

Der Einfluss von Nickel auf die Phosphatierung von Zink

Inaugural - Dissertation

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

vorgelegt von
Dirk Zimmermann
aus Ratingen

Düsseldorf 2003

Referent: Prof. Dr. J.W. Schultze

Korreferent: Prof. Dr. Ganther

Korreferent: Prof. Dr. J. Heitbaum

Tag der mündlichen Prüfung: 05.06.2003

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

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze für die Aufnahme in's Institut, für seine vorbildliche Anleitung zum selbstständigen wissenschaftlichen Arbeiten und für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J. Heitbaum (Chemetall, Frankfurt) möchte ich danken für die gelungene Kooperation zwischen Industrie und Hochschule, wichtige Diskussionen, die Übernahme der Korreferats und die Ermöglichung von RFA- und Lackhaftungsuntersuchungen, die zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. P. Schubach (Chemetall, Frankfurt) für das durch viele kreative Fragestellungen ausgedrückte Interesse an dieser Arbeit und für die zahlreichen interessanten und wichtigen Diskussionen, die ganz wesentlich die Thematik der Arbeit beeinflussten.

Herrn T. Kolberg (Chemetall, Frankfurt) für die freundschaftliche Zusammenarbeit, seine große Unterstützung zur Realisierung aller notwendigen Experimente und für die gemeinsamen Aktivitäten auch außerhalb des Arbeitsbetriebes.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Firma Chemetall, Frankfurt, für ihre Unterstützung und für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. Ganther für die für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn M. Schramm für seinen großen Einsatz, die Probleme der Messtechnik transparent zu machen und für seine elektronischen Meisterleistungen, die die Arbeit sehr unterstützt haben.

Herrn Dr. Andrés Muñoz für eine gute gemeinsame Laborzeit, wichtige Gespräche und vor allem seiner Freundschaft.

Frau V. Mendorf für ihre Zuneigung, Geduld und Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit und die Durchführung von Experimenten zur Phosphatierung.

Herrn Dr. A. Vogel für das Korrekturlesen der Arbeit und seine Freundschaft.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung während der langen Zeit meiner Ausbildung bedanken.

Nothing is as easy as it looks.
Everything takes longer than you expect.
And if anything carry o' wrong,
it will at the worse possible moment!

Murphy's Law

Die Wissenschaft nötigt uns,
den Glauben an einfache Kausalitäten aufzugeben.

Friedrich Nietzsche, Morgenrot

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Allgemeine Informationen	6
1.2	Zielsetzung	8
2	Experimentelles	10
2.1	Elektroden	10
2.2	Elektrolyte	12
2.3	Analytische Badkontrolle und charakteristische Größen	15
2.4	Elektrochemische Meßmethoden	17
2.5	Andere Meßmethoden	20
2.6	Sicherheit und Entsorgung	23
3	Theorie	24
3.1	Grundlagen der Phosphatierung	24
3.2	Legierungsbildung	31
4	Auswertung	42
4.1	Zink und Nickel - CV's	42
4.2	Reaktionskinetik	48
4.3	Korrosionsstromdichten	58
4.4	Potential- und Kapazitätsmessungen	60
4.5	Strippingmessungen	99
4.6	Widerstandsmessungen	101
4.7	EDX - Profile	103
4.8	Lackhaftung	105
4.9	KTL - Beschichtung	109
5	Diskussion und Interpretation	113
5.1	Vergleich der Messergebnisse	113
5.2	Mechanismus und Modellbild	122
6	Zusammenfassung	129
7	Anhang	132
7.1	Literatur	132
7.2	Symbole und Abkürzungen	137

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Informationen

Mobilität ist ein Grundbedürfnis des Menschen. Kein anderer Verkehrsträger eignet sich dabei so gut zur Erfüllung dieser Mobilitätswünsche wie das Auto. In Deutschland erbringt daher auch der Personenkraftwagen mit über 80 % den Löwenanteil der im Personenverkehr absolvierten Verkehrsleistungen. Im Jahr 2001 kamen dabei auf 1000 Einwohner 539 Autos. Allein in Deutschland wurden in diesem Jahr 3,6 Mio. Neuzulassungen an Personen- und Lastkraftwagen registriert. Mehr als 767000 Menschen haben ihren Arbeitsplatz direkt in der Automobilindustrie gefunden. Sie machen aber nur einen kleinen Teil der automobilabhängigen Gesamtbeschäftigten aus. Unter Berücksichtigung der Zulieferindustrie sowie des Automobilhandels, -Wartung, -Reparatur, Tankstellen etc. hängt jeder 7. Arbeitsplatz (ca. 5 Mio.) in Deutschland direkt oder indirekt vom Auto ab. Die Automobilindustrie ist mit einer Weltautomobilproduktion von 12,7 Mio. Kraftwagen deutscher Herstellung auch eine der umsatzstärksten Industriezweige. Das machte im Jahr 1998 fast $\frac{1}{4}$ (ca. 100 Mrd. €) des gesamten Steuervolumens aus. Allein an automobilspezifischen Abgaben, das heißt KFZ-Steuer, Mineralölsteuer sowie Gebühreneinnahmen, brachten dem Fiskus ca. 40 Mrd. €[1].

Da das Auto eine so große wirtschaftliche Bedeutung für das öffentliche Leben hat, besteht auch ein sehr großes Interesse, die Qualität, Langlebigkeit und Umweltverträglichkeit von Vorbehandlung und Lackaufbau immer weiter zu verbessern und die Kosten zu optimieren. Die Applikation der Beschichtungen erfolgt in der Praxis nach der Chassismontage (vgl. Abb. 1.1-1 a.), b)). Die Vorbehandlung mit integrierter Phosphatierung im Triaktionenbad ist dabei ein wesentlicher Bestandteil der Beschichtung. Sie dient zum einen dem Korrosionsschutz und zum anderen als Haftvermittler für den nachfolgenden Lackaufbau. Die wesentlichen Bestandteile eines in der Technik verwendeten Triaktionenbades sind Phosphat-, Zn^{2+} -, Mn^{2+} - und Ni^{2+} - Ionen.

