-, Nickel- bzw. Aluminiumhydroxid, der entsprechenden Phosphate und des Kryoliths. Die Abfälle wurden dann über das zentrale Chemikalienlager der Universität entsorgt.

Das Quecksilber aus den verwendeten Merkursulfat-Bezugselektroden, die aus den Entschichtungsexperimenten stammende Chromsäure und die verwendeten Lösemittel (Ethanol, Aceton) wurde in entsprechenden Sammelbehältern gesammelt und ebenfalls über das zentrale Chemikalienlager der Universität entsorgt.

Bei der Arbeit mit gefährlichen Chemikalien wurden die Regeln zum Umgang mit Gefahrstoffen beachtet. Es mußten bei folgenden Stoffen besondere Gefährdungen beachtet werden:

- Ammoniumfluorid: giftig (T) R23/24/25; S 1/2-26-45 [18]
- Ammoniumhydrogendifluorid (ammoniumbifluorid): giftig (T), ätzend (C) R25-34; S1/2-22-26-37-45 [18]
- Grano Starter 15: giftig (T), ätzend (C) R26/27/28-35; S 7/9-23-26-36/37-45 [19]
- Hexafluorokieselsäure 20-25%: ätzend (C) R34; S 1/2-26-27-45 [20]
- N,N-Dimethyltrimethylsilylamin: ätzend (C) leichtentzündlich (F) R11-34; S 16-26-36/37/39 [21]
- Natriumnitrit: brandfördernd (O), giftig (T) R 8-25; S 1/2-45 [18]

Zusammenstellung der relevanten R- und S-Sätze

R8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R11	Leichtentzündlich.
R25	Giftig beim Verschlucken.

- R34 Verursacht Verätzungen.
- R35 Verursacht schwere Verätzungen.
- R23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R36/38 Reizt die Augen und die Haut.
- 
- S16 Von Zündquellen fernhalten-Nicht rauchen.
- S22 Staub nicht einatmen.
- S26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
- S1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- S36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe, Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

### 3 Entwicklung neuer Tests

#### 3.1 Prüfung von Phosphatschichten in der Anwendungstechnik

Es gibt eine Reihe von anwendungstechnischen Prüfverfahren, die die Korrosions- und Hafteigenschaften von Phosphatschichten durch vereinheitlichte Normung (DIN, ISO, ASTM) charakterisieren. So ist beispielsweise als üblicher Korrosionstest in der Industrie der Salzsprühtest (DIN 50021) und als Hafttest der Steinschlagtest (DIN 53154) zu nennen. Ein großer Nachteil dieser Prüfverfahren liegt in ihrem extrem hohen Zeitaufwand. In der modernen Prozeßkontrolle verhindern Methoden, die bis zu 6 Monaten dauern können, eine schnelle und flexible Reaktionsfähigkeit auf anfallende Schadensfälle. Ein „Online-Monitoring“ ist somit nicht durchführbar. Ziel dieser Arbeit war es u.a. schnelle, kostengünstige elektrochemische Tests zu entwickeln, die zuverlässige Aussagen über die Qualität von Phosphatschichten treffen können.

#### 3.2 Substrat-Test

Ein wichtiges Qualitätsmerkmal von Phosphatschichten ist der Anteil des unbedeckten Metalls  $A$  in den Poren der Schicht an der Gesamtoberfläche  $A_0$ . Er ist für eine spätere Elektrotauchlackierung von Bedeutung [17],[22] und kann in elektrochemischen Ladekurventests bestimmt werden.

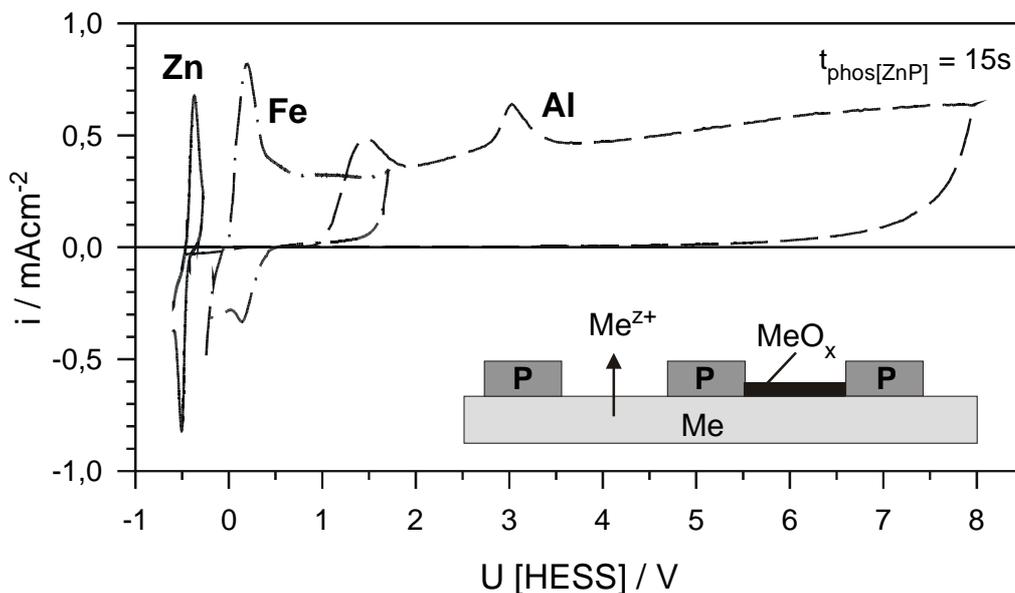
Zur Bestimmung des Bedeckungsgrades wird die durchtrittskontrollierte Oxidation bzw. Reduktion des Substrates genutzt.

Die elektrochemischen Größen der phosphatierten Materialien (Stromdichte  $i$ , Kapazität  $C$ ) verhalten sich bei den entsprechenden Oxidations- bzw. Reduktionspotentialen proportional zum unbedeckten Substrat:

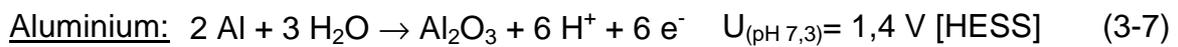
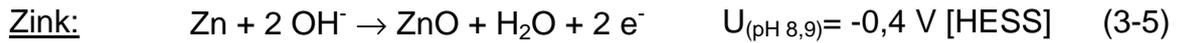
$$\frac{X(t_{phos})}{X(t_{phos}=0)} = \frac{A(t_{phos})}{A(t_{phos}=0)} = \frac{A}{A_0} = 1 - \theta_{phos} \quad (3-1)$$

Die einzelnen Meßgrößen können daher unabhängig voneinander zur Bestimmung des Bedeckungsgrades genutzt werden. Da sich die elektrochemischen Eigenschaften des Substrates unmittelbar nach dem Eintauchen in die Phosphatierlösung ändern, muß der jeweilige Meßwert für die unbedeckte Oberfläche durch Extrapolation der Werte auf  $t_{\text{phos}}=0$  s ermittelt werden. Dieser Test konnte bisher erfolgreich auf Stahl, verzinkten Stahl, Aluminium und Aluminium-Legierungen angewendet werden [11][22-24].

Abbildung 3-1 zeigt potentiodynamische Strom-Spannungskurven von zinkphosphatierten Substraten (Fe, Al, Zn) in unterschiedlichen Elektrolyten. Die Elektrolyte wurden so gewählt, daß jeweils Substrat-Korrosion bzw. Oxidbildung und Oxidreduktion quantitativ ausgewertet werden konnten.



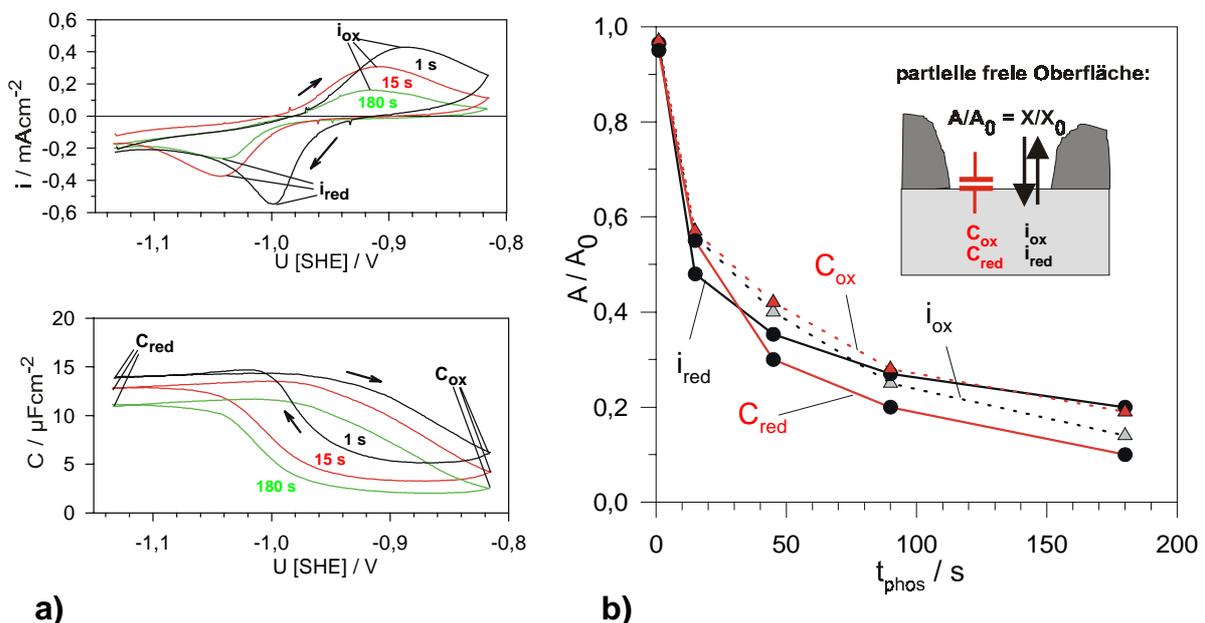
**Abbildung 3-1: Potentiodynamische Strom-Spannungskurven von Stahl 1405, elektrolytisch verzinktem Stahl und Aluminium (AlMg0.4Si1.2), die jeweils  $t = 15$  s Standard-Zink-phosphatiert wurden, in verschiedenen Borat-Puffern,  $dU/dt$ : 100 mV/s: Zn: Borat-Sulfat-Puffer pH 8,9; Fe: Borat-Nitrat-Puffer pH 7,1; Al: Borat-Puffer pH 7,3 [25].**



Aus der Lage der Ruhepotentiale folgt unmittelbar, daß sich die Phosphatierung bei Mischbauweise erheblich ändert.

### 3.3 Porentest

Abbildung 3-2 zeigt die Strom-Spannungs- und Kapazität-Spannungs-Transienten an zink-phosphatiertem, elektrolytisch verzinktem Stahl entsprechend den Bedingungen von Klusmann [26]. Ausgewertet wurden die in Abbildung 3-2a markierten Werte für  $i_{ox}$ ,  $i_{red}$ ,  $C_{ox}$  und  $C_{red}$ . Daraus wurde nach Gleichung (3-1)  $A/A_0$  berechnet und in Abbildung 3-2b aufgetragen. Deutlich ist die einheitliche Abnahme dieser Größen mit zunehmender Phosphatierzeit zu erkennen.



**Abbildung 3-2:** a) Potentiodynamische Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Transienten von elektrolytisch verzinktem Stahl in Borat-Sulfat-Puffer pH 8,9,  $v = 100 \text{ mV/s}$ ,  $t_{phos} = 1 \text{ s}$ ,  $15 \text{ s}$ ,  $180 \text{ s}$ ; b) Freie Oberfläche (nach Gleichung (3-1) bestimmt aus  $i_{max}$  von elektrolytisch verzinktem Stahl in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit  $t_{phos}$  im Standard-Zink-Phosphatbad. Die freie Oberfläche wurde vergleichend aus  $i_{ox}$ ,  $i_{red}$ ,  $C_{ox}$  und  $C_{red}$  bestimmt [25].

Die Wahl geeigneter Potentiale hängt zusätzlich von den Phosphatierbädern ab. Abbildung 3-3a zeigt Strom-Spannungskurven von Stahl 1405, der für  $t_{phos} = 15 \text{ s}$  in verschiedenen Bädern phosphatiert wurde. Durch Abscheidung oxidischer oder metallischer Zementationsprodukte ändert sich das Strom-Spannungsverhalten maßgeblich und muß bei der Durchführung des Oxidladekurventests berücksichtigt werden. Die partielle freie Oberfläche ist nach Gleichung (3-1) aus  $i_{max}$  bestimmt worden, da hierbei die relative Änderung mit zunehmender Phosphatierzeit am

ausgeprägtesten zu beobachten ist und somit der Fehler relativ gering gehalten wird.

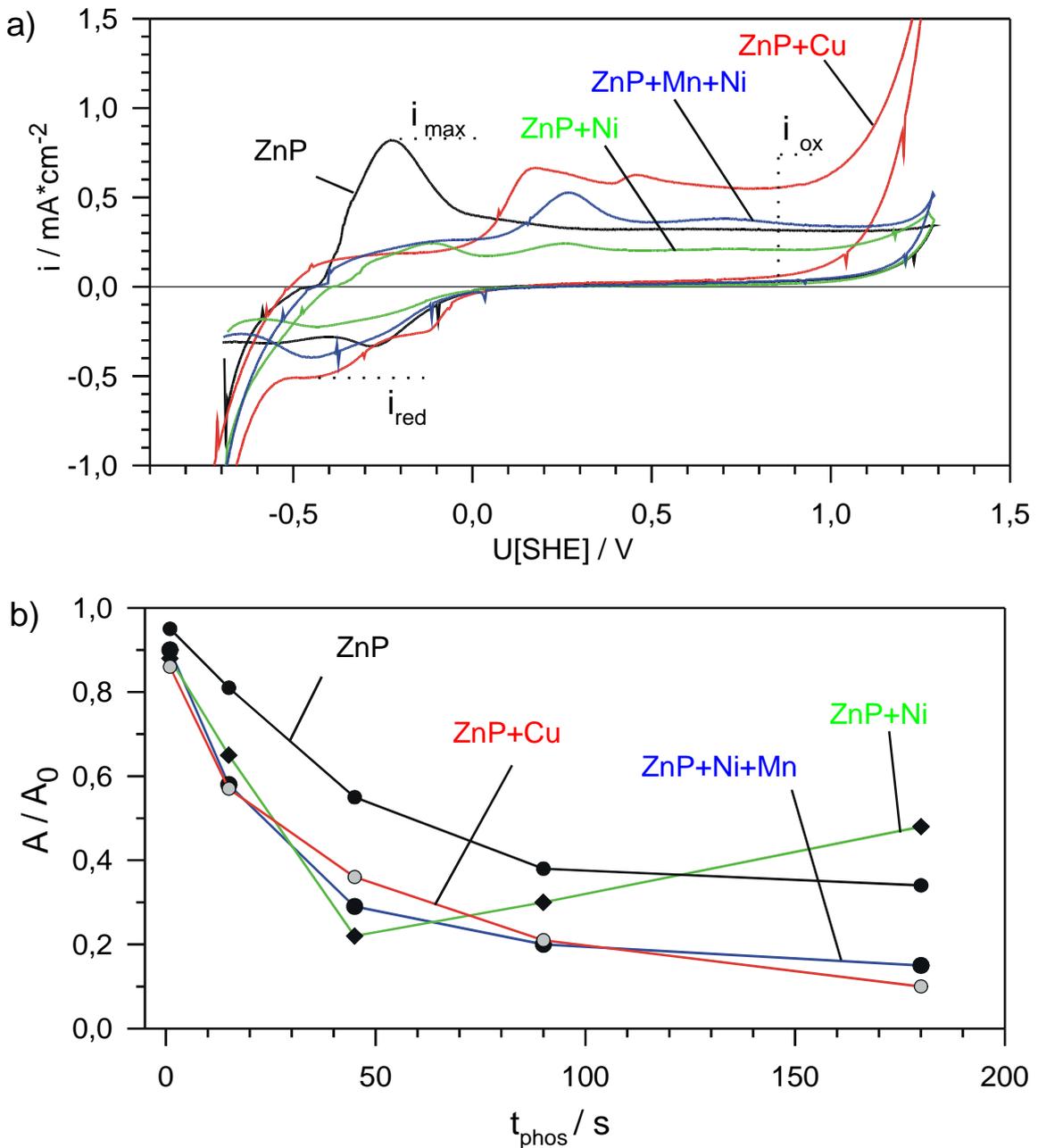


Abbildung 3-3: a) Strom-Spannungskurven von Stahl 1405, der in unterschiedlichen Phosphatierbädern 15 s phosphatiert wurde. Es wurde ein Standard-Zink-Phosphatbad verwendet und jeweils mit 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>, 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>+ 100 ppm Mn<sup>2+</sup> oder 3 ppm Cu<sup>2+</sup> versetzt. T = 65°C, pH 2,8. b) Freie Oberfläche (bestimmt aus  $i_{\text{max}}$  nach Gleichung (3-1) der unterschiedlich phosphatierten Stahlproben gegen die Phosphatierzeit  $t_{\text{phos}}$ .

Ein besonders interessantes Beispiel bietet hierbei z.B. das Zink-Bad mit 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-Zusatz. Wie in Abbildung 3-3b im Vergleich zu den anderen Bädern zu beobachten ist, nimmt die freie Oberfläche in diesem Bad nach  $t_{\text{phos}} = 45$  s wieder stark zu. Die Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten liefert die Nickelzementation, die die Haftung der Kristalle soweit herabsetzt, daß sie schließlich abplatzen. Für diese Problematik wurden die folgenden Tests optimiert und ausgeweitet.

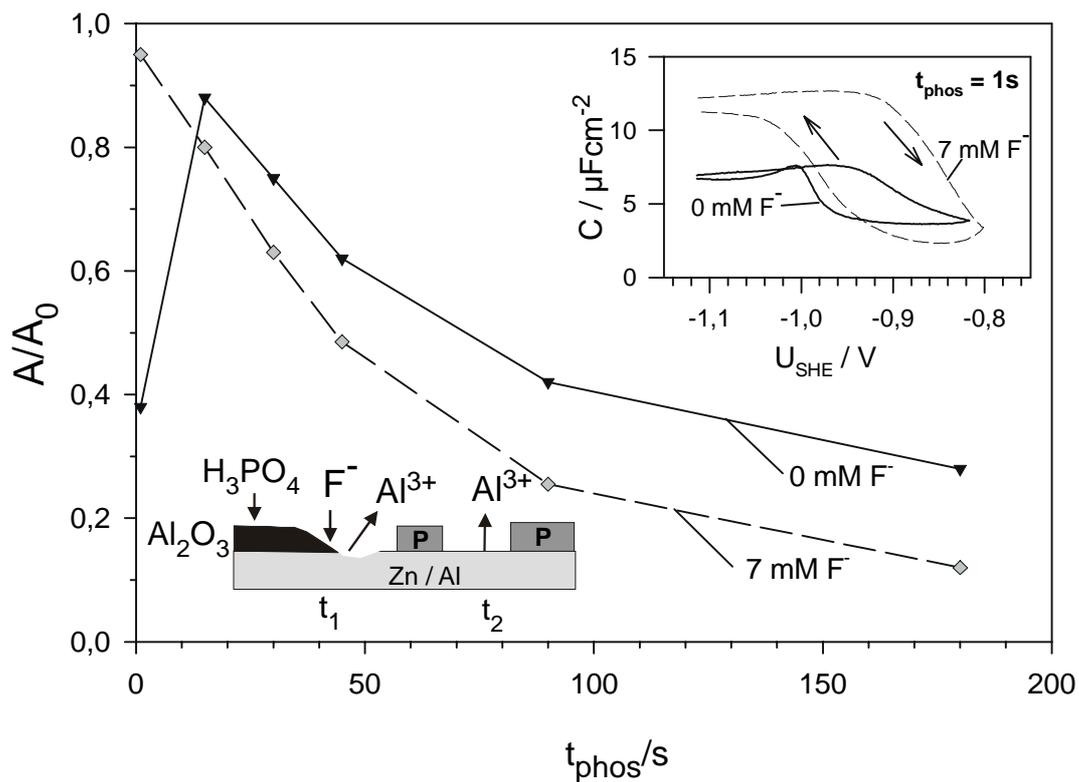
### 3.4 Badkomponententest

Der Einfluß bestimmter Badkomponenten auf die Zunahme der freien Oberfläche eines Substrates kann sehr anschaulich am Beispiel des galvannealed Stahls gezeigt werden. Der Legierungsüberzug dieses Materials ist in den obersten 10 nm mit ca. 70% Aluminium angereichert (siehe XPS-Analyse in Kapitel 2.1.1). Der Einschub in Abbildung 3-4 zeigt, daß bei einer Standard-Zink-Phosphatierung in der ersten Sekunde lediglich eine freie Stahloberfläche von 38 % vorliegt. Die Bedeckung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muß innerhalb der ersten 15 s aufgelöst werden, bevor der Phosphatierprozeß durch Einleitung der Substratkorrosion beginnen kann. Durch Zusatz von F<sup>-</sup>-Ionen in das Phosphatierbad, so wird die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schicht innerhalb der ersten Sekunde nach



aufgelöst (96 % freie Oberfläche) und die Phosphatierung kann früher einsetzen.

Man erreicht beispielsweise einen Bedeckungsgrad  $\theta_{\text{phos}}$  von 70 % im fluoridhaltigen Bad nach  $t_{\text{phos}} = 75$  s, während im Standard-Zink-Phosphatbad mindestens 180 s benötigt werden. Für die technische Zink- oder Triktionphosphatierung von reinem Aluminium oder Aluminium-Legierungen werden daher standardmäßig Fluorid-Ionen in Form von H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (ca. 1 mM) zugesetzt.

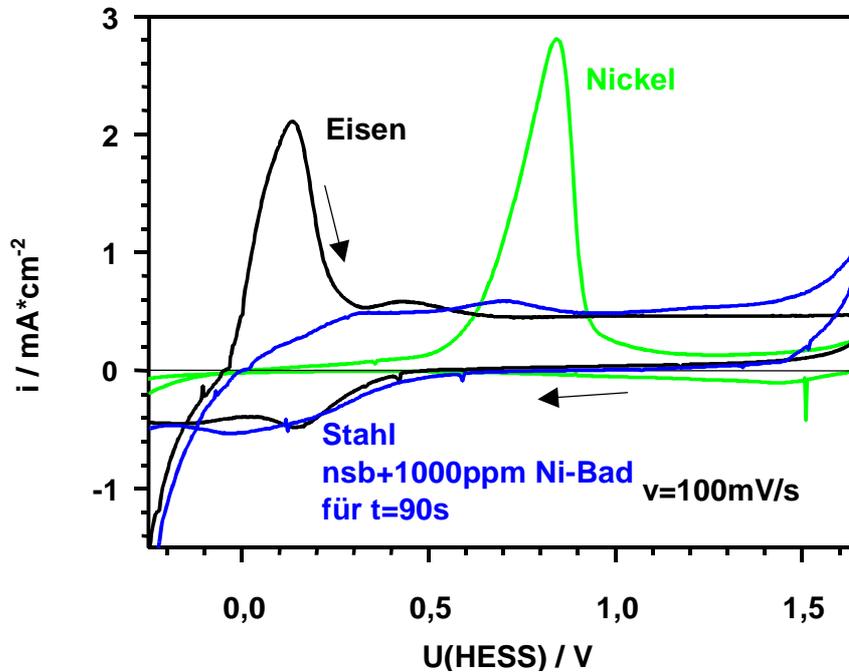


**Abbildung 3-4:** Die freie Oberfläche von galvannealed Stahl in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit im Zink-Phosphat-Bad mit und ohne 7 mM Fluorid-Zusatz aus  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ -Lösung ( $T = 65\text{ °C}$ ,  $\text{pH} = 2,8$ ). Einschub: Kapazitäts-transienten nach einsekündiger Phosphatierzeit angegeben. Elektrolyt: Borat-Sulfat-Puffer  $\text{pH} 8,9$ ;  $dU/dt = 100\text{ mV/s}$  [25].

### 3.5 Zementationstest

Der Ladekurventest bietet auch die Möglichkeit, Zementationsschichten, z.B. Nickel, qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Dafür müssen aber die experimentellen Parameter, z.B. durch  $\text{pH}$ -Verschiebung, geändert werden. Abbildung 3-5 zeigt zunächst die Cyclovoltammogramme von Eisen, Nickel und einer Stahlprobe, die 90s einem nicht-schichtbildendem Bad mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  ausgesetzt wurde, bei den bisherigen Standard-Bedingungen des Oxidladekurventests ( $\text{pH} 7,1$ ; Borat-Nitrat-Puffer,  $v = 100\text{ mV/s}$ ).

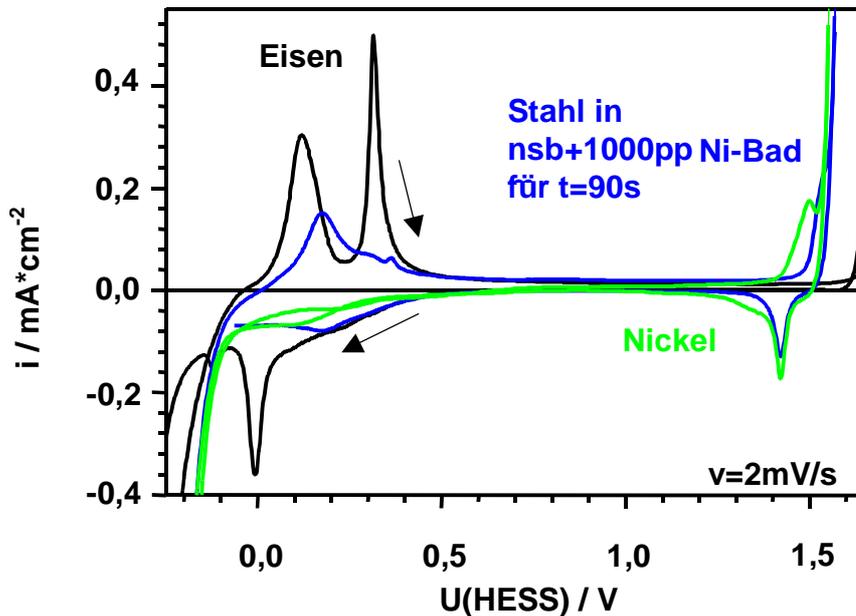
Auf der vorbehandelten Stahlprobe findet eine Auflösung von eventuell zementiertem Nickel bei einem Potential von  $U_{(\text{HESS})} = 0,7 \text{ V}$  statt. Dieser Bereich wird zum Teil von der



**Abbildung 3-5: Potentiodynamische  $i(U)$ -Kurven in Borat-Nitrat-Puffer pH 7,1 von Stahl, Nickel und einer Stahlprobe, die für  $t = 90 \text{ s}$  einem nicht-schichtbildenden Phosphatier-Bad mit  $1000 \text{ ppm Ni}^{2+}$  bei pH 2,8 und  $T = 65^\circ\text{C}$  ausgesetzt wurde [27]. Vor jeder Messung erfolgte für  $t = 1 \text{ min}$  eine Vorpolarisation bei  $U_{(\text{HESS})} = -0,28 \text{ V}$ .**

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  Oxidation überlagert. Daher wurden die Testparameter soweit gezielt geändert, daß speziell der Nickeloxid-Umladungspeak erfaßt werden konnte.

Abbildung 3-6 zeigt die Cyclovoltammogramme in  $1 \text{ M NaOH}$  (pH 13,8) mit einem Vorschub von  $v = 2 \text{ mV/s}$ . Die gebildete Passivschicht von Nickel zeigt hier bei  $U_{(\text{HESS})} = 1.45 \text{ V}$  die Oxidation und bei  $U_{(\text{HESS})} = 1.4 \text{ V}$  im Rücklauf den Reduktionspeak von  $\text{NiOOH}$  zu  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , der zur quantitativen Auswertung herangezogen werden kann [13]. Diese Änderung der Testparameter hat dazu geführt, daß die Potentiale der Eisen- und Nickel-Oxidation, bzw. die entsprechende Oxid-Reduktionen soweit auseinander liegen, daß die Ladungen separat bestimmt werden können.

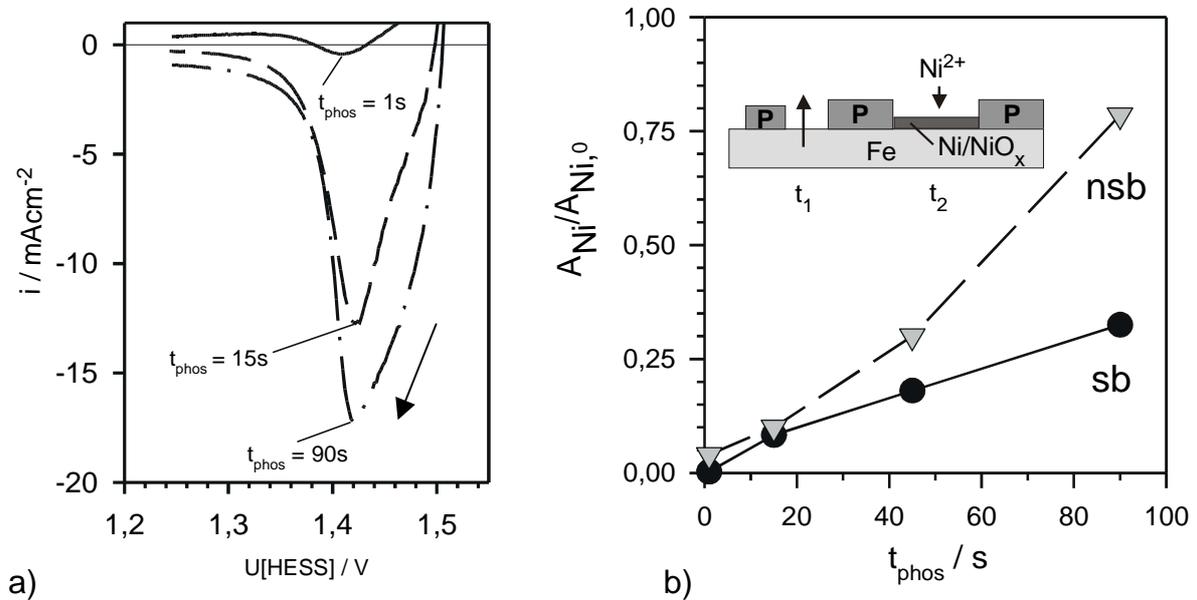


**Abbildung 3-6:** Potentiodynamische  $i(U)$ -Kurven in 1 M NaOH, pH 13,8 von Stahl, Nickel und einer Stahlprobe, die für  $t=90\text{ s}$  einem nicht-schichtbildenden Phosphatierbad mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  bei pH 2,8 und  $T=65\text{ }^\circ\text{C}$  ausgesetzt wurde [27]. Es erfolgt vor jeder Messung für  $t=1\text{ min}$  eine Vorpolarisation bei  $U(\text{HESS})=-0,28\text{ V}$ .

Prinzipiell kann festgehalten werden, daß dieser Test auch eine zuverlässige Bestimmung der freien Eisenoberfläche zuläßt. Einschränkend muß allerdings festgehalten werden, daß die Löslichkeit der Phosphatkristalle bei pH 13,8 schon eine relativ hohe Löslichkeit von ca. 1 g/l aufweisen [28]. Testmessungen haben allerdings gezeigt, daß die Ladungen der Eisen- oder Nickel-Oxidation bzw. Reduktionen sich auch nach 30 min in dem stark basischen Elektrolyten nicht ändern.

Abbildung 3-7 zeigt die quantitative Auswertung für Stahlproben, die in einem "nicht-schichtbildenden" Bad phosphatiert wurden. Der  $\text{NiOOH}$ -Reduktionspeak ergab eine zeitabhängige Zunahme an  $\text{Ni}/\text{NiO}_x$  auf der Stahl-Oberfläche. Demnach wird während einer 90-sekündigen Behandlung die Stahl-Oberfläche mit über 75 %  $\text{Ni}/\text{NiO}_x$  bedeckt. Als Bezugsgröße wurde die  $\text{Ni}/\text{NiO}_x$ -Umladung von reinem Nickel ( $A_{\text{Ni},0}$ ) verwendet. Das schichtbildende Bad („sb“), das dem Standard-Zink-Phosphatbad mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Zusatz entspricht, zeigt im direkten Vergleich eine

wesentlich geringere Zementierung von  $\text{Ni}^0$ . Die Ursachen hierfür werden in Kapitel 4 ausführlich behandelt.



**Abbildung 3-7: a) Strom-Spannungskurve (Rücklauf) in 1M NaOH von Stahl, der zuvor für definierte Zeiten  $t_{\text{phos}}$  in einem nicht-schichtbildenden Bad mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  behandelt wurde ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $\text{pH } 13,8$ ,  $dU/dt = 2\text{ mV/s}$ ). b) Auftragung des Bedeckungsgrades an Nickel/Nickeloxid in Abhängigkeit von  $t_{\text{phos}}$  für ein schichtbildendes und nicht-schichtbildendes Bad.**

### 3.6 Potentialtest

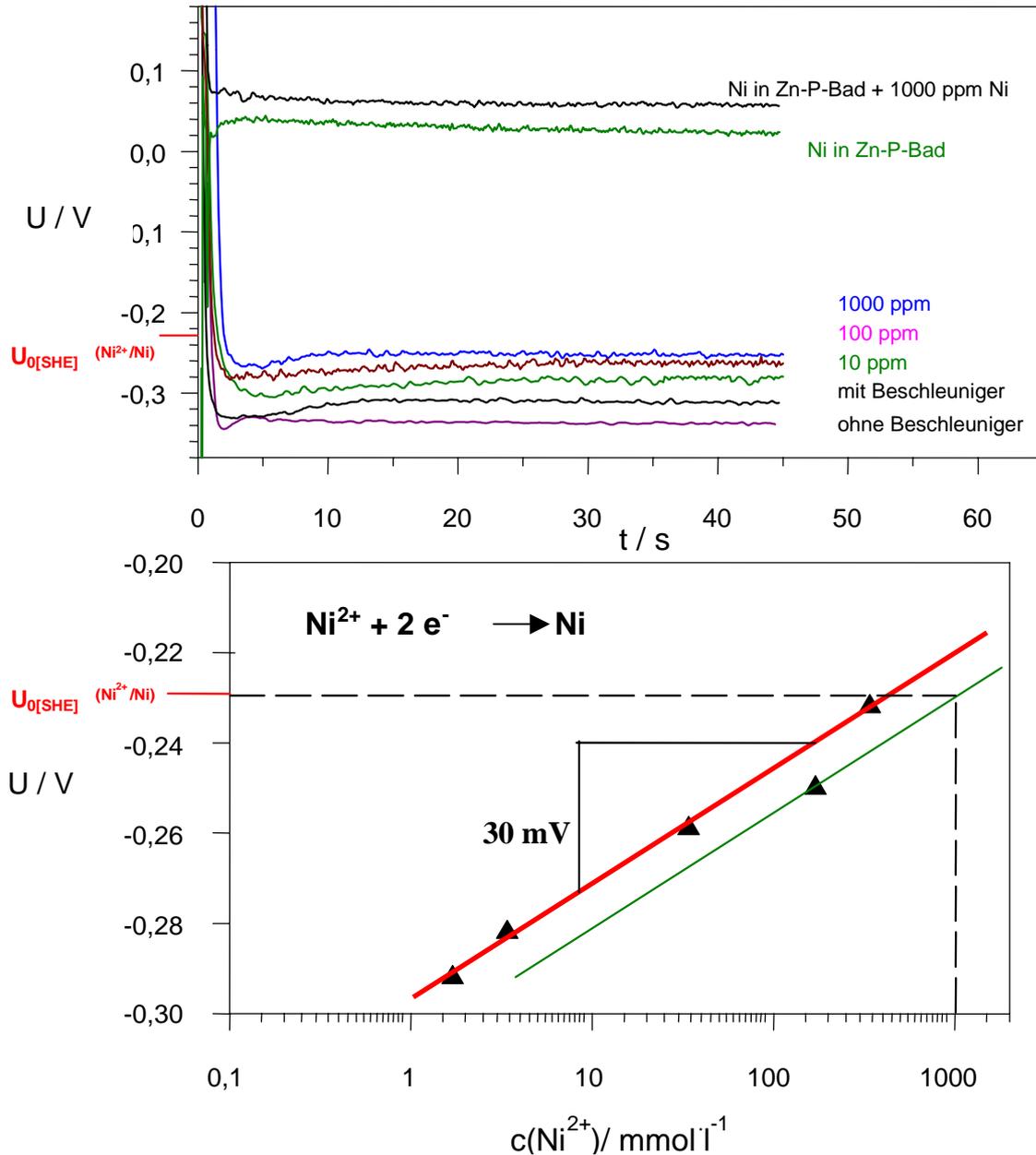


Abbildung 3-8: a) Darstellung der Ruhepotentiale  $U_R$  von Stahl und Nickel in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit für verschiedene Nickelkonzentrationen (pH 2,8;  $T = 65^\circ\text{C}$ ); b) Halblogarithmische Auftragung der Ruhepotentiale nach  $t_{\text{phos}} = 45 \text{ s}$  gegen die Nickelkonzentration. Zum Vergleich ist der theoretische Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit des Standard-Potentials nach Nernst eingezeichnet.

Im Unterschied zu den ex-situ Tests stellt die Ruhepotentialanalyse eine in-situ-Methode dar, die neben dem aktiv/passiv-Verhalten Aufschlüsse über die Bildung möglicher Zementationsprodukte auf dem Substrat während der Phosphatierung gibt [26].

Abbildung 3-8 zeigt die Ruhepotential-Transienten von Stahl und Nickel in einem Standard-Zink-Phosphatbad mit und ohne Nickel. Durch den Zusatz von 1000 ppm Nickel steigt das Ruhepotential des Stahls um ca. 70 mV. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt mit ergänzenden Untersuchungen in Kapitel 4.

### **3.7 Hafttest**

Neben den Kriterien der freien Oberfläche und der chemischen und elektrochemischen Veränderung der Substratoberfläche ist die Haftung der Phosphatkristalle auf dem Substrat ein wesentlicher Faktor der Schichtqualität von Phosphatschichten. Daher wurde ein Meßprogramm entwickelt, das eine Auswertung des Ladekurventests in Bezug auf die Haftung der Kristalle auf Stahl ermöglicht (siehe auch Kap. 4.3.5). Die phosphatierte Stahlprobe wird nach einer Vorpolarisation bei  $U_{(SHE)} = -0,7 \text{ V}$  für  $t = 1 \text{ min}$  bei  $U_{(SHE)} = 1 \text{ V}$  oxidiert. Diese Polarisation verursacht in den freien Poren eine Eisenoxidschichtbildung. Bei der anschließenden Sauerstoff-Entwicklung bei  $U = 2,2 \text{ V}$  für  $t = 30 \text{ s}$  werden schwach haftende Kristalle von der Metalloberfläche abgelöst. Dadurch werden auch Bereiche der Eisenoberfläche frei. Im Rücklauf zeigt sich diese freie Stahloberfläche in der Zunahme der Fe-Oxidationsladung, die als Maß für die Enthftung ausgewertet werden kann.

### 3.8 Mikrostrukturtest

Eine der großen Herausforderungen der modernen Oberflächentechnik ist die Anpassung herkömmlicher Korrosionsschutzverfahren an neue, miniaturisierte Werkstoffe. Besonders schwierig ist hierbei die Beurteilung, welchen Einfluß die Mikrostruktur auf die Qualität der Beschichtung haben wird, und wie diese optimiert werden können.