Da Nickel als umweltgefährdend und giftig eingestuft wird [2], besteht großes Interesse, das Element aus den Phosphatierbädern zu verbannen. Bei einer Weltjahresproduktion von etwa 55 Mio. Karosserien (PKW + LKW) und einer angenommenen durchschnittlichen Chassisoberfläche von 80 m^2 (die Oberfläche schwankt zwischen 65 m^2 - 100 m^2) liegt der angenommene Nickeljahresverbrauch bei ca. 440 t/a. Dabei wurde angenommen, dass der durchschnittliche Nickelgehalt in der Schicht bei etwa 1 % liegt

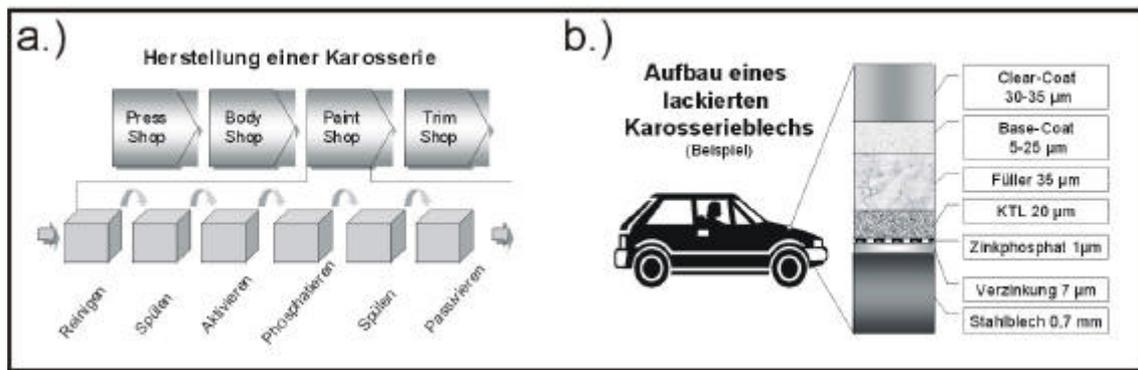


Abb. 1.1-1: a.) Schematische Darstellung einer Karosseriefertigung. Beginnend beim Herstellen (Press - Shop) der Einzelteile, über den Zusammenbau der einzelnen Chassiskomponenten (Body - Shop), hin zum Lackaufbau (Paint - Shop). Ein wesentlicher Bestandteil des Lackaufbaus ist dabei die Vorbehandlung im Phosphatierbad (vgl. Kap. 3). Abschließend folgt die Endmontage (Trim - Shop).

b.) Charakteristischer Aufbau eines lackierten Karosserieblechs. Nach der Phosphatierung (Hafvermittlung und Korrosionsschutz) folgt der eigentliche Lackaufbau. Beginnend mit einem kathodischen Tauchlack (KTL), Füller, Base - Coat und abschließendem Clear - Coat.

(bei einem durchschnittlichen Schichtgewicht $\approx 2,5 \text{ g/m}^2$), und das ca. 6l Phosphatierlösung pro Karosserie aus dem Bad ausgetragen werden (1000 ppm Ni) [3]. Da Nickel die teuerste Badkomponente ist, würde die Eliminierung des Nickels aus dem Prozess zu einer deutlichen Kostenersparnis führen. Testversuche in nickelfreien Phosphatierbädern zeigten jedoch in Kombination mit elektrolytisch verzinktem Material (E - Zn) massive Lackhaftungsprobleme. Folglich wäre eine Substitution des Nickels nur dann möglich, wenn es durch ein oder mehrere Substanzen gleicher oder ähnlicher Wirkungsweise ersetzt wird, welche dann die ursprünglichen Aufgaben des Nickels im Bad übernehmen. Da in der Automobilindustrie aus Korrosionsschutzgründen immer mehr verzinktes Material eingesetzt wird, steigt auch der Handlungsdruck auf die Industrie, den Einfluss und die Wirkungsweise des Nickels auf den Phosphatierprozess zu erforschen, um dann, in einem weiteren Schritt, geeignete Substitutionsvarianten zu finden.

Am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Düsseldorf wird die Phosphatierung seit 1989 wissenschaftlich untersucht, beginnend mit der Dissertation von Losch [4], der grundlegende „Untersuchungen zur Phosphatierung von Stahl“ durchführte. Klusmann [5] führte danach „Zeit- und ortsauflösende Untersuchungen zur Phosphatierung“ durch und beschrieb dabei erstmals eine elementare Nickelzementation (Ni^0) am Porenboden verzinkter Materialien. Er limitierte die Ni-Abscheidung jedoch auf die Poren und schloss den Einbau in Phosphatkristalle aus. Auf Stahl fand Klusmann lediglich einen Nickeleinbau im Kristall. Müller [6] konnte jedoch in ihrer Arbeit zeigen, dass auf Stahl ebenfalls eine Nickelzemen-

tation stattfindet. Die Wirkungsweise des Nickels während der Phosphatierung führte sie auf eine in Abb. 1.1-2 beschriebene Lokalelementbildung zurück, wobei sich das Nickel lokal auf der Substratoberfläche abscheidet und so die Eisenkorrosion beschleunigt.

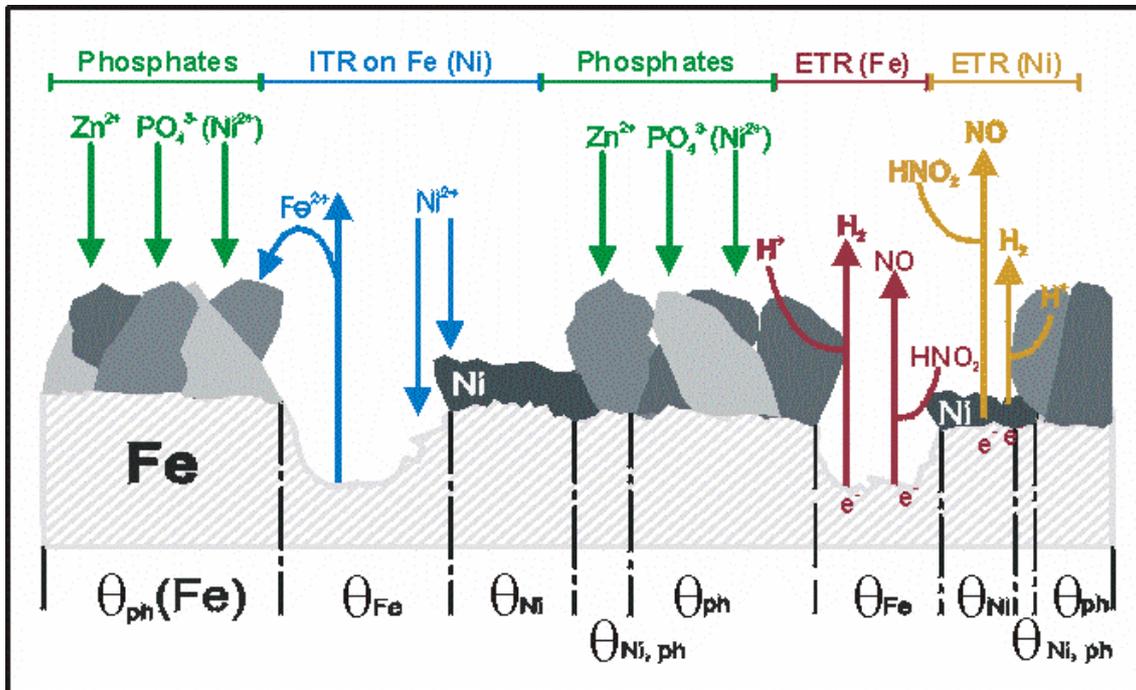


Abb. 1.1-2: Müller [6] beschreibt die Nickelzementation auf Stahl in Form einer Lokalkathode Θ_{Ni} , an der ausschließlich kathodische Reaktionen ablaufen können. Die anodischen Reaktionen laufen hingegen ausschließlich am Eisen Θ_{Fe} ab.

- | | | | |
|---------------|----------------------------|-------------------|---|
| Θ_{Fe} | = Bedeckungsgrad Eisen | $\Theta_{ph}(Fe)$ | = Bedeckungsgrad des phosphatierten Eisens |
| Θ_{Ni} | = Bedeckungsgrad Nickel | $\Theta_{Ni, ph}$ | = Bedeckungsgrad des phosphatierten Nickels |
| ITR | = Ionen Transferreaktionen | ETR | = Elektronen Transferreaktionen |

1.2 Zielsetzung

Trotz der großen wirtschaftlichen Bedeutung der Phosphatierung (vgl. Kapitel 1.1) und der zahlreichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet sind noch viele Fragen zum Mechanismus der Phosphatierung ungelöst. So gibt es z.B. keine zufriedenstellende Erklärung, warum die Lackhaftung auf nickelfrei phosphatierten Zinkmaterialien unzureichend ist. Der Lackaufbau platzt in der Salzsprühnebelprüfung zwischen Substrat und Phosphatschicht ab (vgl. Abb. 1.1-1 b.). Die Kristallhaftung zum „Kathodischen Tauchlack“ (KTL) ist somit deutlich besser als zum verzinkten Substratuntergrund. Bei nickelhaltig phosphatierten Zinkblechen tritt dieses Phänomen hingegen nicht auf. Dem Nickel kommt somit eine bedeutende Rolle in der Phosphatschichthaftung von Zinksubstraten zu, welche es noch zu untersuchen gilt. So konnte

Klusmann in seiner Arbeit zwar zeigen, dass sich das Nickel in den Poren der Phosphatschicht zementiert, jedoch sind die Wirkungsweise, der Abscheidungszeitpunkt sowie die Abhängigkeiten von sämtlichen Badparametern nur unzureichend bekannt.

(Veröffentlichungen der bisher durchgeführten Arbeiten auf diesem Gebiet finden sich unter: [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16])

Das Ziel der vorliegenden Arbeit soll deshalb sein, die Funktionsweise des Nickels sowie deren Abhängigkeiten während des Phosphatierprozesses und der KTL- Abscheidung zu untersuchen. Die erzielten Ergebnisse werden mit der Lackhaftung korreliert und ermöglichen so, ein grundlegendes Verständnis für den Nickeleinfluss zu entwickeln. Zu diesem Zweck werden verschiedene ortsauflösende und integrale Messmethoden auf die Phosphatierung angewendet. Ein kritischer Vergleich der Methoden soll dann ein Gesamtbild des Nickeleinflusses während der Phosphatierung ermöglichen.

2 Experimentelles

Wegen den verschiedenen Untersuchungsbedingungen wurden die Messungen während der Phosphatierung [17] und die Untersuchung der gebildeten Schichten getrennt behandelt. Um Verwechslungen zu vermeiden, werden im folgenden erstere als In - situ und letztere als Ex - situ Experimente bezeichnet.