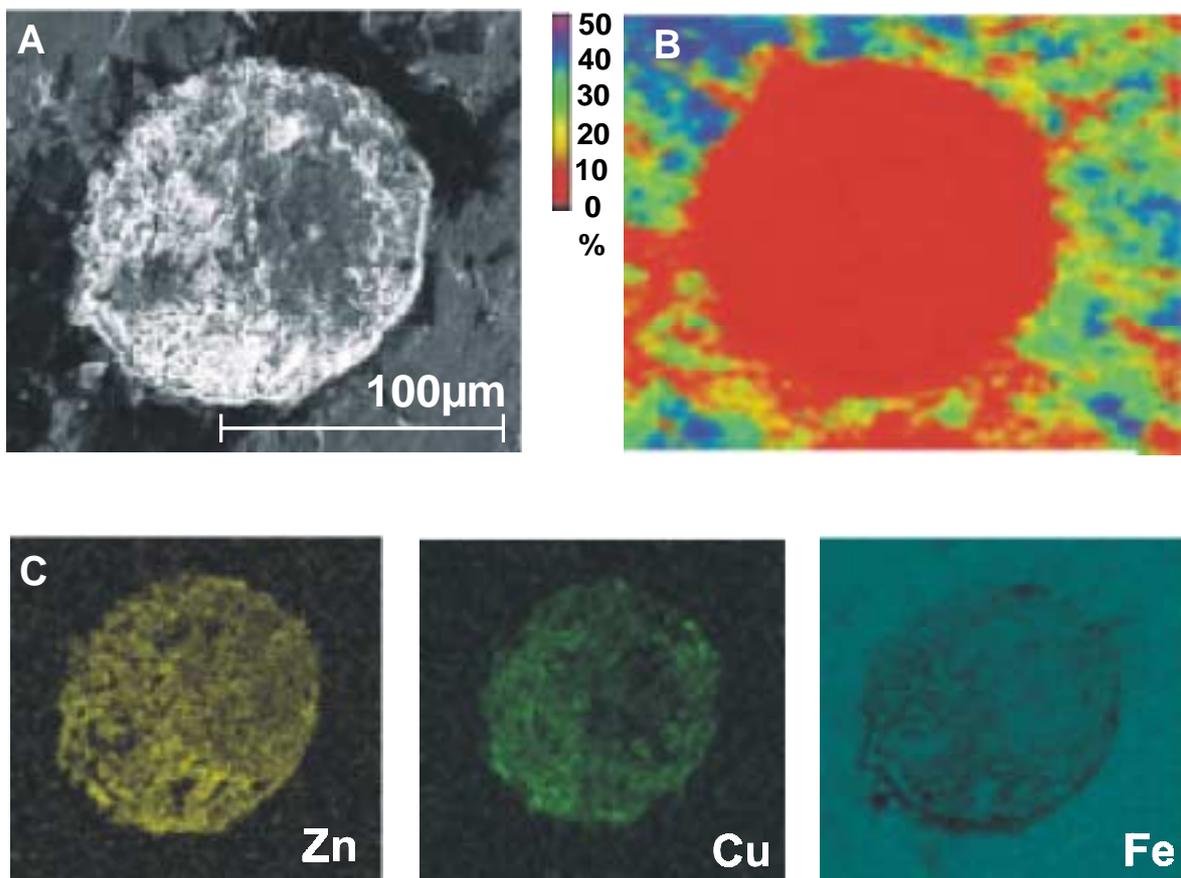
Auch der Phosphatierprozeß wird im Folgenden hinsichtlich dieser Problemstellung untersucht. In der Industrie sind die Schichten bisher nur auf ihre Feinkristallinität und ihren Bedeckungsgrad, bezogen auf den Gesamtwerkstoff, optimiert worden. Schweißnähte oder Übergangsbereiche zu nichtleitenden Materialien bilden potentielle Schwachstellen im Korrosionsschutz des Werkstückes. Eine Möglichkeit, die Bildung von Phosphatschichten an Grenzregionen zu untersuchen, bietet die Mikrostrukturierung des Substrates mit Photolack (siehe auch Kap. 5).

Es wurde auf Stahl 1405 eine Photolackelektrode mit einem Durchmesser von 100 µm belichtet, entwickelt und anschließend einer Zink-Kupfer-Phosphatierung unterzogen. Diese Art der Phosphatierung weist eine besondere Struktur auf. Es bilden sich zunächst Hopeit- und Phosphophyllit-Kristalle, die anschließend, nach ca.  $t_{\text{phos}} = 45 \text{ s}$ , mit einer  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ -Schicht überzogen werden [28]. Diese Schicht weist einen sehr hohen Bedeckungsgrad und ein homogenes Gefüge auf.

Entsprechend dieser besonderen Schichtbildungskinetik konnte die Mikroelektrode auch sehr homogen phosphatiert werden. Mit verschiedenen oberflächenanalytischen Methoden (Abbildung 3-9) wurde diese Mikrostruktur anschließend untersucht. Neben der Sekundärelektronen-Abbildung im REM wurde auch die Laserprofilometrie angewendet, mit deren Hilfe der Reflexionsgrad und somit der phosphatierte Bereich vom Substrat unterschieden werden kann. Mittels EDX wurden elementspezifisch Mappings für Zn, Cu und Fe aufgenommen. Auch hier zeichnet sich die Struktur sehr deutlich vom Grundsubstrat ab. Im Eisen-Mapping wird fast durchgehend ein positives Eisen-Signal angezeigt, da an diesen Stellen die Phosphatschicht dünner als die Informationstiefe des EDX (Beschleunigungsspannung  $E_{\text{acc}} = 25 \text{ keV}$ ) von ca. 3 µm ist. An den schwarz

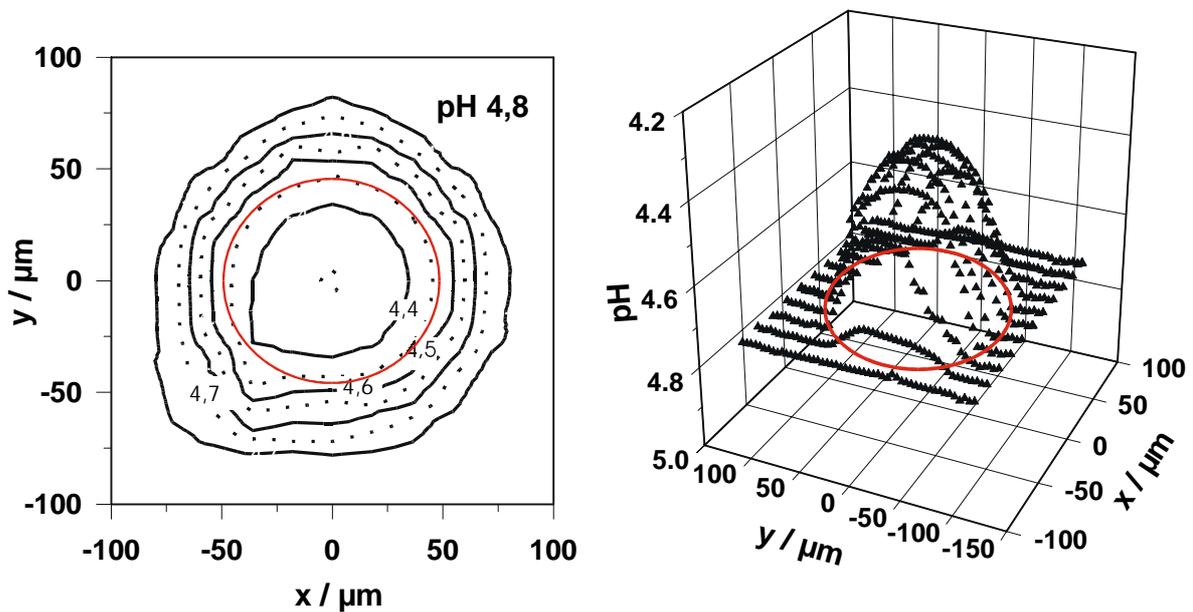
erscheinenden Randbereichen ist demnach die Phosphatschicht dicker als 3  $\mu\text{m}$ . Dies kann auf eine bevorzugte Keimbildung am Rand der Struktur zurückgeführt werden.

Diese Mikrostruktur wird nun einem Medium ausgesetzt, in dem das Stahl-Grundsubstrat korrodiert (128 mM  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit einem NaOH-eingestellten pH-Wert von 4,3), die Phosphatschicht aber noch resistent ist. Nach 600 s bildet sich ein stabiles Konzentrationsprofil an Protonen um die Struktur herum aus. Mit Hilfe der pH-Mikroelektrode wurde dieser pH-Gradient 5  $\mu\text{m}$  oberhalb des Substrates vermessen. Abbildung 3-10 zeigt die Ergebnisse sowohl in einer 2D- als auch in einer 3D-Darstellung. Durch die Eisen-Korrosion werden als Gegenreaktion Protonen reduziert, so daß sich direkt oberhalb des Stahls der pH-Wert zu höheren Werten verschiebt.



**Abbildung 3-9:** Eine Zn-Cu-phosphatierte Photolack-Elektrode ( $\varnothing = 100\mu\text{m}$ ) in einer REM-Aufnahme (a), Laserprofilometer-Darstellung (Reflexion) (b) und in verschiedenen EDX-Element-Mappings (c).

Die pH-Messungen zeigen, daß nach 600 s ein maximaler pH-Abfall um 0,5 relativ zum pH-Wert der Lösung auf 4,8 stattfindet. Die Diffusionsschicht erstreckt sich über ca. 40  $\mu\text{m}$ . Durch die Poren der Phosphatschicht, die ebenfalls korrodieren, wird ebenfalls eine leichte pH-Verschiebung von ca. 0,05 bis 0,15 relativ zum pH der Lösung registriert. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich der Bedeckungsgrad, bzw. die freie, aktive Substratfläche hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit analysieren.



**Abbildung 3-10: pH-Profil über einer korrodierenden Stahloberfläche, die lokal (100  $\mu\text{m}$ ) Zn-Cu-phosphatiert ist. Korrosives Medium: 128 mM  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + NaOH bis pH 4,3. Messung mit pH-Mikroelektroden in einem Abstand von  $z = 5 \mu\text{m}$  nach einer Korrosionszeit von  $t = 600 \text{ s}$ .**

### 3.9 Wiederauflösungstest

Schon in [8] wurde anhand von gravimetrischen Untersuchungen vermutet, daß sich Phosphatschichten bei sehr hohen Phosphatierzeiten wieder langsam auflösen. Anhand von AFM-Messungen an technischen Phosphatschichten soll dieses Phänomen nun nachgewiesen werden. Es wurde Stahl 1405 in einem Standard-Zink-Phosphatbad für  $t_{\text{phos}} = 90 \text{ s}$  und  $t_{\text{phos}} = 300 \text{ s}$  phosphatiert. Anschließend wurden die Kristallflächen mittels AFM analysiert (Abbildung 3-11). Es wurden insgesamt jeweils 25 Kristalle analysiert und deren Rauheit sRa („s“: bezogen auf die Fläche) berechnet.

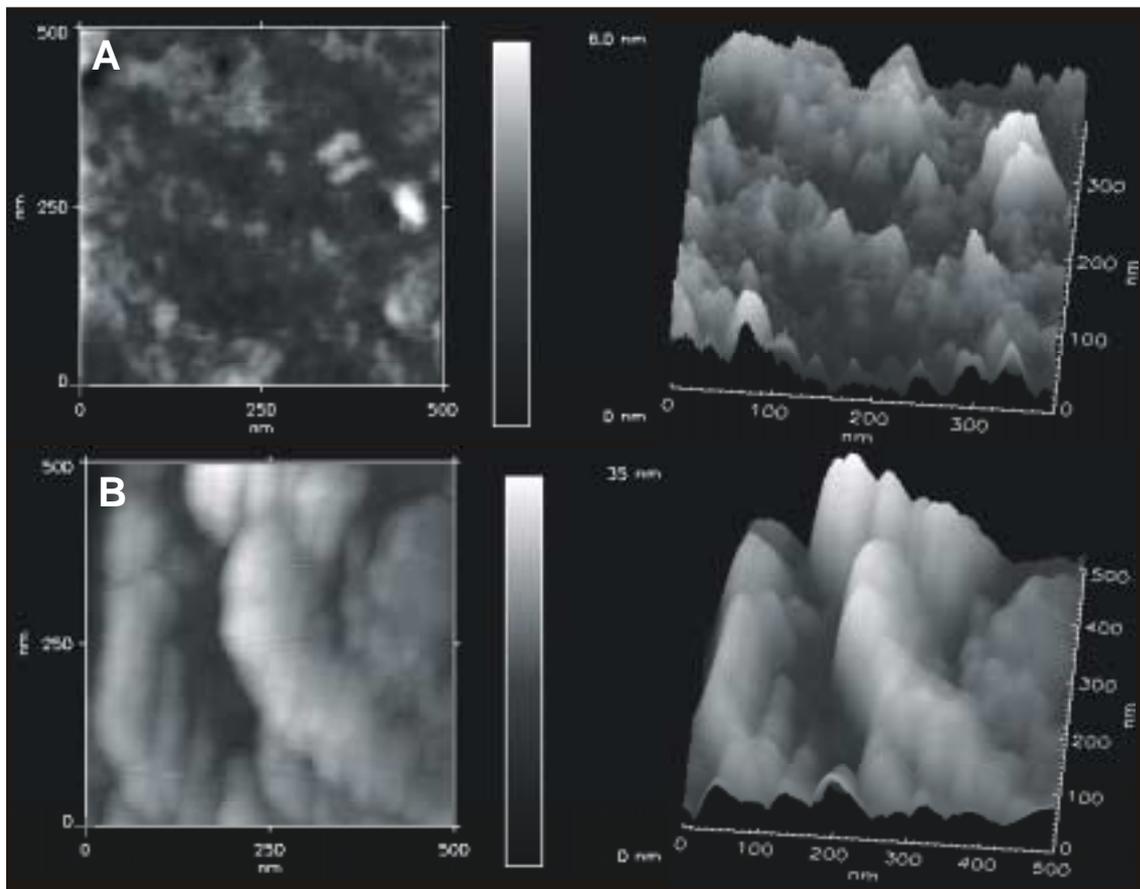


Abbildung 3-11: AFM-Aufnahmen (2D und 3D) einer Phosphatkristalloberfläche, die in einem Standard-Zink-Phosphatbad bei einer Phosphatierzeit von a)  $t_{\text{phos}} = 90 \text{ s}$  und b)  $t_{\text{phos}} = 300 \text{ s}$  auf Stahl aufgewachsen sind.

Abbildung 3-11a zeigt zunächst einen 500 nm x 500 nm Ausschnitt eines Phosphatkristalls nach  $t_{\text{phos}} = 90$  s. Das Erscheinungsbild der Oberfläche ist relativ homogen und zeigt nur sehr vereinzelt leichte Erhebungen im Bereich von 1-3 nm. Nach  $t_{\text{phos}} = 300$  s (Abbildung 3-11b) zeigt sich eine völlig veränderte Oberflächenbeschaffenheit der Kristalloberfläche. Sehr deutlich sind starke, schichtartige Erhebungen im Bereich von 5 bis 20 nm zu beobachten. Der Rauheitswert  $sRa$  liegt hierbei mit  $sRa = 8,9$  nm um das fast vierfache höher als nach 90-sekündiger Phosphatierung ( $sRa = 2,3$  nm).

Diese Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse von Losch [8]. Die Kristalle zeigen bei hohen Phosphatierzeiten Auflösungserscheinungen, die sich in einer schuppig aufgerauten Oberfläche widerspiegeln.

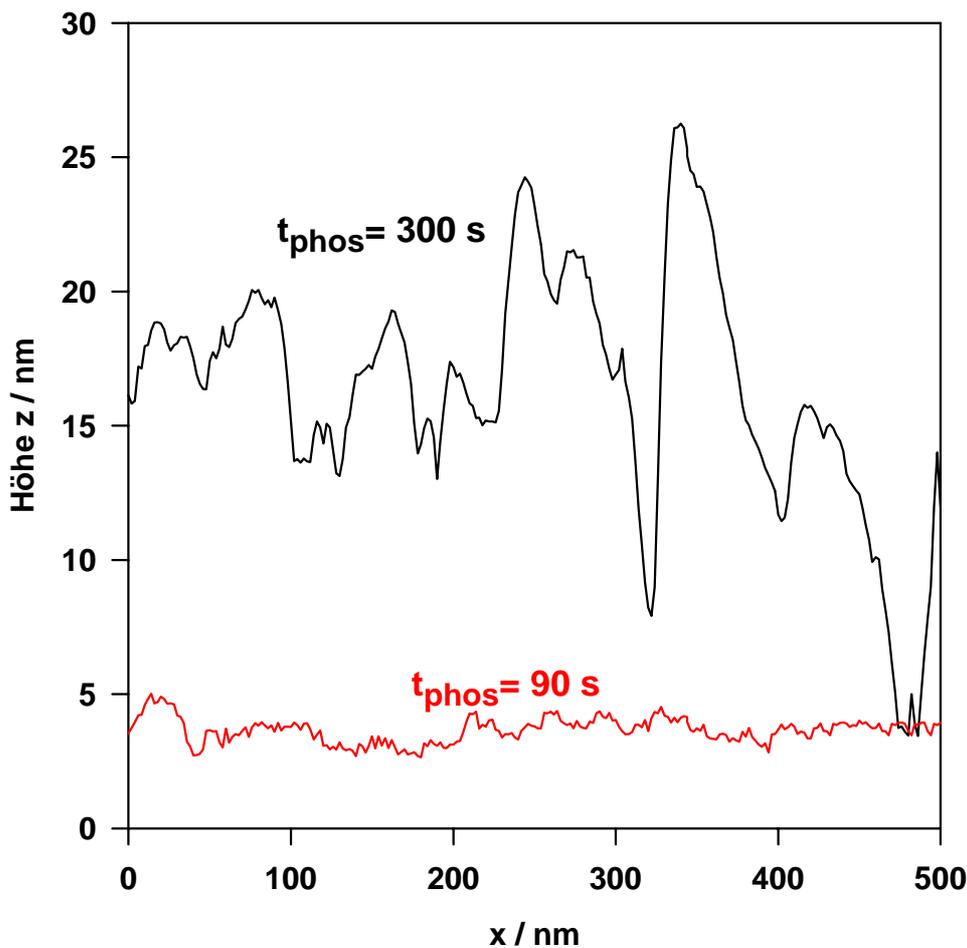


Abbildung 3-12: Linienprofile über die in Abbildung 3-11 dargestellten AFM-Aufnahmen. Rauheit:  $sRa_{(90\text{ s})} : 2.3$  nm ,  $sRa_{(300\text{ s})} : 8.9$  nm.

## 4 Einfluß von Nickel

### 4.1 Einleitung

Ziel vieler Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Phosphatierung ist es, neben einer hohen pH-Widerstandsfähigkeit die Feinkristallinität der Phosphatschicht und somit den Bedeckungsgrad für kleine Phosphatierzeiten zu steigern. Durch Variation der Badzusätze lassen sich Kristallhabitus und Keimdichte steuern. Optimale technische Phosphatschichten weisen einen maximalen Bedeckungsgrad von 95-99% auf, der durch hohe Keimdichten und quaderförmige Kristalle gefördert wird.

In der Industrie werden bevorzugt Triktionbäder verwendet, die neben  $Zn^{2+}$  auch  $Ni^{2+}$  und  $Mn^{2+}$ -Zusätze beinhalten. In den letzten Jahrzehnten haben nun aber auch die umwelttechnischen Anforderungen an den Phosphatierprozeß zugenommen, so daß man inzwischen aus entsorgungstechnischen Gründen bestrebt ist,  $Ni^{2+}$  so weit wie möglich aus den technischen Bädern zu eliminieren und durch andere Additive, wie z.B.  $Cu^{2+}$ , zu ersetzen.

Kristallografische Untersuchungen konnten bisher einen Einbau von  $Ni^{2+}$  in die Oktaeder-Positionen der Phosphatkristalle nachweisen, der die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Einzelkristalle beeinflusst [29][30][28].  $Ni^{2+}$  erhöht sowohl die Alkali- als auch die Säurestabilität. Diese Eigenschaft wird aber durch gleichzeitige  $Mn^{2+}$ -Zugabe verstärkt [28].

Bisher wurde der Einfluß von  $Ni^{2+}$ -Ionen auf den technischen Phosphatierprozeß nur auf verzinkten Stählen untersucht. Hierbei konnte durch Ruhepotential-Transienten eine Nickel-Zementierung als wahrscheinlich angenommen werden [26]. Diese Ergebnisse wurden durch Messungen an der Quarz-Mikrowaage und mittels XPS bestätigt [32]. Das Verhalten von Automobilstahl in  $Ni^{2+}$ -haltigen Bädern war zwar Thema einiger Veröffentlichungen [29][33] trotzdem sind bisher keine Untersuchungen hinsichtlich der Morphologie, der Bildung einer Zementationsschicht und des dadurch beeinflussten Kristallwachstums durchgeführt worden.

## 4.2 Charakterisierung der Morphologie

### 4.2.1 Integrale Analyse

Aus der Forderung, möglichst feinkristalline Phosphatschichten zu erzeugen, ergibt sich die Notwendigkeit zur integralen Analyse von Phosphatschichten. Eine ältere Methode, die Kristallgrößen zu bestimmen, stellt die „Fax-Film-Methode“ [1] dar. Mit Hilfe der Lichtmikroskopie können anhand von Vergleichsdaten Aussagen über das Kristallwachstum getroffen werden. Einen wesentlich besseren Einblick in den Kristallaufbau bietet natürlich die Rasterelektronenmikroskopie, deren Anwendung auf die gezielte Untersuchung von Phosphatschichten Mittelpunkt zahlreicher Veröffentlichungen war [34]. Eine gezielte Anwendung verschiedener oberflächenanalytischer Meßmethoden auf die Ni<sup>2+</sup>-abhängige Phosphatierung wird im Folgenden als optimale integrale Analyse von technischen Phosphatschichten durchgeführt.

#### 4.2.1.1 Habitus

Zur Bestimmung des Einflusses der Ni<sup>2+</sup>-Konzentration im Phosphatierbad auf die Morphologie der Phosphatschichten, wurde zunächst die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt.

Stahl wurde für  $t_{\text{phos}} = 45 \text{ s}$  in einem Zink-Phosphatbad mit variablen Ni<sup>2+</sup>-Konzentrationen phosphatiert.

Abbildung 4-1 zeigt die REM-Aufnahmen in zwei verschiedenen Vergrößerungen. Es ist sehr deutlich erkennbar, daß die Kristalle im Zink-Phosphat-Bad einen nadelförmigen Habitus aufweisen. Mit steigender Ni<sup>2+</sup>-Konzentration nehmen die Kristalle eine zunehmend quaderförmige Gestalt an. Es wurden für jedes Bad 75 Kristalle ausgemessen und das Verhältnis Länge zu Breite der Kristalle („L/B“) bestimmt.

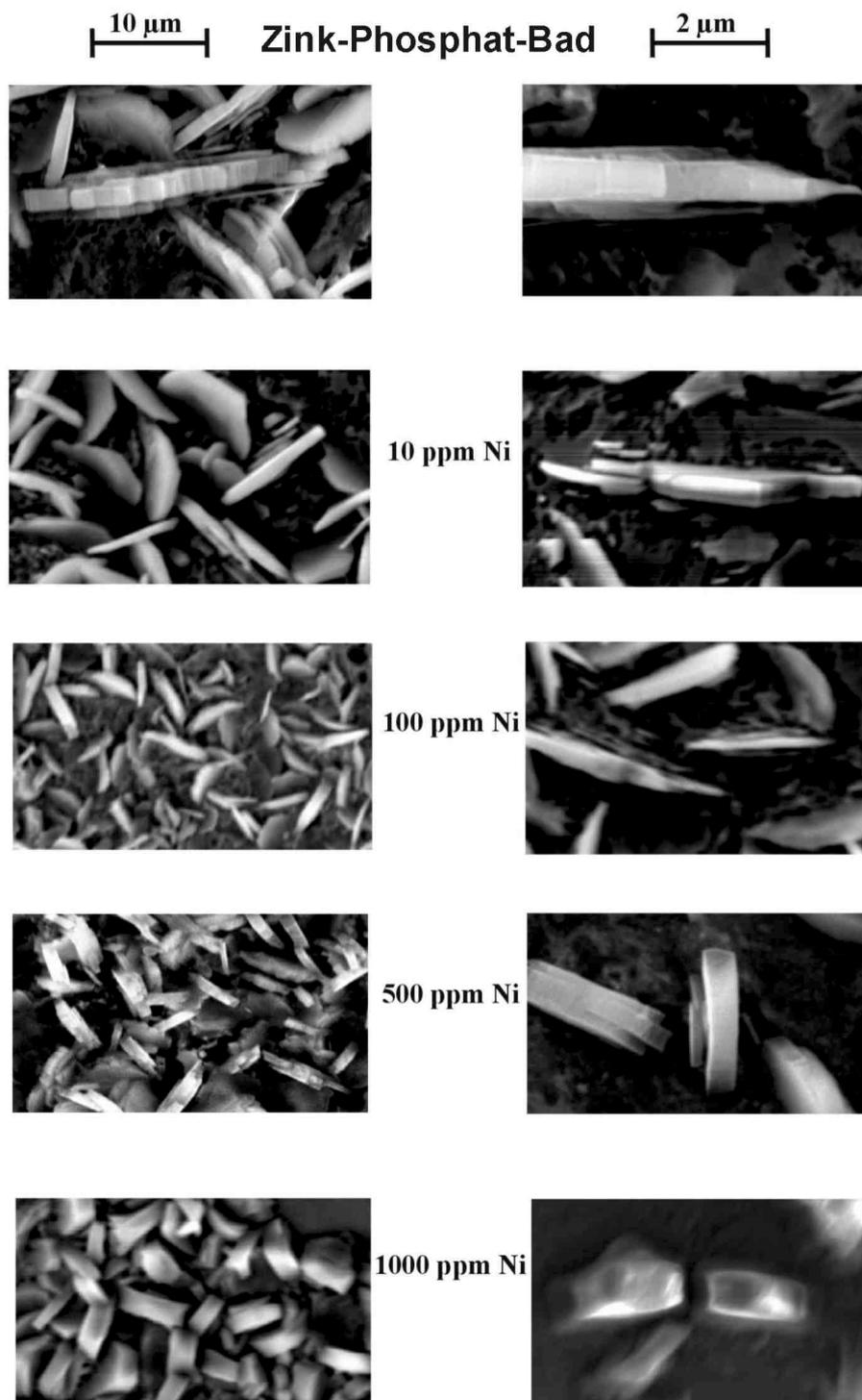
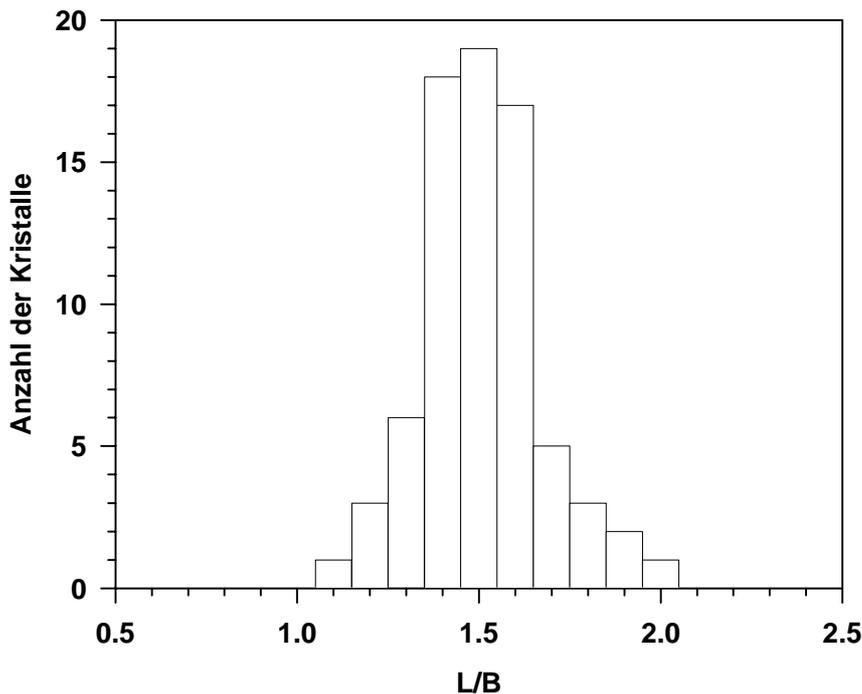


Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen von Phosphatschichten auf Stahl 1405, die im Zink-Phosphatbad mit verschiedenen  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentrationen hergestellt wurden (pH 2,8; T = 65 °C;  $t_{\text{phos}}$  = 45 s).

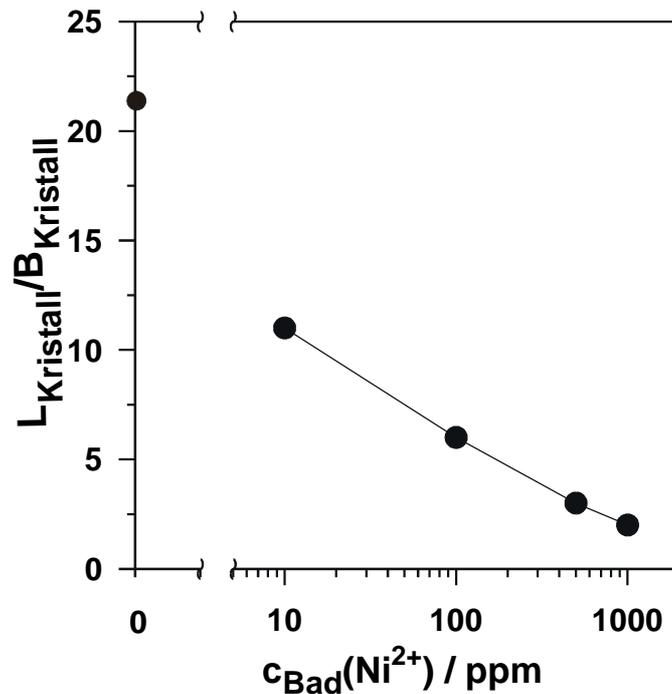
Abbildung 4-2 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Längen-Breiten-Verhältnisse von 75 Kristallen eines 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-haltigen Phosphatbades. Das Maximum liegt hierbei bei einem Verhältnis von L/B=1,5.



**Abbildung 4-2: Häufigkeitsverteilung des Verhältnisses Länge/Breite von 75 ausgemessenen Kristallen im 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-Bad.**

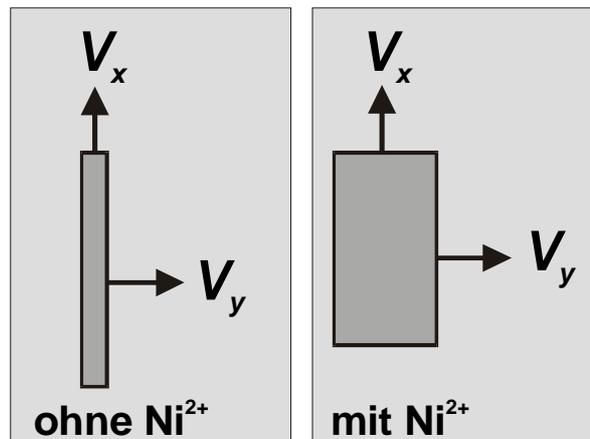
Trägt man L/B gegen die Ni<sup>2+</sup>-Konzentration im Bad auf, so erhält man Abbildung 4-3. Ausgehend von einem Längen-Breiten-Verhältnis von L/B = 23 in einem Standard-Zink-Phosphat-Bad, sinkt das Verhältnis auf L/B ≈ 1,5 in einem 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-Bad, das einer technisch angewandten Ni<sup>2+</sup>-Konzentration entspricht.

Mit steigender  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration werden die Schichten feinkristalliner. Sterische Hinderungen während des Wachstums, wie sie beispielsweise beim Nadel-Wachstum im Zinkphosphatbad auftreten, werden minimiert und somit der geometrisch mögliche Bedeckungsgrad maximiert.



**Abbildung 4-3: Halblogarithmische Auftragung des Verhältnisses Kristall-Länge/Breite in Abhängigkeit von der  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration im Phosphatierbad.**

Der Einbau von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in die Phosphatkristalle ändert die Vorzugs-wachstumsrichtung des Kristalls. Abbildung 4-4 zeigt modellhaft, wie sich die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Richtungen verhalten. Die Kristall-wachstumsenthalpie  $\Delta G_K$  der y-Richtung ist im Falle der Zinkphosphatierung viel größer als die der x-Richtung. Die Wachstumsgeschwindigkeit in x-Richtung ist somit sehr viel größer, so daß daraus ein Nadel-Wachstum resultiert [35]. Durch den Einbau von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen wird das Kristallgitter geringfügig deformiert. Das Zellvolumen nimmt im Vergleich zu Hopeit, bzw. Phosphophyllit deutlich ab [28]. Die Analyse der REM-Aufnahmen hat gezeigt, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten in x- und y- Richtung mit zunehmender  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration angeglichen wird. Der Habitus wird somit zunehmend quaderförmiger.



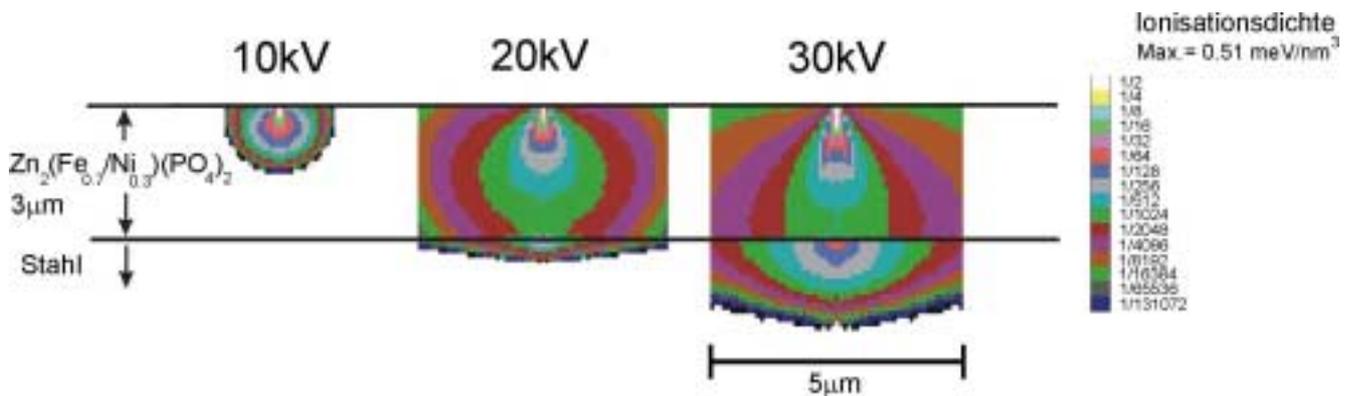
**Abbildung 4-4: Modellbild zum Wachstumsverhalten von Phosphatkristallen in Abhängigkeit von der Nickelkonzentration.**

#### **4.2.1.2 Schichtzusammensetzung**

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung können einerseits die Phosphatschichten chemisch abgelöst und mittels AAS (Atom-Absorptionsspektroskopie) oder Ionenchromatographie qualitativ analysiert werden. Für die angewandte Prozeßkontrolle ist es jedoch wichtig, schnell und vorallem zerstörungsfrei die Zusammensetzung der Phosphatschichten bestimmen zu können. Eine Möglichkeit hierfür bietet die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX).

Durch Elektronen-Anregung werden in der Probe elementspezifische Röntgenstrahlen emittiert, die auch quantitativ ausgewertet werden können. Hierfür ist es extrem wichtig, die Beschleunigungsenergie  $E_{acc}$  der Elektronen einerseits so zu wählen, daß der zu untersuchende Bereich von der Eindringtiefe her optimal erfaßt wird. Andererseits sollte für eine präzise quantitative Analyse etwa die 2,5 fache

Energie der Element-Röntgenlinie als Beschleunigungsspannung verwendet werden [36]. Zu hohe Anregungsenergien und somit Informationstiefen werden vermieden, indem man z.B. anstatt der K-Linien die energieärmeren L-Linien quantitativ auswertet. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß deren Intensität gerade aufgrund der energetisch niedrigeren Lage wesentlich stärker mit der Rauheit der Probe variiert.



**Abbildung 4-5: Eindringtiefe von Elektronenstrahlen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen im System Stahl-Phosphatschichten [27].**

Abbildung 4-5 zeigt eine Monte-Carlo-Simulationsrechnung zur Eindringtiefe von Elektronenstrahlen in eine 3 µm dicke Phosphatschicht auf Stahl. Es wurde hierfür Ni<sup>2+</sup>-dotierter Phosphophyllit mit einer mittleren Dichte von 3 g/cm<sup>3</sup> angenommen. Es ist deutlich zu erkennen, daß ab einer Beschleunigungsspannung von  $E_{acc} = 20$  keV bereits das Stahl-Grundsubstrat vom eindringenden Elektronenstrahl mit erfaßt wird. Andererseits liegt die höchste Röntgenlinie mit  $E_{K\alpha}(Zn) = 8,5$  keV in einem Bereich, in dem eine Anregungsenergie von  $E_{acc} = 25$  keV für eine genaue quantitative Analyse notwendig ist.

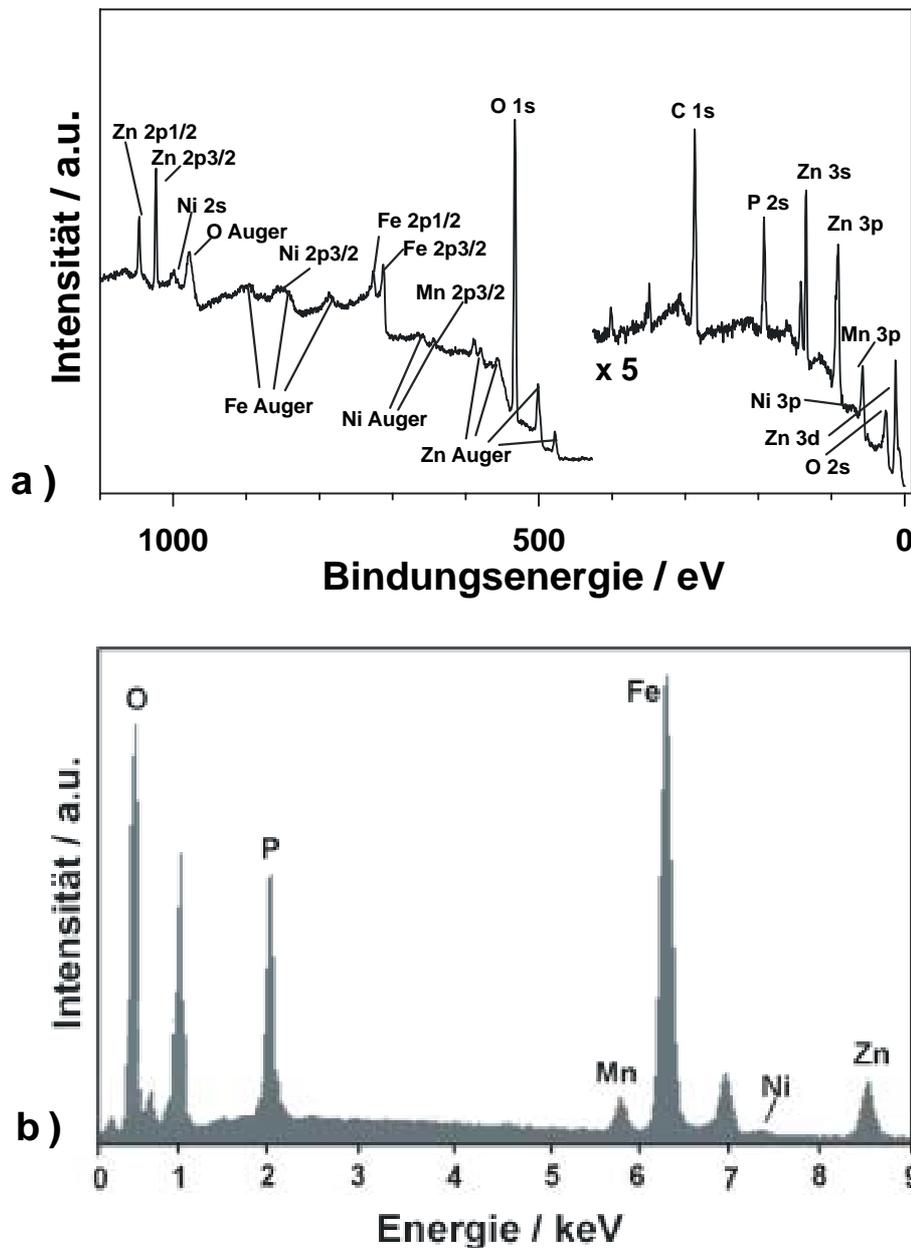


Abbildung 4-6: a) XP-Übersichtsspektrum b) EDX-Spektrum einer 90 s „Triktion“-phosphatierten Stahl-Probe ;  $E_{acc} = 25$  keV.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung bietet die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS). Im Vergleich zur EDX beträgt die Informationstiefe, abhängig von der kinetischen Energie der durch die Röntgenstrahlung ausgelösten Elektronen, zwischen 1 nm und 10 nm. Der größte Vorteil dieser Methode liegt darin, daß neben einer qualitativen und quantitativen Analyse

anhand der sogenannten „chemischen Verschiebung“ der Linienlagen auch der Bindungszustand der Elemente bestimmt werden kann [58][56].