2.1 Elektroden

2.1.1 Messelektroden

Als Elektrodenmaterial diente technisch reines E-Zink, wie es in der Automobilindustrie Verwendung findet, sowie Neuralith (12 % Nickel, 88 % Zink). Zusätzlich fanden für Referenzversuche Nickelbleche der Reinheit (99,98 %) und Zinkbleche der Reinheit (99,7 %) von der Firma Goodfellow Verwendung. Die Proben wurden mit Hilfe einer Schlagschere aus den Blechen geschnitten. Die jeweilige Kantenlänge betrug $2\text{ cm} \cdot 1\text{ cm}$, bei einer Blechstärke von $0,1\text{ cm}$. Für die Probenpräparation wurden die so zurechtgeschnittenen Bleche 3 - 4 Minuten in einem alkalischen Reiniger (pH 12, vgl. Kapitel 2.2.1) gereinigt, um das Korrosionsschutzöl abzulösen. (Kontrolle: Das Spülwasser muss ohne Schlierenbildung ablaufen.) Die Bleche wurden abgespült, mit einem Cellulose - Tuch getrocknet und dann mit einem isolierten Standarddraht verlötet (Lötgerät: Multicore Solders LTD). Die so kontaktierte Messelektrode wurde dann zum Schutz vor ungewollten Elektrolyteinflüssen mit einem Galvanik - Klebeband (3M™ 470) isoliert (vgl. Abb. 2.1-1).



Abb. 2.1-1: Standard - Probe

Die freie Messfläche, welche zuvor mittels eines Lochers ausgestanzt wurde betrug 0,24 cm². Nach der Präparation durchlief die Probe alle analog zur industriellen Automobilphosphatierung verlaufenden Schritte. Auf die ca. 3 minütige Reinigung in Gardoclean[®] V 379/5 M (vgl. Kapitel 2.2.1) mit anschließender intensiver Spülung, folgte die 60 s Aktivierung in Gardolene[®] V 6513 (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Probe wurde dann noch einmal zu spülen, phosphatiert. Das dazu benötigte Badvolumen des Phosphat-bades (vgl. Kapitel 2.2.3) wurde der elektrochemisch aktiven Probenoberfläche angepasst. Das Volumen wurde mit 800 ml so bemessen, dass die Badzusammensetzung nach dem Phosphatierprozess noch annähernd die Gleiche ist wie zuvor. Der Phosphatierprozess wurde in der Regel nach 180 s (bei Kapazitätspotentialkurven bis zu 1000 s) durch unmittelbares Eintauchen der Elektroden in kaltes VE - Wasser (Voll - Entsalztes - Wasser) und intensives Spülen abgebrochen.

Für die Stripping - Messungen in Kapitel 4.5 wurde eine Glassy Carbon (GC) der Firma Alfa[®] (Johnson Matthey GmbH) mit einer Reinheit von mindestens 99,999 % verwendet. Vor der galvanischen Abscheidung des Zinks (vgl. Kapitel 2.2.8) wurde die Elektrode mit 1200er Schleifpapier vorbehandelt. Die Oberflächenrauigkeit lag bei ca. 15 µm (vgl. Kapitel 2.4.2).

2.1.2 Gegenelektroden

Für alle In - situ- und Ex - situ- Messungen wurde ein Platinblech der Firma Goodfellow als Gegenelektrode verwendet (99,99 % Reinheit), deren Frontfläche um den Faktor 16 größer war als die Messelektrode (3,8 cm²).

2.1.3 Bezugselektroden

Im sauren Elektrolyten (pH 3) wurde für die Messungen im Phosphatierbad (In - situ) das System Hg | Hg₂SO₄ | 0,5 mol/l SO₄²⁻ als Bezugselektrode verwendet. Für Ex - situ - Messungen im basischen Milieu diente eine Hg | HgO | 0,1 mol/l NaOH als Bezugselektrode (vgl. Tabelle 2.1-1). Alle in dieser Arbeit angegebenen Potentiale wurden auf das Potential der Standard - Wasserstoffelektrode U(SHE) bezogen.

System	U ₀ (SHE) [V]	pH des Elektrolyten	Messung
Hg Hg ₂ SO ₄ 0,5 mol/l SO ₄ ²⁻	+ 0,68	1,6 - 2,8	in situ
Hg HgO 0,1 mol/l NaOH	+ 0,165	12	ex situ

Tabelle 2.1-1: Übersicht der verwendeten Bezugselektroden.

2.2 Elektrolyte

2.2.1 Reiniger

Als Reiniger diente der Gardoclean[®] V 379/5 M [18], [19] von Chemetall. Es handelt sich hierbei um einen alkalischen Reiniger auf Boratbasis. Die Badtemperatur im Tauchen (300 upm) lag bei 55 °C, bei einem Badansatz von 15 g/l. Die Proben wurden so lange im Tauchbad gereinigt, bis das Spülwasser schlierenfrei ablief.

2.2.2 Aktivierung

Als aktivierendes Vorspülmittel für Metalloberflächen im Tauchen wurde Gardolene[®] V 6513 [20], [21] von der Firma Chemetall verwendet. Die Anwendung wurde bei Raumtemperatur mit einer Behandlungszeit von 60 s und einer Badkonzentration von 1 g/l (pH 9) durchgeführt. Das Bad muss jeden Tag frisch angesetzt werden.

2.2.3 Phosphatierbäder

Die untersuchten Phosphatschichten wurden in Niedrigzinkbädern (1200 ppm Zink; 0,018 mol⁻¹ Zn) bzw. in mit bis zu 1000 ppm Nickel (0,017 mol⁻¹) angereicherten Niedrigzinkbädern der Firma Chemetall abgeschieden. Die Nickelzugabe erfolgte in beschleunigten Bädern als (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O (M = 290,81 g/mol) und bei unbeschleunigten als NiSO₄ · 6 H₂O, (M = 262,86 g mol⁻¹). Die Badzusammensetzungen der verwendeten Phosphatierbäder werden in Tabelle 2.2-1 angegeben. Bei Atramentol F 60 handelt es sich dabei um eine konzentrierte Zn₃(PO₄)₂-Lösung und das Gardobond - Additiv H 7113 [22] besteht aus NaH₂PO₄ · 6 H₂O. Als Beschleunigersystem diente Nitrit / Nitrat (Nitrit (0,1 gl⁻¹) [23], Nitrat (3 gl⁻¹)). Das Natriumnitrit wurde erst kurz vor der Phosphatierung dem Bad zugesetzt und musste regelmäßig aufgefrischt werden (vgl. Kapitel 2.3.1). Als allgemeines Standard diente ein Bad mit 12 gl⁻¹ P₂O₅ und einem s - Wert von 0,08 (vgl. Kapitel 2.3.4). Die kursiv geschriebenen Werte stehen dabei für die badspezifischen Standardwerte. (vgl. Tabelle 2.2-1 und Tabelle 2.2-2). Als technischer Vergleich diente ein industriell genutztes Triaktionenbad (H Gardobond 24 TA) [24], [25]. Um von den Parametern her (Zn - Gehalt, „Freie Säure“, Gesamt - P₂O₅ und s - Wert) mit den Modellbädern möglichst genau überein zu stimmen wurden 50 gl⁻¹ des H - Produktes eingewogen (FS = 1,3 Punkte, GSF = 16,85 Punkte (s = 0,08)).

P_2O_5 / PO_4^{3-} [g/l]	Zn^{2+} [g/l]	NO_3^- [g/l]	NO_2^- [g/l]	Atramentol F60 [g/l]	H 7113 [g/l]	HNO_3 [g/l]	NaOH [g/l]
Beschleunigt							
8 / 11,16	1,2	3	0,1	10,9	9,4	-	0,2
<i>12 / 16,66</i>	<i>1,2</i>	<i>3</i>	<i>0,1</i>	<i>10,9</i>	<i>18,3</i>	-	-
16 / 22,32	1,2	3	0,1	10,9	27,2	0,3	-
Unbeschleunigt							
12 / 16,66	1,2	0	0,0	10,9	18,3	-	-

Tabelle 2.2-1: Übersicht der verwendeten Phosphatierbäder. Das Bad mit $12 \text{ gl}^{-1} P_2O_5$ diente als Standardbad, an dem sämtliche Parameter variiert wurden die Phosphat unabhängig sind (vgl. Tabelle 2.2-2).

P_2O_5 / PO_4^{3-} [g/l]	s-Wert	Freie Säure	Aktivierung [g/l]	T [°C]	NO_3^- [g/l]	NO_2^- [g/l]	Messung
12 / 16,66	0,06; 0,08; 0,1	0,8; 1,3; 1,8	0 / 1	10; 20; 30; 40; 53; 60	3	0,1	$U_0; C$
12 / 16,66	0,06; 0,08; 0,1	0,8; 1,3; 1,8	1	53	3	0	$U_0; C$
12 / 16,66	0,06; 0,08; 0,1	0,8; 1,3; 1,8	0 / 1	53	0	0	$U_0; C$
8 / 11,16	0,08; 0,11; 0,15	0,8; 1,3; 1,8	1	53	3	0,1	$U_0; C$
8 / 11,16	0,08; 0,11; 0,15	0,8; 1,3; 1,8	1	53	0	0	$U_0; C$
16 / 22,32	0,04; 0,06; 0,08	0,8; 1,3; 1,8	1	53	3	0,1	$U_0; C$
16 / 22,32	0,04; 0,06; 0,08	0,8; 1,3; 1,8	1	53	0	0	$U_0; C$

Tabelle 2.2-2: Übersicht der Versuchsparameter für In - situ - Untersuchungen. Bei den kursiv geschriebenen Zahlen handelt es sich um die Standardwerte des jeweiligen Bades.

Die Standardphosphatierzeit betrug in der Regel 180 s. Für Kapazitätspotentialkurven betrug sie bis zu 1000 s. In Tabelle 2.2-2 ist eine Übersicht über die variierten Versuchsparameter der In - situ - Messungen dargestellt.

2.2.4 Karbonatlösung

Für Ex - situ Messungen (Zyklovoltammogramme vgl. Kapitel 2.4) wurde eine 1 molare Na_2CO_3 - Lösung (pH 11,6) verwendet, in der sich Zink im wesentlichen ebenso verhält wie in einer Alkalihydroxidlösung gleichen pH - Wertes ($M = 105,99 \text{ g mol}^{-1}$) [26], [27].

2.2.5 Wattsbad

Das Watts - Bad [28] ist ein Vernickelungsbad mit einer Stromausbeute von nahezu 100 %. Es besteht aus $284 \text{ gl}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $35 \text{ gl}^{-1} \text{ NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $40 \text{ gl}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$. Mit 40 ml 5 % iger ammoniakalischer Lösung bringt man das Bad auf einen pH - Wert von 5,8 bei $T = 25^\circ\text{C}$. Die Vernickelung der Proben wurde dann unter Rührung ($T = 53^\circ\text{C}$) stromlos durchgeführt (vgl. Kapitel 2.4.3).

2.2.6 Borat - Sulfat - Bad

Das Vernicklungsbad [28] enthielt $4,48 \text{ gl}^{-1}$ (1000 ppm) $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $30 \text{ gl}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ und $5,28 \text{ gl}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Mit Hilfe von Schwefelsäure wurde es dann auf pH 3 eingestellt. Die Betriebstemperatur lag bei 53°C . Die Konzentrationsverhältnisse im Bad wurden denen im Phosphatierbad angepasst.