**Tabelle 4-1: Vergleich der quantitativen Analyse der XP- und EDX-Spektren.**

<b>Element</b>	<b>At% (EDX)</b>	<b>At% (XPS)</b>
<b>O</b>	<b>48</b>	<b>47</b>
<b>P</b>	<b>9,9</b>	<b>11,9</b>
<b>Mn</b>	<b>1,9</b>	<b>5 (Mn<sup>2+/3+</sup>)</b>
<b>Fe</b>	<b>31,5</b>	<b>7,6 (Fe<sup>0</sup>)</b> <b>7,5 (Fe<sup>2+/3+</sup>)</b>
<b>Ni</b>	<b>0,6</b>	<b>0,33 (Ni<sup>0</sup>)</b> <b>0,94 (Ni<sup>2+/3+</sup>)</b>
<b>Zn</b>	<b>8</b>	<b>24,7 (Zn<sup>2+</sup>)</b>

Abbildung 4-6 zeigt im Vergleich ein XP- und EDX-Spektrum einer „Triktion“-phosphatierten Stahlprobe. Die quantitative Auswertung beider Spektren ist in Tabelle 4-1 aufgeführt. Das Verhältnis P zu O ist im EDX-Spektrum etwas höher als im XP-Spektrum. Diese geringfügige Abweichung ist unter Berücksichtigung der völlig verschiedenen Anregung und Detektion jedoch innerhalb der Fehlergrenzen der quantitativen Auswertung der beiden Methoden. So wird in der XP-Auswertung fast exakt das theoretische Verhältnis P/O von 4 im reinen Phosphat erzielt. Die Tatsache, daß im EDX-Spektrum aufgrund der Beschleunigungsspannung von  $E_{acc} = 25 \text{ keV}$  auch das Grundsubstrat erfaßt wird, erklärt den hohen Eisenanteil von 31,5 %, der sowohl  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$  im Phosphat als auch oxidisch gebundenes  $\text{Fe}^{2+/3+}$  beinhaltet. Die Auswertung der Bindungsenergien der Photoelektronen hingegen zeigt etwa gleiche Anteile metallischen Eisens als auch kationisch gebundenen  $\text{Fe}^{2+/3+}$ . Der  $\text{Fe}^0$ -Anteil von 7,6 % gibt die unbedeckte Substratoberfläche in den Poren der Phosphatschicht wieder. Der relativ geringe Anteil von Mn, Ni und Zn im EDX-Spektrum im Vergleich zur XPS-Auswertung wird durch die hohe Informationstiefe der Methode verursacht. Die XPS weist in der Phosphatschicht nicht nur den bevorzugten Einbau von  $\text{Mn}^{2+/3+}$  und  $\text{Fe}^{2+/3+}$  in den ursprünglichen Hopeit  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  nach  $[\text{C}_{\text{Bad}}(\text{Mn}^{2+}) = 100 \text{ ppm}$ ,

$c_{\text{Bad}}(\text{Ni}^{2+}) = 1000 \text{ ppm}$ ], sie gibt auch einen ersten Hinweis darauf, daß ein Teil des in der Bad-Lösung vorhandenen  $\text{Ni}^{2+}$  auf der Stahl-Oberfläche als  $\text{Ni}^0$  zementiert wird. Der Anteil von 0,33%  $\text{Ni}^0$  erscheint zwar sehr gering, berücksichtigt man allerdings die deutlich geringere Informationstiefe und die Tatsache, daß die Stahloberfläche während der Phosphatierung auch oxidisch bedeckt wird, so lassen sich in den von dieser Methode nicht erfaßten Poren (und eventuell auch unter der Beschichtung) wesentlich höhere  $\text{Ni}^0$ -Mengen vermuten.

Ein großer Vorteil der EDX ist die Möglichkeit der Punktanalyse. Der Elektronenstrahl kann auf einen Durchmesser von ca. 70 nm fokussiert werden und somit, bedingt durch die Elektronen-Anregungsbirne [36], gezielt kleine, wenige  $\mu\text{m}$  große Bereiche analysieren. Die Phosphatschichten aus Abbildung 4-1 wurden mittels EDX-Punktanalyse analysiert, um die Einbauraten von  $\text{Ni}^{2+}$  in die Kristalle zu untersuchen.

Abbildung 4-7 zeigt die Konzentration von Ni  $a_{\text{Ni}}$  in den Kristallen in Abhängigkeit von der Bad-Konzentration von  $\text{Ni}^{2+}$ . In der linearen Auftragung (Einschub) strebt der Ni-Einbau nach anfänglich starkem Anstieg asymptotisch einem Grenzwert entgegen. Eine genauere Analyse des Einbaus der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in die Phosphatschicht ermöglicht die halblogarithmische Auftragung. Hier zeigt sich, daß der Ni-Einbau  $c_{\text{Kristall}}(\text{Ni})$  gegen die Badkonzentration  $c_{\text{Bad}}(\text{Ni}^{2+})$  eine Gerade bildet und daher dem Gesetz

$$c_{\text{Kristall}}(\text{Ni}) = K \cdot \ln c_{\text{Bad}}(\text{Ni}^{2+}) + \text{const} \quad (4-1)$$

folgt, mit K als Steigung der Geraden und const. als Achsenabschnitt. Die Werte für K und const. Lassen sich aus Abbildung 4.7 zu  $K = 2$  und  $\text{const.} = -0,9$  bestimmen. Interessanter ist allerdings der Schnittpunkt mit der x-Achse. Er beschreibt die Bad-Konzentration an  $\text{Ni}^{2+}$ , ab der kein Einbau mehr von Ni in die Kristalle nachgewiesen werden kann. Dieser Punkt liegt bei einer  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration von  $c_{\text{Bad}}(\text{Ni}^{2+}) = 1,6 \text{ ppm}$ .

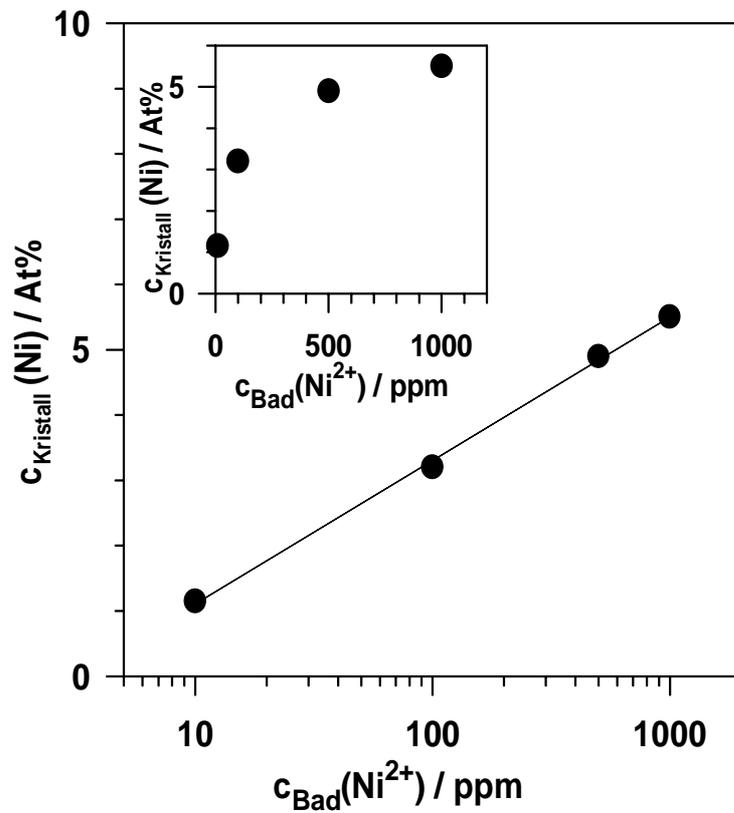
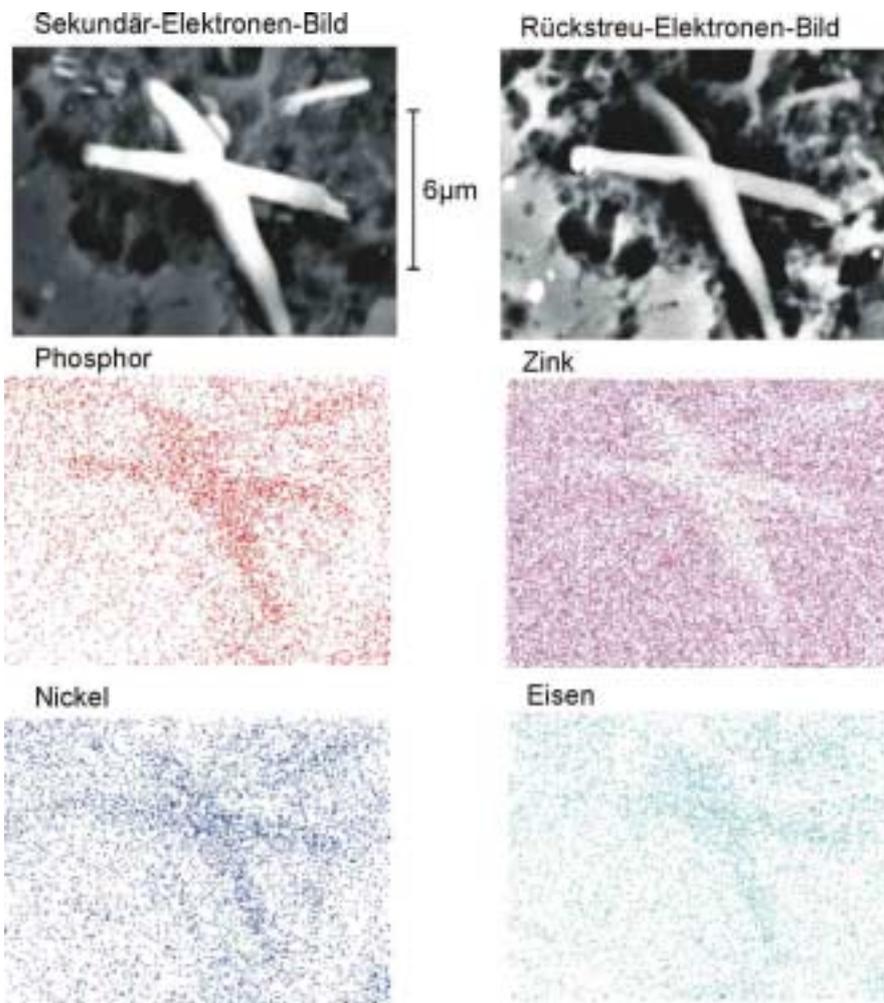


Abbildung 4-7: Lineare (Einschub) und halblogarithmische Auftragung der Ni-Konzentration der Phosphatschicht (bestimmt mittels EDX) gegen die  $\text{Ni}^{2+}$ -Bad-Konzentration.



**Abbildung 4-8: EDX-Mapping eines gekreuzten Einzelkristalls einer Zink-Nickel-phosphatierten verzinkten Stahlprobe;  $E_{acc} = 19 \text{ keV}$ .**

Eine weitere Möglichkeit bietet die Erweiterung der Punktanalyse zur lateralen EDX-Analyse durch Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl. Die laterale Elementverteilung in einem Modellkristall ist in Abbildung 4-8 gezeigt. Dieser ist in einem  $10 \text{ ppm Ni}^{2+}$  enthaltenden Phosphatierbad auf verzinkten Stahl aufgewachsen. In dem 2-dimensionalen Elementverteilungsbild werden die wichtigen Elemente P, Zn, Ni und Fe eindrucksvoll dargestellt. Obwohl Ni nur zu  $1.5 \%$  in den Kristall eingebaut wird, ist die Anreicherung im Vergleich zum Substrat eindeutig zu erkennen.

## 4.2.2 Einzelkristall-Analyse

Immer stärker wird das Interesse an neuen Analyse-Variationen, die nicht die gesamte, makroskopische Schicht betreffen, sondern sich auf die wenige  $\mu\text{m}$  großen Einzelkristalle beziehen. Die gezielte Untersuchung von Einzelkristallen bietet die Möglichkeit, wichtige Informationen zum Einbau von Fremdionen und deren Auswirkung auf die Wachstumsgeschwindigkeit zu erlangen. Bisher konnten solche Informationen nur aus aufwendigen kristallografischen Analysen gewonnen werden, die sich über längere Zeiträume hinziehen. Die hier vorgestellten neuen Verfahren ermöglichen eine einfache und schnelle Durchführung.

### 4.2.2.1 Stripping-Verfahren

Trotz der Punktanalyse, die in Kap. 4.2.1 erfolgreich zur gezielten Analyse weniger  $\mu\text{m}$  großer Bereiche der Phosphatschicht herangezogen wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Elektronen-Anregungsvolumen ebenfalls das Substrat und somit auch eventuelle  $\text{Ni}^0$ -Zementationsschichten miterfaßt hat. Um dies auszuschließen, wurden die Kristalle mit einem Kohlenstoff-Leitpad abgezogen und anschließend mittels EDX-Punktanalyse untersucht. Dieses Verfahren ist allerdings nur bei 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Badzusatz anwendbar, da sich die Kristalle hier aufgrund der verminderten Haftung abziehen lassen (siehe Kap. 4.3.5).

Abbildung 4-9 zeigt das Ergebnis der quantitativen Analyse von Kristallen, die in einem 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen Bad auf Stahl aufgewachsen sind und sich zahlreich vom Substrat lösen ließen (Tabelle 4-2). Die quantitativen Ergebnisse wurden der allgemeinen Phosphat-Formel  $\text{Zn}_{3-x-y}\text{Fe}_x\text{Ni}_y(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zugeordnet. Es konnten insgesamt (bezogen auf den Kristallhabitus) zwei Kristallarten unterschieden werden. Anhand der Analysen stellte sich heraus, daß die vornehmlich quaderförmigen Kristalle, die ca 90% der Schicht ausmachen, folgende Zusammensetzung besitzen:  $\text{Zn}_{2.23}\text{Fe}_{0.63}\text{Ni}_{0.14}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ca. 10% der Phosphatschicht bestanden aus schuppenartigen, dünnen kristallinen Plättchen mit der Zusammensetzung:  $\text{Zn}_{2.6}\text{Fe}_{0.22}\text{Ni}_{0.18}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

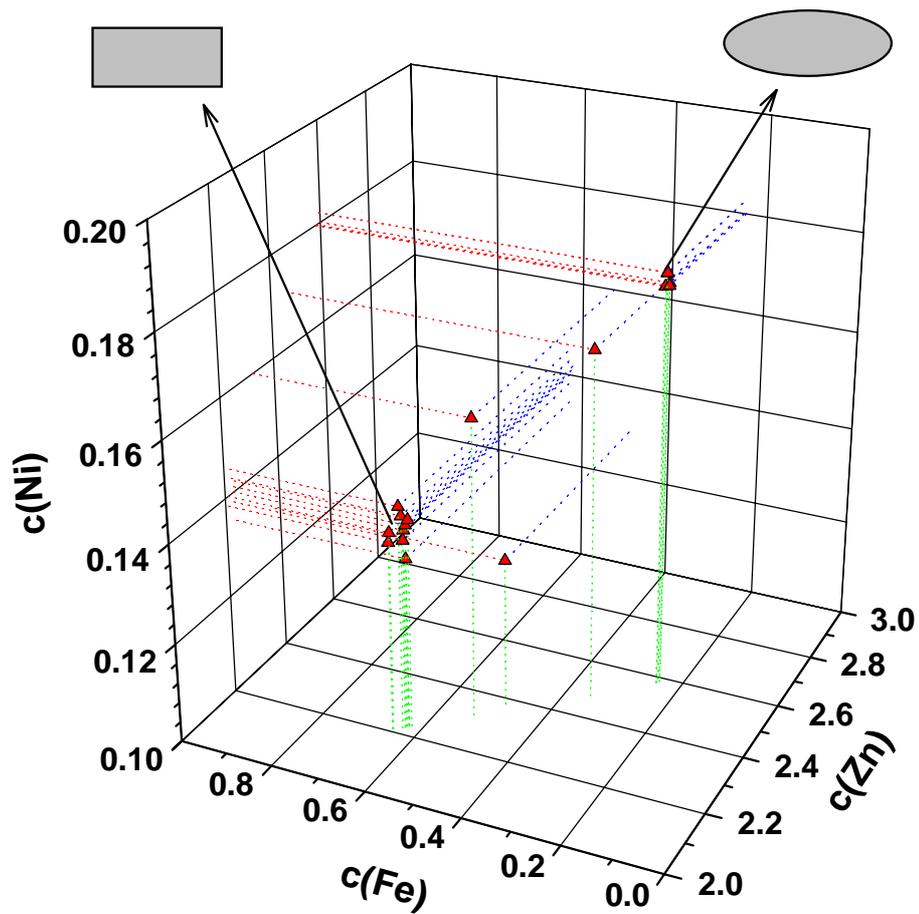


Abbildung 4-9: EDX-Punktanalyse einzelner, nach dem Stripping-Verfahren vom Stahl-Substrat gelöster Kristalle: Auftragung der relativen Anteile an Ni, Zn und Fe, wobei gilt:  $c(\text{Ni})+c(\text{Zn})+c(\text{Fe})=3$ ; Bad:  $\text{ZnP} + 1000 \text{ ppm Ni}^{2+}$ ;  $t_{\text{phos}} = 45\text{s}$ .

#### 4.2.2.2 Intermittierende Phosphatierung

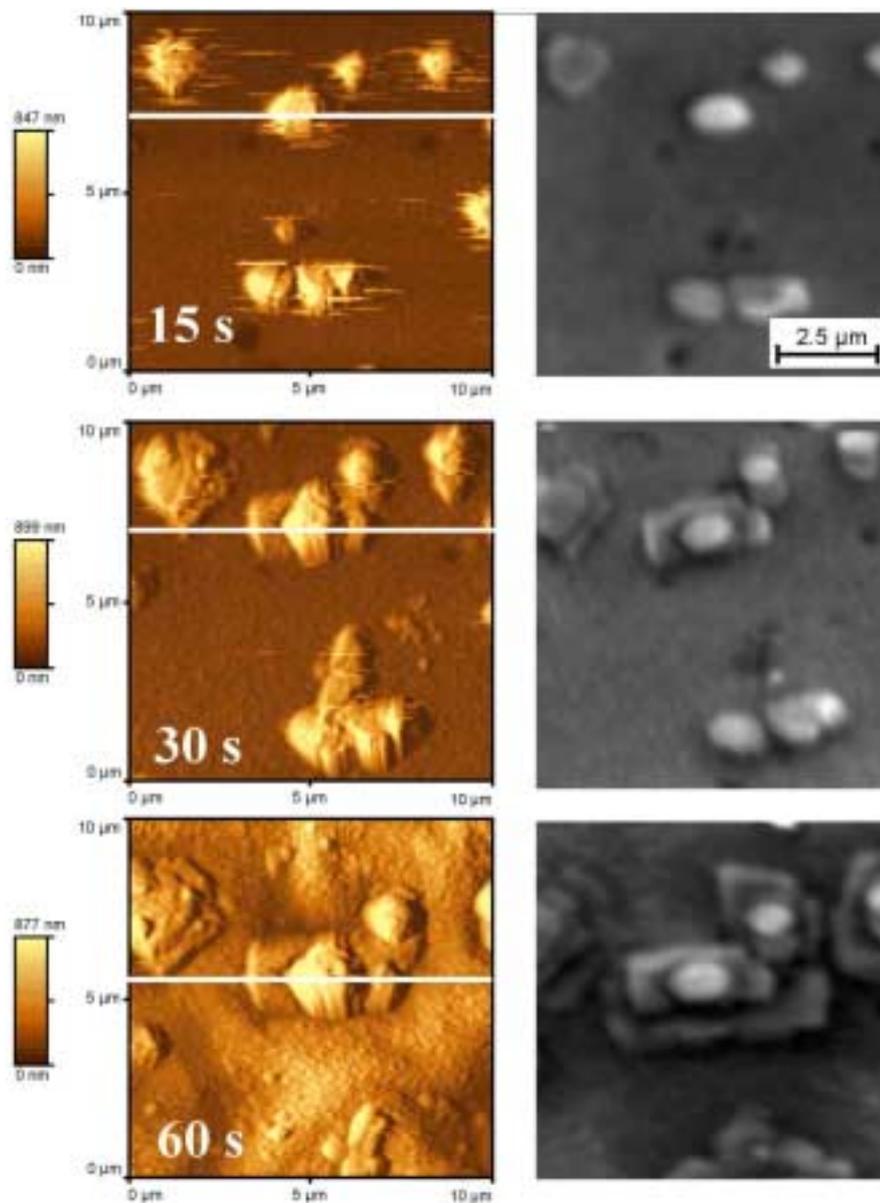
Um das Wachstum der Phosphatkristalle in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit und der Badzusammensetzung an ein und demselben Kristall analysieren zu können, wurde die Technik der intermittierenden Phosphatierung entwickelt [37]. Mit Hilfe einer Markierung wurde ein bestimmter Kristall nach festgelegten Phosphatierzeiten konsekutiv abwechselnd mittels AFM und REM analysiert und anschließend weiter phosphatiert.

Abbildung 4-10 zeigt das intermittierende Wachstum einer Gruppe von Kristallen in einem 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-haltigen Zink-Phosphatbad auf elektropolierem Stahl einmal als AFM- und als REM-Aufnahme. Für die AFM-Untersuchungen war es notwendig, den Stahl vor der Phosphatierung zu elektropolieren. Untersuchungen an technischem Stahl hatten zuvor gezeigt, daß die Oberfläche für eine fehlerfreie, rasterkraftmikroskopische Abbildung sowohl im contact- als auch im tapping-mode zu rauh ist.

Abbildung 4-11a zeigt die Line-Scan-Analyse eines Kristalles, der in einem 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-haltigen Zink-Phosphatbad auf Stahl aufgewachsen ist. Die AFM-Analysen ermöglichen nun die Bestimmung der Höhen-Änderung des Kristalles in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit relativ zum Substrat. Abbildung 10b stellt dieses Höhenwachstum für ein Standard-Zink-Phosphatbad und ein 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-haltiges Bad vergleichend dar.

Es ist deutlich erkennbar, daß die Zugabe von Ni<sup>2+</sup>-Ionen das Höhenwachstum der Kristalle stark beschleunigt. In beiden Bädern wird nach einer Induktionszeit von ca. 15 s (Ni-Bad) und 25 s (Standard-Zink-Bad) eine Höhe erreicht, ab der die Kristalle nur noch mit einer Geschwindigkeit von ca. 2,5 nm\*s<sup>-1</sup> weiterwachsen.

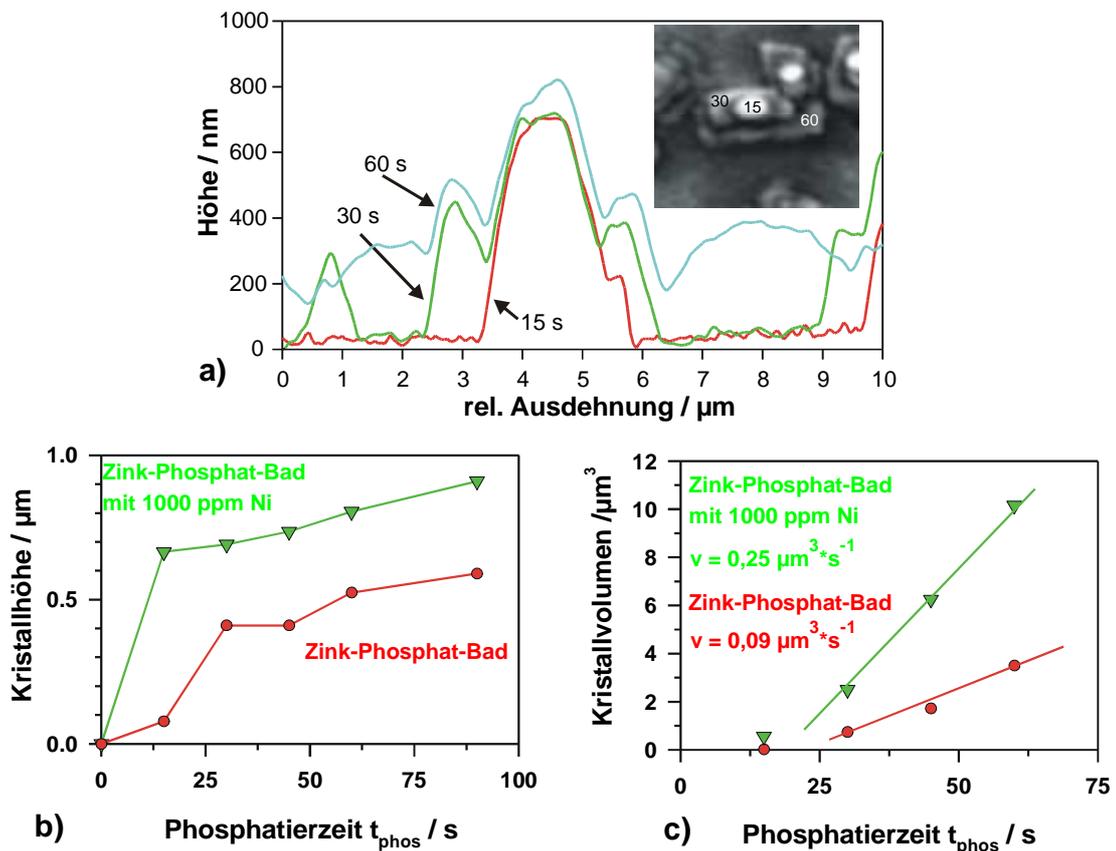
Mit Hilfe der Habitus-Untersuchungen in Abbildung 4-3 kann nun eine „Volumen-Wachstumsgeschwindigkeit“ für die einzelnen Bäder ermittelt werden (Abbildung 4-11c). Während das Standard-Zink-Phosphatbad ab ca. 25 s ein Wachstum von  $v = 0,09 \mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$  erzeugt, liegt dieser Wert im Ni<sup>2+</sup>-haltigen Bad mit  $v = 0,25 \mu\text{m}^3\text{s}^{-1}$  um das fast Dreifache höher.



**Abbildung 4-10: AFM-(links) und REM-Darstellungen (rechts) von ein und den selben Phosphatkristallen nach unterschiedlichen Phosphatierzeiten in einem 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-haltigem Phosphatierbad [13][38].**

Die Analyse des Intermittierenden Wachstums ermöglicht somit erstmalig im direkten Vergleich der Bäder die Bestimmung des Höhenwachstums der Einzelkristalle in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit mittels AFM. Die Definition neuer, aussagekräftiger Badparameter, wie z.B. das Volumenwachstum, kann nun durchgeführt werden, da die Einzelkristall-Eigenschaften auf das Schichtwachstum projizierbar sind. Es gibt keine vergleichbaren Bad-Charakteristika, die bezogen auf die Schichtqualität Aussagen zum Schichtwachstum in allen drei Dimensionen

des Einzelkristalls machen. Ein Nachteil ist sicherlich, daß für die AFM-Untersuchungen elektropolierte Substrate notwendig sind. Außerdem können durch die Unterbrechung des Phosphatierprozesses die Ergebnisse nicht automatisch auf den technischen Prozeß übertragen werden. Eine Alternative, die die kontinuierliche Analyse des Schichtwachstums ermöglicht, ist die Videomikroskopie. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß die Schichtdicke, bzw. Kristallhöhe nicht erfaßt werden kann.



**Abbildung 4-11:** a) Rasterkraftmikroskopische Line-Scan-Analyse eines Kristalles während der Phosphatierung. b) Auswertung des Line-Scans in Bezug auf die Höhe des Kristalles in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit. c) Abhängigkeit der Volumen-Wachstumsgeschwindigkeit gegen die Phosphatierzeit [27].

## 4.3 Keimbildung und Schichtwachstum

### 4.3.1 In-situ Prozeßanalyse

#### 4.3.1.1 Elektrochemische Kinetik

Generell müssen die Reaktionen auf der Phosphatschicht ( $\theta_{\text{phos}}$ ), Eisen ( $\theta_{\text{Fe}}$ ) und Nickel ( $\theta_{\text{Ni}}$ ) separiert betrachtet werden. In-situ Polarisationskurven für Eisen und Nickel in einem nicht-schichtbildenden Standard-Zink-Phosphat-Bad sind in Abbildung 4-12 halblogarithmisch dargestellt. Durch die Beschleuniger-Zugabe ( $0,6 \text{ mg l}^{-1} \text{ NaNO}_2$ ) steigt das Korrosionspotential  $U_{\text{corr}}$  zu positiveren Werten ( $-0,37 \text{ V}$  nach  $-0,33 \text{ V}$ ). Die Eisen-Auflösung findet in einem anodischen Prozeß an der freien Eisenoberfläche ( $\theta_{\text{Fe}}$ ) als eine Ionen Transfer Reaktion (ITR) mit einem b-Faktor  $30 \text{ mV} < b_+ < 60 \text{ mV}$  statt.



Die Sauerstoff-Reduktion und die Wasserstoff-Entwicklung finden als kathodische Teilreaktionen (ETR) sowohl auf Eisen als auch auf Nickel statt:



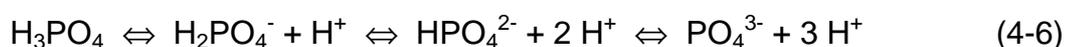
Bei Potentialen  $U < U_{\text{corr}}$  findet die Wasserstoff-Entwicklung mit  $80 \text{ mV} < b_- < 120 \text{ mV}$  in einem Ladungsaustausch von  $\text{H}^+$  gemäß folgender Reaktion statt:



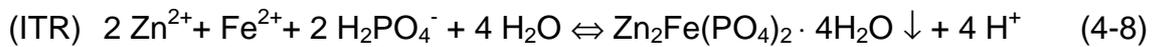
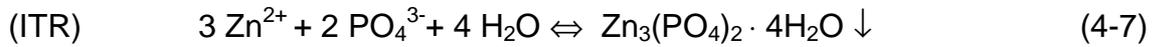
Unterhalb von  $-0,8 \text{ V}$ , überwiegt die Reaktion:



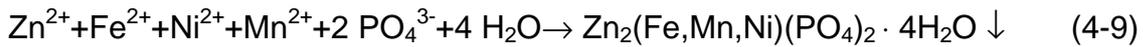
mit  $b_- \approx 220 \text{ mV}$  [39]. Die Zunahme des pH-Wertes verursacht eine Verschiebung des protolytischen Gleichgewichtes der Phosphorsäure (Protonen Transfer Reaktion PTR).



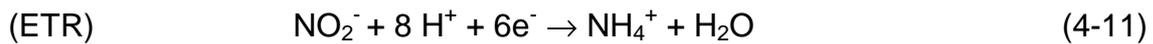
Das Löslichkeitsprodukt wird überschritten und auf Eisen ( $\theta_{\text{Fe}}$ ), Nickel ( $\theta_{\text{Ni}}$ ) und schon vorhandenem Phosphat ( $\theta_{\text{Phos}}$ ) bilden sich Hopeit und Phosphophyllit.



In modernen Triktion-Bädern bilden sich gemischte Phosphate:



In Gegenwart von Nitrit als Beschleuniger findet an Eisen und Nickel als kathodische Reaktion



statt [8]. In  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen Bädern würde eine mögliche Nickel-Zementation als folgende ITR stattfinden:



Während Elektronen Transfer Reaktionen (ETR) nur an Eisen und Nickel stattfinden, laufen Ionen Transfer Reaktionen (ITR) auf Eisen, Nickel und Phosphat ab. Abbildung 4-12 zeigt zum Vergleich die Polarisationskurve von Nickel, welche wesentlich höhere Stromdichten für die Wasserstoff-Entwicklung aufweist als auf Eisen. Diese Tatsache könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Nickel-Zementation den Verbrauch an Protonen und somit die Bildung von Phosphatschichten katalysieren könnte. Bezugnehmend auf diese Reaktionen kann nun die Stromdichte für den stromlosen Phosphatierprozeß definiert werden.

$$i = i_+ + i_- = i_{\text{H}}(\text{Fe}) + i_{\text{H}}(\text{Ni}) + i_{\text{Fe}} + i_{\text{Ni}} + i_{\text{Nitrit}}(\text{Fe}) + i_{\text{Nitrit}}(\text{Ni}) = 0 \quad (4-13a)$$

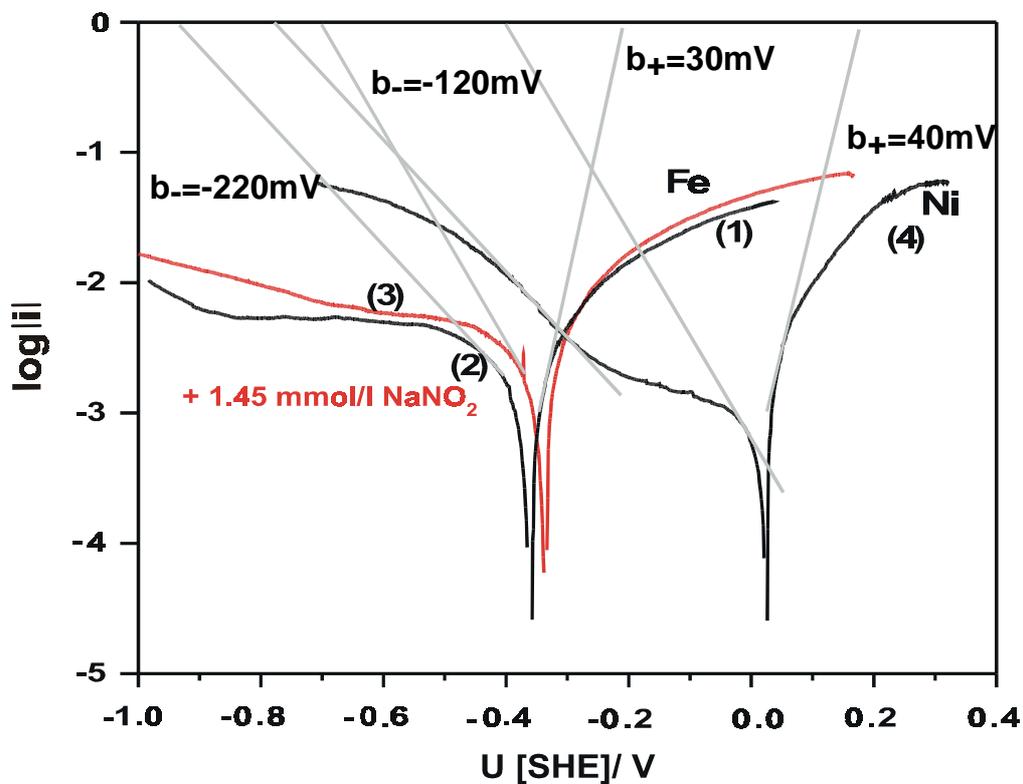
mit den Partialstromdichten

$$i_- = i_{\text{H}}(\text{Fe}) + i_{\text{H}}(\text{Ni}) + i_{\text{Ni}} + i_{\text{Nitrit}}(\text{Fe}) + i_{\text{Nitrit}}(\text{Ni}) \quad i_+ = i_{\text{Fe}} \quad (4-13b)$$

Da die z.T. zementierte Metalloberfläche während der Phosphatierung durch Phosphatkristalle bedeckt wird, müssen insgesamt 4 Flächenanteile bzw. Bedeckungsgrade  $\theta$  unterschieden werden:

$$\theta_{\text{Fe},0} + \theta_{\text{Ni},0} + \theta_{\text{Fe,Ph}} + \theta_{\text{Ni,Ph}} = 1 \quad (4-14)$$

Hierin zeigen die Indizes Fe, Ni und 0 bzw. Ph die Flächenanteile der jeweiligen Elemente im aktiven Zustand bzw. durch Bedeckung mit Phosphat Ph geschützt an.



**Abbildung 4-12: In-situ Polarisationskurven von Eisen und Nickel in einem Nicht-schichtbildenden Phosphatbad mit und ohne Nitrit-Zusatz: Halblogarithmische Auftragung der Stromdichte  $i$  gegen das Potential  $U$ .**

#### 4.3.1.2 Potential-Analyse

Um den Einfluß von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in-situ zu analysieren, wurde in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit das freie Korrosionspotential gemessen.

Abbildung 4-13a zeigt die Ruhepotentialtransienten von Stahl in einem Standard-Zink-Phosphat-Bad im Vergleich zu einem 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-haltigen Bad. Der Ni<sup>2+</sup>-Zusatz verursacht eine anodische Verschiebung des Potentials von ΔU<sub>R</sub> = +60 mV.

$$U = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ni^{2+}}}{a_{Ni}} \quad (4-15)$$

Dieser Effekt verstärkt sich mit der Ni<sup>2+</sup>-Konzentration. Abbildung 4-13b zeigt eine halblogarithmische Darstellung des Ruhepotentials gegen die Ni<sup>2+</sup>-Konzentration des Phosphatierbades. Es ergibt sich ein linearer Verlauf mit einer Steigung von 30 mV. Unter der Annahme, daß es sich hierbei um eine Reaktion des Ni<sup>2+</sup>-Ions handelt, kann diese Steigung einem Elektronenaustausch von z = 2 einer Ni<sup>2+</sup>/Ni-Elektrode zugeordnet werden. Das theoretische Potential in Abhängigkeit von der Ni<sup>2+</sup>-Konzentration nach Nernst ist zum Vergleich in Abbildung 4-14b eingetragen. Trotz des Abzuges des Diffusionspotentials von U<sub>D</sub> = 22 mV, liegen die experimentellen Werte im Vergleich zu den theoretischen um ΔU<sub>R</sub> = 10 mV zu anodisch. Dies würde nach der *Nernstschen* Gleichung bedeuten, daß der zweite Term um 10 mV größer sein müßte als aufgrund der gegebenen Parameter berechnet. Dieser Term ist für den Fall um 10 mV höher, wenn der Quotient aus Aktivität der Ni<sup>2+</sup>-Ionen und des Nickels um den Faktor 2 erhöht wird:

$$\Delta U = 10mV = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \Delta \ln \frac{a_{Ni^{2+}}}{a_{Ni}} \quad (4-16)$$

$$\Delta U = 10mV = \frac{0,029}{z} \Delta \ln \frac{a_{Ni^{2+}}}{a_{Ni}} \quad (4-17)$$

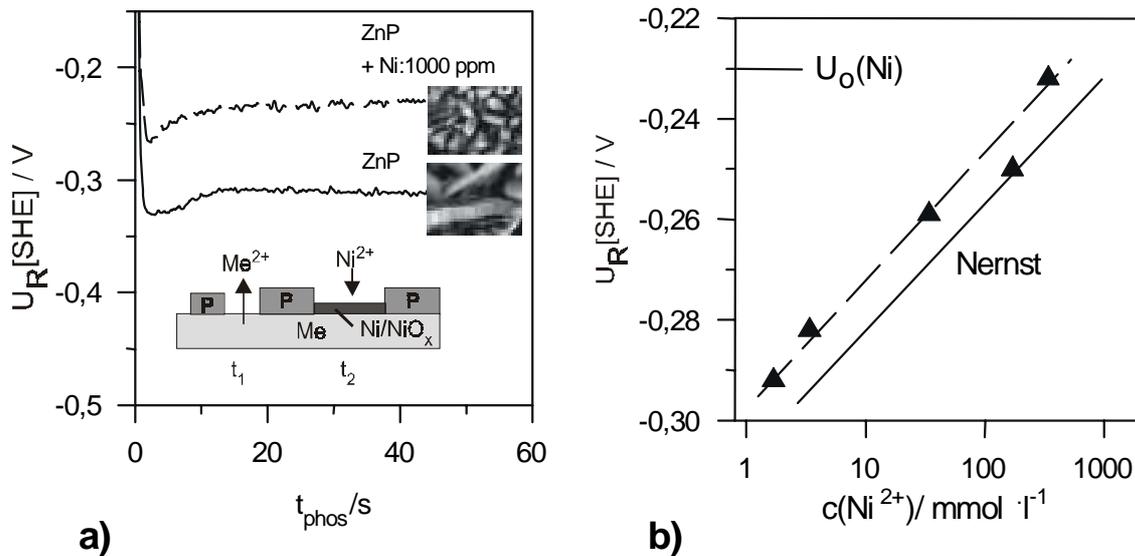
$$z = 2$$

$$0,687 = \Delta \ln \frac{a_{Ni^{2+}}}{a_{Ni}} \quad (4-18)$$

$$1,987 = \frac{a_{Ni^{2+}}}{a_{Ni}} \quad (4-19)$$

Um das Verhältnis a(Ni<sup>2+</sup>)/a(Ni) um den Faktor zwei zu verschieben, kann zum einen die Aktivität der Ni<sup>2+</sup>-Ionen um den Faktor zwei erhöht werden, d.h., daß z.B.

eine 0,5 M  $\text{Ni}^{2+}$ -Lösung ein Ruhepotential hervorruft, was rein theoretisch erst durch eine 1 M  $\text{Ni}^{2+}$ -Lösung erzeugt werden sollte. Dies kann allerdings durch keinen sinnvollen Effekt erklärt werden. Die zweite Möglichkeit ist die Herabsetzung der Aktivität des Nickels auf Werte  $<1$ . Dies findet man u.a. bei Legierungsbildungen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Passivierung des zementierten Nickels. Die genaue Ursache für die Potentialverschiebung konnte bisher noch nicht geklärt werden.



**Abbildung 4-13:** a) Ruhepotentialtransienten von Stahl 1405 während der Phosphatierung im Standard-Zink-Phosphat-Bad mit und ohne 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Zusatz,  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 2,8$ . b) Halblogarithmische Auftragung des Ruhepotentials gegen die Nickelkonzentration im Phosphatierbad. Vergleichend ist der theoretische Verlauf nach Nernst eingezeichnet [25].

### 4.3.1.3 Mikroelektrochemische pH-Messungen

Eine weitere, neu entwickelte Methode der in-situ-Analyse ist die pH-Mikroskopie. Hierbei werden selbstgefertigte pH-Ultra-Mikroelektroden [43-45] verwendet, die in ähnlicher Bauart seit Anfang der Achtziger Jahre in der Mikrobiologie für intrazelluläre Messungen verwendet werden (Kap.2.2.3). Während alle bisherigen Untersuchungen zur Phosphatierung mit der pH- $\mu$ -Elektrode ausschließlich ex-situ, in Modellbädern oder bei Raumtemperatur durchgeführt wurden [11], wird in dieser Arbeit erstmals die Ausbildung des pH-Gradienten in-situ, während der Phosphatierung unter technischen Bedingungen untersucht.

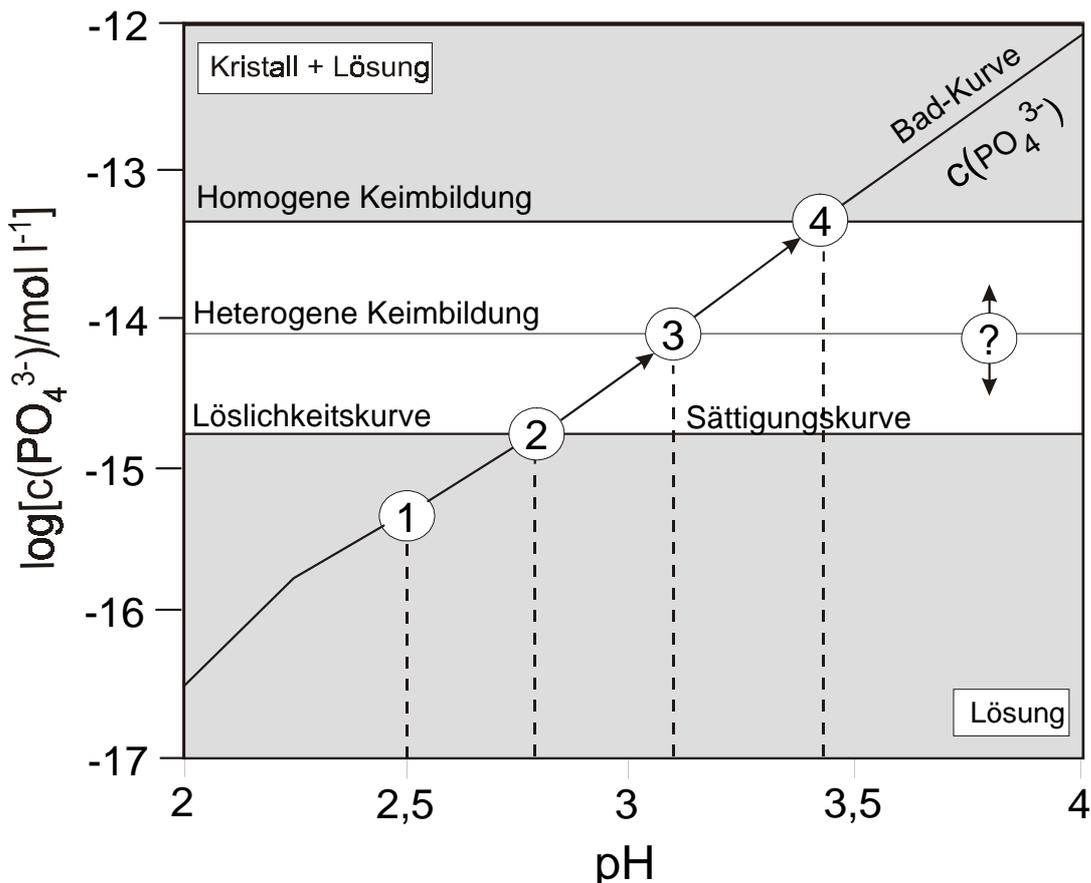


Abbildung 4-14: Ausschnitt aus einem HÄGG-Diagramm für 0,128 M (12,5 g/L)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Der helle Bereich entspricht dem OSTWALD-MIERS-Bereich für Hopeit bei  $T = 65^\circ\text{C}$  und für  $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,016 \text{ mol/L}$ . Die Phosphatkonzentration steigt bei der Phosphatierung entlang der diagonal verlaufenden Linie in Pfeilrichtung [11].

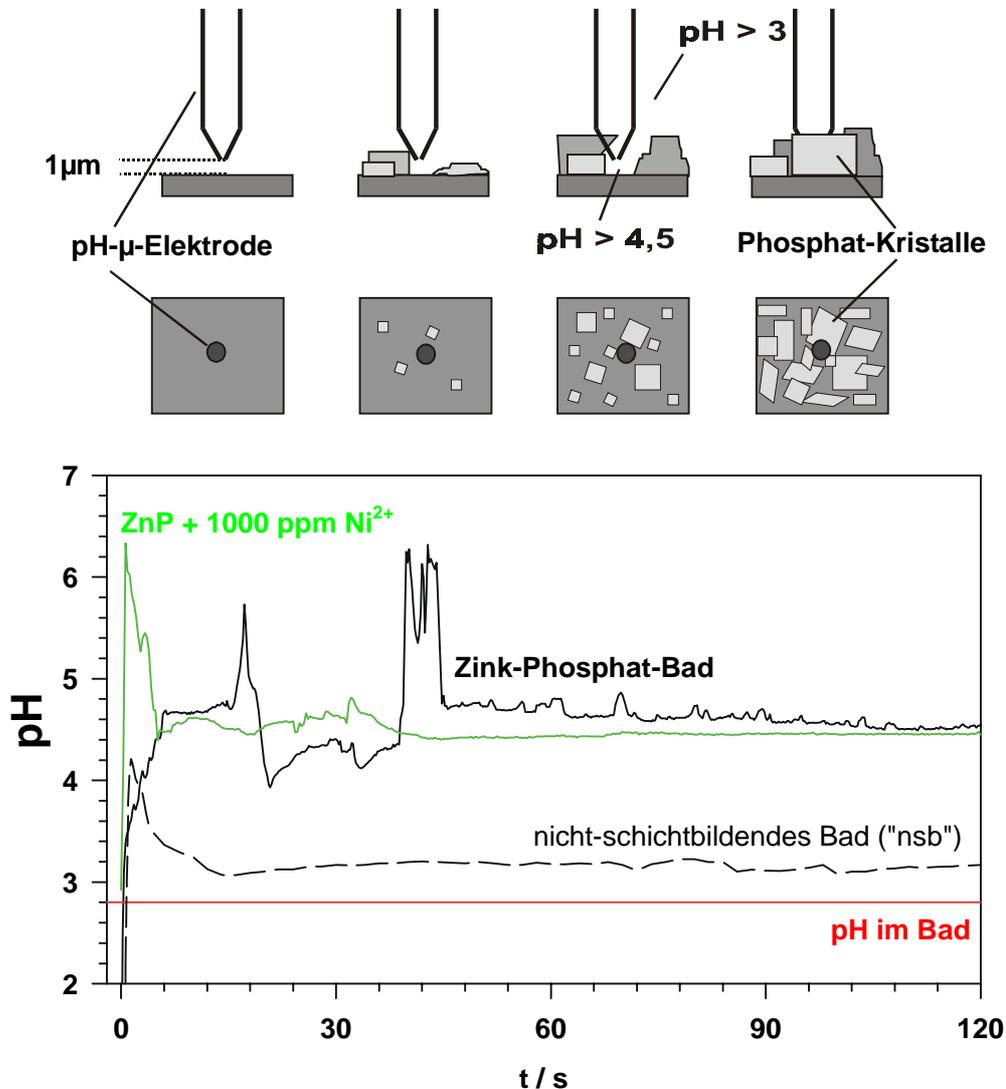
Wie schon in Kap. 4.3.1.1 beschrieben wurde, kommt es durch den Verbrauch von  $H^+$  zu einer Verschiebung des Protolyse-Gleichgewichtes der Phosphorsäure.

Abbildung 4-14 zeigt einen Ausschnitt aus dem HÄGG-Diagramm für 0,128 M  $H_3PO_4$  [11], in dem der Konzentrationsbereich an tertiärem Phosphat (heller Bereich: Punkt 3) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung für  $T = 65\text{ °C}$  angegeben wird. Innerhalb dieses metastabilen Bereiches (OSTWALD-MIERS-Bereich) können bereits gebildete Keime weiterwachsen. Auf der Metalloberfläche kann eine heterogene Keimbildung einsetzen. Oberhalb dieses Bereiches (Punkt 4) kann es zur homogenen Keimbildung und damit zur spontanen Ausfällung von Phosphaten im gesamten Bad kommen. Unterhalb der Löslichkeitskurve (Punkt 1) werden bereits gebildete Kristalle wieder aufgelöst.

Interessant ist nun, den zeitlichen und ortsabhängigen Verlauf dieser pH-Verschiebung generell zu analysieren. Optimale Resultate liefert der direkte Vergleich des Standard-Zink-Phosphat-Bades mit einem  $Ni^{2+}$ -haltigen Bad.

Abbildung 4-15 zeigt pH-Transienten, die für  $z = 1\text{ }\mu\text{m}$  oberhalb einer elektropolierten Stahloberfläche in unterschiedlichen Bädern unter typischen Phosphatierbedingungen ( $T = 65\text{ °C}$ , pH 2,8) gemessen wurden. Zunächst wurde als Referenzbad ein nicht-schichtbildendes Zink-Phosphatbad (ohne ZnO) vermessen. Verglichen mit dem pH-Wert des Bades, steigt der pH-Wert zunächst innerhalb der ersten 3 Sekunden auf  $\text{pH} = 4,2$  an, um dann exponentiell auf  $\text{pH} = 3,0$  abzufallen. Das Standard-Zink-Phosphat-Bad verursacht innerhalb der ersten 10 Sekunden einen kontinuierlichen pH-Anstieg auf  $\text{pH} = 4,7$ . Während der folgenden 45 Sekunden kommt es dann zu mehreren, lokalen pH-Sprüngen bis  $\text{pH} = 6,3$ . Danach erreicht der pH einen nahezu konstanten Wert von  $\text{pH} = 4,6$  mit leicht fallender Tendenz. Dieser Effekt der pH-Sprünge läßt sich auf die Bildung von Phosphatkristallen direkt vor der Elektrodenspitze zurückführen. Poren (ca.  $1\text{ }\mu\text{m}^3$ ) zwischen den Kristallen können durch den eingeschränkten Austausch mit dem Bad innerhalb von einer Sekunde eine derartige Protonen-Abreicherung verursachen, daß pH-Werte über  $\text{pH} = 6$  erreicht werden können [25][44]. In dem 1000 ppm  $Ni^{2+}$ -haltigen Zink-Phosphatbad steigt der pH innerhalb der ersten 5

Sekunden auf pH = 6,3. In den darauffolgenden 20 Sekunden stabilisiert sich der pH durch einen exponentiellen Abfall auf pH = 4,5.

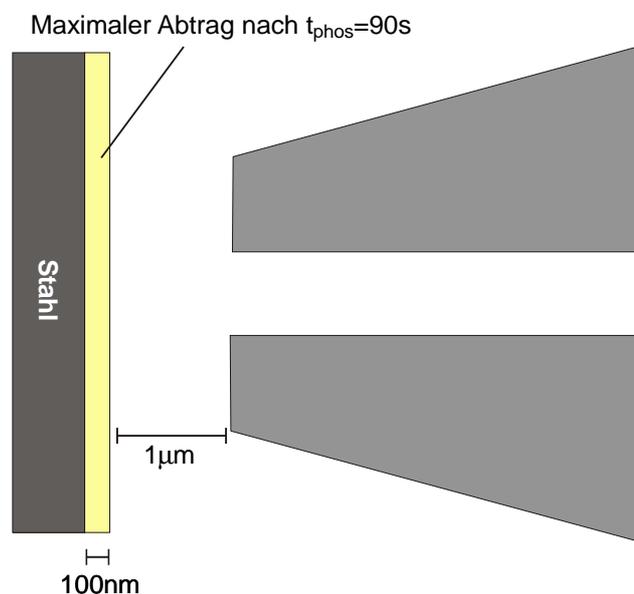


**Abbildung 4-15: pH-mikroskopische Untersuchung des Phosphatierprozesses im Abstand  $z = 1 \mu\text{m}$  vor der elektropolierten Oberfläche von Stahl 1405 in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit. Verwendet wurde ein mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Zusatz variiertes Zink-Phosphatbad, ein Standard-Zink-Phosphatbad und ein "nicht-schichtbildendes" Bad ohne ZnO bei  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$  und pH 2,8.**

Bei diesen Analysen handelt es sich nicht um Einzelmessungen, sondern um mehrfach reproduzierte pH-Transienten. Es soll allerdings an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, daß für jede Messung in den Phosphatierbädern etwa 25

Mikro-Elektroden benötigt wurden. Die meisten Elektroden wurden direkt durch das Wachstum der Phosphatkristalle an der Elektrodenspitze zerstört. Einige Elektroden erwiesen sich aber auch als nicht ausreichend temperaturstabil. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden daher vor und nach jeder Messung bei 65°C eine Eichkurve aufgezeichnet, um eventuelle Abweichungen in der pH-Empfindlichkeit zu berücksichtigen.

Weiterhin sollte insgesamt bei technischen Systemen dieser Art beachtet werden, daß die Positionierung der Mikroelektrode zu Beginn des korrodierenden Prozesses erfolgte. Durch Korrosion des Grundmaterials kann sich der Abstand zur Elektrode vergrößern, wie das Modellbild in Abbildung 4-16 zeigt. Unter Annahme der aus Abbildung 4-12 ermittelten Korrosionsstromdichte  $i_{\text{korr}} = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , konnte in unserem Fall mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes nach  $t_{\text{phos}} = 90 \text{ s}$  ein maximaler Abtrag von 100 nm berechnet werden. Dieser Wert liegt im Rahmen der Positioniergenauigkeit der Mikroelektrode in z-Richtung und beeinflußt daher nicht die Interpretation der pH-Transienten.



**Abbildung 4-16: Modellbild zur Positionierung der pH-Mikroelektrode unter Berücksichtigung der max. Beizabtrages nach  $t_{\text{phos}} = 90 \text{ s}$ .**

Abbildung 4-17 zeigt ein doppellogarithmisches Diagramm dieser pH-Transienten als Funktion des Abstandes von der Oberfläche ( $z = 1-50 \mu\text{m}$ ) und der Phosphatierzeit  $t_{\text{phos}}$ . Abhängig von der Badzusammensetzung ist ein deutlich unterschiedliches Verhalten erkennbar. Verglichen mit dem Modellbad, zeigt sich innerhalb der ersten 10 Sekunden im  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen Bad ein wesentlich höherer und ausgebreiteter pH-Gradient bis zu einem Abstand von  $z = 20 \mu\text{m}$ . Die Tatsache, daß die pH-Sprünge in Abbildung 4-15 im  $\text{Ni}^{2+}$ -Bad innerhalb der ersten 15 Sekunden bzw. im Modellbad innerhalb der ersten 60 Sekunden stattfinden, zeigt, daß die Bildungsgeschwindigkeit einer dichten Phosphatschicht stark von Badzusätzen wie  $\text{Ni}^{2+}$  beschleunigt werden kann. Wie schon in Kap. 4.3.1.1 erläutert wurde, beschleunigt Nickel im Vergleich zu Eisen die Reduktion von Protonen. Einen weiteren Erklärungsansatz bietet der zunehmend quaderförmige Habitus mit steigender  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration, der die Dichte der Phosphatschicht und somit den maximalen Bedeckungsgrad steigert. Beide Bäder zeigen auch nach  $t_{\text{phos}} = 90 \text{ s}$  eine starke pH-Verschiebung verglichen mit dem pH-Wert des Bades von 2,8. Dies weist auf eine aktive Eisenauflösung und somit eine hohe Korrosionsstromdichte  $i_{\text{kor}}$  trotz der Bedeckung mit Phosphat hin.

Abbildung 4-18 zeigt den Verlauf der Protonenkonzentration für verschiedene Phosphatierzeiten im direkten Vergleich der Bäder. Die Konzentration sinkt vom stationären Wert des Bades mit ca.  $1,5 \text{ mmol/l}$  an der Oberfläche bis auf praktisch 0 ab. Dabei ist die Abnahme in Anwesenheit von Nickel bereits während der ersten Sekunde deutlich stärker. Aus der Nernstschen Diffusionsschichtdicke, die aus den Gradienten bestimmt werden kann, erhält man für  $t_{\text{phos}} = 15 \text{ s}$  eine Diffusionsstromdichte von  $i_{\text{diff}} = 3,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  für ein  $\text{Ni}^{2+}$ -haltiges Bad und  $i_{\text{diff}} = 4,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  für ein Standard-Zink-Phosphatbad.

Anhand dieser Auftragung kann auch eindeutig nachgewiesen werden, daß sich der Gradient bei hohen Phosphatierzeiten wieder zurüchbildet. *Klusmann* [11] hatte hierzu bereits theoretische Überlegungen in Form eines Modells veröffentlicht. Die in-situ-Analyse kann nun quantitative Aussagen über den Verlauf dieser Rückbildung in Abhängigkeit von der Badzusammensetzung machen. Von  $t_{\text{phos}} = 90 \text{ s}$  nach  $t_{\text{phos}} = 180 \text{ s}$  bildet sich die Diffusionsschichtdicke  $\delta_{\text{N}}$  im Zink-Phosphatbad von  $\delta_{\text{N}}(90\text{s}) = 14 \mu\text{m}$  auf  $\delta_{\text{N}}(180\text{s}) = 11 \mu\text{m}$  zurück. Im  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen

Bad bildet sich die Diffusionsschicht von  $\delta_N(90s) = 21 \mu\text{m}$  auf  $\delta_N(180s) = 12 \mu\text{m}$  zurück.

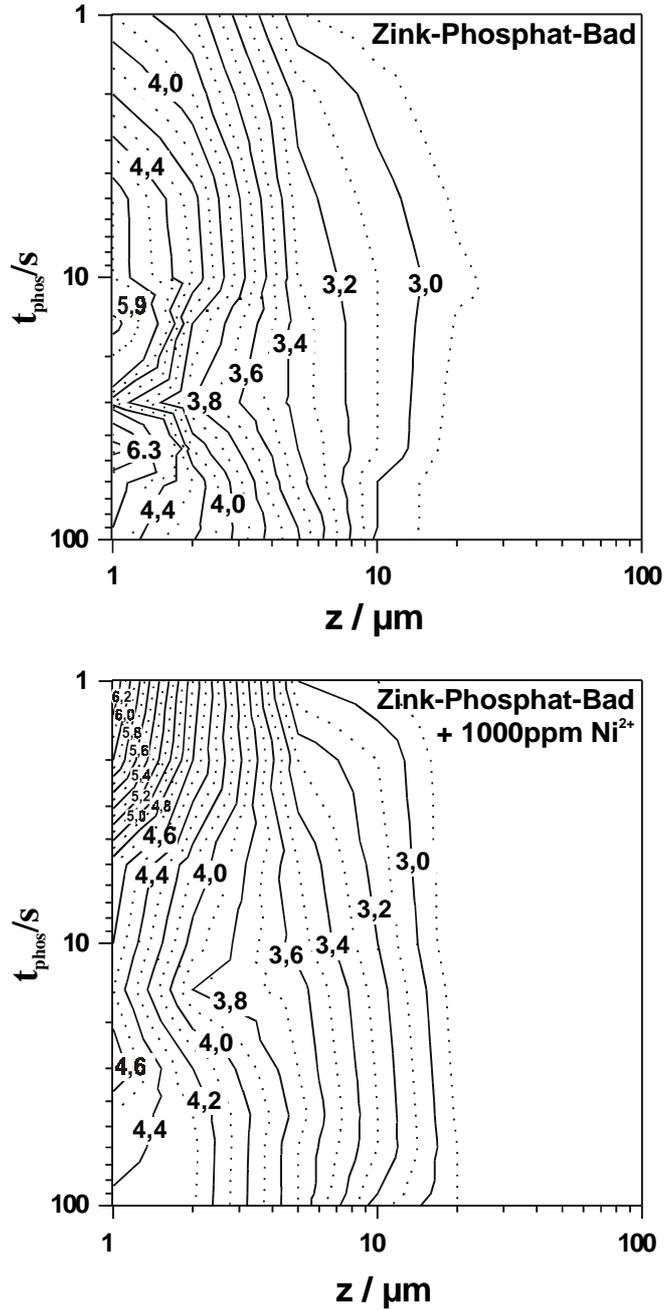


Abbildung 4-17: Mit pH-Mikroelektroden gemessene Abhängigkeit des pH vom Abstand von der elektropolierten Stahlprobe und von der Phosphatierzeit  $t_{\text{phos}}$  für ein Standard-Zinkphosphat-Bad und ein Zinkphosphatbad mit 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-Zusatz. (T = 65 °C, pH = 2,8)

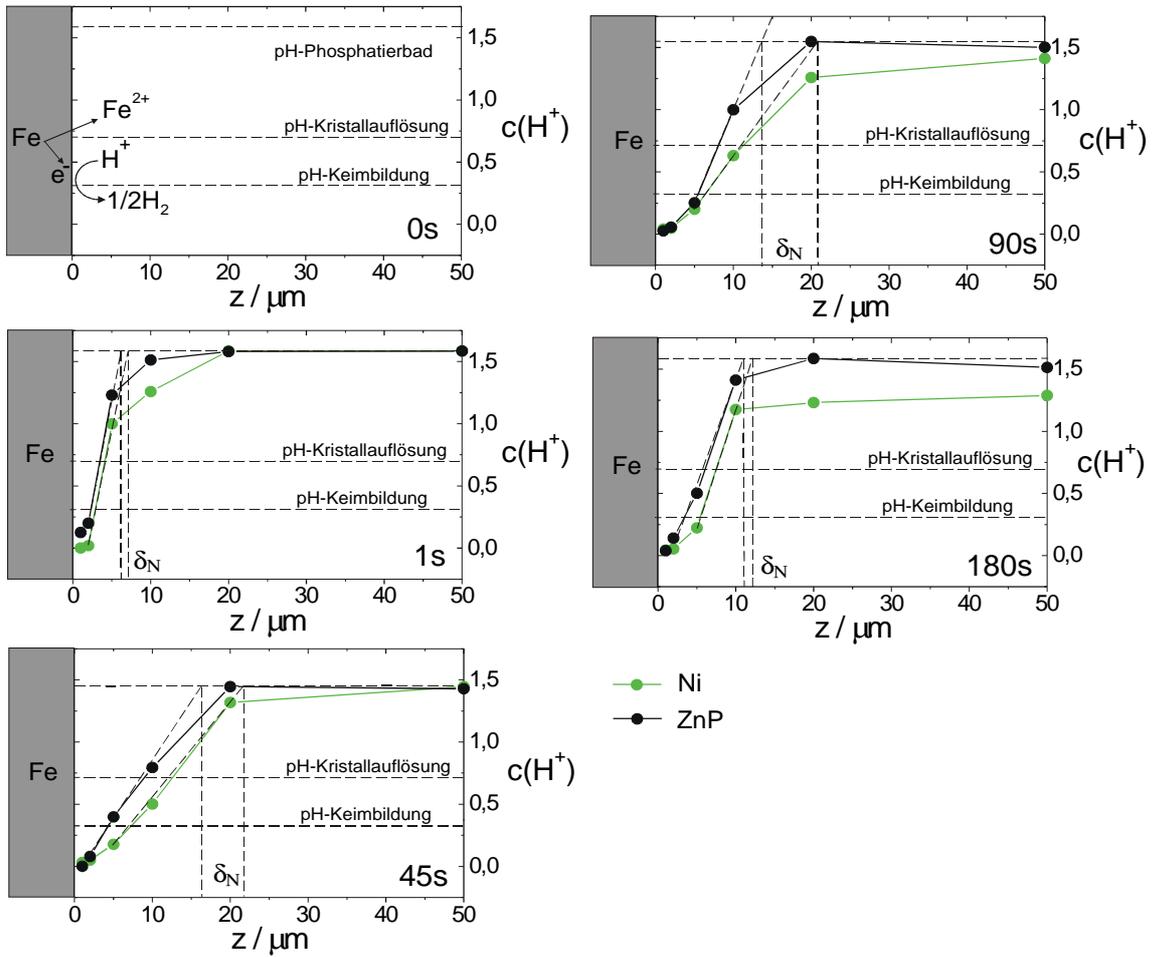


Abbildung 4-18: Protonenkonzentrationen nach  $t_{phos} = 0\text{ s}$ ,  $1\text{ s}$ ,  $45\text{ s}$ ,  $90\text{ s}$ ,  $180\text{ s}$  gegen den Abstand von der Oberfläche  $z$  für ein Standard-Zink-Phosphat-Bad und Zinkphosphatbad mit  $1000\text{ ppm Ni}^{2+}$ -Zusatz. ( $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2,8$ ).

### 4.3.2 Schichtbildungskinetik

Die Aufklärung der Schichtbildung in Abhängigkeit von den Badparametern setzt einige grundlegende Informationen über die Bildungskinetik voraus.

In einfacher Weise sind zuverlässige kinetische Daten durch zeitabhängige Analyse der Keimdichte  $N_K$  (Abbildung 4-19) und durch gravimetrische Analysen des Schichtgewichtes  $m_K$  (Abbildung 4-20) und des Beizabtrages  $-m_{Fe}$  (Abbildung 4-23) erhältlich.

Abbildung 4-19 zeigt die Keimdichte  $N_K$  ermittelt aus REM-Aufnahmen in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit für verschiedene Bäder.

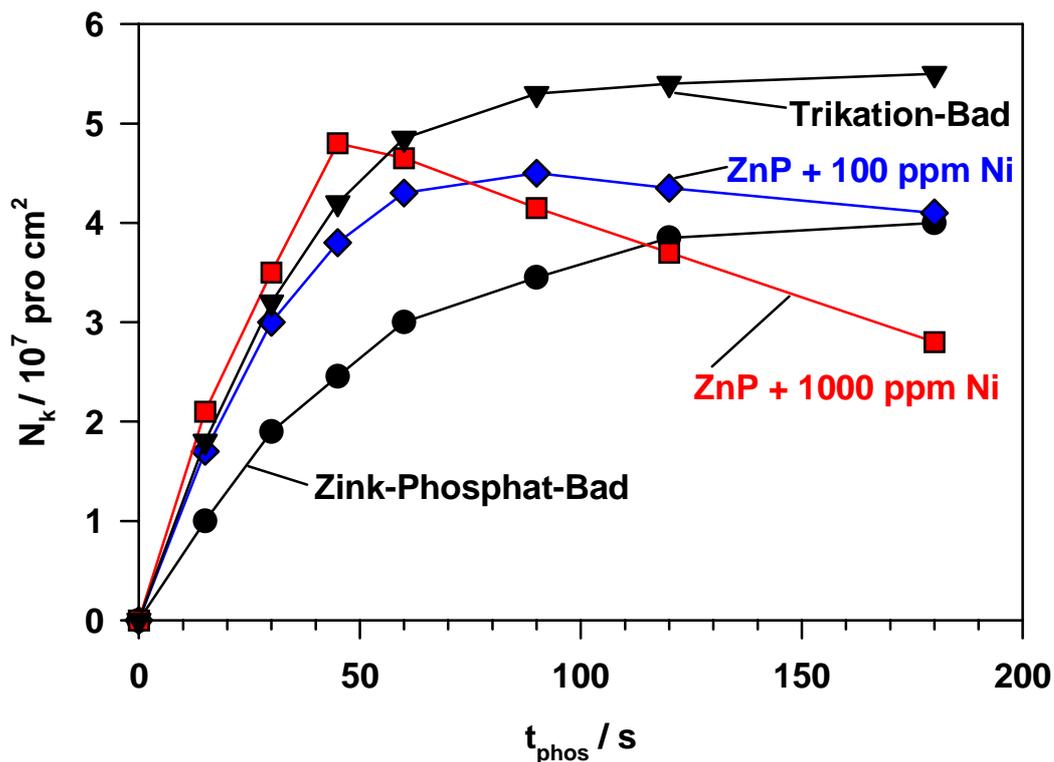


Abbildung 4-19: Keimdichte  $N_K$  der Phosphatkristalle auf Stahl 1405 für verschiedene Bäder in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit. Bäder: pH 2,8;  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Das Standard-Zink-Phosphatbad zeigt eine stetige Zunahme der Kristalldichte, die ab ca. 120 s einem Grenzwert von ca.  $4 \cdot 10^7$  Kristallen pro  $\text{cm}^2$  zustrebt. Das Trikation-Bad zeigt qualitativ den gleichen Verlauf, allerdings mit einem angestrebten Grenzwert von ca.  $5,5 \cdot 10^7$  Kristallen pro  $\text{cm}^2$ . Das mit 100 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  modifizierte Zink-Phosphatbad erreicht nach  $t_{\text{phos}} = 90$  s ein Maximum und fällt anschließend wieder leicht ab. Nach 180 s wird die Keimdichte des Zink-Phosphatbades erreicht. Im 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen Bad wird dieses Maximum schon nach 45 s erreicht. Der anschließende Abfall ist wesentlich steiler und erreicht nach 180 s einen Wert von ca.  $2,7 \cdot 10^7$  Kristallen pro  $\text{cm}^2$ , der unterhalb des Zink-Phosphatbades liegt. Der Abfall der Keimdichte kann prinzipiell auf eine Auflösung oder ein Abplatzen der Kristalle mit zunehmender  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration des Bades zurückgeführt werden.

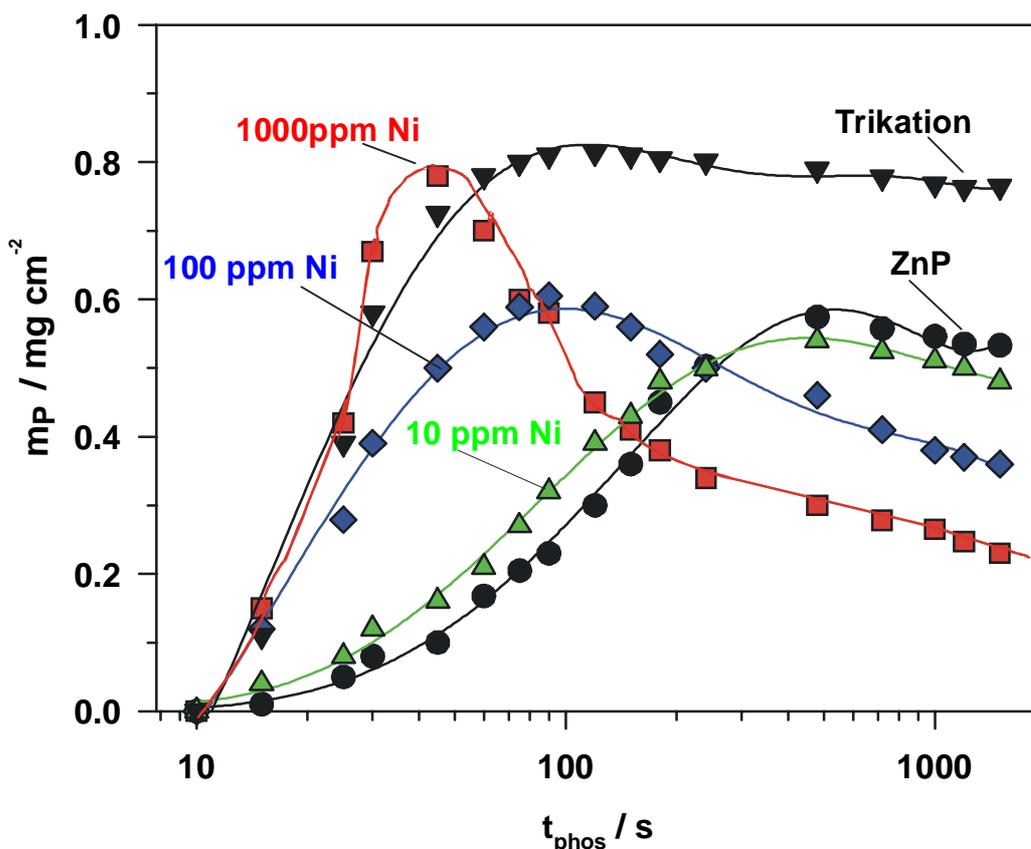
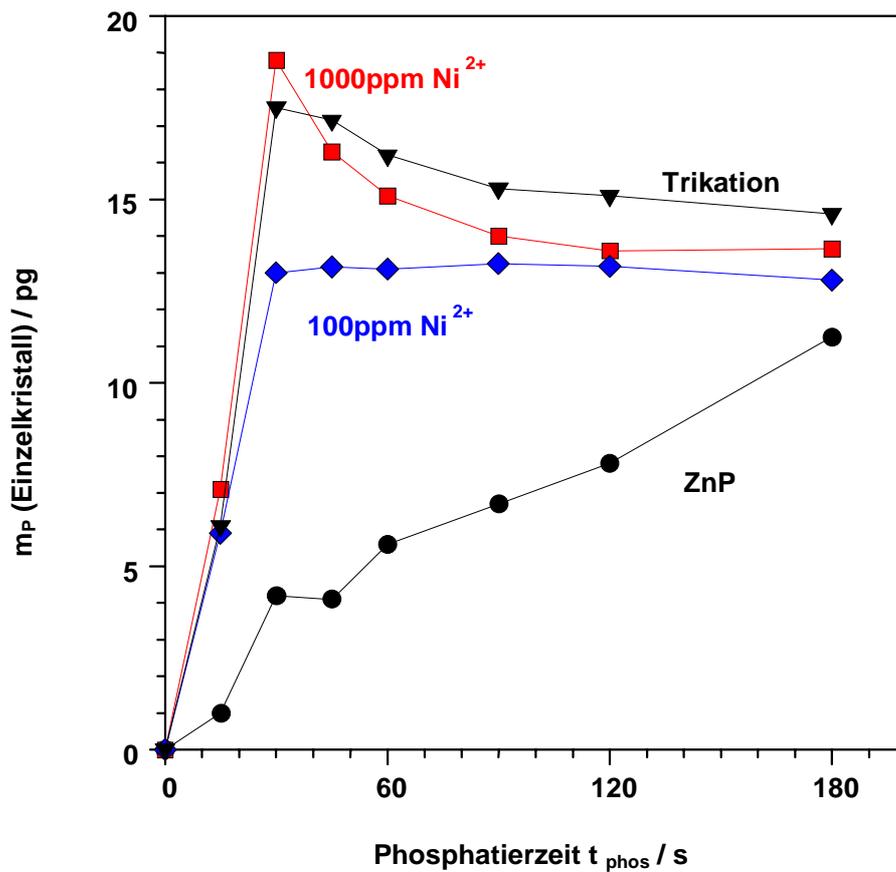


Abbildung 4-20: Gewicht der Phosphatschicht bestimmt aus gravimetrischen Messungen auf Stahl 1405 für verschiedene Phosphatierbäder (pH 2,8;  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

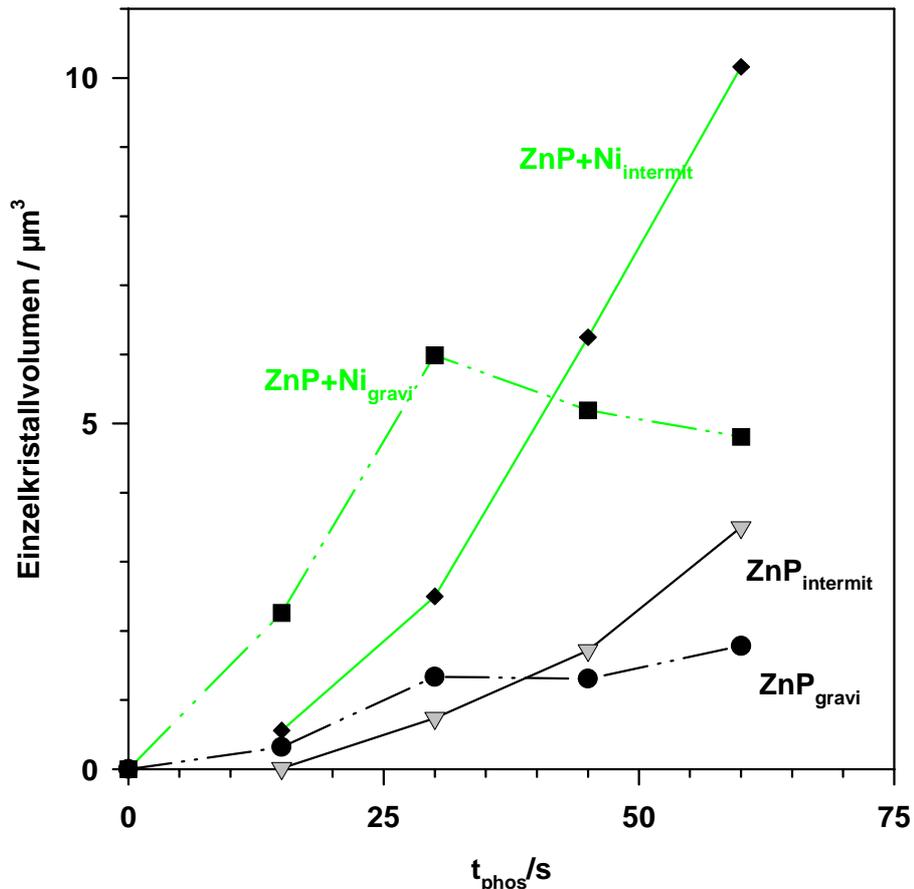
Dieses Verhalten spiegelt sich ebenfalls in den gravimetrisch bestimmten Werten für das Schichtgewicht in Abbildung 4-20 wieder (Die experimentellen Bedingungen und die Berechnung des Gewichtes sind in Kap. 2.2.4 beschrieben). Das Triktionbad zeigt im Vergleich zum Standard-Zink-Phosphatbad einen wesentlich schnelleren Anstieg des Schichtgewichtes. Das Maximum im Zink-Phosphatbad ist nach  $t_{\text{phos}} = 450$  s mit  $0,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  erreicht. Anschließend sinkt das Gewicht durch partielle Auflösung der Kristalle leicht ab [8]. Die Zugabe von  $10 \text{ ppm Ni}^{2+}$  bewirkt zunächst in den ersten 180 s ein beschleunigtes Kristallwachstum. Ein etwas geringeres Gewichtmaximum wird ebenfalls nach 450 s erreicht. Der anschließende leichte Abfall fällt allerdings etwas stärker aus. Das  $100 \text{ ppm Ni}^{2+}$ -Bad bewirkt eine extreme Beschleunigung des Schichtwachstums bis zum Erreichen des Maximums bei  $t_{\text{phos}} = 90$  s. Ähnlich wie in Abbildung 4-19 erreicht das Gewicht nach  $t_{\text{phos}} = 180$  s die Werte des Zink-Phosphatbades um dann noch weiter abzufallen. Im  $1000 \text{ ppm Ni}^{2+}$ -haltigen Bad wird dieses Verhalten noch extremer deutlich. Hierbei wird wie bei der Keimdichte  $N_K$  das Maximum von  $0,8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  nach  $t_{\text{phos}} = 45$  s erreicht und der sich daran anschließende Gewichtsverlust verläuft nahezu exponentiell bis zu Werten von ca.  $0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , der ca. 25% des ursprünglichen Schichtgewichtes entspricht. Das Schichtgewicht während der Triktion-Phosphatierung verläuft in den ersten 30s ähnlich schnell wie in dem  $1000 \text{ ppm Ni}^{2+}$  Bad. Es erreicht nach  $t_{\text{phos}} = 100$  s ein Maximum und fällt anschließend innerhalb der folgenden 1000s nur sehr leicht um ca. 7 % des max. Schichtgewichtes ab. Es zeigt insgesamt das stabilste Verhalten.