2.2.7 Ammoniumdichromatlösung (Beizlösung)

Für die 2,2 % ige Ammoniumdichromatlösung wurden $0,09 \text{ gl}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M = 252,07 \text{ g mol}^{-1}$) in einer 25 % igen Ammoniaklösung gelöst. Die Beizbehandlung der Bleche wird 5 Minuten bei Raumtemperatur durchgeführt.

2.2.8 Zink - Galvanikbad (Zinkabscheidung an GC)

Für die Zinkabscheidung wurde die in Kapitel 2.1.1 beschriebene GC (vgl. Kapitel 2.1.1) 60 s lang bei $-1,16 \text{ V (SHE)}$ in eine Lösung aus $0,1 \text{ mol ZnSO}_4$ und 1 mol NaCl (pH 3) getaucht. Die Elektrolytlösung wurde zuvor 15 Minuten mit Stickstoff gespült. Die Abscheidung wurde bei Raumtemperatur und ohne Rührung durchgeführt (vgl. Kapitel 2.4.2).

2.2.9 Strippingbäder

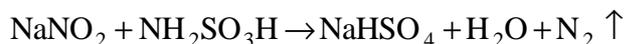
Zum einen diene eine Lösung mit 1 mol l^{-1} NaCl zum ablösen der Zinkschicht, welche mit HCl auf den pH 3 gebracht wurde. Zum anderen diene eine $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ Natriumsulfatlösung als Strippingbad, die mit Schwefelsäure auf den pH 5 eingestellt wurde. Vor den Messungen wurden beide Bäder ca. 15 Minuten mit Stickstoff entgast. Die Proben wurden ohne Rührung entschichtet (vgl. Kapitel 2.4.2).

2.3 Analytische Badkontrolle und charakteristische Größen

Da sich die Phosphatierbäder in Abhängigkeit von Zeit und Durchsatz verändern, müssen die Bäder ständig kontrolliert und der Badparameter: „Freie Säure“ FS, „Gesamtsäure“ GS und „Gesamtsäure Fischer“ GSF gegebenenfalls auf die gewünschten Werte eingestellt werden [17].

2.3.1 Nitritbestimmung

Die Nitritbestimmung im Phosphatierbad erfolgte durch Reduktion zum $\text{N}_2 \uparrow$ mit Hilfe von Amidosulfonsäure ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$). Die heiße Phosphatierlösung wird zu diesem Zweck in ein Saccharometer eingefüllt und eine Spatelspitze Amidosulfonsäure zugesetzt. Der sich nach Gl. 2.3-1 entwickelnde Stickstoff sammelt sich dann in der Spitze des Saccharometer. Die Bestimmung erfolgt volumetrisch. Die verwendeten Bäder wurden auf 3 Gaspunkte eingestellt.



Gl. 2.3-1

2.3.2 Bestimmung der „Freien Säure“ (FS)

Unter der „Freien Säure“ (FS) werden die nicht durch Metallionen ersetzten Wasserstoffionen der ersten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure verstanden. H_3PO_4 besitzt 3 Äquivalenzpunkte, von denen nur die ersten 2 analytisch verwertbar sind. Die Titrationsgenauigkeit ist im Mittel geringer als bei einer einwertigen Säure (theoretisch $\approx 0,3\%$, praktisch höchstens 1 %) [30]. Für die Bestimmung der Freien Säure werden 10 ml Badlösung mit destilliertem Wasser auf 50 ml verdünnt und unter Rührung gegen 0,1 molare NaOH titriert. Zur Indikation wurde ein pH - Meter verwendet, wobei ausgehend vom Start - pH (≈ 3) durch langsame

NaOH - Zugabe bis zum End - pH (3,8) titriert wurde. Der Verbrauch an 0,1 mol NaOH ergibt dann die „Freie Säure“. Die Milliliter an verbrauchter NaOH werden auch häufig als Punkte bezeichnet (1 ml 0,1 n NaOH \equiv 1 Punkt). Multipliziert man die verbrauchte Menge an NaOH (ml) mit 9,5 mg (bzw. 7,1 mg) so erhält man den Gehalt an „Freiem Phosphat“ ,(bzw. „Freiem Phosphorpentoxid“) (vgl. Gl. 2.3-2). In dieser Arbeit lag die „Freie Säure“ zwischen 0,8 und 1,8 Punkten.

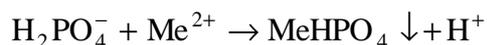
Schwierigkeiten können sich bei der titrimetrischen Bestimmung der Freien Säure ergeben, wenn bei der Neutralisation auf den Äquivalenzpunkt Metallphosphate ausfallen.

1 ml 0,1 n NaOH \equiv 9,5 mg freies PO_4^{3-} (bzw. 7,1 mg freies P_2O_5)

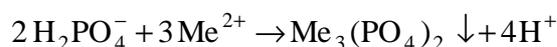
Gl. 2.3-2

2.3.3 Bestimmung der „Gesamtsäure“ (GSF)

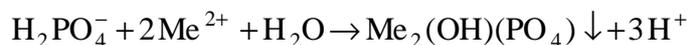
Die Bestimmung des Gesamt - Phosphat- bzw. (P_2O_5) - Gehaltes basiert auf der Titration der Phosphorsäure und / oder primärer Phosphate vom Äquivalenzpunkt des primären Phosphates bis zum Äquivalenzpunkt des sekundären Phosphates [17] Da die meisten Metallphosphate in alkalischem Medium nicht löslich sind (vgl. Gl. 2.3-3 - Gl. 2.3-5), mussten die Metallionen mit Hilfe von 20 ml neutraler 30 % - iger Oxalatlösung komplexiert wurden.