Durch Division des Schichtgewichtes  $m_P$  durch die Keimdichte  $N_K$  erhält man das durchschnittliche Gewicht eines einzelnen Kristalls. In Abbildung 4-21 ist im Vergleich das Verhalten des Kristallgewichtes in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit für die verschiedenen Bäder dargestellt.



**Abbildung 4-21: Gewicht eines einzelnen Kristalls, ermittelt aus dem Schichtgewicht  $m_P$  geteilt durch die Keimdichte  $N_K$  für verschiedene Bäder.**

Das Standard-Zink-Phosphatbad zeigt einen approximativ linearen Verlauf, während bei allen anderen Bädern innerhalb der ersten 30 s das maximale Gewicht erreicht wird. Im 100 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Bad bleibt das Gewicht nach 30 s fast konstant. Im Trikation-Bad findet man nach Erreichen des Maximums von 17,5 pg innerhalb der nächsten 150 s einen leichten exponentiellen Abfall auf ca. 85 % des max. Gewichtes. Im 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Bad beobachtet man mit einem max. Gewicht von ca. 19 pg und einem Abfall auf 70 % des max. Gewichtes einen stärker ausgeprägten Verlauf. Die Tatsache, daß das durchschnittliche Gewicht eines Einzelkristalls nach 30 s wesentlich höher liegt als bei fortschreitender Phosphatierung kann auf eine vorübergehende Schlamm- bildung zurückgeführt werden. Eine nach  $t_{\text{phos}} = 30$  s einsetzende neue Keimbildung und somit Verringerung des durchschnittlichen Gewichtes kann nach Abbildung 4-19 ausgeschlossen werden.

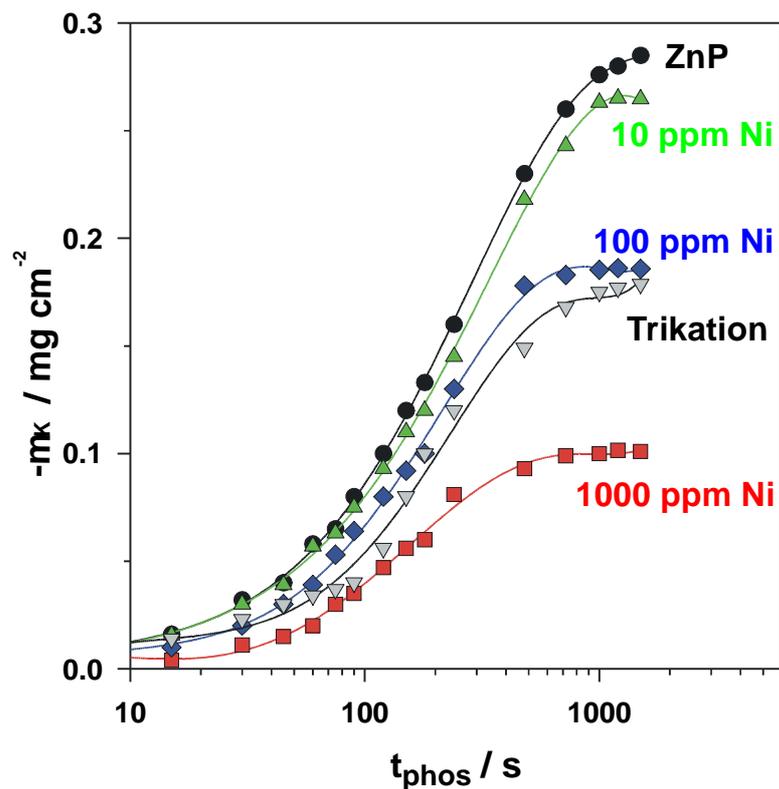


**Abbildung 4-22: Vergleich des Einzelkristallvolumens aus den gravimetrischen Untersuchungen und den AFM-Analysen aus der intermittierenden Phosphatierung (Abb. 4.11); ZnP: Zink-Phosphat-Bad; ZnP+Ni:Zink-Phosphatbad mit 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>.**

Durch Division des Einzelkristall-Gewichtes mit der durchschnittlichen Dichte von Phosphatkristallen (3,14 g/cm<sup>-3</sup> [1]) erhält man das durchschnittliche Volumen eines Kristalls. Vergleicht man diese Werte mit den Kristall-Volumina aus Kap.4.2.2.2, die im Rahmen der intermittierenden Phosphatierung mit dem REM und AFM bestimmt wurden, so fallen erwartungsgemäß starke Unterschiede auf.

Sowohl im Standard-Zink-Phosphat-Bad als auch im Ni<sup>2+</sup>-haltigen Bad beobachtet man bei den Ergebnissen aus der Intermittierenden Phosphatierung eine höhere Inkubationszeit, die durch die verzögerte pH-Einstellung hervorgerufen durch die Unterbrechung erklärt werden kann. Innerhalb der ersten 30 Sekunden weisen die Kristalle aber ein ähnliches Wachstumsverhalten auf. Nach 30 s fällt das Volumen-

Wachstum der gravimetrisch vermessenen Kristalle merklich ab. Während der intermittierenden Phosphatierung wird das Wachstum hingegen stetig fortgesetzt. Ein Grund liegt sicherlich darin, daß während der intermittierenden Phosphatierung ein und derselbe Kristall vermessen wurde und somit kein über die Keimzahl gemittelter Wert erhalten werden konnte.



**Abbildung 4-23: Gravimetrisch bestimmter Beizabtrag  $-m_K$  in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit für verschiedene Bäder.**

Der Beizabtrag des Stahls während der Phosphatierung ändert sich erwartungsgemäß stark mit der Badzusammensetzung (Abbildung 4-23). Ausgehend vom Standard-Zink-Phosphatbad sinkt  $-m_K$  mit steigender  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration stark ab.

Nach ca. 1000 s wurden während einer Phosphatierung in einem 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Bad nur ca.  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  durch Korrosion abgetragen. Dies entspricht etwa 38 % des Beizabtrages in einem Zink-Phosphatbad und ca. 60% von  $-m_K$  im Triktion-

Bad. Obwohl das Triktion-Bad ebenfalls neben 100 ppm  $Mn^{2+}$ , 1000 ppm  $Ni^{2+}$  enthält, verhält es sich bei hohen Phosphatierzeiten ähnlich dem 100ppm  $Ni^{2+}$ -Bad. Analysiert man das Beizverhalten bei Phosphatierzeiten in den ersten 120 s, so können in Abbildung 4-24 verschiedene charakteristische Bereiche zwischen den Bädern unterschieden werden.

Zunächst steigt der Beizabtrag in den ersten Sekunden bei allen Bädern mit einer Geschwindigkeit von  $60 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$ . In dem Standard-Zinkphosphatbad wird nach ca. 30 s eine Verringerung der Geschwindigkeit auf  $50 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$  beobachtet. Ähnlich verhält sich das 10 ppm  $Ni^{2+}$ -Bad, bei dem einige Sekunden früher die Beizgeschwindigkeit auf  $45 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$  sinkt. Mit zunehmender  $Ni^{2+}$ -Konzentration, wird nun zum einen der Zeitpunkt der Geschwindigkeitsänderung und die Beizgeschwindigkeit selber verringert. Im 100 ppm  $Ni^{2+}$ -Bad verringert sich der Wert nach 20 s auf  $42 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$ . Das 1000 ppm  $Ni^{2+}$ -Bad stellt einen Sonderfall dar. Hier verringert sich nach 17 s die Beizgeschwindigkeit zunächst auf  $9 \mu g \cdot cm^{-2}$  um dann nach 35 s wieder auf einen Wert von  $27 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$  anzusteigen. Die Vermutung liegt nahe, daß in der Zeit  $17 s < t_{phos} < 35 s$  eine  $Ni^0$ -Zementation die Beizgeschwindigkeit auf fast Null herabsenken läßt. Mit dem Beginn des vermuteten Abplatz-Prozesses der Kristalle (Abbildung 4-19) und der somit steigenden freien Stahl-Fläche steigt die Beizgeschwindigkeit wieder an. Das Triktion-Bad zeigt nach ca. 23 s eine Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit auf  $22 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$  und somit im Bereich  $23 s < t_{phos} < 120 s$  die geringste Beizgeschwindigkeit.

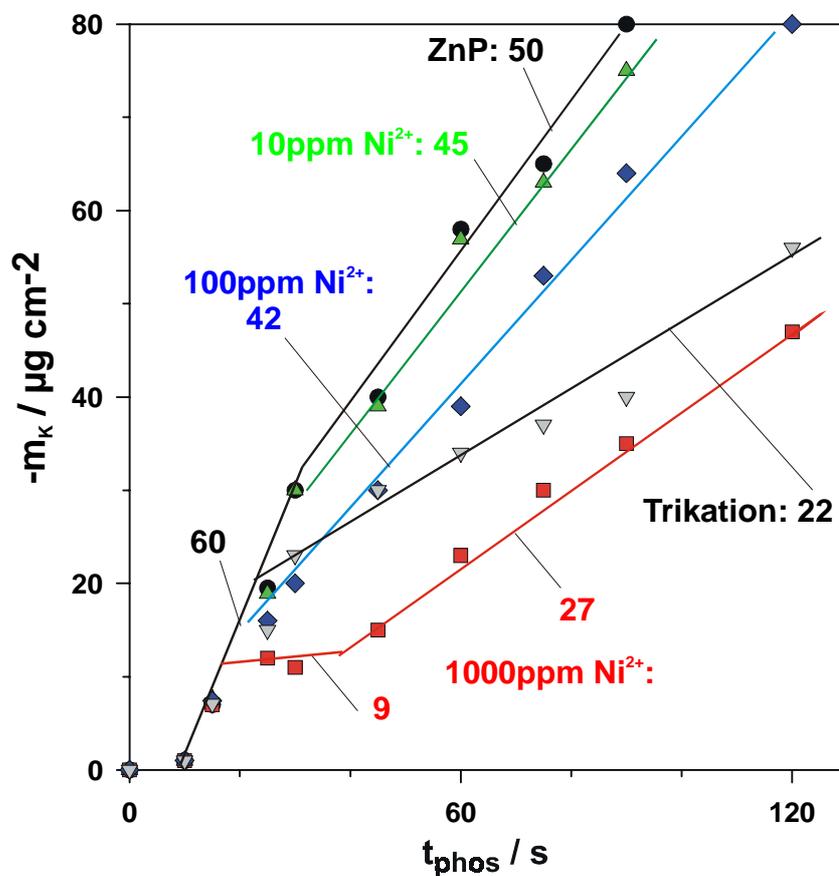


Abbildung 4-24: Gravimetrisch bestimmtes Beizgewicht als Funktion der Phosphatierzeit für  $t_{\text{phos}} < 120$  s unter Angabe der Beizgeschwindigkeiten (Angaben in  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Die Korrosionsstromdichte  $i_{\text{korr}}$  lässt sich aus den gravimetrischen Daten durch

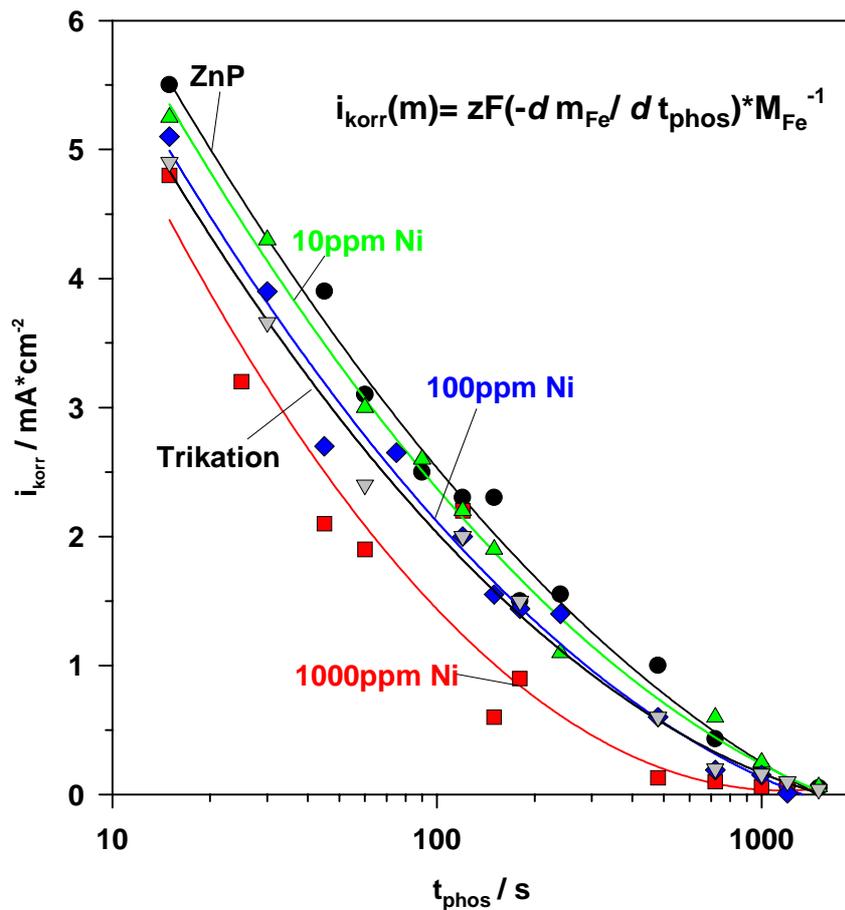
$$i_{\text{korr}} = z \cdot F \cdot \frac{-\Delta m_K / \Delta t}{M_{\text{Fe}}} \quad (4-20)$$

bestimmen und wird in Abbildung 4-25 für die verschiedenen Bäder in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit  $t_{\text{phos}}$  dargestellt.

Eine kontinuierliche Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit wird sichtbar, die durch den Nickelzusatz vermindert wird. Diese Verminderung fällt deutlich geringer aus als aufgrund der Nickelzementation zunächst zu erwarten wäre. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß sich durch die Nickelzementation ein Anstieg des Elektrodenpotentials um ca. 60 mV ergibt [25]. Außerdem ist die Aufrauung der

Stahloberfläche während des Beizangriffes durch den Rauheitsfaktor  $r$  zu berücksichtigen. Die scheinbare Stromdichte in Abbildung 4-24, die auf die geometrische Oberfläche bezogen ist, muß bei genauer Betrachtung durch Gl. (4-21) beschrieben werden [40]:

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{corr},0} \cdot \theta_{\text{Fe},0} \cdot r_{\text{Fe}} \cdot \exp(\alpha 2 F \eta / RT) \quad (4-21)$$



**Abbildung 4-25: Korrosionsstromdichte  $i_{\text{corr}}$  in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit, berechnet aus gravimetrischen Daten.**

Das bedeutet, daß die Verringerung der aktiven Eisenoberfläche tatsächlich sehr viel stärker ist als man aufgrund von Abbildung 4-25 zunächst vermuten wird. Aus der Zunahme der Überspannung  $\eta$  um 60 mV ergibt sich mit einem b-Faktor von 40 mV für den anodischen Teilprozeß eine Zunahme der wahren Stromdichte um mehr als den Faktor 10. Außerdem muß noch die Zunahme der Rauheit während des Phosphatierprozesses berücksichtigt werden. Andererseits führt eine

Bedeckung mit Korrosionsprodukten wahrscheinlich zu einer zusätzlichen Passivierung. Zusammenfassend muß angenommen werden, daß der Bedeckungsgrad des aktiven Eisens auf wenige Prozent abfällt.

Zur Charakterisierung von technischen Phosphatbädern wird nach [1] als Phosphatierausbeute das Schichtgewicht  $m_P$  durch den Beizabtrag  $-m_K$  dividiert (Abbildung 4-25).

$$X = \frac{m_P}{m_K} \quad (4-22)$$

Unter der Annahme, daß die Reduktion der Protonen über das Nitrit beschleunigt und Eisen durch gelösten Luftsauerstoff zu  $Fe^{3+}$  oxidiert wird, ergibt sich für eine 100 %ige Phosphatierausbeute für 1 g zu  $Fe^{3+}$  oxidiertes Eisen eine erzeugte Masse von maximal 12 g  $Me_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  oder entsprechend höhere Massen an stärker hydratisierten Phosphaten.

Bei Bildung von Hydrogenphosphaten kann diese Ausbeute nochmals um 50% gesteigert werden. Das Standard-Zink-Phosphatbad weist mit  $m_P/m_K < 3$  Werte auf, die mit Literaturangaben aus [1] übereinstimmen. Mit zunehmender  $Ni^{2+}$ -Konzentration steigt die Phosphatierausbeute. Hierbei werden v.a. in den ersten 100 s vom 1000 ppm  $Ni^{2+}$ -Bad und vom Triktion-Bad Werte erreicht, die oberhalb einer 100 %igen Phosphatierausbeute zu liegen scheinen. Anschließend fallen diese Werte wieder exponentiell unterhalb von 10. Erklärt werden kann dieses Phänomen zum einen durch eine mögliche Schlamm Bildung, die auch schon in der Interpretation der Einzelkristall-Gewichte in Abbildung 4-20 berücksichtigt werden mußte. Zum anderen kann auch nicht vollkommen ausgeschlossen werden, daß sich beim  $CrO_3$ -Beizen Nebenprodukte in Zusammenhang mit der hohen  $Ni^{2+}$ -Konzentration bilden können.

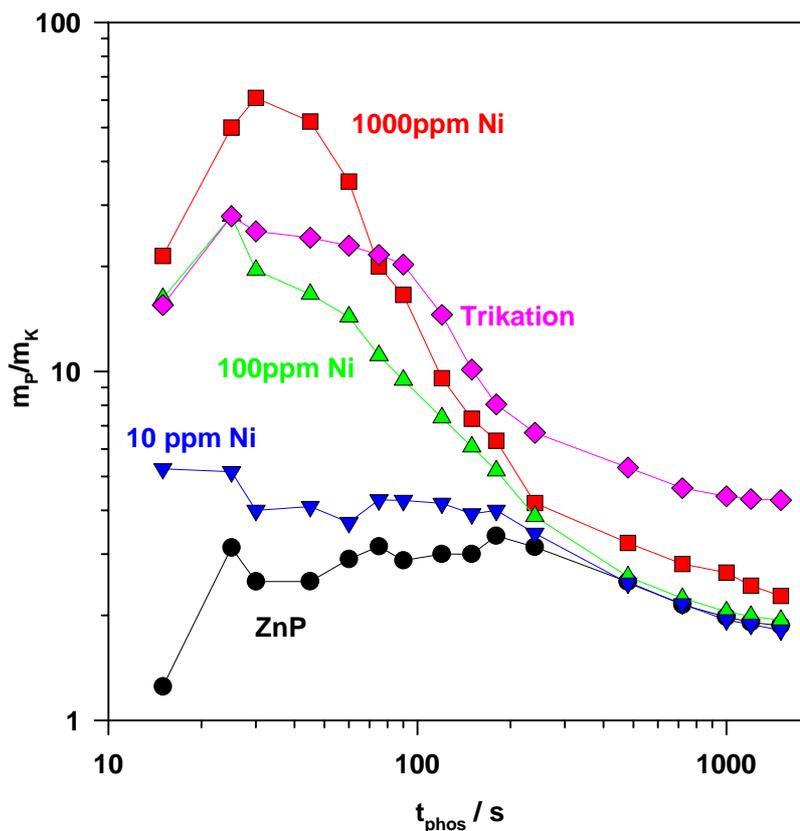
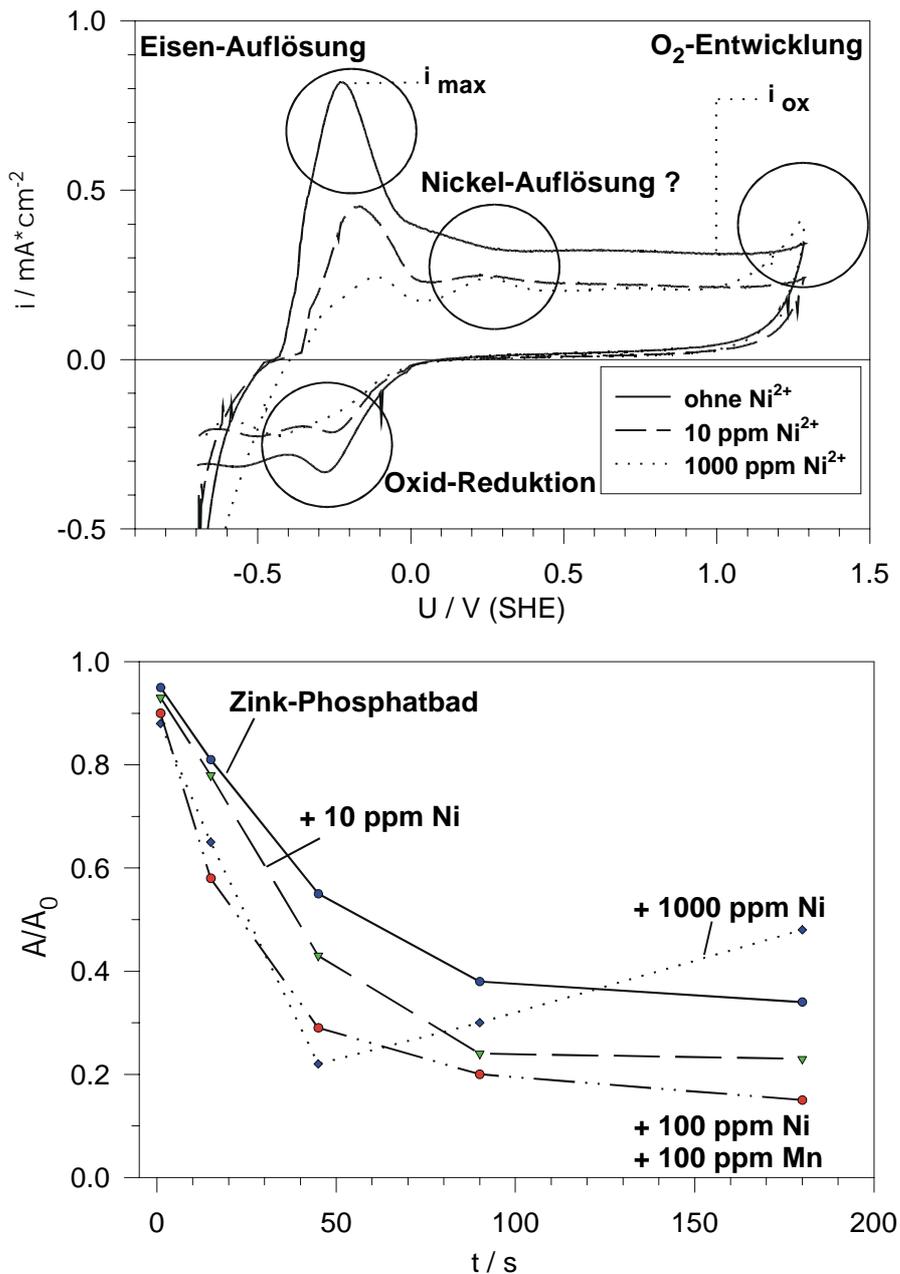


Abbildung 4-26: Gewichtsverhältnis „Schichtgewicht/Beizabtrag“ als Funktion der Phosphatierzeit für Stahl 1405 in verschiedenen Phosphatierbädern.

#### 4.3.3 Bedeckungsgrad

Wie in Kapitel 3-3 schon ausführlich beschrieben wurde, kann anhand des Oxidladekurventests der Bedeckungsgrad eines Substrates bestimmen werden. Dieser Porentest ist auch auf phosphatierten Stahl angewendet worden, wobei die Badzusammensetzungen variiert wurden.

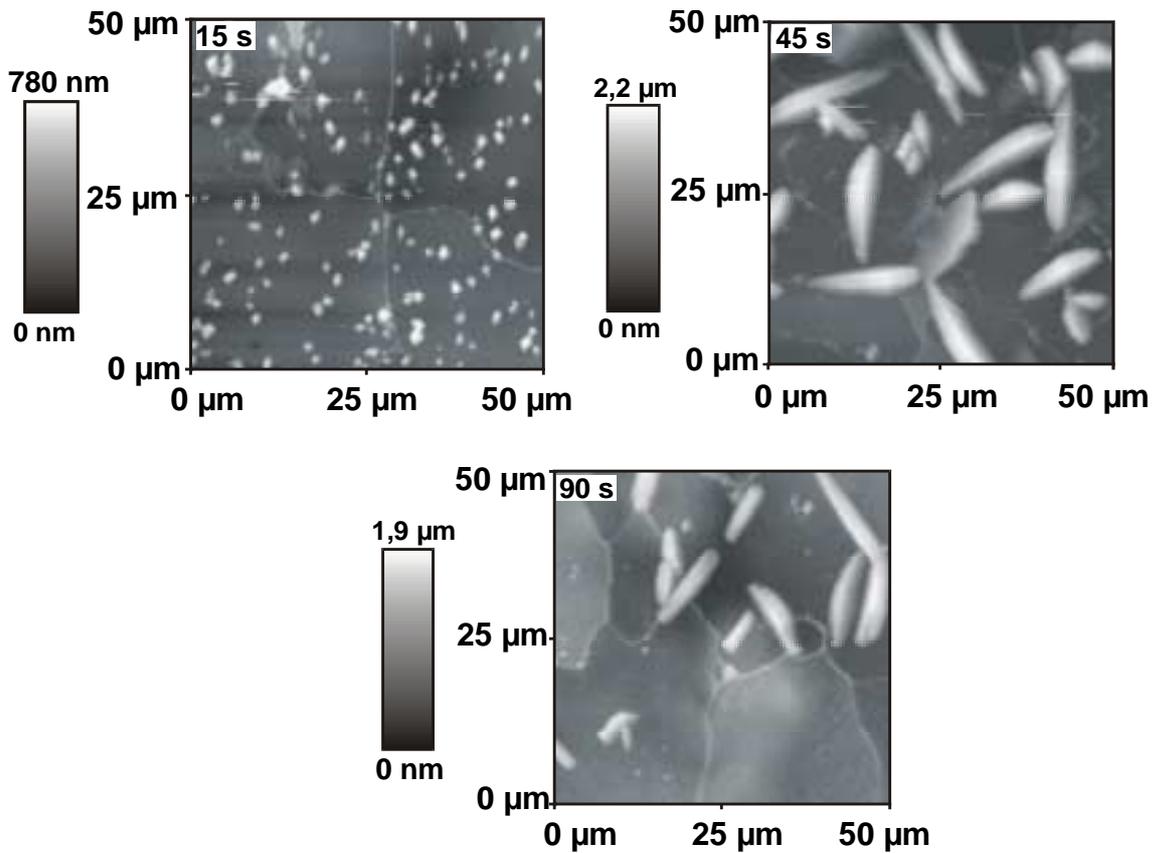
Abbildung 4-27 zeigt die Zyklovoltammogramme in Boratpuffer (pH 7,1) und die Auswertung des Tests. Neben der aktiven Eisenauflösung bei  $U = -0,3$  V (SHE) findet man bei erhöhten  $Ni^{2+}$ -Konzentrationen im Phosphatierbad einen weiteren Peak bei  $U = 0,25$  V (SHE), der auf eine  $Ni^0$ -Oxidation schließen lässt. In der Auftragung des freien Substratanteils  $A/A_0$  zeigt das Standard-Zink-Phosphatbad eine exponentielle Abnahme der freien Oberfläche bis zu einem Bedeckungsgrad von ca. 70% nach  $t_{phos} = 180$  s.



**Abbildung 4-27:** a) Potentiodynamische Strom-Spannungskurven von Stahlproben, die in unterschiedlichen Bädern für  $t_{\text{phos}} = 15 \text{ s}$  phosphatiert wurden. ( $dU/dt = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , Elektrolyt: Borat-Puffer pH 7,1). b) Freie Stahloberfläche, bestimmt aus  $i_{\text{ox}}$  nach Gl. (3-1) für verschiedene Bäder.

Das Triktionbad erzeugt in derselben Phosphatierzeit einen Bedeckungsgrad von fast 90%. Ergänzend zu den Untersuchungen der Keimdichte  $N_k$  und des Schichtgewichtes  $m_P$ , kann man bei der 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Phosphatierung nach  $t_{\text{phos}} = 45 \text{ s}$  einen Anstieg der freien Stahl-Oberfläche nachweisen. Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 4-28 bestätigen die Vermutung, daß es sich tatsächlich

um ein Abplatzen der Kristalle handelt. Nach einer gleichmäßigen Bekeimung nach  $t_{\text{phos}} = 15 \text{ s}$  und einem homogen verteilten Bedeckungsgrad an Phosphatkristallen, findet man auch auf elektropoliertem Stahl nach  $t_{\text{phos}} = 90 \text{ s}$  eine Verringerung der Keimdichte  $N_k$  und eine Zunahme der freien Substrat-Oberfläche. Ein Auflösen der Kristalle kann ausgeschlossen werden, da die Kristalle im Vergleich zu  $t_{\text{phos}} = 45 \text{ s}$  dasselbe Volumen aufweisen.



**Abbildung 4-28: AFM-Aufnahmen von elektropoliertem Stahl, der für 15 s, 45 s und 90 s in einem 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen Zink-Phosphatbad phosphatiert wurden (pH 2,8;  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ).**

#### 4.3.4 Nickelzementation

Wie in Kapitel 3-5 bereits beschrieben, wurde die Wahl des Elektrolyten für den Oxidladekurventest soweit optimiert, daß ein qualitativer und quantitativer Nachweis einer  $\text{Ni}^0$ -Zementationsschicht auf elektrochemischem Weg ermöglicht wurde. Dieser Test wurde nun jeweils für ein Standard-Zink-Phosphatbad mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  und ein Triktionbad (1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  + 100 ppm  $\text{Mn}^{2+}$ ) und vergleichend mit den entsprechenden „nicht-schichtbildenden“ Bädern (ohne  $\text{Zn}^{2+}$ ) durchgeführt. Abbildung 4-29 zeigt die Auswertung des  $\text{Ni}^0$ -Bedeckungsgrades für die verschiedenen Bäder.

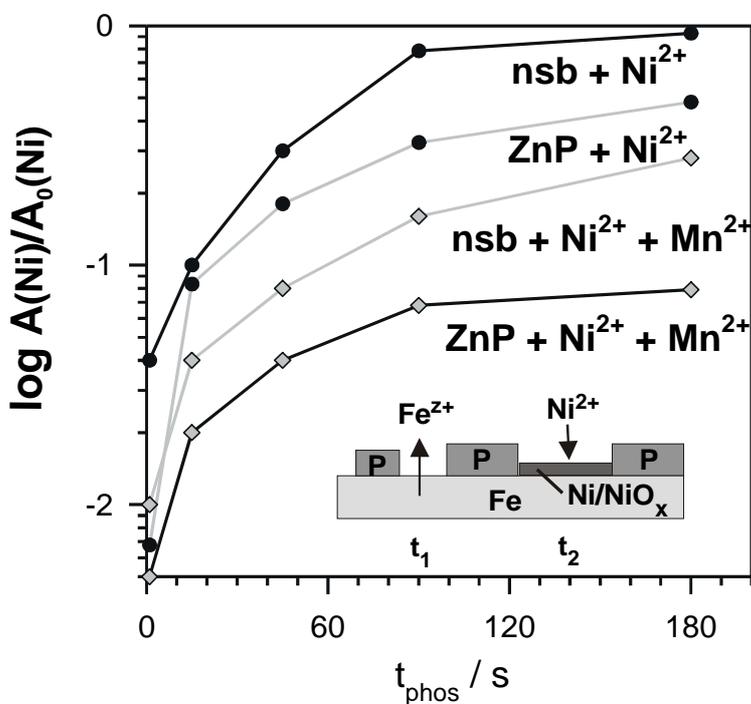


Abbildung 4-29: a) Auftragung des Bedeckungsgrades an Nickel/Nickeloxid bestimmt nach Kap. 3.5 für ein Standard-Zink-Phosphat-Bad mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ , ein Triktion-Bad und die entsprechenden „nicht-schichtbildenden“ Bäder (gleiche Zusammensetzung ohne ZnO). Phosphatierbäder:  $T = 65^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 2,8$ . Test-Elektrolyt: 1 M NaOH  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 13,8$ ,  $dU/dt = 2 \text{ mV/s}$ .

Es zeigt sich, daß die nicht-schichtbildenden Bäder einen höheren Bedeckungsgrad an  $\text{Ni}^0$  aufweisen als die entsprechenden schichtbildenden Bäder. Dies liegt vor allem daran, daß die Kristalle teilweise auf dem  $\text{Ni}^0$  aufwachsen und somit

dieser Teil der Zementationsschicht nicht mehr elektrochemisch erfaßt werden kann.

Um einen weiteren Beweis für die Ni<sup>0</sup>-Zementationsschicht anzuführen, wurde eine hochaufgelöste XPS-Analyse mit einem Tiefen-Sputter-Profil kombiniert (Abbildung 4-30). Zur weiteren Verbesserung der erhaltenen Daten wurde zusätzlich eine Linienform-Analyse unter Verwendung von gefalteten Gauß-Lorentzprofilen und einem Shirley-Untergrund durchgeführt. Diese diente auch dazu, zwischen verschiedenen Spezies eines Elementes (z.B. Ni<sup>2+</sup> von Ni<sup>0</sup>), anhand der „chemischen Verschiebung“ zu unterscheiden.

Die so erhaltenen Konzentrationen der einzelnen Elemente in den verschiedenen Bindungszuständen [56][58] sind in Abbildung 4-30 in Abhängigkeit von der Sputterzeit aufgetragen. Die Sputtergeschwindigkeit wurde konstant gehalten (10 mA Emissionsstrom bei 5 keV Anregungsspannung, was zu einer Sputtergeschwindigkeit von 5 nm/min auf dem Vergleichsstandard Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> führt). Die analysierte Tiefe kann somit als lineare Funktion der Sputter-Zeit angesehen werden. In der rechten, oberen Ecke von Abbildung 4-30a sind die Konzentrationen an O<sup>2-</sup> (vorallem vom Phosphat und vom oxidierten Metall) und vom Substrat Fe<sup>0</sup> dargestellt. Während die O<sup>2-</sup>-Konzentration im Laufe der Sputterzeit von 45 min auf Null absinkt, erreicht Fe<sup>0</sup> antiproportional sein Maximum. Dieses erwartete Verhalten bestätigt die postulierte Schichtstruktur der beschichteten Stahloberfläche. Der Hauptbereich von Abbildung 4-30a zeigt die absoluten Konzentrationen der anderen Spezies. Am auffälligsten ist der fast parallele Verlauf von Zn<sup>2+</sup> und P<sup>5+</sup> sowie das klare Maximum von Ni<sup>0</sup> nach einer Sputterzeit von 40 min, welches die Existenz der Ni<sup>0</sup>-Zementationsschicht bestätigt. Der Anteil der anderen Spezies (Fe<sup>2+/3+</sup>, Mn<sup>2+/3+</sup>, Ni<sup>2+/3+</sup>) sinkt nach einer Sputterzeit von 30 min signifikant ab.

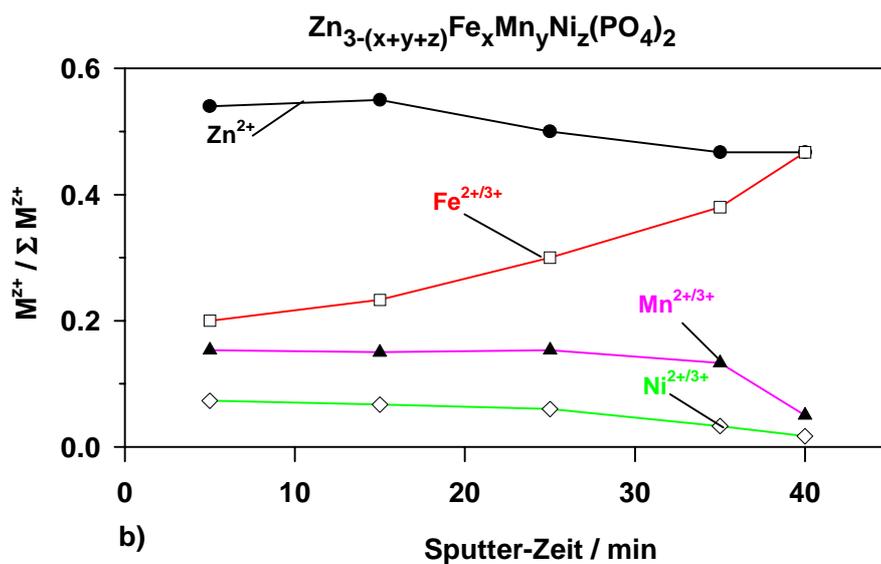
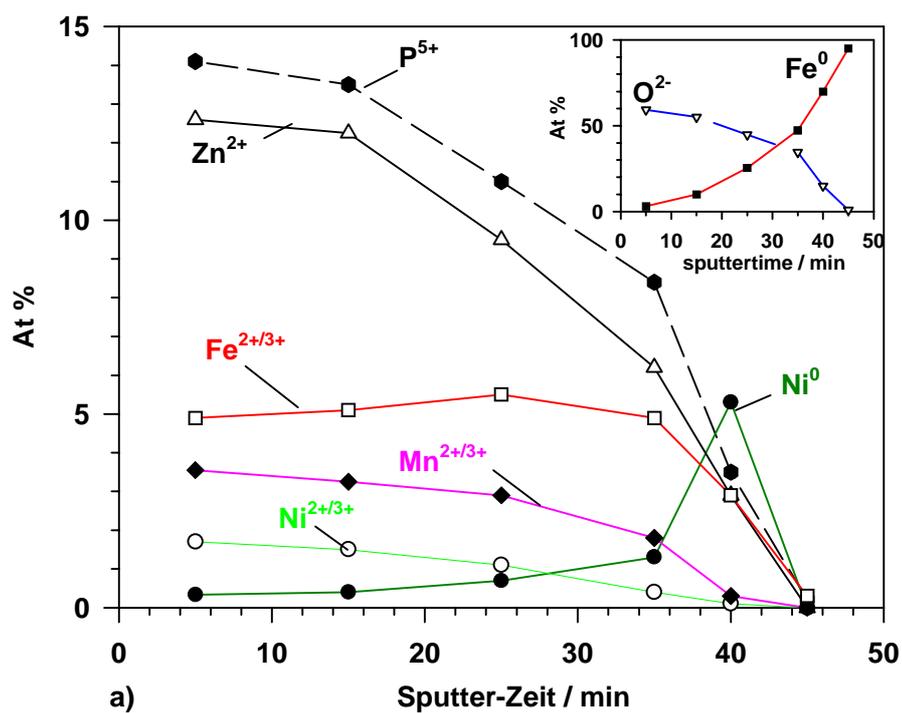


Abbildung 4-30: a) XP-Sputter Profil von einer  $t_{\text{phos}}=90$  s trikation-phosphatierten Stahlprobe. b) Auftragung des Anteils an Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> relativ zur Gesamtmenge der eingebauten Kationen gegen die Sputter-Zeit.

Da die absoluten Konzentrationen stark vom Substrat-Anteil von  $\text{Fe}^0$  abhängen, wurden diese phosphatbildenden Kationen auf den Phosphatgehalt bezogen und in Abbildung 4-30b gemäß des Anteils an der allgemeinen stöchiometrischen Zusammensetzung eines gemischten Phosphats aufgetragen. Nun kann anhand dieses Diagrammes beobachtet werden, daß die relative  $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Konzentration mit der Sputterzeit steigt, während die  $\text{Mn}^{2+/3+}$ - und  $\text{Ni}^{2+/3+}$ -Konzentrationen sinken. Die relative Konzentration an  $\text{Zn}^{2+}$  ist fast konstant und sinkt kurz vor der Oberfläche leicht ab. Dies bedeutet, daß direkt an der Stahloberfläche in einem Tri-kationbad eine erhöhte Menge an Phosphophyllit und  $\text{FePO}_4$  gefunden wird. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß zusätzlich auch gewisse Mengen an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gebildet werden. Die  $\text{Mn}^{2+/3+}$ - und  $\text{Ni}^{2+/3+}$ -Konzentrationen an der Stahloberfläche sind nahe Null und sind nur in Phosphatkristallen enthalten, die später gebildet werden. Die relative  $\text{Mn}^{2+/3+}$ -Konzentration übertrifft die  $\text{Ni}^{2+/3+}$ -Konzentration um den Faktor zwei, was recht überraschend ist, da die ursprüngliche  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration im Phosphatbad lediglich 10% der  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration ausmacht. Kristallografische Untersuchungen von *Friedrich* [28] und *Salvadurai* [31] haben gezeigt, daß bei Einkristallzüchtungen eine bevorzugte Einbaurrate von  $\text{Mn}^{2+}$  im Vergleich zu  $\text{Ni}^{2+}$  beobachtet werden kann. Der Grund liegt in der Belegung der Gitterplätze. Aus sterischen Gründen können die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen mit einem mittleren Ionenradius von  $r = 0,7 \text{ \AA}$  nur in die Oktaeder-Lücken von Hopeit und Phosphophyllit eingebaut werden, während die  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen mit einem mittleren Ionenradius von  $r = 0,8 \text{ \AA}$  in die Tetraeder- oder Oktaeder-Plätze eingebaut werden können [28].