Gl. 2.3-3



Gl. 2.3-4



Gl. 2.3-5

Nach dem Austitrieren der ersten Stufe wird die neutrale Oxalatlösung zugegeben. Analog zur Freien Säure wird auch hier mit einer 0,1 mol NaOH vom Start - pH (\approx 6) zum End - pH 8,9 titriert. Das Gesamt - PO_4^{3-} (P_2O_5) ergibt sich aus der Anzahl der verbrauchten Milliliter 0,1 molarer NaOH zwischen pH \approx 6 und pH 8,9. Multipliziert man die verbrauchte Menge (ml) NaOH mit 0,95 (bzw. 0,71) so erhält man den Gehalt an Gesamt- Phosphat (Gesamt - P_2O_5).

2.3.4 Bestimmung des Säureverhältnisses (s - Wert)

Als wichtige charakteristische Größe ergibt sich aus der nach Kapitel 2.3.2 bestimmten Freien Säure (Gl. 2.3-6) und der nach Kapitel 2.3.3 bestimmten Gesamtsäure das sogenannte Säureverhältnis (s - Wert). In dieser Arbeit wurde $s = 0,08$ als Standard festgelegt.

$$s = \frac{\text{Freies P}_2\text{O}_5}{\text{Gesamt P}_2\text{O}_5} = \frac{\text{Freies PO}_4^{3-}}{\text{Gesamt PO}_4^{3-}}$$

Gl. 2.3-6

2.4 Elektrochemische Meßmethoden

In diesem Kapitel werden hauptsächlich die verwendeten Geräte und experimentellen Parametern der elektrochemischen Untersuchungen angegeben. Weitergehende Informationen findet man in den entsprechenden Kapiteln der Auswertung.

2.4.1 Messzellen

Die In - situ Kapazitäts- / Potentialmessungen im Phosphatierbad wurden in einer offenen, 1000 ml fassenden, thermostatisierbaren Zelle (Thermostat D 8 Fa. Haake) aus Duranglas durchgeführt. Das gerührte (300 upm) Elektrolytvolumen betrug 800 ml, verdampftes Wasser wurde durch VE - Wasser ersetzt.

Für die Ex - situ Messungen in 1 molarer Karbonatlösung (vgl. Kapitel 2.2.4) sowie den kinetischen Strippingmessungen wurde eine mit Normschliff abgeschlossene und thermostatisierbare Zelle aus Duranglas verwendet. Der mit Stickstoff der Reinheit 99,999 % gespülte und gerührte Elektrolyt hatte ein Volumen von 75 ml. Die Elektrodenhalterung wurde so konstruiert, dass die im Kapitel 2.1.1 beschriebenen Messelektroden in eine Glashalterung mit integrierter Bezugselektrode geklemmt wurden. Auf diese Weise konnte der Abstand von 0,5 cm zwischen Bezugs- und Messelektrode konstant gehalten werden. Die Experimente zur kathodischen Elektrotauchlackierung wurden in einfachen Bechergläsern mit Thermostatisierung ausgeführt. Der gerührte Elektrolyt hatte ein Volumen von 800 ml bei einer Temperatur von 25°C.

2.4.2 Strippingmessungen

Für die Strippingmessungen wurde im ersten Schritt Zink galvanisch aus der in Kapitel 2.2.8 beschriebenen Lösung auf eine GC - Elektrode (vgl. Kapitel 2.1.1) abgeschieden. Das abgeschiedene Zink hat einen Durchmesser von 5 mm. Im zweiten Schritt wurden die so erzeugten Schichten standardmäßig phosphatiert (vgl. Kapitel 2.2.3). Im dritten und letzten Schritt wurden die Abscheidungen wieder anodisch aufgelöst. Dies erfolgte entweder in einem der Strippingbäder (vgl. Kapitel 2.2.9), wobei potentiodynamisch entschichtet wurde, indem ein Sweep von -1 bis 0,6 gefahren wurde. Der Vorschub betrug $10 / 20 \text{ mVs}^{-1}$. Oder die anodische Auflösung erfolgte gleich im Anschluss an die Abscheidung im Phosphatierbad selbst, indem vom Ruhepotential ausgehend die Schicht anodisch bis -1 V abgelöst wurde. Der Vorschub betrug hier 10 mVs^{-1} (vgl. Kapitel 4.1.2 und 4.5).

2.4.3 Metallabscheidung

Die Nickelabscheidung aus dem Wattsbad (vgl. Kapitel 2.2.5) wurde bei 53°C in einer thermostatisierbaren Duranglaszelle durchgeführt.

2.4.4 Kathodische Elektrottauchlackierung (KTL)

Für die Untersuchungen zur KTL - Abscheidung diente ein Cathoguard[®] 400 von BASF [31]. Bei diesem Produkt handelt es sich um einen grauen, bleifreien Tauchlack, welcher in der Automobilindustrie eingesetzt wird. Für einen Ansatz von 1000 g KTL wurde 448 g Wasser (deionisiert) vorgelegt, in das unter ständiger Rührung 481 g Bindemittel (FT 80-0650) und 68 g Pigmentpaste bleifrei (FT 81-7650) langsam eingerührt wurden. Mit ca. 3 g SC 18-0110 wurde ein pH zwischen 6 - 6,8 eingestellt. Der Lack ist nach einer Stunde homogenisierungszeit verwendbar. Das Bad ist ständig zu rühren, da sonst irreversible Substanzen ausflocken. Die Betriebstemperatur liegt bei 30°C .

Die Applikation erfolgte zum einen potentiostatisch (200 V und 300 V mit Vorwiderstand) und zum anderen amperometrisch.