Insgesamt sollte beachtet werden, daß das Sputterprofil nur mit großer Vorsicht zu interpretieren ist, da es sich hierbei um ein inhomogenes und nicht 100 %ig bedeckendes Schichtsystem handelt.

### 4.3.5 Kristallhaftung

Um die Haftung von Kristallen auf dem Stahl-Substrat zu quantifizieren, wurden ein elektrochemischer (Kapitel 3-7) und ein mechanischer Test entwickelt.

Abbildung 4-31 stellt das Zeit/Potential-Meßprogramm und die Ergebnisse des elektrochemischen Haft-Tests dar. Zuerst wird der phosphatierte Stahl für 1 min bei -0,7 V (SHE) vorpolarisiert um oxidierte Spezies auf der freien Oberfläche zu reduzieren. Anschließend wird für 1 min bei 1 V (SHE) eine definierte Oxidation des freien Substrates durchgeführt. Im Anschluß daran wird die phosphatierte Stahlprobe für 30 s bei 2,2 V (SHE) der Sauerstoffentwicklung ausgesetzt, um Kristalle mit einer schwachen Haftung abzusprennen. Hierbei wird dann der Haftuntergrund der abgeplatzten Phosphatkristalle freigelegt, d.h. sowohl Stahl als auch evtl. zementiertes Nickel.

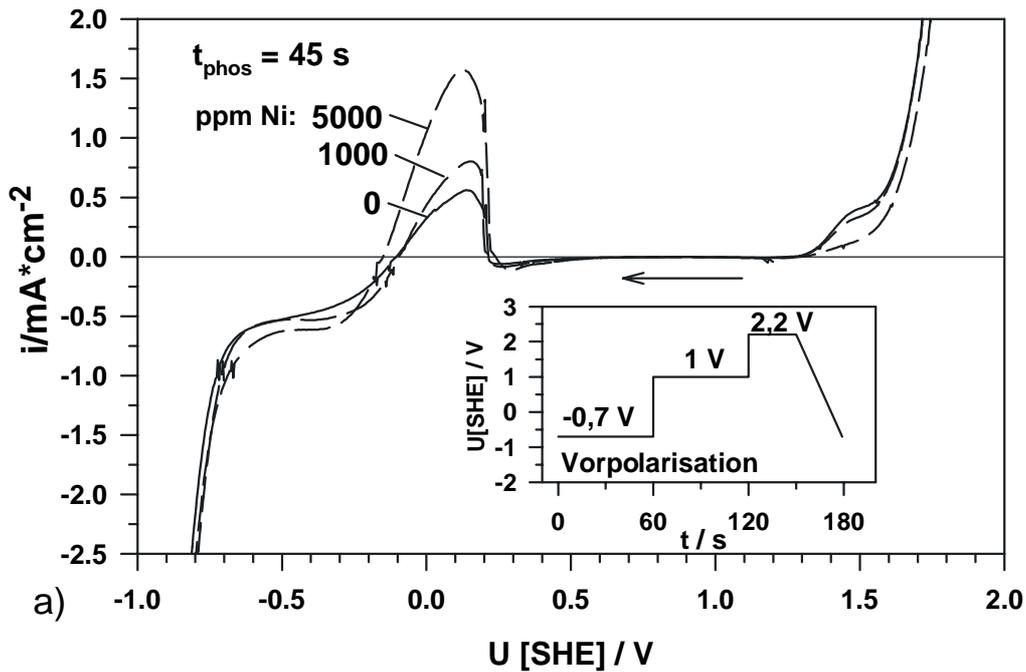
Um die freie Stahl-Oberfläche zu erfassen, wird im darauffolgenden Rücklauf der Stromspannungskurve die Korrosionsladung der unoxidierten Oberfläche bei 0 V (SHE) detektiert und in Relation zur Haftung der Kristalle gebracht. Das zementierte Nickel wird mittels XPS identifiziert. Der Vergleich mit einem XPS-Spektrum der phosphatierten Oberfläche vor dem Haft-Test, zeigt eindeutig, daß ein Teil der Kristalle auf Nickel aufgewachsen sind (Abbildung 4-31c). Die Oberfläche weist vor der Durchführung des Messprogrammes nur geringe Mengen an  $\text{Ni}^{2+/3+}$  und Spuren von  $\text{Ni}^0$  auf. Nach dem Test lassen sich stark erhöhte Werte an  $\text{Ni}^{2+/3+}$  und  $\text{Ni}^0$  erfassen. Insgesamt kann mit Hilfe dieser Methode nachweisen werden, daß die Haftfestigkeit der Kristalle auf Stahl mit zunehmender  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration im Phosphatierbad abnimmt. XPS-Messungen weisen die Ausbildung einer  $\text{Ni}^0$ -Zementationsschicht nach, auf die die Kristalle zum Teil auch aufwachsen.

Ein anderer Test, der die Analyse der Haftung zwischen Kristall und Substrat ermöglicht, wurde mit Hilfe von Kohlenstoff-Leit-Klebe pads realisiert. Die phosphatierten Stahlproben wurden auf die Klebe pads gedrückt und anschließend abgezogen. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Die Kristalle, die sich vom Substrat abziehen ließen und somit auf dem Pad kleben blieben, wurden im REM detektiert, gezählt und durch die gesamte Keimdichte  $N_K$  dividiert (Abbildung 4-19). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 für verschiedene Phosphatierzeiten aufgeführt.

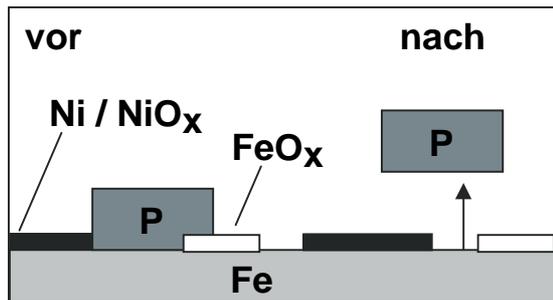
Die Kristalle aus dem 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-Bad zeigen die geringste Haftung auf dem Stahl-Substrat. Wie zu erwarten war, schwächt sich dieser Effekt mit abnehmender Ni<sup>2+</sup>-Konzentration ab. Die Kristalle aus dem Standard-Zinkphosphat-Bad und dem 10 ppm Ni<sup>2+</sup> -Bad zeigen unterhalb von t<sub>phos</sub> = 180 s keine Enthftung. Das beste Ergebnis erzielt das Triktion-Bad. Unabhängig von der Phosphatierzeit haften die Kristalle fest auf dem Grundsubstrat. Die zinkphosphatierten Kristalle zeigen oberhalb von t<sub>phos</sub> = 180 s eine leichte Destabilisierung. Dies kann auf die relativ hohe Korrosionsgeschwindigkeit zurückgeführt werden, die bei höheren Phosphatierzeiten auch einen Substrat-Abtrag bis unter den Kristall verursachen kann [8]. Dieser Effekt kommt im Triktion-Bad nicht zum Tragen, da hier eine dünne, in diesem Fall auch schützende, Ni<sup>0</sup>-Zementationsschicht ausgebildet wird, die die Korrosionsstromdichte i<sub>korrr</sub> reduziert (Abbildung 4-25). Es kann somit festgehalten werden, daß die Ni<sup>0</sup>-Zementationsschicht einen sowohl destabilisierenden Einfluß als auch eine schützende Wirkung auf das Haftverhalten Kristall-Substrat verursachen kann.

**Tabelle 4-2: Auswertung des mechanischen Haft-Tests mit dem Kohlenstoff-Leit-Klebepad: Anteil der abgezogenen Kristalle relativ zur Keimdichte N<sub>K</sub> (Abbildung 4-19)**

Bad / t <sub>phos</sub>	45s	90s	180s
ZnP	0	0	3%
ZnP + 1000ppm Ni <sup>2+</sup>	14%	15%	18%
ZnP + 100ppm Ni <sup>2+</sup>	0	2%	9%
ZnP + 10ppm Ni <sup>2+</sup>	0	0	4%
Trikation	0	0	0



a)



b)

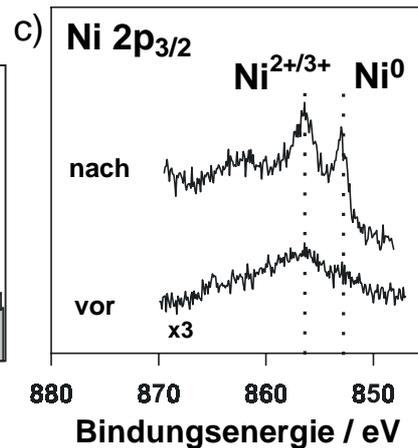


Abbildung 4-31: a) Elektrochemischer Haft-Test (Kap. 3-7) an phosphatiertem Stahl ( $t = 45$  s, Bäder: Standard-Zink-Phosphat; mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Zusatz; mit 5000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Zusatz ( $T = 65$  °C, pH 2,8)) in Borat-Nitrat-Puffer,  $T = 25$  °C, pH 7,1;  $dU/dt = 100$  mV/s. b) Modellbild zum Verhalten der Phosphatkristalle vor und nach dem Haft-Test, c) XPS-Spektrum der 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -phosphatierten Probe vor und nach Durchführung des Haft-Tests.

## 4.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe von elektrochemischen und oberflächenanalytischen Untersuchungsmethoden ist es erstmals gelungen die  $\text{Ni}^0$ -Zementation während der Phosphatierung von Stahl in einem  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen Zink-Phosphatbad und einem Triktionbad qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Anhand der optimierten Ladekurventests kann man nun für die verschiedenen Bäder den Anteil der freien Stahloberfläche, der freien Nickelzementationsschicht und der Phosphatschicht berechnen. Abbildung 4-31 zeigt für ein Standard-Zinkphosphatbad, ein 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -enthaltendes Zink-Phosphatbad und ein Triktionbad die Oberflächenbedeckung. In Übereinstimmung mit den gravimetrischen und bisherigen oberflächenanalytischen Untersuchungen wird festgestellt, daß der extrem hohe Anteil an zementiertem  $\text{Ni}^0$ , durch Zugabe von 100 ppm  $\text{Mn}^{2+}$  stark zurückgedrängt wird. Der Bedeckungsgrad an Phosphat ist auch bei Zeiten oberhalb von  $t_{\text{phos}} = 45$  s stabil.

Bildung eines Lokalelementes:

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen [40]. Nach einer Induktionsperiode, in der die Oxidschicht auf dem Stahl entfernt wird, beginnt die Eisenkorrosion mit einer anodischen Stromdichte von ca.  $5 \text{ mA/cm}^2$  auf der gesamten Fläche. Als Folge des fortgesetzten Korrosionsprozesses setzt eine starke Aufräumung der Oberfläche ein. Relativ zum Nickelpotential liegt eine zunächst große kathodische Überspannung vor. Es kommt daher anfangs sehr schnell auf dem Eisen, dann aber auch auf dem zementierten Nickel zu einer kathodischen Abscheidung von Nickel bzw. einer Ni-haltigen Spezies. Mit der einsetzenden Zunahme des Potentials um 40-60 mV kommt die Nickelabscheidung schnell zum Erliegen. Die Eisenauflösung wird wegen der Potentialverschiebung zunächst beschleunigt. Gleichzeitig finden die kathodischen Elektronentransferreaktionen zunächst am Eisen, dann aber auch am Nickel statt. Da Nickel die Wasserstoffentwicklung und die Nitritreduktion stärker beschleunigt als Eisen, werden mit zunehmender Nickelbedeckung die kathodischen ETR am Nickel überwiegen. In der Summation ergibt sich für das Nickel, an dem überhaupt keine anodische Reaktion stattfindet, eine kathodische Stromdichte.

Demgegenüber ist die Gesamtstromdichte am Eisen wegen der dominanten anodischen Reaktion und der geringeren kathodischen ETR die Gesamtstromdichte anodisch. Damit bildet sich ein Lokalelement einer Eisenlokalanode und einer Nickelokalkathode aus.

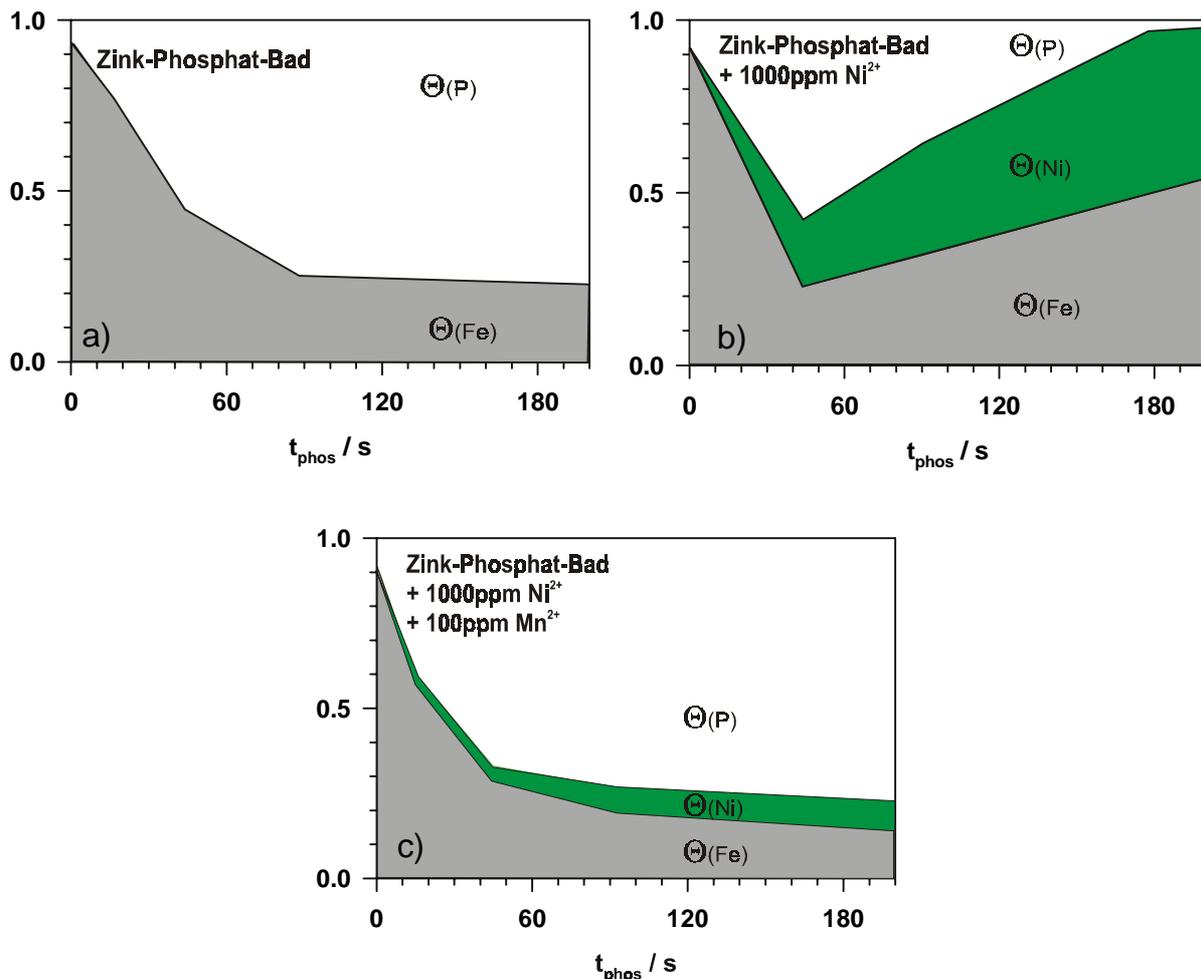


Abbildung 4-32: Berechnung der gesamten Bedeckungsgrade an Stahl (Kap. 3.3), zementiertem Nickel (Kap. 3.5) und Phosphat mit Hilfe der elektrochemischen Oxidladekurventests für ein Standard-Zinkphosphatbad (a), mit 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Zusatz (b) und ein Triktion-Bad (c).

Die Dimension des Lokalelementes wird in der Größenordnung von wenigen  $\mu\text{m}$  liegen, da durch die Bildung der Phosphatkristalle ein häufiger Wechsel in den lokalen Oberflächenaktivitäten stattfinden wird.

Denkbar ist auch ein Einfluß der Kornoberflächen, die wegen ihrer unterschiedlichen Orientierung auch für die Nickelabscheidung unterschiedlich aktiv sein können. Da die Korngrößen aber kaum über einige 10  $\mu\text{m}$  hinausgehen, folgt, daß die Lokalelemente sich im  $\mu\text{m}$ -Bereich ausbilden werden. Da die lokalen Stromdichten wenige mA nicht überschreiten, ist bei der guten Leitfähigkeit der Lösung der Potentialunterschied zwischen den Lokalelektroden im  $\mu\text{V}$ -Bereich zu erwarten. Exakte Daten für die Teilstromdichten an den einzelnen Lokalelektroden müssen noch experimentell bestimmt werden. In Abbildung 4-32 ist versuchsweise eine qualitative Darstellung der Zeitabhängigkeit der Teilstromdichten gegeben.

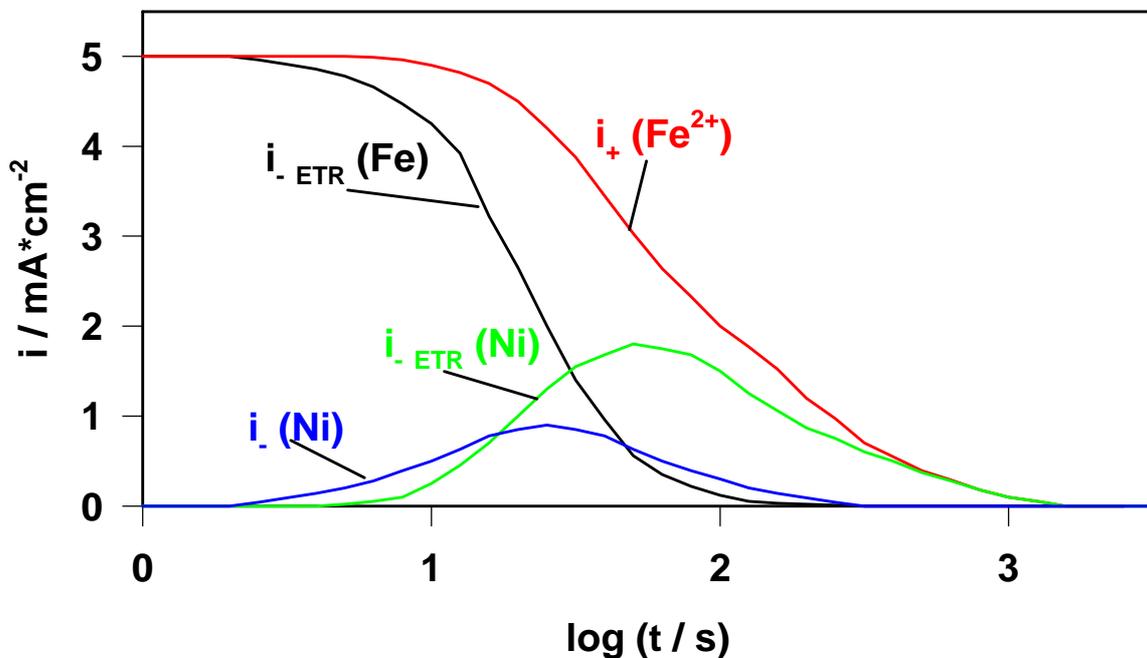


Abbildung 4-33: Schematische Darstellung der Teilstromdichten der stromlosen Phosphatierung in Abhängigkeit von der Zeit.

## 5 Kornabhängige Phosphatierung

### 5.1 Problemstellung

Die gute Haftung von Phosphatkristallen auf metallischem Untergrund wurde bis Mitte der 60er Jahre ausschließlich durch eine mechanische „Verklammerung“ [1] der Phosphatkristalle am rauhen Grundsubstrat erklärt. *Neuhaus* und *Gebhardt* konnten dann in den 60er Jahren nachweisen, daß Textur- und Epitaxieorientierungen zwischen den Phosphatkristallen und den metallischen Körnern des Untergrundes einen entscheidenden Anteil am Haftverband haben [47-52]. Während diese Untersuchungen gezielt auf definiert orientierten  $\alpha$ -Eisen- und Zink-Körnern durchgeführt wurden, steht hier die technische Werkstoffoberfläche des Stahls 1405 im Vordergrund.

Die Fein- bzw. Grobkörnigkeit eines Stahls, sowie die bevorzugte Bildung einer bestimmten Kornorientierung, können durch die Höhe des Walzgrades und die Temperung gezielt beeinflußt werden.

Um so wichtiger ist es, den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Bildung von Phosphatschichten an technischen Stählen zu analysieren. Nur so kann durch die Wahl geeigneter Parameter in der Stahlerzeugung ein gesicherter Korrosionsschutz durch die Phosphatierung realisiert werden.

### 5.2 Experimentelles

#### 5.2.1 Identifizierung der Körner

Die kornabhängige Phosphatierung auf Stahl (RR St 1405) und auf Eisen soll sowohl oberflächenanalytisch als auch elektrochemisch charakterisiert werden. Hierzu wurden die Kornorientierungen, die durch Elektropolitur, bzw. definiertem Beizen im „nicht-schichtbildenden“ Bad optisch sichtbar werden, bei der Firma Oxford Instruments mittels EBSD (electron backscattering diffraction) analysiert und der entsprechenden Kornorientierung von Eisen zugeordnet.

Für die kornabhängigen Untersuchungen werden die in Kap. 2.1.1 beschriebenen Stahlproben zunächst mechanisch poliert und anschließend in Eisessig/Perchlorsäure 5:1 bei einer Stromdichte von  $0,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  für  $t = 5 \text{ min}$  elektroliert.

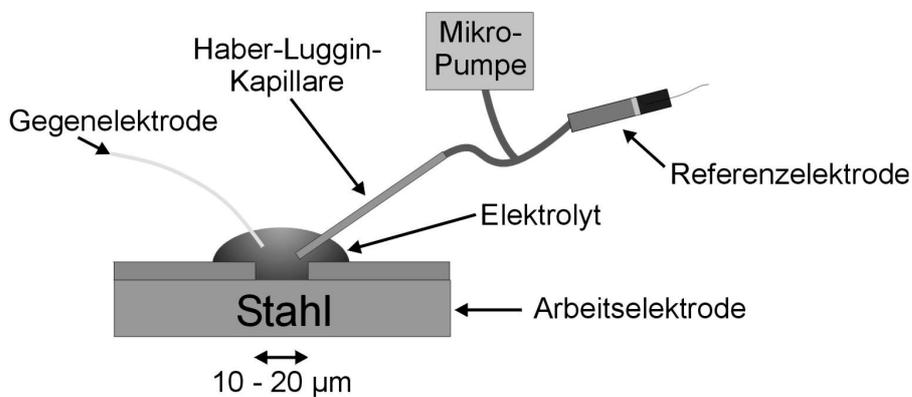
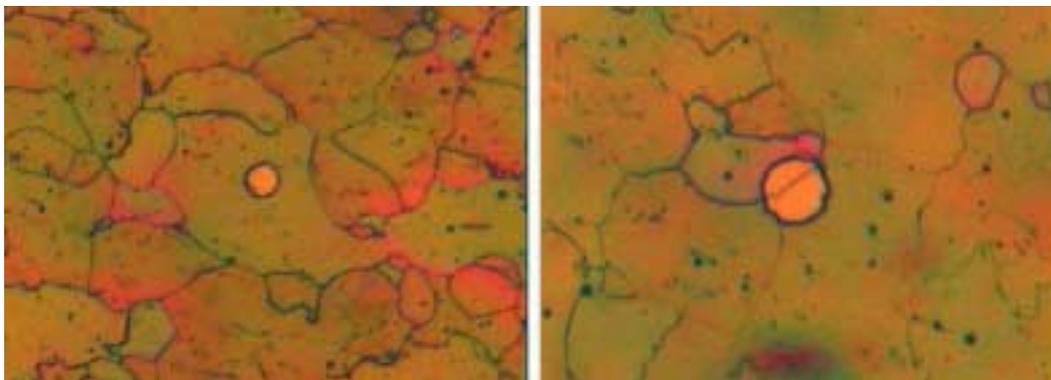
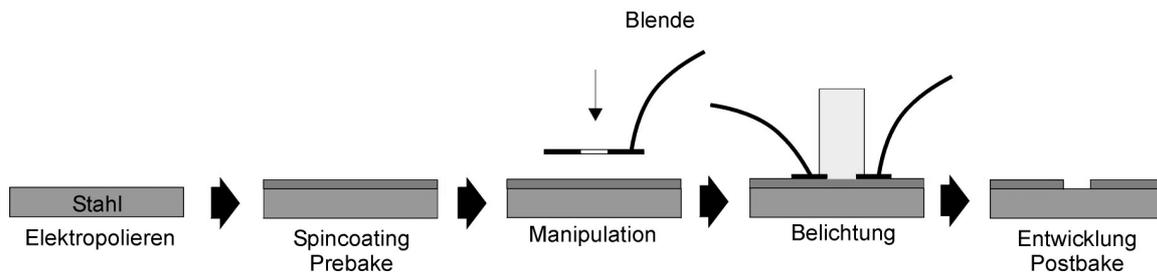
Anschließend werden die Proben im Ultraschallbad in Aceton, abs. Ethanol und abschließend in Wasser (tridest.) gereinigt, um Rückstände der Elektropolierlösung zu entfernen.

Die Proben werden dann für die Substrat-Untersuchungen (Kap. 3.3) zweimal einer Ätzung in einem nicht-schichtbildenden Phosphatierbad (Kap. 2.1) für  $t = 45 \text{ s}$  ausgesetzt. Die Phosphatierung wird ebenfalls unter den in Kap. 2 dargestellten Bedingungen durchgeführt.

### 5.2.2 Mikroelektrochemie im nl-Tropfen

Durch das Aufbringen von Photolack und die anschließende lokale Belichtung, sollen Elektroden mit einem Durchmesser von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  präpariert werden. Dies erlaubt die elektrochemische Untersuchung der Korrosion einzelner Körner des Stahls. Weiterhin werden die Eigenschaften von auf den derart präparierten Mikroelektroden gebildeten Phosphatkristallen untersucht. Hierdurch wird die Anzahl der Kristalle kontrolliert und das Wachstum einzelner Kristalle kann gezielt untersucht werden (Mikrostruktur-Test Kap. 3-8). Die Korrosionsgeschwindigkeit der freien Kornoberflächen sollen mit potentiodynamischen Strom-Spannungsmessungen charakterisiert werden. Die Analyse der Oberflächentopografie und des Kristallhabitus erfolgen durch die oberflächenanalytischen Meßmethoden REM und AFM.

Zum Aufbringen der Photolack-Mikroelektroden werden die elektrolierten Stahlproben mit Photolack (Shipley 3008) im Spincoater beschichtet und im Trockenschrank bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1 min getrocknet. Durch eine Blende mit einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$ , die an Mikromanipulatoren befestigt ist, können die gewünschten Bereiche durch ein Mikroskop (Firma Mitotoyo) belichtet werden. Anschließend werden die belichteten Bereiche im Entwickler entfernt. Der Photolack ist in einem pH-Bereich  $< 8$  säurestabil. Unter den gewählten Beschichtungsbedingungen hat er eine Dicke von ca. 800 nm.

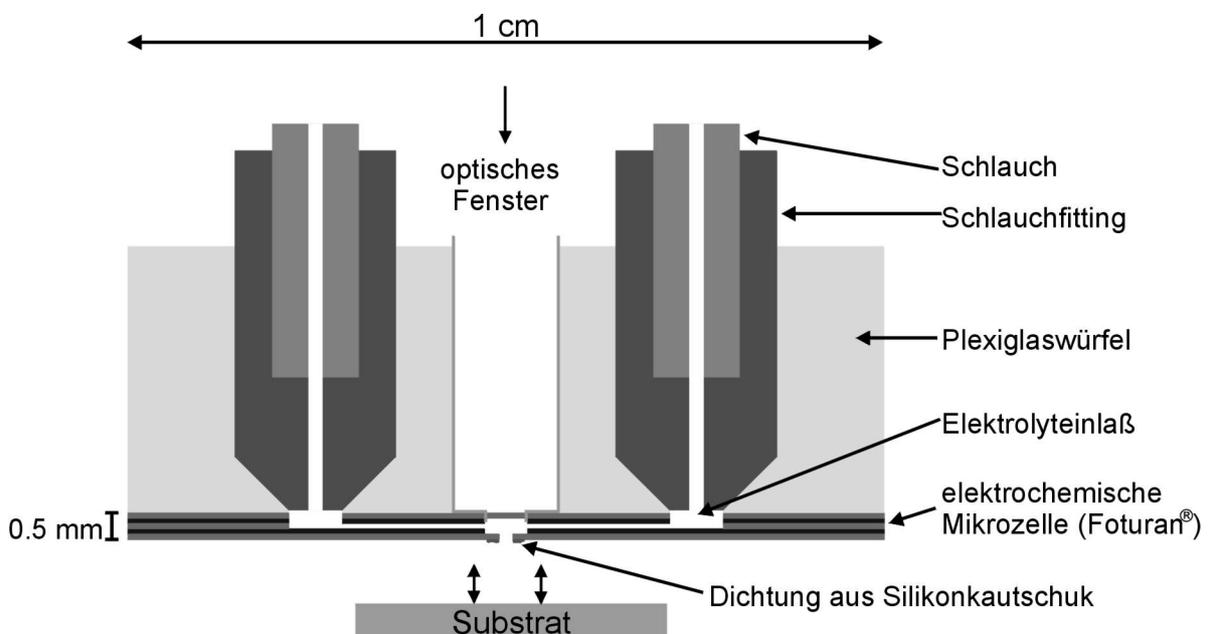


**Abbildung 5-1: a) Schematische Darstellung von Photolack-Mikroelektroden; b) Photolackelektroden, belichtet durch 10  $\mu\text{m}$ -Blende. Elektrodenvergrößerung durch Mehrfachreflexion zwischen Blende und Substrat [51]. c) Schematischer Aufbau für mikroelektrochemische Messungen im nl-Tropfen nach [52].**

Die Abbildung 5-1 zeigt die schematische Darstellung von Photolack-Mikroelektroden sowie eine lichtmikroskopische Aufnahme von Mikroelektroden auf einem einzelnen Korn und auf einer Korngrenze von elektropoliertem Stahl. Der tatsächliche Durchmesser der Elektroden beträgt etwa 20  $\mu\text{m}$ . Die Differenz zu dem Blendendurchmesser resultiert zum einen aus Mehrfachreflexionen zwischen Untergrund und Blende. Zum anderen kann die Blende aufgrund der unterschiedlich hohen Körner nicht immer plan aufgesetzt werden.

### 5.2.3 Mikroaufsatz-Zelle nach Vogel

Die Aufsatzzelle besteht aus verschiedenen Foturan Glasscheiben (Dicke je Scheibe 100  $\mu\text{m}$ ), die zu einem Zellsystem mit integrierten Elektroden, Aufsatzdichtungen, Sichtfenster und Durchflußmöglichkeit verbunden sind [53]. Die Zellöffnung ist oval mit den Maßen 700 x 300  $\mu\text{m}^2$ . Den Aufbau der Zelle zeigt Abbildung 5-2. Unter Mikroskopkontrolle wird die Zelle auf eine Photolack-Mikroelektrode aufgesetzt. Die Abdichtung erfolgt mit Silikon.



**Abbildung 5-2: Elektrochemische Aufsatzmikrozelle: Verschieden photostrukturierte Glasscheiben (Dicke 100  $\mu\text{m}$ ) werden zu einem Zellsystem mit integrierten Elektroden, Aufsatzdichtung, Sichtfenster und Durchflußmöglichkeit verbunden [53].**

Die elektrochemischen Messungen sollten ursprünglich nach der Methode des aufgesetzten nl-Tropfens [52] durchgeführt werden. Hierfür wurden folgende Bedingungen festgesetzt:

Bezugselektrode: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Gegenelektrode: Goldblech (2 cm<sup>2</sup>), bzw. Golddraht (100 µm Durchmesser)

Elektrolyt: 10 g/l Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, 20 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,5 mol/l NaNO<sub>3</sub>; pH=7,1

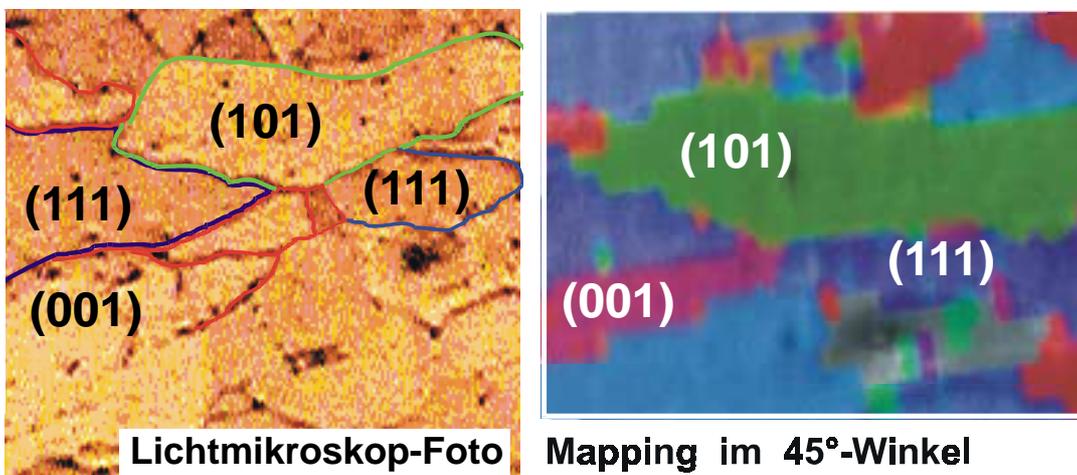
Vorschub: 20 mV/s

Als Elektrolyt wurde Boratpuffer gewählt, da hierdurch die Vergleichbarkeit zu früheren, makroskopischen Messungen gegeben war. Dieser neigt allerdings dazu, schnell einzutrocknen. Bei der Anwendung der nl-Tropfen-Methode muß deshalb der Versuchsaufbau derart modifiziert werden, daß in einer Atmosphäre aus feuchtem Stickstoff gearbeitet werden kann, um das Eintrocknen des Tropfens zu verlangsamen. Dies geschieht über die Abdeckung der Meßkammer mit einer Glasscheibe, was jedoch die Handhabung mit den Mikromanipulatoren extrem erschwert. Wenn die geeigneten Bedingungen geschaffen sind, bleibt der nl-Tropfen über 15-20 Minuten stabil. Das Problem des eintrocknenden Tropfens tritt mit der Aufsatzzelle nicht auf, da das Elektrolytvolumen eingeschlossen ist und über den Zulauf ständig erneuert werden kann. Die Aufsatzzelle ist jedoch schwerer zu positionieren. Außerdem muß der Abstand zwischen zwei zu vermessenden Mikroelektroden mindestens 1 mm betragen.

## 5.3 Stahl

### 5.3.1 Bestimmung der Kornorientierung

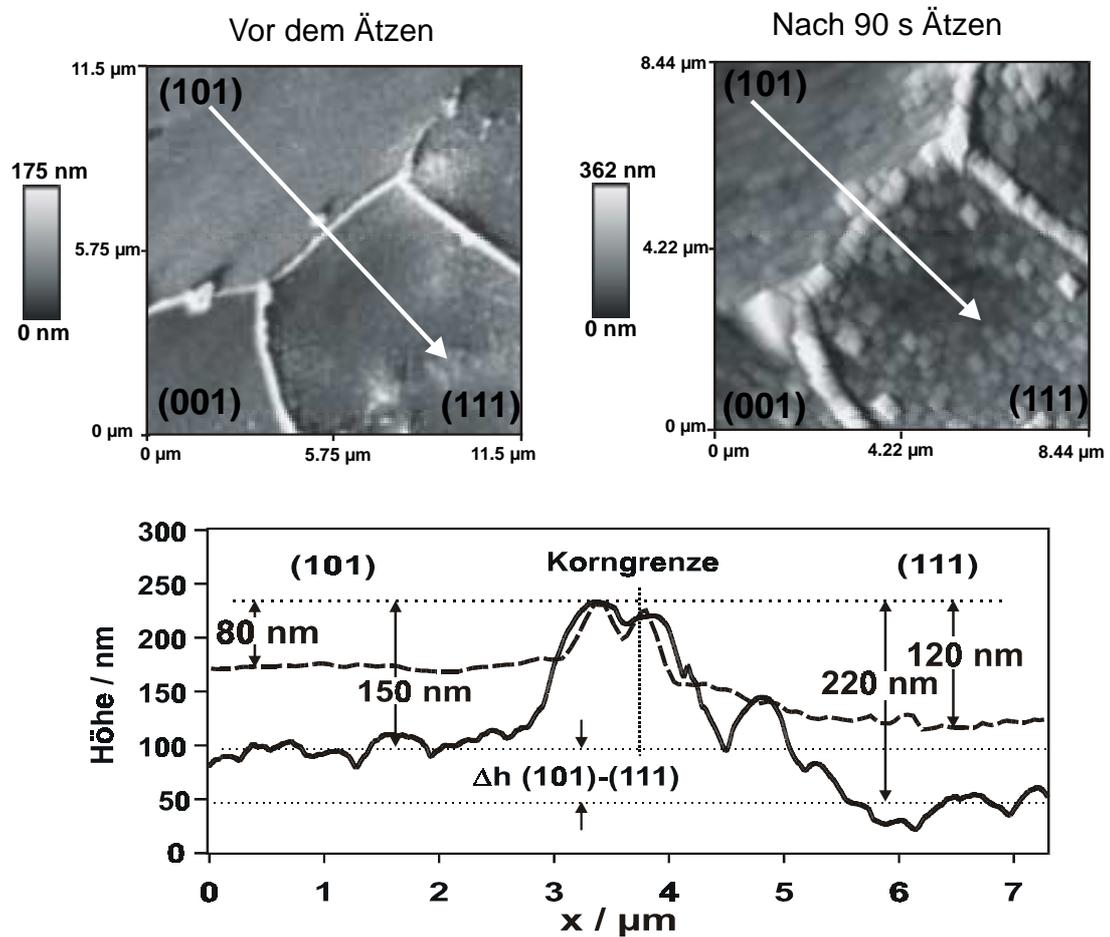
Um den Einfluß der Textur- und Epitaxieorientierungen zwischen technischem Stahl und Phosphatkristallen definiert analysieren zu können, wurde zunächst mittels eines „nicht-schichtbildenden“ Bades der Beizangriff auf elektropoliertem Stahl untersucht. Somit sollte der reine Substrateinfluß auf die Phosphatierung separat untersucht werden.



**Abbildung 5-3: a) Lichtmikroskopische Aufnahme von elektropoliertem Stahl RR St1405. b) EBSD-Mapping (Oxford Instruments) in einem Kippwinkel von 45°.**

Die lichtmikroskopische Aufnahme in Abbildung 5-3 zeigt den Stahl 1405 nach dem Elektropolieren in Essigsäure/Perchlorat. Man erkennt deutlich die Kornstruktur, die sich herausgebildet hat. Um die Orientierung der Körner für die späteren mikroelektrochemischen Untersuchungen bestimmen zu können, wurde bei der Firma Oxford Instruments die Beugung der rückgestreuten Elektronen im REM analysiert und der entsprechenden Kornorientierung von Eisen zugeordnet (EBSD).

Abbildung 5-3b zeigt das entsprechende Verteilungsbild der einzelnen Orientierungen. Anschließend wird die elektropolierte Stahlprobe unter Phosphatierungsbedingungen im "nicht-schichtbildenden"-Bad geätzt (Kap.2).



**Abbildung 5-4: a) Kornabhängige AFM-Untersuchungen vor und nach dem Ätzen (2 x 45 s) b) Vergleich der topographischen Line-Scans nach jeweils t = 45 s Ätzen [54][55].**

Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 5-4 zeigen, daß die Korngrenzen beim Ätzen die geringste Abtragsrate aufweisen. Der Höhenunterschied zu den benachbarten Körnern steigt mit zunehmender Ätzzeit an. Weiterhin erkennt man deutlich, daß der Beizabtrag sich für die verschiedenen Kornorientierungen stark unterscheidet. Die (101)-Orientierung zeigt den geringsten Abtrag. Der Höhenunterschied  $\Delta h$  zwischen der Korngrenze und dem Korn (101) beträgt vor dem Ätzen 80 nm, nach 2 x 45 s Ätzen 150 nm. Der Höhenunterschied zwischen den Körnern (101) und (111) beträgt vor dem Ätzen 40 nm und danach 70 nm. Unter Annahme der Korngrenze als Bezugspunkt, wurden 70 nm des (101) orientierten und 100 nm des

(111)-orientierten Korns abgetragen. Eine Zusammenstellung der Abträge zeigt Tabelle 5-1.

Rechnet man die Abtragsrate nach Faraday in Korrosionsstromdichten um, ergibt sich für die (101)-Orientierung eine Korrosionsstromdichte von  $i_{korr} \cong 2 \text{ mA/cm}^2$  und für die (111)-Orientierung  $i_{korr} \cong 3 \text{ mA/cm}^2$ . Damit ist die Korrosionsstromdichte der (111)-Orientierung um ca. 50 % größer als die der (101)-Orientierung. Errechnet man die Ätzgeschwindigkeit der einzelnen Orientierungen, so ergibt sich für die (101)-Orientierung ein Abtrag von 2,5 cm/a und für die (111)-Orientierung einer von 3,7 cm/a. Entsprechende Auswertungen der Orientierung (001) zeigen gleiche Ergebnisse wie für die Orientierung (111).

**Tabelle 5-1: Höhenabtrag beim Ätzen für 2 x 45 s. Als Bezugspunkt dient die Korngrenze. Abtragswerte für die Orientierung (001) entsprechen denen von (111).**

$\Delta h$	vor dem Ätzen	nach dem Ätzen
Korngrenze - (101)	80 nm	150 nm
Korngrenze - (111)	120 nm	220 nm
(111) - (101)	40 nm	70 nm

Ob ein Abtrag der Korngrenzen stattfindet, geht aus den Messungen nicht hervor, da ein unabhängiger Bezugspunkt nicht vorhanden ist.

Bei Betrachtung der Topographie erkennt man für die (111)- und (001)-Orientierung eine gut ausgeprägte Mikrokristallinität. Es bildet sich ein regelmäßiges Schachbrettmuster aus Ätzriefen mit einer Periode von ca. 400 x 400 nm und einer Tiefe von ca. 60 - 100 nm aus, was einer Häufigkeit der Ätzriefen von ca.  $10^9 / \text{cm}^2$  entspricht. Die Keimdichte bei der Phosphatierung ist selbst bei technischen Proben mit  $10^7 / \text{cm}^2$  um den Faktor 100 geringer. Es gibt folglich keinen direkten Bezug zwischen Ätzriefendichte und Keimdichte. Die gefundene Mikrokristallinität auf den Orientierungen (111) und (001) ist auf der (101)-Orientierung nur schwach bis gar nicht ausgeprägt.

Die Auswertung der Rauheit auf den einzelnen Körnern in Abhängigkeit von der Ätzzeit zeigt Abbildung 5-5. Die Daten entsprechen den obigen Beobachtungen.

Mit zunehmender Ätzzeit steigt die Rauheit auf (111)/(001) um den Faktor 1,5 stärker an als auf (101). Aufgrund dieser Untersuchungen der Mikrokristallinität und des Abtrages ist es nun generell möglich, die Orientierungen (111)/(001) und (101) mit dem AFM zu identifizieren.

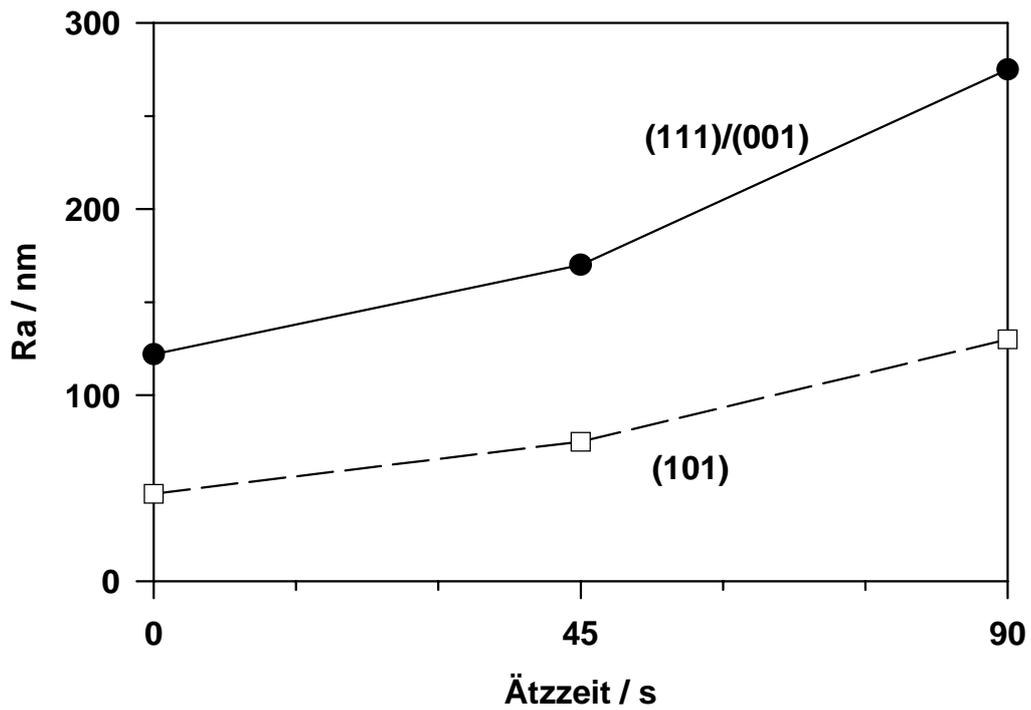
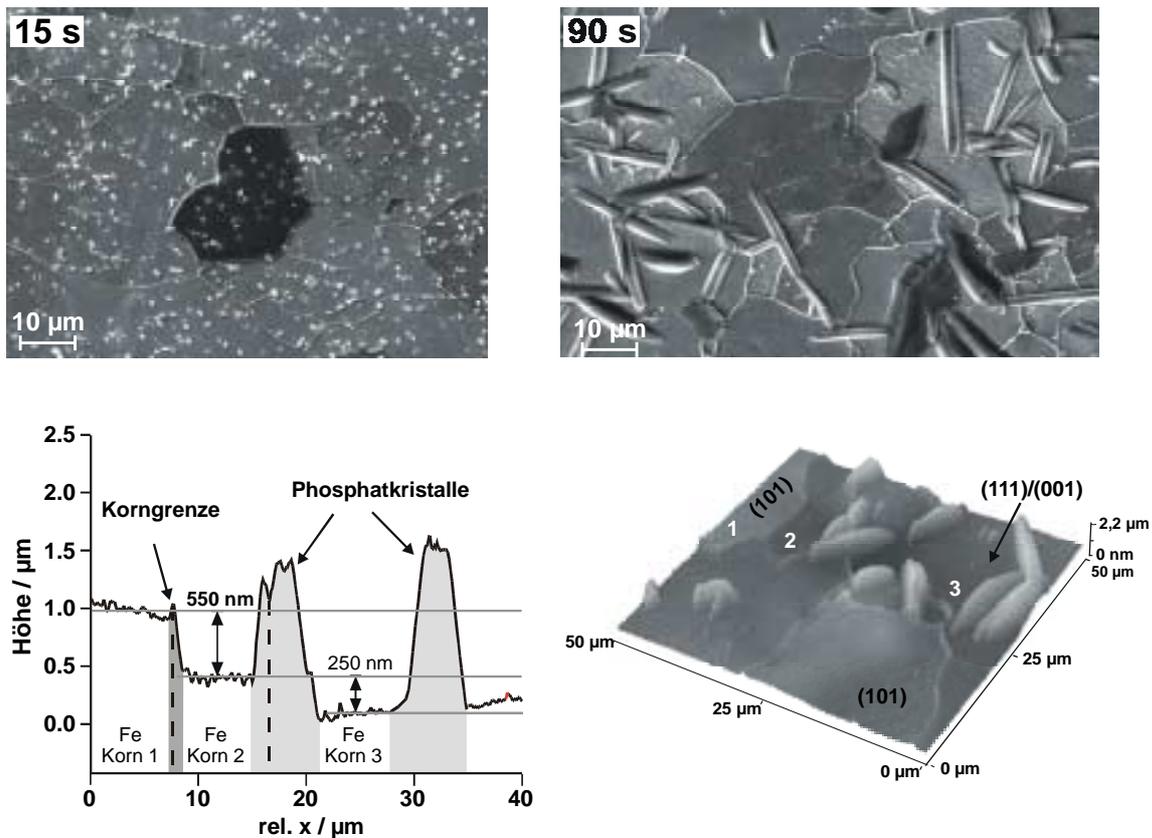


Abbildung 5-5: Auswertung der Rauheitsänderung mit der Ätzzeit auf der Orientierung (111) und (101). (Messungen bei  $t_{\text{phos}} = 0, 45$  und  $90$  s)[51].

### 5.3.2 Phosphatierung

In Modell-Phosphatierbädern konnte bereits ein kornabhängiges Wachstum von Phosphatkristallen nachgewiesen werden [14]. Abbildung 5-6 zeigt AFM- und REM-Aufnahmen einer elektrolytierten Stahlprobe, die in einem Modellbad mit 1000 ppm Nickel  $t = 90$  s phosphatiert wurde. Eine Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:



**Abbildung 5-6: a) REM-Aufnahmen von elektrolytiertem, phosphatiertem Stahl für  $t_{\text{phos}} = 15$  s und  $90$  s; Bad: Zink-Phosphatbad mit  $1000 \text{ ppm Ni}^{2+}$ . b) AFM-Line-Scan und -Bild der  $90$  s phosphatierten Stahlprobe aus a).**

In beiden Abbildungen ist deutlich erkennbar, daß die Körner mit der Orientierung  $(101)$  einen geringeren Bedeckungsgrad aufweisen als die Kornorientierungen  $(111)/(001)$ .

Die Keimdichte liegt bei  $5 \cdot 10^5$  Keimen /  $\text{cm}^2$ . Ein Vergleich mit technischen Phosphatschichten, die eine Keimdichte von  $10^7$  Keimen /  $\text{cm}^2$  aufweisen, zeigt,

daß durch die elektropolierte, glatte Oberfläche zum einem die Haftung der aktivierenden Titan-Phosphat-Keime (Fixodine) geringer ist. Zum anderen zeigen die vorliegenden Untersuchungen, daß die beim Elektropolieren herausgebildeten Körner im anschließenden Beizprozeß der Phosphatierung unterschiedliche Eigenschaften zeigen (siehe vorheriges Kapitel), die die Keimbildung beeinflussen. Weiterhin unterscheiden sich die kristallographischen Erscheinungsbilder der Kristalle. Der Habitus der Phosphatkristalle ist nadelförmig oder plättchenförmig. Eine Breite / Längen-Analyse ergab folgende Häufigkeitsverteilungen:

**Tabelle 5-2: Ausmessung und Häufigkeitsverteilung der Kristalle**

Breite / $\mu\text{m}$	Länge / $\mu\text{m}$	Häufigkeit von 53 ausgewerteten Kristallen	Häufigkeit /%
2,8	30	4	8
2,5	25	7	13
2,5	20	15	28
L<20		15	28
Plättchen		12	23

Die bevorzugte Wachstumsrichtung der Phosphatkristalle weist keine Gesetzmäßigkeiten auf, so daß ein epitaktisches Wachstum ausgeschlossen werden kann. Da aber der nadelförmige Habitus der Phosphatkristalle überwiegt und die Kristalle flach auf dem Stahl aufwachsen, kann von einem topotaktischen Wachstum gesprochen werden.

Eine Analyse der Einzelkristalle zeigt, daß 40 % aller Kristalle mit der Korngrenze in Berührung sind. Analysiert man die Winkel zwischen der Wachstumsrichtung und der Korngrenze, so ergibt sich die folgende Häufigkeitsverteilung:

**Tabelle 5-3: Auswertung der Winkel der Kristalle relativ zueinander [51].**

Winkel /°	Anzahl von 31 analysierten Kristallen	Häufigkeitsverteilung / %
90	15	49
60	9	29
45	2	6
30	5	16

Es ist auffällig, daß alle Kristalle in vier definierten Winkeln zueinander aufwachsen (Abbildung 5-7). Dies gibt einen weiteren Hinweis auf das topotaktische Wachstum der Phosphatkristalle.

Die Tatsache, daß die Mehrzahl der Kristalle im 90° Winkel zu der Korngrenze aufwachsen, läßt darauf schließen, daß es sich hierbei um eine durch die Aktivierungskeime  $\text{TiPO}_4$  initiierte Keimbildung. Diese Impfkristalle werden an den Korngrenzen während des Aktivierungsprozesses bevorzugt abgelagert. Für das weitere Kristallwachstum reicht dann der metastabile Bereich der Übersättigungskurve des Phosphates aus (Abbildung 5-8). Der Wachstumswinkel von 90° zur Korngrenze, in Richtung des übersättigten Gebietes, stellt die Möglichkeit mit der geringsten Keimbildungsarbeit dar, da der Grad der Übersättigung mit dem wachsenden Kristall zunimmt. So bildet sich eine Vorzugsrichtung heraus.

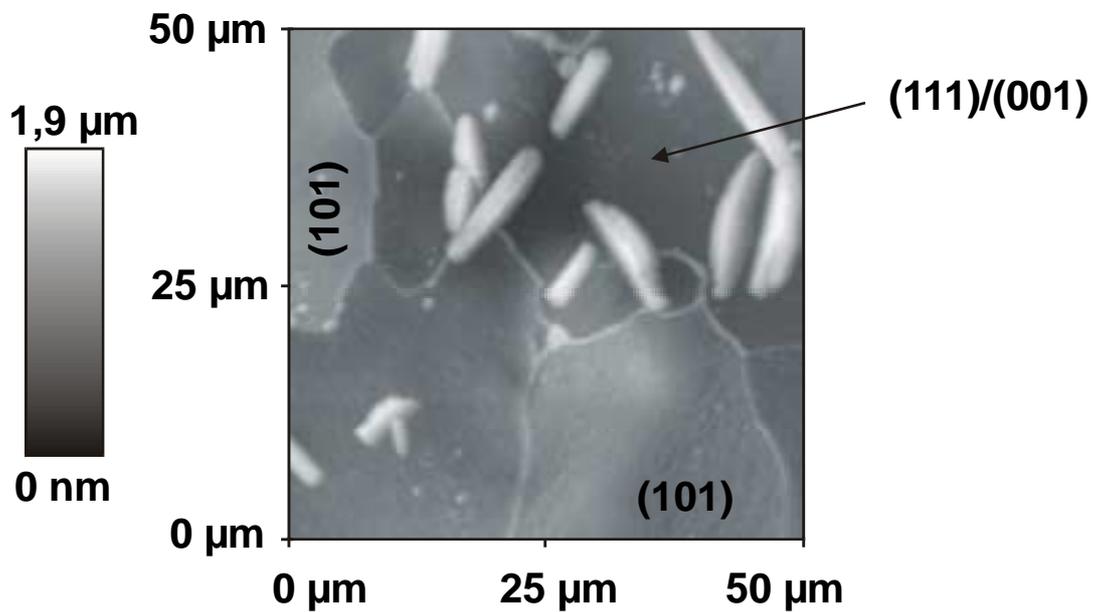


Abbildung 5-7: AFM-Aufnahme nach 90 s Phosphatierung im Standard-Zink-Phosphatbad + 1000 ppm Ni. Auf den höher gelegenen Körnern sind keine Phosphatkristalle vorhanden. Diesen Körnern kann die Orientierung (101) zugewiesen werden.

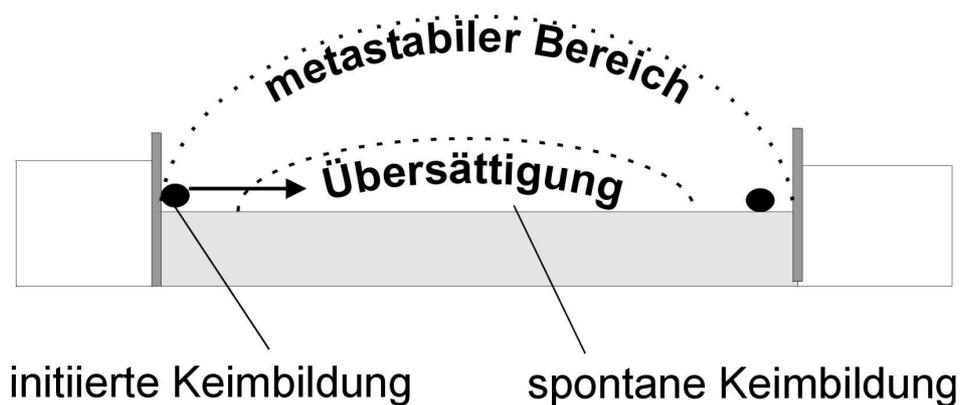
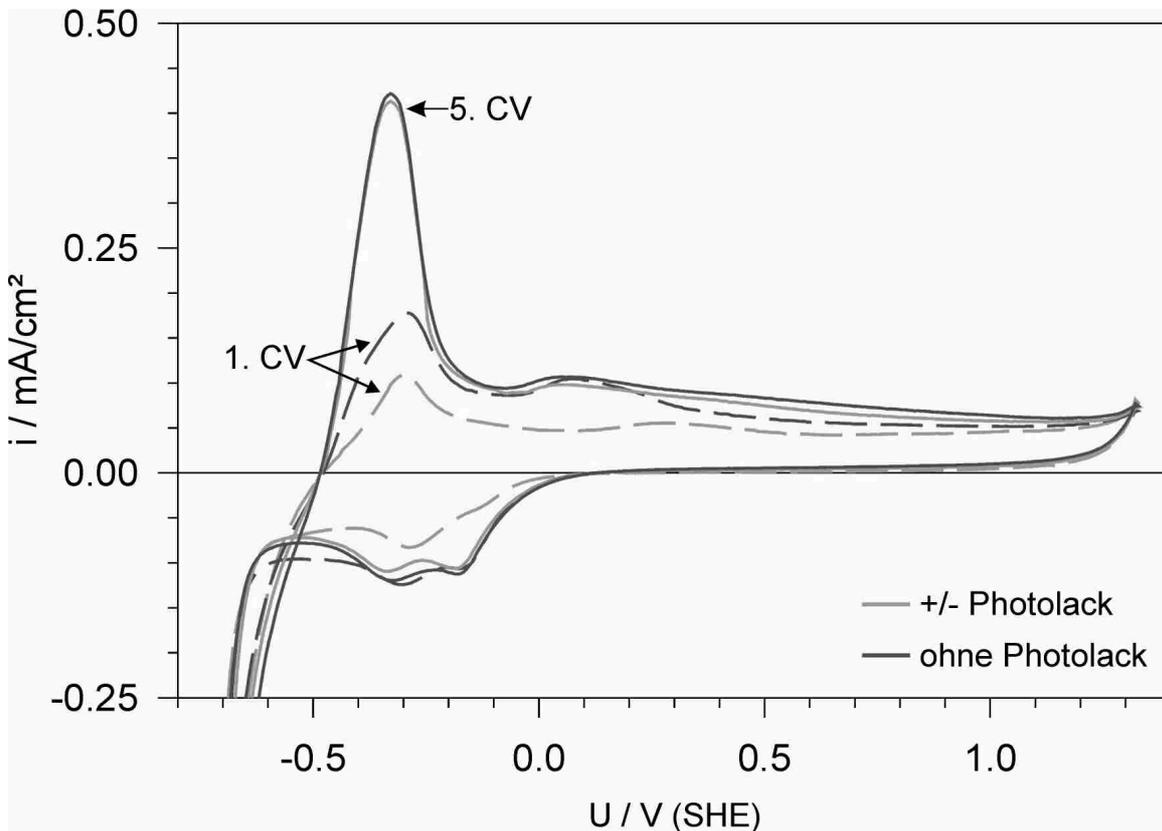


Abbildung 5-8: Modellbild zur Auswirkung der Übersättigungskurve auf die Keimbildung auf Körnern.

### 5.3.3 Mikroelektrochemie

#### 5.3.3.1 Einfluß des Photolacks

Ausgehend von den experimentellen Bedingungen in Kap. 5.2.3, mußte zuerst festgestellt werden, ob der Photolack Einfluß auf die elektrochemischen Messungen hat. Dazu wurde eine makroskopische Elektrode (1 cm Durchmesser) mit Photolack beschichtet, komplett belichtet und entwickelt. Es sollte nun kein Photolack auf der Probe mehr vorhanden sein. Um dies zu testen, wurde diese und eine unbehandelte Probe makroskopisch vermessen. Abbildung 5-9 zeigt die Strom-Spannungskurven.



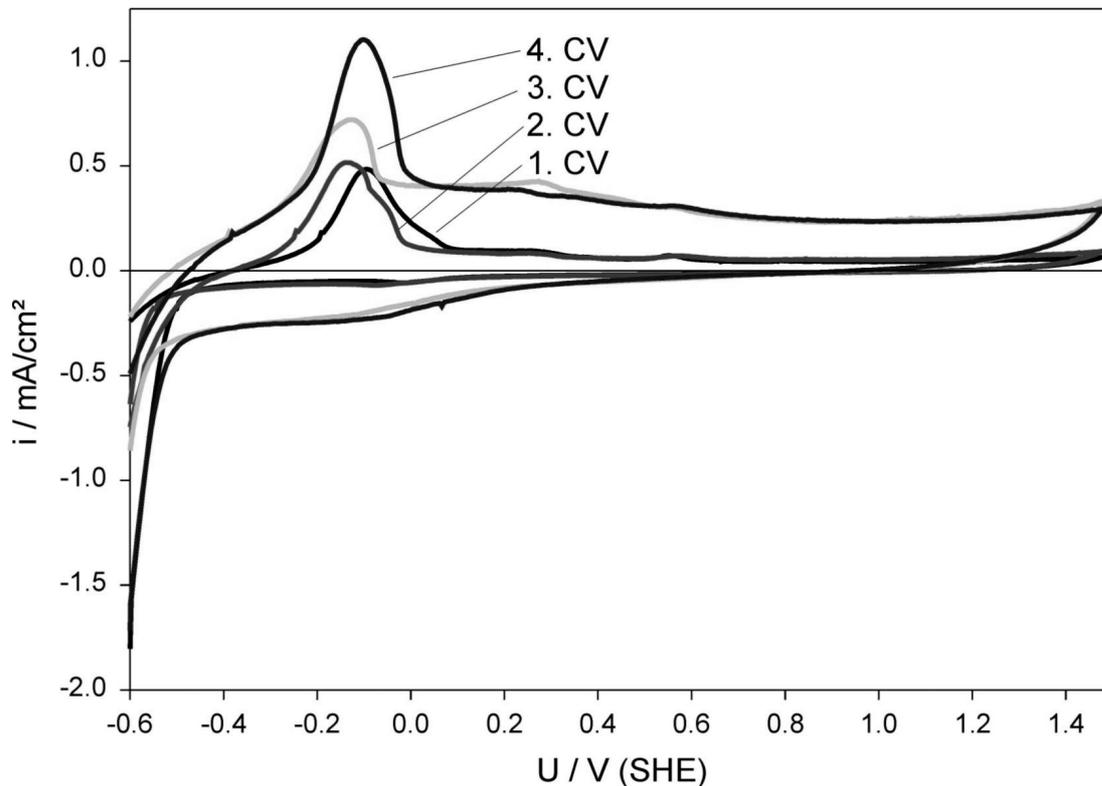
**Abbildung 5-9: Makroskopische Messung auf elektropoliertem Stahl, schwarz: unbehandelt, grau: Photolack aufgebracht, belichtet und entwickelt. (Bedingungen siehe Abbildung 5-10) [51].**

Es ist erkennbar, daß beim ersten CV (Cyclovoltammogramm) die Stromdichten bei der Photolackprobe kleiner sind als die der unbehandelten Probe. Dies zeigt, daß der Photolack nicht vollständig entfernt wurde, da Reste des Lacks in der Oxidschicht des Stahls verbleiben. Die jeweils fünften CV's sind bei beiden Proben gleich. Der Photolack ist jetzt vollständig entfernt. Durch den Wechsel zwischen Oxidation und Reduktion des Stahls wird Material abgetragen und die Reste vom Lack werden von der Probe gelöst.

Aufgrund dieser Ergebnisse sollen bei den nachfolgenden Messungen jeweils mehrere CV's hintereinander gemessen werden, wobei das letzte ausgewertet werden sollte.

### **5.3.3.2 Messungen im Tropfen**

Die elektrochemischen Eigenschaften des Stahls sollten kornabhängig untersucht werden. Dazu wurden 10-20 µm Photolackelektroden auf die elektropolierten Proben aufgebracht. In Abbildung 5-10 sind Strom-Spannungskurven einer 20 µm Photolackelektrode gezeigt. Dabei wurden vier Cyclovoltammogramme mit einer Vorpolarisation für 1 min bei -0,7 V aufgenommen. Es ist auch hier erkennbar, daß die Stromdichten der Eisenauflösung mit zunehmender Cyclenzahl steigen. Dies läßt darauf schließen, daß in der belichteten Elektrode noch Reste des Photolacks vorhanden waren, die nun nach und nach abgetragen werden. Ab dem dritten CV erhält man einen sehr starken Stromanstieg. Der Grund dafür ist eine Vergrößerung der Elektrodenfläche, hervorgerufen durch Abplatzen des Lackes im Randbereich. Durch die Wasserstoffentwicklung kommt es zu einer basischen pH-Verschiebung. Ab pH > 8 beginnt der Photolack instabil zu werden.

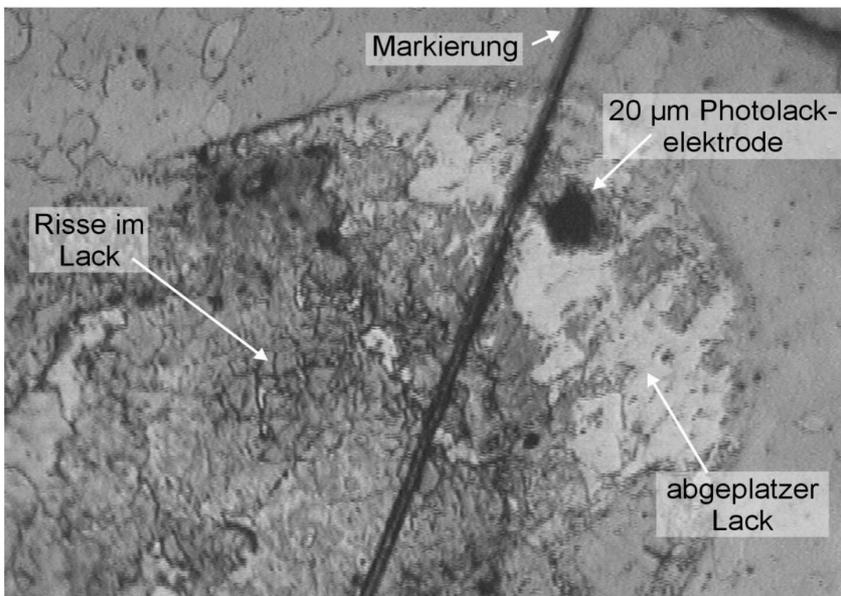
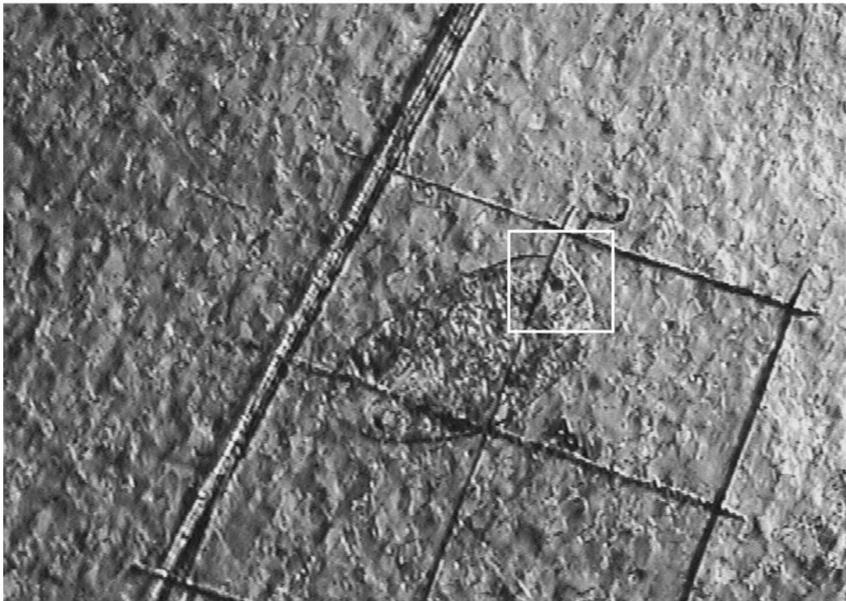


**Abbildung 5-10: Strom-Spannungskurven einer 20 µm Photolackelektrode. Elektrolyt: Boratpuffer pH 7,1; Gegenelektrode: Golddraht (100 µm); Bezugs­elektrode: Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Vorschub: 20 mV/s. Vor jedem CV wird die Elektrode zu Reinigungszwecken bei -0,7 V für 1 min vorpolarisiert [51].**

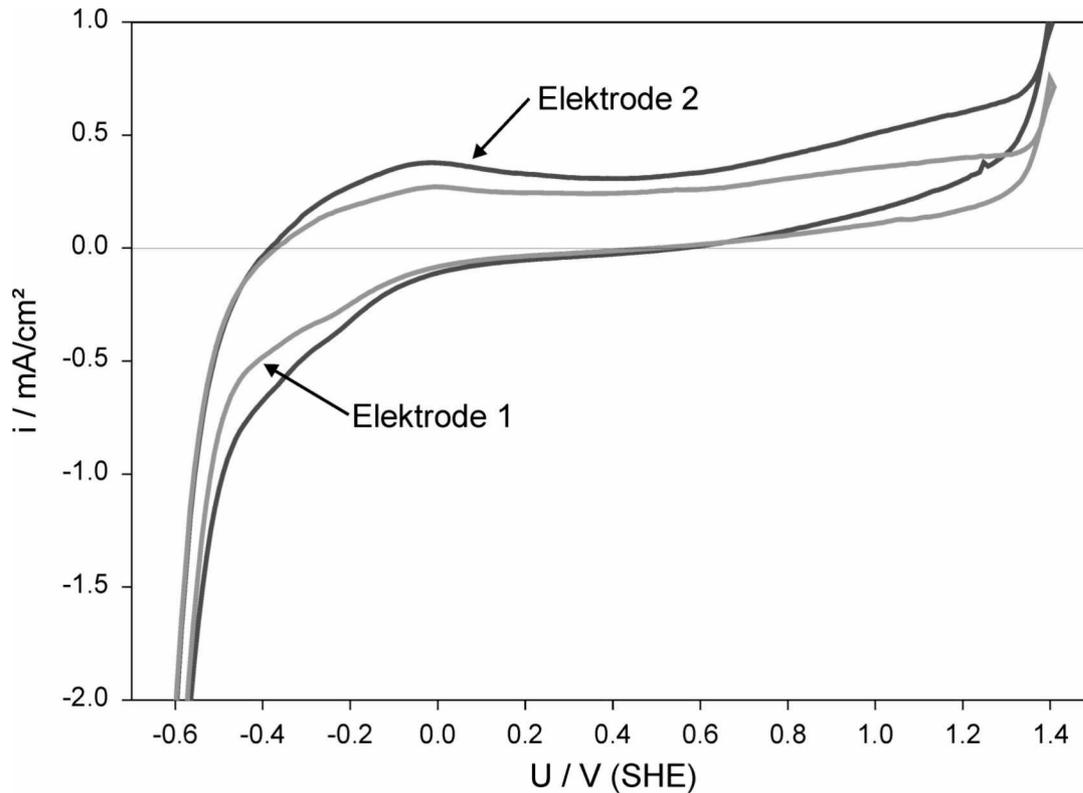
### 5.3.3.3 Messungen mit der Aufsatzzelle

Auch bei Messungen mit der Aufsatzzelle kommt es zu Instabilitäten des Photolacks, wenn auch geringeren Ausmaßes. Das Elektrolyt-Volumen ist größer und die Lösung kann über eine Spritze ausgetauscht werden. Somit wird eine pH-Verschiebung zeitlich verzögert.

Abbildung 5-11 zeigt die abgelösten Stellen der Lackschicht nach ca. 20 erfolgten Messungen. Die Messungen in Abbildung 5-12 wurden vor der Beschädigung der Schicht durchgeführt. Im Vergleich zu den ersten zwei Messungen im nl-Tropfen erhält man dieselben Stromdichten für die Eisenauflösung. Es fällt allerdings auf, daß die Korrosionsstromdichten in der Aufsatzzelle keinen definierten Peak zeigen, sondern eher über einen größeren Potentialbereich ausgeweitet sind.



**Abbildung 5-11: oben: Das Oval entspricht dem Bereich, der in der Aufsatzzelle Kontakt mit dem Elektrolyten hat. Unten: Man erkennt die schwarze Photolackelektrode. Die hellen Bereiche im Oval daneben sind freie Stellen. Hier ist der Photolack abgeplatzt. Risse im Lack zeigen, daß dieser im alkalischen instabil wird. Außerhalb des Ovals wird die Kornstruktur des Stahls durch den Photolack anhand heller und dunkler wirkender Bereiche sichtbar [53].**



**Abbildung 5-12: Strom-Spannungskurven von 20 µm Photolackelektroden, vermessen mit der Aufsatzzelle. Bedingungen wie in Abbildung 5-10.**

#### 5.3.3.4 Ergebnis

Es zeigt sich, daß beide Methoden prinzipiell für die elektrochemische Charakterisierung der Stahloberfläche geeignet sind. Probleme bereitet der Photolack, der ab pH 8 basen-instabil wird.

Die Tropfen-Methode zeigt eine ausgeprägtere aktive Eisenauflösung und Oxidreduktion und läßt im Vergleich zur Aufsatzzelle genauere Rückschlüsse auf die freie Oberfläche mit Hilfe des Oxidladekurventests zu. Demgegenüber steht der größere präparative Aufwand der Tropfen-Methode und die Gefahr einer schnelleren pH-Änderung des Elektrolyten aufgrund eines kleineren Tropfenvolumens. Der Vorteil der Aufsatzzelle liegt in der flexiblen Handhabung und in der Austauschbarkeit des Elektrolytvolumens. Somit konnten über einen längeren Zeitraum Messungen auf den Photolack-Elektroden durchgeführt werden. Ein Nachteil liegt allerdings im Abstand der Elektroden, die in der Aufsatzzelle nicht

flexibel sind, so daß im ungünstigsten Fall hohe Spannungsabfälle in Kauf genommen werden müssen. Ein Vergleich ist nochmal in Tabelle 5-4 zusammengestellt.

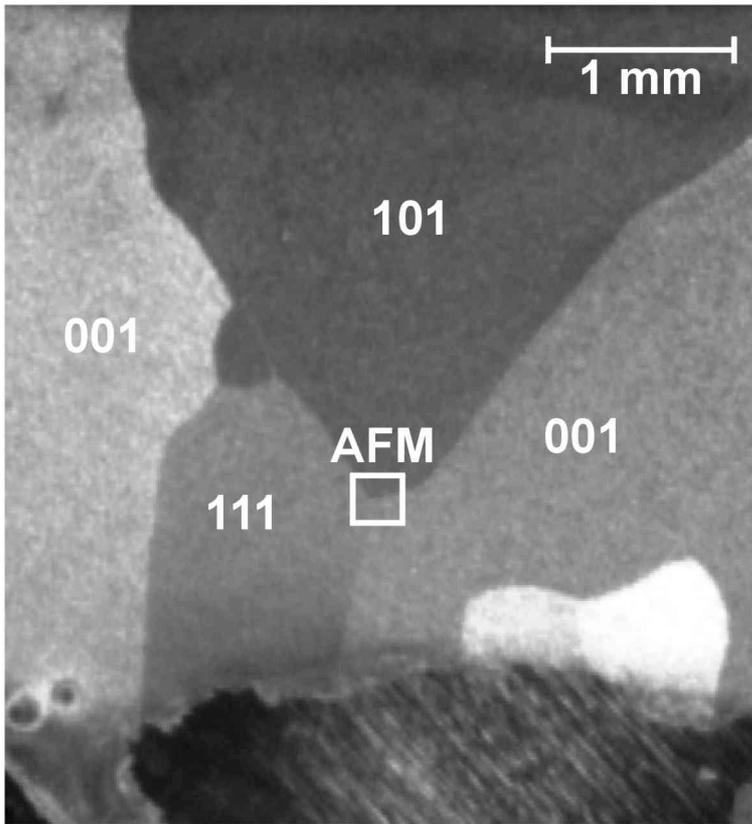
**Tabelle 5-4: Vergleich von Tropfenmethode und Aufsatzzelle [53]**

	Stabilität des Elektrolytvolumens	Handhabung	Positionierung	Abstand der Elektroden	Elektrochemische Messungen
nl-Tropfen	+/-	+/-	0	++	++
Aufsatzzelle	++	+	+	--	+

## 5.4 Vergleich zu reinem Eisen

In Kapitel 5.3 konnte eine Texturabhängigkeit in der Korrosionsrate und im Bedeckungsgrad der Phosphatschicht nachgewiesen werden. Um diese Effekte bezüglich der Stahlbestandteile (C, Mn, Si) zu separieren, wurden elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen an einer Grobkorn-Eisenprobe (Reinheit > 99,99%; MPI f. Eisenforschung, Düsseldorf) durchgeführt.

Nach mechanischem Polieren und anschließendem Beizen in einem „nicht-schichtbildenden“ Bad (Kap. 2.1) für 12 min werden die Körner optisch sichtbar. Abbildung 5-13 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme dieser Probe. Die Körner haben einen Durchmesser von mehreren Millimetern, so daß Messungen direkt mit der Mikro-Aufsatzzelle, ohne vorheriges Aufbringen von Photolack-Mikroelektroden, möglich sind. Mittels EBSD wurden wie in Kap. 5.3 die Kornorientierungen bestimmt.



**Abbildung 5-13: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Grobkorn-Eisenprobe (Reinheit > 99,99%; MPI f. Eisenforschung, Düsseldorf), die mechanisch poliert und anschließend gebeizt wurde. Das weiße Quadrat kennzeichnet den Bereich, der mittels AFM in Abbildung 5-16 analysiert wurde.**

Auf diesen Körnern wurden elektrochemische Messungen mit der Mikro-Aufsatzzelle durchgeführt. Um Fällungsprodukte und Gasentwicklung in dem extrem kleinen Reaktionsvolumen von ca. 250 nl gering zu halten, aber trotzdem im Bereich der aktiven Eisenauflösung messen zu können, wurde als Elektrolyt ein Zitronensäure/Natronlauge-Puffer (pH 6) gewählt. Die genauen experimentellen Parameter sind in [53] erläutert. Pro Meßstelle wurden mind. 5 Cyclen in einem Bereich von -0,8 V und 1,3 V durchgeführt. Dabei wurde die Oberfläche soweit modifiziert, daß eine Flächenbestimmung nachträglich durch optische Methoden erfolgen konnte.

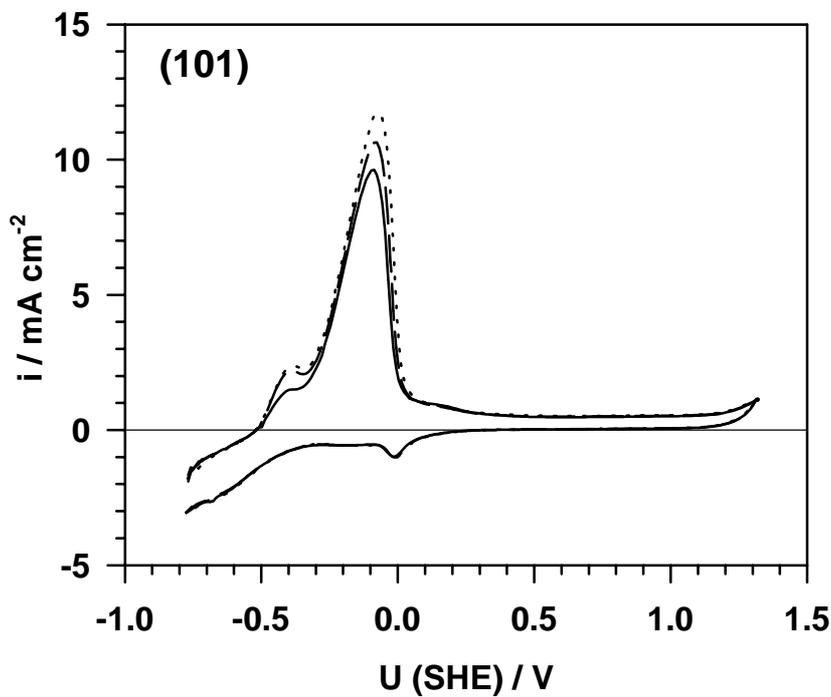


Abbildung 5-14: Exemplarische Cyclovoltammogramme, gemessen mit der Mikro-Aufsatzzelle ( $d = 300 \mu\text{m}$ ) an Grobkorn-Eisen (101) in Zitronensäure / Natronlauge-Puffer (pH 6),  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , Vorpolarisation: 1 min bei  $U = -0,8 \text{ V}$ .

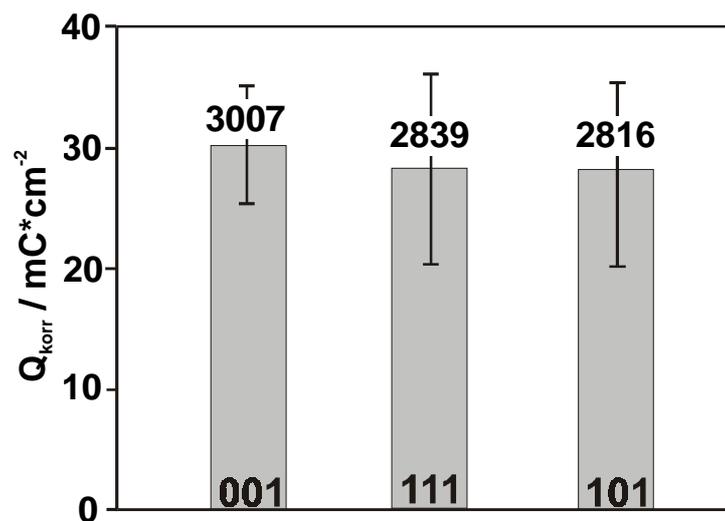
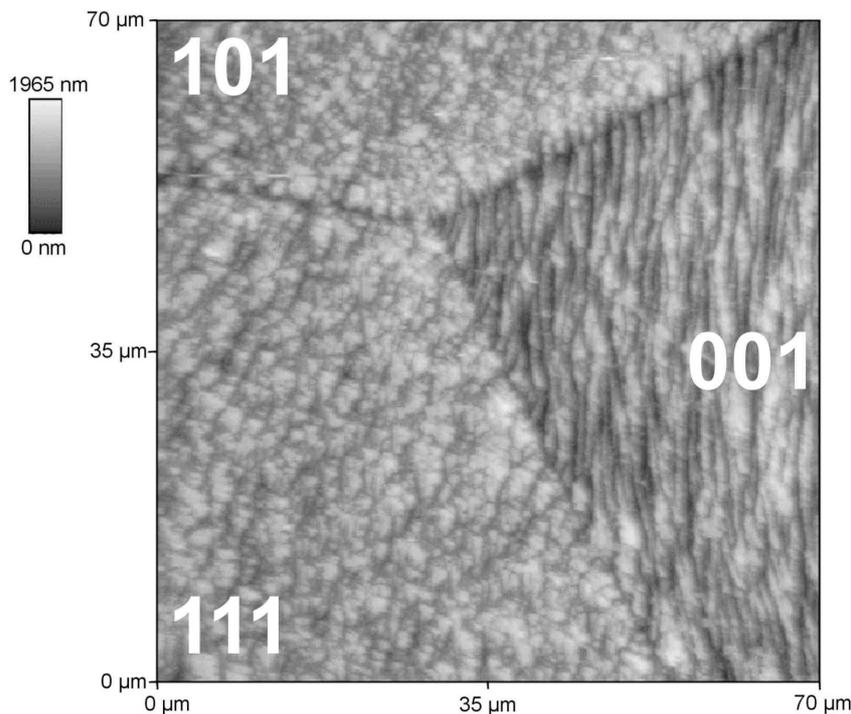


Abbildung 5-15: Statistische Auswertung der Korrosionsladungen der Eisenauflösung, gemessen mit der Mikro-Aufsatzzelle auf verschiedenen Kornorientierungen (111, 101, 001).



**Abbildung 5-16: AFM-Aufnahme eines Bereiches (siehe Abb. 5-12) in dem 3 Orientierungen zusammentreffen.**

Abbildung 5-14 zeigt exemplarisch die Cyclovoltammogramme für ein (101)-orientiertes Korn. Bedingt durch die relativ hohe Streuung der Korrosionsstromdichten auf den jeweiligen Körnern, konnte nur eine statistische Auswertung durchgeführt werden. Abbildung 5-15 zeigt im Vergleich die Korrosionsladungsdichten, die für die drei Orientierungen ermittelt wurden.

Demnach unterscheiden sich die Korrosionsstromdichten nicht stark voneinander. Unter Berücksichtigung der Streuung der Werte kann lediglich eine um ca. 6% höhere Korrosionsladungsdichte auf der Orientierung (001) festgestellt werden. AFM-Messungen zeigen, daß sich die Körner lediglich in Bezug auf ihre Rauheit unterscheiden. Abbildung 5-16 zeigt eine AFM-Aufnahme die nach 12-minütigem Ätzen auf einer Stelle aufgenommen wurde, wo die drei Kornorientierungen zusammentreffen. Es fällt auf, daß die Orientierungen (111) und (101) eine einheitliche, schuppige Nanostruktur aufzeigen.

Im Vergleich dazu zeigt die Orientierung (001) eine etwas streifigere, rauhere Struktur. Der Rauheits-Wert Ra von (001) liegt um ca. 25% über dem der anderen beiden Orientierungen und nimmt somit eine Sonderstellung ein. Ein ähnliches Verhalten erkennt man für die maximalen Höhen. Die gemittelte Höhe hingegen liegt bei allen Orientierungen etwa gleich hoch. Dies bedeutet, daß die Körner im Laufe des Beizprozesses keinen unterschiedlichen Abtrag aufweisen. Die leicht erhöhte flächennormierte Korrosionsladung der Orientierung (001) läßt sich somit mit der größeren Rauheit und somit größeren Fläche erklären.

Im Vergleich zu den Ätzversuchen an Stahl, kann man hier keine "stehenbleibenden" Korngrenzen erkennen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß es sich bei dieser Probe um Reinst-Eisen handelt. Es sind kaum Verunreinigungen vorhanden, die sich in den Korngrenzen anlagern könnten und sie daher dort resistenter gegen den Beizangriff machen könnten. Der korrosive Beizabtrag an Eisen führt somit in Vergleich zum Stahl (Kap. 5-3) zu keinen texturabhängigen Höhenunterschieden.

**Tabelle 5-5: Ergebnisse der elektrochemischen und AFM-Messungen auf Grobkorn-Eisen.**

Korn	$Q_{\text{korr}} / \text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$	Ra / nm	av. Höhe / nm	max. Höhe / nm
(111)	28,39	173,3	1012	1374
(101)	28,16	182,3	1017	1451
(001)	30,07	226,8	1020	2246
poliert	-	10,3	83	331

## 5.5 Zusammenfassung

Ein korrosiver Angriff während der Phosphatierung führt bei Stahl im Gegensatz zu Eisen zu einem texturabhängigen Beizabtrag. Dieser beeinflusst ebenfalls die Ausbildung des pH-Gradienten und somit die Übersättigung. Während die Keimbildung noch homogen stattfindet, wird der gesamte Wachstumsprozeß von der Korrosion der Kornorientierung gesteuert.

Insgesamt lassen diese Ergebnisse darauf schließen, daß die geringfügigen Zusätze, die im Stahl RR St1405 neben Eisen vorhanden sind, den entscheidenden Faktor bei der kornabhängigen Phosphatierung spielen.

Anreicherungen (durch entsprechende Stahlvorbehandlungen) von Kohlenstoff oder anderen Spurenelementen in den Korngrenzen, lassen diese resistenter gegen den korrosiven Angriff werden.

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von Bad- und Substratkomponenten auf die Bildung von Phosphatschichten untersucht.

Hierfür wurden zunächst vier neue, elektrochemische Tests für die industrielle Prozeßkontrolle entwickelt, die sich durch ihre kurzen Analysenzeiten auszeichnen (Tab. 6-1). Ausgehend vom Oxidladekurventest [23], wurden die Elektrolyte, die Meßparameter und die Strom-Spannungs-Zeitdiagramme soweit variiert und auf die zu detektierenden Parameter angepaßt, daß die verschiedenen Substrate, einzelne Badbestandteile, die gebildeten Zementationsprodukte und die Haftung zwischen Kristall und Substrat quantitativ erfaßt werden konnten.

Weiterhin wurde die Phosphatierung in Mikrostrukturen untersucht und die Wiederauflösung der Kristalle bei hohen Phosphatierzeiten erstmals mittels AFM erfaßt und anhand von Rauheits-Analysen quantifiziert.

**Tabelle 6-1: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Tests zur Prozeßkontrolle in der industriellen Phosphatierung (mit \* gekennzeichneten Tests sind neu entwickelt worden).**

Test	Dauer <sup>3</sup>	Methode	Information über
Substrat-Test*	15 min	I(U)	Substrat (Fe, Al, Zn)
Porentest	15 min	I(U)	Freie Oberfläche $A/A_0$
Badkomponenten-Test*	15 min	I(U)	Einfluß von Badzusätzen auf $A/A_0$ (z.B. $F^-$ )
Zementationstest*	15 min	I(U)	Bildung von Zementationsschichten (z.B. Ni)
Potentialtest	$t_{\text{phos}}$	$U_{\text{kor}}(t)$ in-situ	Zementation, aktive freie Oberfläche
Hafttest*	15 min	I(U)	Haftung der Kristalle auf dem Substrat
Mikrostrukturtest*	45 min	pH- $\mu$ ; in-situ	Wachstumsverhalten an mikrostrukturierten Werkstoffen
Resolvatationstest*	30 min	AFM	Auflösungsverhalten bei hohen $t_{\text{phos}}$

<sup>3</sup> Bezogen auf eine phosphatierte Probe. Kalibrierungen sind nicht berücksichtigt

Im Vordergrund dieser Arbeit stand weiterhin der Einfluß von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen auf die Bildungskinetik von industriellen Phosphatschichten auf Stahl, mit dem Hintergrund einen adäquaten, umweltverträglicheren Ersatz, z.B. in Form von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, für technische Bäder zu finden. In der Literatur sind bisher nur Ni-Einflüsse auf die Phosphatierung von verzinkten Stählen untersucht worden. Ausgehend von diversen Forschungsansätzen, v.a. von Sato [59][60] und aus unserem Institut [26], stand zu Beginn der Arbeit die Fragestellung nach einer möglichen Nickelzementierung auf Stahl im Vordergrund.

Ausgehend von einem technischen Triktion-Bad ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) wurden Modellbäder verwendet, in denen die  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration variiert wurde (Kap.2.1). Zur Simulation des reinen Substratverhaltens während der Phosphatierung wurden zusätzlich sogenannte „nicht-schichtbildende“-Bäder („nsb“ = ohne ZnO) verwendet.

REM-Untersuchungen der Phosphatschichten zeigten, ausgehend von einem Zink-Phosphatbad (nadelförmiges Wachstum) mit steigender  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration, eine Verringerung des Längen/Breiten-Verhältnisses auf  $L/B = 2$  bei 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$  (quaderförmiges Wachstum) (Kap.4.2). Mittels AFM-Analyse konnte mit zunehmender  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration ein verstärktes Höhenwachstum nachgewiesen werden (Intermittierendes Wachstum: Kap 4.2.2).

Der Einbau der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen in die Kristalle (bestimmt mittels EDX-Punktanalyse) strebt in Abhängigkeit von der  $\text{Ni}^{2+}$ -Badkonzentration einem asymptotischen Grenzwert entgegen. Die Stripping-Methode ermöglichte durch Abziehen der Kristalle die Detektion von zwei Vorzugskristallarten mit unterschiedlichen  $\text{Ni}^{2+}$ -Einbau-Konzentrationen (für ein 1000 ppm  $\text{Ni}^{2+}$ -Bad). Sowohl die Stripping-Methode, als auch der Haft-Test (Tabelle 6.1) zeigten eine abnehmende Haftfestigkeit der Kristalle auf Stahl mit zunehmender Nickelkonzentration. Der Zementationstest und ein hochaufgelöstes XPS-Sputterprofil konnten erstmals die Ausbildung einer  $\text{Ni}^0$ -Zementationsschicht während der Phosphatierung qualitativ und quantitativ nachweisen. Der Zusatz von  $\text{Mn}^{2+}$  verringert die  $\text{Ni}^0$ -Zementierung um über 80% und erhöht daher die Kristallhaftung. XPS-Analysen vor und nach dem Abplatzen der Kristalle konnten nachweisen, daß ein Teil der Kristalle auf der

Ni<sup>0</sup>-Zementationsschicht aufwächst und somit die Instabilität des Gesamtkristalls hervorruft (Kap.4.3.5).

Der Ni<sup>2+</sup>-Zusatz bewirkt im Zink-Phosphat-Bad in den ersten 45 Sekunden eine erhöhte Keimbildungsgeschwindigkeit (bestimmt aus REM-Messungen). Mit steigender Ni<sup>2+</sup>-Konzentration platzen die Kristalle früher während des Phosphatierprozesses ab. Durch Bestimmung der durchschnittlichen Einzelkristallgewichte (gravimetrisch bestimmtes Schichtgewicht/Keimzahl N<sub>K</sub>) in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit konnte ein Auflösen von Kristallen ausgeschlossen werden.

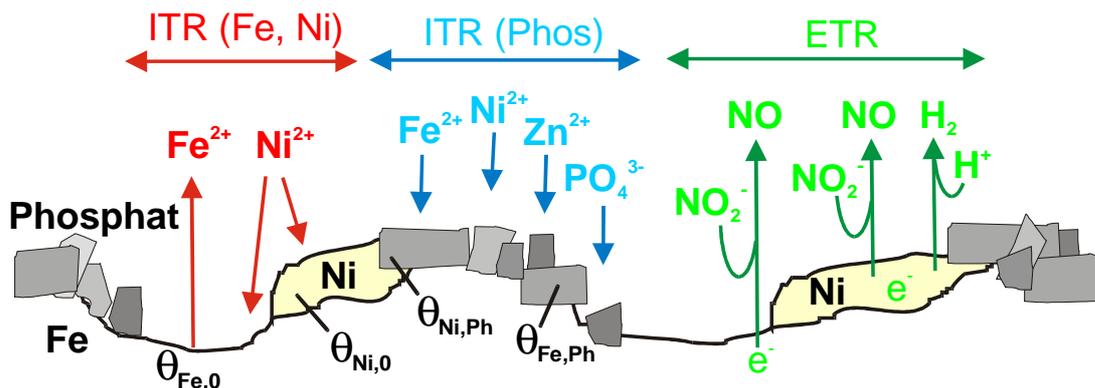
Die Phosphatierausbeute (Kap.4.3.2) hebt die Sonderstellung von Ni<sup>2+</sup>-Bädern gegenüber Zink-Phosphatbädern hervor. Für t<sub>phos</sub> < 90 s zeigen sich unter 1000 ppm Ni<sup>2+</sup>-Einfluß Werte für die Phosphatierausbeute, die weit über einem theoretischen 100%igen Ladungsumsatz liegen. Dieses Verhalten ist vermutlich auf Schlamm Bildung zurückzuführen. Tabelle 6-2 zeigt zusammenfassend die Einstufung der einzelnen Untersuchungsmethoden bezüglich ihrer Auflösung und der ermittelten Parameter.

**Tabelle 6-2: Einstufung der verwendeten Analysetechniken**

Meßmethode	Auflösung	Information über	Einfluß Ni
REM	2-dimensional µm-Bereich, ex-situ	Habitus der Kristalle	L/B : 23→ 2
EDX (integral)	2-dimensional µm-Bereich, ex-situ	Zusammensetzung der Schicht / des Substrates	Ni <sup>2+</sup> -Einbau
EDX (Stripping)	2-dimensional µm-Bereich, ex-situ	Zusammensetzung der Einzelkristalle	Einbaurrate Ni <sup>2+</sup>
XPS (integral)	ex-situ, d<50nm	Zusammensetzung der Schicht/des Substrates Unterscheidung nach Bindungszuständen	Einbau Ni <sup>2+</sup> Ni <sup>0</sup> -Schicht
XPS (Sputterprofil)	ex-situ, variable Infotiefe	s.o. Schichtaufbau, Zementationsschicht	Einbau Ni <sup>2+</sup> Ni <sup>0</sup> -Schicht
REM/AFM	intermittierend	3-D:Höhe,Länge, Breite als f(t <sub>phos</sub> )	V <sub>L/B/H</sub>
pH-Mikroskopie	In-situ	3-dimensional µm-Bereich	pH-Shift in Poren, Ausbildung des Gradienten

Die Phosphatierung ist ein elektrochemischer, stromloser Prozeß, in dem neben der anodischen Eisenauflösung (Gl. (4-2)) die kathodischen Reaktionen der H<sub>2</sub>-Entwicklung (Gl. (4-4)), Nitrit-Reduktion (Gl. (4-10)) und Ni<sup>0</sup>-Zementation berücksichtigt werden müssen. Dies führt insgesamt dazu, daß nach Gl. (4-14) vier verschiedene Flächenanteile bzw. Bedeckungsgrade  $\theta$  eines phosphatierten Stahls unterschieden werden (Abbildung 6-1):  $\theta_{\text{Fe},0} + \theta_{\text{Ni},0} + \theta_{\text{Fe,Ph}} + \theta_{\text{Ni,Ph}} = 1$

Durch die Ni<sup>0</sup>-Zementierung bildet sich ein Lokalelement aus, bei dem die anodische Reaktion ausschließlich am Eisen ( $\theta_{\text{Fe},0}$ ) stattfindet. Die kathodischen Reaktionen können am zementierten Nickel ( $\theta_{\text{Ni},0}$ ) der Lokalkathode, oder am Eisen ablaufen.



**Abbildung 6-1: Modellbild der ITR und ETR auf Stahl während einer Nickelhaltigen Phosphatierung [40].**

Die Teilreaktionen konnten z.T. qualitativ und quantitativ erfaßt werden. Gravimetrische Messungen zeigen, daß die Korrosionsstromdichte  $i_{\text{kor}}^{\text{Eis}}$  des Eisens mit der Zeit schnell abnimmt, aber bei Phosphatierzeiten  $t_{\text{phos}} > 300\text{s}$  mit Werten von  $i_{\text{kor}} > 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  noch immer eine aktive Eisenoberfläche ( $\theta_{\text{Fe},0}$ ) aufweist. Die Korrosionsstromdichte wird durch die Ni<sup>0</sup>-Zementierung wesentlich geringer abgeschwächt, als zu erwarten gewesen wäre. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Ni<sup>0</sup>-Abscheidung einen Anstieg des Elektrodenpotentials um ca. 60 mV verursacht (Potentialtest) und durch die Eisen-Korrosion eine Aufräumung der

Oberfläche stattfindet, so daß die wahre Stromdichte  $i_{\text{corr},0}$  wesentlich höher sein müßte. Dem entgegen wirkt die Abnahme der freien Eisen-Oberfläche  $\theta_{\text{Fe},0}$  durch die Zementation und die Phosphatierung. Daher kann die scheinbare Stromdichte  $i_{\text{corr}}$  nach Gl. (4-21) beschrieben werden.

Der Beizangriff und somit die Phosphatierung hängen zusätzlich von der Kornorientierung des Stahls ab. Ein korrosiver Angriff während der Phosphatierung führt bei Stahl, im Gegensatz zu Eisen, zu einem texturabhängigen Beizabtrag ( $i_{\text{corr}}(111/001) = 3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;  $i_{\text{corr}}(101) = 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Dieser beeinflusst ebenfalls die Ausbildung des pH-Gradienten und somit die Übersättigung. Während die Keimbildung noch homogen stattfindet, wird das gesamte Wachstum von der Korrosion der Körner gesteuert.

Als kathodische Protonen-Reduktion konnte die lokale pH-Verschiebung während der Phosphatierung quantitativ erfaßt werden. Hierfür ist es erstmals gelungen, pH-Mikroelektroden zur Vermessung des pH-Gradienten während der Phosphatierung ( $T=65^\circ\text{C}$ ) einzusetzen. Aus den daraus ermittelten Werten für die Nernstsche Diffusionsschichtdicke erhält man für  $t_{\text{phos}} = 15 \text{ s}$  eine Diffusionsstromdichte von  $i_{\text{diff}} = 3,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  für ein  $\text{Ni}^{2+}$ -haltiges Bad und  $i_{\text{diff}} = 4,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  für ein Standard-Zink-Phosphatbad. Die gravimetrisch bestimmten Korrosionsstromdichten liegen im Standard-Zink-Phosphatbad nach  $t_{\text{phos}} = 15 \text{ s}$  bei  $i_{\text{corr}} = 5,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  und im  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen Bad bei  $i_{\text{corr}} = 4,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Der Vergleich zeigt, daß der Diffusionsbeitrag an der Gesamtstromdichte ca. 88% im  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen und 82% im Standard-Zink-Phosphatbad beträgt. Die verbleibenden Ströme resultieren u.a. aus der Nachdissoziation des  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  innerhalb der Reaktionsschicht.

Die kathodische Stromdichte für die Nickel-Zementation kann nur grob über die Potentialverschiebung (Potentialtest) abgeschätzt werden. Relativ zum Nickelpotential liegt eine zunächst große kathodische Überspannung vor. Es kommt daher anfangs sehr schnell auf dem Eisen, dann aber auch auf dem zementierten Nickel zu einer kathodischen Abscheidung von Nickel bzw. einer Ni-haltigen Spezies. Mit der einsetzenden Zunahme des Potentials um 40-60 mV kommt die Nickelabscheidung schnell zum Erliegen.

Die Eisenauflösung wird wegen der Potentialverschiebung zunächst beschleunigt. Gleichzeitig finden die kathodischen Elektronentransferreaktionen zunächst am

Eisen, dann aber auch am Nickel statt. Da Nickel die Wasserstoffentwicklung und die Nitritreduktion stärker beschleunigt als Eisen, werden mit zunehmender Nickelbedeckung die kathodischen ETR am Nickel überwiegen. In der Summation ergibt sich für Ni<sup>0</sup>-bedeckte Oberfläche, an der keine anodische Reaktion stattfindet, eine kathodische Stromdichte.

Demgegenüber ist die Gesamtstromdichte am Eisen wegen der dominanten anodischen Reaktion und der geringeren kathodischen ETR anodisch. Damit bildet sich ein Lokalelement einer Eisenlokanode und einer Nickellokalkathode aus. Die Dimension des Lokalelementes liegt in der Größenordnung von wenigen µm, da durch die Bildung der Phosphatkristalle ein häufiger Wechsel in den lokalen Oberflächenaktivitäten stattfinden wird.

Es ist gelungen mittels elektrochemischer und struktureller Messungen die Lokalelement-Bildung während einer Ni<sup>2+</sup>-haltigen Phosphatierung zu beweisen. Weiterhin konnten die einzelnen Beiträge der Teilstromdichten zum stromlosen Phosphatierprozess in qualitativer Übereinstimmung mit den pH-mikroskopischen, gravimetrischen und elektrochemischen Messungen bestimmt werden (Abbildung 4-13).

Denkbar ist auch ein Einfluß der Kornoberflächen, die wegen ihrer texturabhängigen Korrosion auch für die Nickelabscheidung unterschiedlich aktiv sein können. Da die Korngrößen aber kaum über einige 10 µm hinausgehen, kann postuliert werden, daß die Lokalelemente sich im µm-Bereich ausbilden werden. Die lokalen Stromdichten betragen wenige mA, so daß bei der guten Leitfähigkeit der Lösung der Potentialunterschied zwischen den Lokalelektroden im µV-Bereich zu erwarten ist. Exakte Daten für die Teilstromdichten an den einzelnen Lokalelektroden müssen noch experimentell bestimmt werden. In Abbildung 4-33 ist versuchsweise eine qualitative Darstellung der Zeitabhängigkeit der Teilstromdichten gegeben.

Die wichtigsten Ergebnisse der Prozessanalyse der Phosphatierung sind abschließend noch einmal in Abbildung 6-2 zusammengefasst.

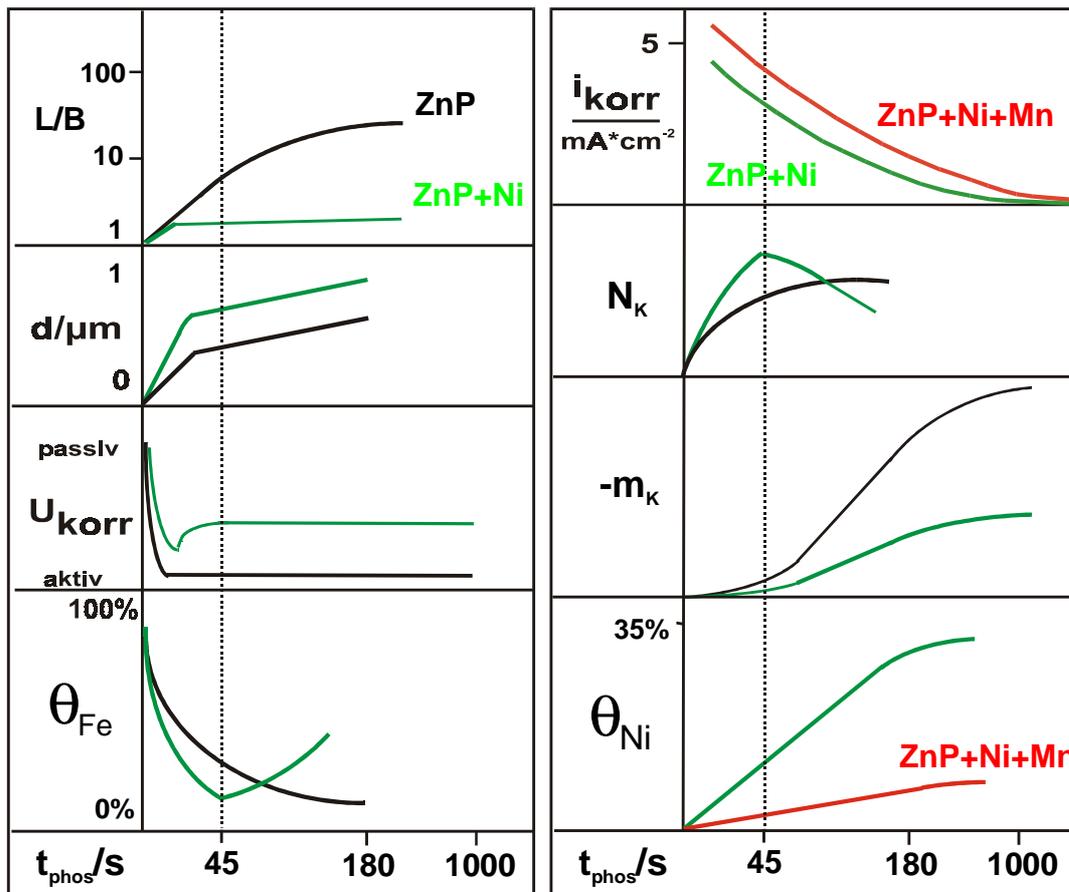


Abbildung 6-2: Zusammenfassung der wichtigsten Einflüsse von Ni<sup>2+</sup> auf die Ausbildung von Phosphatschichten in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit.

## 7 Anhang

### 7.1 Verwendete Symbole

a	Aktivität	R	Gaskonstante: $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
A	Oberfläche	Ra	Rauheit, $\mu\text{m}$
$A/A_0$	Partielle freie Oberfläche	Rz	mittlere Rauhtiefe, $\mu\text{m}$
c	Konzentration	$t_{90}$	Elektrodenansprechzeit, s
C	Elektrodenkapazität, $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	$t_{\text{phos}}$	Phosphatierzeit, s
d	Dicke, m	T	Temperatur, $^{\circ}\text{C}$
E	Energie, keV	U	Spannung, Potential, V
$E_{\text{acc}}$	Beschleunigungsenergie, keV	$U_0$	Standardelektrodenpotential, V
F	Faraday-Konstante, $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$	$U_R$	Ruhepotential
i	Stromdichte, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	V	Volumen, $\text{m}^3$
$i_{\text{korr}}$	Korrosionsstromdichte, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$X(0)$	Elektrochemischer Meßwert für $t_{\text{phos}}=0\text{s}$
$i_{\text{diff}}$	Diffusionsstromdichte, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$X(t_{\text{phos}})$	Elektrochemischer Meßwert für $t_{\text{phos}}$
K	Konstante	x, y, z	Kartesische, laterale/normale Koordinaten, $\mu\text{m}$
$m_K$	Beizabtrag, g	Z	Ordnungszahl
$m_P$	Phosphatgewicht, g	$\theta$	Bedeckungsgrad
M	Molmasse, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho$	Dichte, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$N_K$	Keimdichte, $\text{cm}^{-2}$	$\delta_N$	Diffusionsschichtdicke, $\mu\text{m}$
$Q_{\text{korr}}$	Korrosionsladung/ $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$		

## 7.2 Verwendete Gleichungen

$$U = U_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a(H_3O^+) \quad (2-1)$$

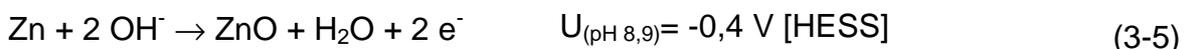
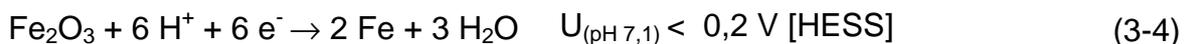
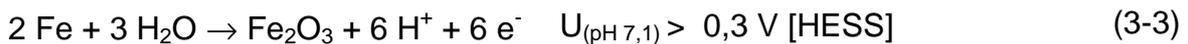
$$T = 25^\circ C: \Delta U = -0,059 \cdot pH \quad (2-1)$$

$$T = 65^\circ C: \Delta U = -0,067 \cdot pH \quad (2-3)$$

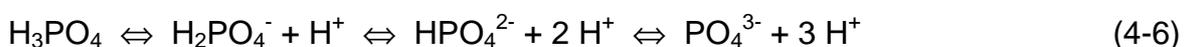
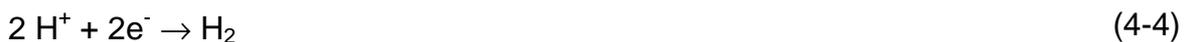
$$m_P = m_2 - m_3 \quad (2-4)$$

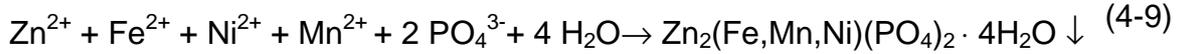
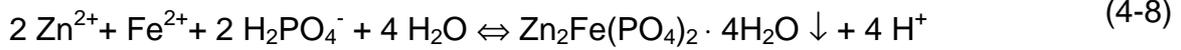
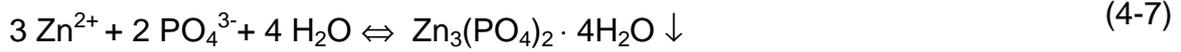
$$-m_K = m_1 - m_3 \quad (2-5)$$

$$\frac{X(t_{phos})}{X(t_{phos}=0)} = \frac{A(t_{phos})}{A(t_{phos}=0)} = \frac{A}{A_0} = 1 - \theta_{phos} \quad (3-1)$$



$$c_{Kristall}(Ni) = K^* \ln c_{Bad}(Ni^{2+}) + const \quad (4-1)$$





$$i = i_+ + i_- = i_{\text{H}}(\text{Fe}) + i_{\text{H}}(\text{Ni}) + i_{\text{Fe}} + i_{\text{Ni}} + i_{\text{Nitrit}}(\text{Fe}) + i_{\text{Nitrit}}(\text{Ni}) = 0 \quad (4-13a)$$

$$i_- = i_{\text{H}}(\text{Fe}) + i_{\text{H}}(\text{Ni}) + i_{\text{Ni}} + i_{\text{Nitrit}}(\text{Fe}) + i_{\text{Nitrit}}(\text{Ni}) \quad i_+ = i_{\text{Fe}} \quad (4-13b)$$

$$\theta_{\text{Fe},0} + \theta_{\text{Ni},0} + \theta_{\text{Fe,Ph}} + \theta_{\text{Ni,Ph}} = 1 \quad (4-14)$$

$$U = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}} \quad (4-15)$$

$$\Delta U = 10\text{mV} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \Delta \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}} \quad (4-16)$$

$$\Delta U = 10\text{mV} = \frac{0,029}{z} \Delta \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}} \quad (4-17)$$

$$0,687 = \Delta \ln \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}} \quad (4-18)$$

$$1,987 = \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}} \quad (4-19)$$

$$i_{\text{korr}} = z \cdot F \cdot \frac{-\Delta m_K / \Delta t}{M_{\text{Fe}}} \quad (4-20)$$

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{corr},0} \cdot \theta_{\text{Fe},0} \cdot r_{\text{Fe}} \cdot \exp(\alpha 2 F \eta / RT) \quad (4-21)$$

$$X = \frac{m_P}{m_K} \quad (4-22)$$

## 7.3 Literaturverzeichnis

- [1] W. Rausch: Die Phosphatierung von Metallen, Leuze Verlag, Saulgau (1988).
- [2] W. A. Roland, W. Wichelhaus: Phänomen Farbe 06/1995
- [3] H. Gehmecker: Tagungsband JOT (1992)
- [4] M. Hamacher: Henkel Referate, 30 (1994) 138
- [5] 44. AGEF-Symposium „Aktuelle Probleme der Phosphatierung“, Düsseldorf 19.11.1997, <http://agef.uni-duesseldorf.de/Seminare/44agef.htm>
- [6] U. Hönig: Metalloberfläche, 44 (1989) 361
- [7] H. Gehmecker: Metalloberfläche, 43 (1990) 485
- [8] A. Losch, Dissertation, Math.-Nat. Fak, Universität Düsseldorf 1992
- [9] A. Hollemann; E. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, de Gruyter-Verlag, Berlin (1985) S.594
- [10] Brands, Henkel KgaA, Düsseldorf: pers. Mitteilung
- [11] E. Klusmann, Dissertation, Math.-Nat. Fak., Universität Düsseldorf 1998.
- [12] J. Angeli; J. Faderl; J. Gerdenitsch: Identification of zinc-iron phases on galvanized steel sheets, The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel (edited by A.R:Marder), The Minerals, Metals & Materials Society (1993)
- [13] N. Müller, R. Krumm, U. König, J.W. Schultze: „Einfluß von Schwermetallionen auf die Bildung von Phosphatschichten“ Vortrag auf der ACHEMA 97, 1997, Frankfurt
- [14] N. Müller, R. Krumm, U. König, J.W. Schultze: „Electrochemical and Surface Analytical Investigations of Phosphate Layers in the Micrometer Range“ Poster auf dem 7. Internat. Fischer-Symposium 1997, Karlsruhe
- [15] A.Thies, Dissertation, Math.-Nat. Fak , Düsseldorf 1995
- [16] W.A. Schiller, J.K. Dohrmann, K.J. Bachmann: Meßtechnik 77 (1969) 240
- [17] A.Losch, J.W. Schultze: J. Electranal. Chem. 359 (1993) 39
- [18] Verordnung zum Schutz von gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung), Carl Heymanns Verlag, Köln, 11. Auflage (1997)
- [19] Henkel KgaA: DIN-Ssicherheitsdatenblatt 020592 DE §DE (1991)
- [20] Fluka Chemikalienkatalog (1998/1999)
- [21] Merck Chemikalienkatalog (1998/1999)
- [22] A.Losch, E. Klusmann, J.W. Schultze: Electrochim. Acta 39 (1995) 83.
- [23] A.Losch, J.W. Schultze, H.D. Speckmann: Appl. Surf. Sci. 52 (1991) 29.
- [24] A.Losch, J.W. Schultze, H.-D. Speckmann: Metalloberfl. 46 (1992)133.
- [25] J.W. Schultze, N. Müller: Metalloberfläche 1 (1999) 17
- [26] E. Klusmann, U. König, J.W. Schultze: Mat. Corr. 46 (1995) 83.
- [27] N. Müller, U. König, J.W. Schultze: Abschlußbericht zum AiF-Projekt 10489N ”Steuerung und Qualitätssicherung bei der Phosphatierung” 1998.
- [28] M. Friedrich: Dissertation, Universität zu Köln (1992)
- [29] S.W. Gaarenstroom, R.A. Ottaviani: J.Vac.Sci.Tech. A6(1987)966.
- [30] W.J. Van Ooij, A. Sabata: J.Coat.Tech. 61(1989)51

- [31] U.S. Salvadorai: Über den Einbau von Mangan in Hopeit und Phosphophyllit, Diplomarbeit, Universität Köln (1987)
- [32] K. Stellenberger, M. Wolpers, et al.: Faraday Discuss. 105 (1997).
- [33] H. Ong, L.M. Gan, et al.: J. Adhesion 20 (1986) 117
- [34] H. Y. Oei, W. Rausch, G. Rudolph: Metalloberfläche 24 (1970) 487
- [35] H.J. Bautsch, J. Bohm, I. Kleber: Einführung in die Kristallographie, 17. Auflage, Verlag Technik Berlin (1990)
- [36] W. Beier<; A. Röder; O. Brümmer: Elektronenstrahl-Mikroanalyse, in Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, Vieweg Braunschweig (1980) S.99.
- [37] K. Buchholz, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1996.
- [38] N. Müller, R. Krumm, U. König, J.W. Schultze: "Mikroanalytische und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Phosphatierung" Vortrag auf der GDCh-Jahrestagung der FG Angewandte Elektrochemie 1998, Frankfurt
- [39] K.J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin (1961)
- [40] N. Müller, D. Zimmermann, U. König, J.W. Schultze: Dechema-Monographien zur Jahrestagung der FG Angewandte Elektrochemie 1999, im Druck.
- [41] D. Amman: Ion-Selective Microelectrodes: Principles, Design and Application.
- [42] E. Klusmann, J.W. Schultze: Electrochim. Acta 42 (1997) 3123.
- [43] E. Klusmann, M. Küpper, J.W. Schultze: GIT 40 (1996) 702.
- [44] J.W. Schultze, N. Müller, U. König, R. Krumm: „Formation of Pores and Other Microscopic Aspects of Corrosion Protection by Phosphating Layers“ ECS-Meeting 1998, Boston, USA
- [45] A. Neuhaus, E. Jumpertz, M. Gebhardt: Zeitschrift für Elektrochemie 66 (1962)7, 593
- [46] A. Neuhaus: Fortschritte der Mineralogie 29/30 (1950/51) 136
- [47] A. Neuhaus, M. Gebhardt: Werkstoffe und Korrosion, 17 (1966) 7
- [48] M. Gebhardt: Fachberichte der Oberflächentechnik 9 (1971) 81
- [49] M. Gebhardt: Oberfläche-Surface 11 (1972) 261
- [50] M. Gebhardt: Farbe und Lacke 3 (1968) 217
- [51] R. Krumm, N. Müller, U. König, J.W. Schultze: Abschlußbericht zum Henkel-Projekt: "Charakterisierung von Phosphatschichten im Mikrometerbereich" 1998.
- [52] S. Kudelka, Dissertation, Math.-Nat. Fak., Universität Düsseldorf (1997)
- [53] A. Vogel, Dissertation, Math.-Nat. Fak., Universität Düsseldorf (1999)
- [54] R. Krumm, N. Müller, U. König, J.W. Schultze: "Microelectrochemical and AFM-Investigations of Single Steel Grains and their Influence on Phosphate Crystal Growth" 2<sup>nd</sup> Internat. Symp. on Electrochemical Microsystem Technologies 1998, Tokyo, Japan
- [55] R. Krumm, N. Müller, U. König, J.W. Schultze: „Influence of the Orientation of Iron-Grains on the Phosphating Process“ 49<sup>th</sup> ISE Meeting 1998, Kitakyushu, Japan
- [56] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer-Corporation, Eden Prairie, USA, 1. Ed. (1979)
- [57] J.W. Schultze, V. Tsakova: Electrochimica Acta 44 (1999) 3605
- [58] D. Briggs, M.P. Seah: Practical Surface Analysis Vol.1, Wiley & Sons Ltd (Chichester, UK), 2. Ed. (1990)
- [59] N. Sato, T. Minami, H. Kono: Surf.Coat.Techn. 37 (1989) 23
- [60] N. Sato, T. Minami: Surf.Coat.Techn. 34 (1988) 331