2.4.5 Kapazitäts- / Stromdichte - und Kapazitäts- / Potentialkurven

In dieser Arbeit wurde für die kombinierten Kapazitäts- und Ruhepotential - Messungen [30] ein modifizierter Schiller - Potentiostat verwendet. Als Sinusgenerator diente ein FG 501 Funktionsgenerator der Firma Tektronix mit einer Signalauswertung am Lock In Amplifier der Firma EG & G Princeton Applied Research Modell 5101 (vgl. Abb. 2.4-1).

Für die Kapazitätsmessungen wurden dem Ruhepotential ein Sinussignal mit einer Amplitude von 1 mV und der Frequenz 1013 Hz überlagert (U_{In}).

Dem Potentiostaten wurde ein Gleichstromregler überlagert. Dieser sorgte dafür, dass kein Außenstrom während der Messung fließen konnte (Grundvoraussetzung zur Ruhepotentialmessung), Der zwischen Regler und Potentiostat geschaltete Tiefpassfilter diente dazu, niederfrequente Stromsignale zu eliminieren. Für Frequenzen kleiner 5 Hz wird die Messanordnung so zu einem Galvanostaten ($I = 0$) und regelt die Störströme weg. Bei Frequenzen größer 500 Hz (Sinussignal) fungiert die Messanordnung hingegen wieder potentiostatisch.

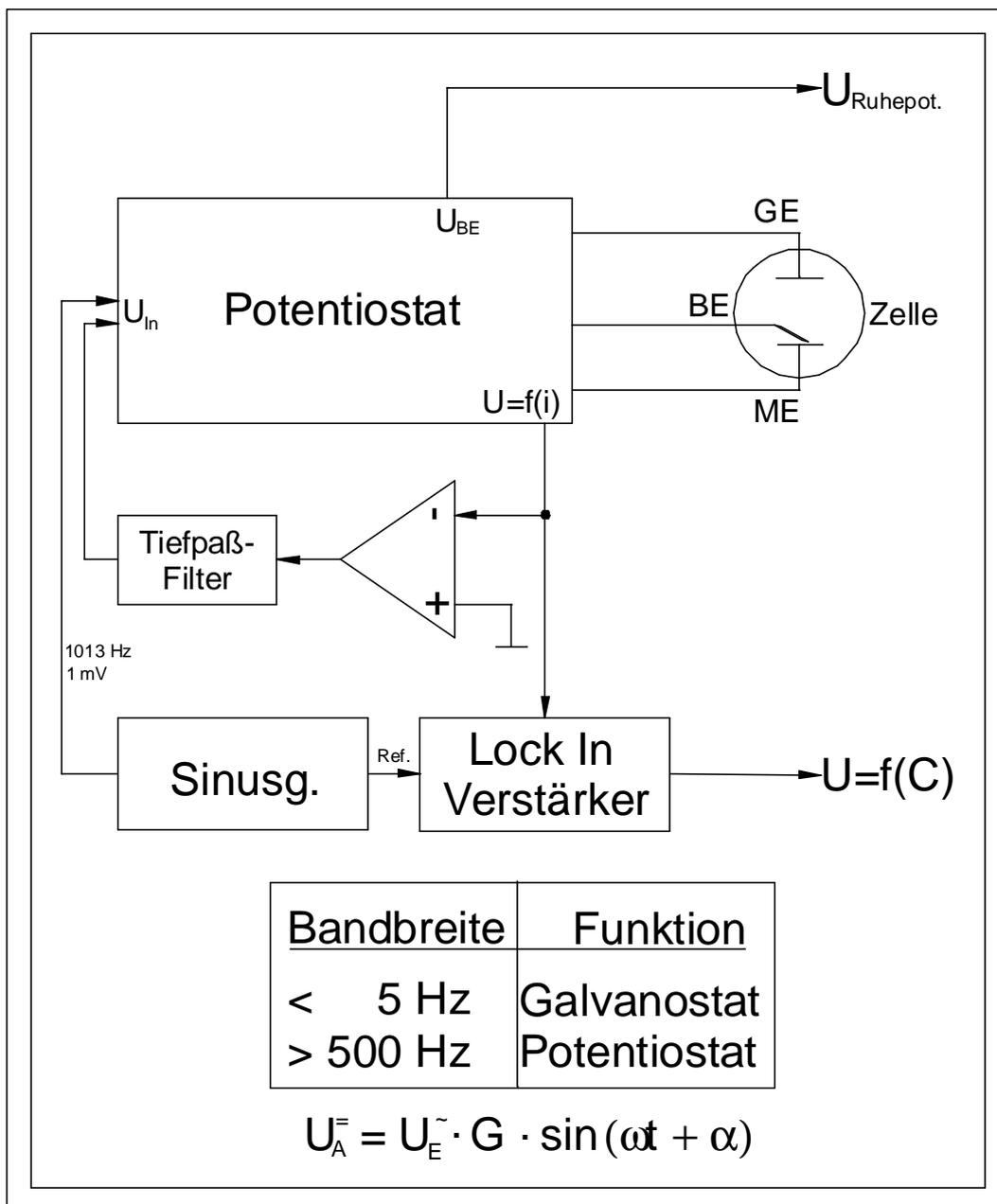


Abb. 2.4-1: Schaltbild zur parallelen Messung von Kapazitäts- und Ruhepotentialkurven.

2.5 Andere Meßmethoden

2.5.1 Gewichtsverlustmessungen (Gravimetrie)

Für die gravimetrischen Untersuchungen wurden verzinkte Industriebleche mit rechteckiger Geometrie (10 cm · 20 cm ≙ 400 cm² Oberfläche) verwendet. Da die Bleche mit Korrosionsschutzölen benetzt waren, wurden sie vor dem ersten Wiegen (m_1) gründlich im Reinigerbad gereinigt (vgl. Kapitel 2.2.1) und dann mit Pressluft abgeblasen. Die zweite Wägung (m_2) erfolgte nach der Phosphatierung (vgl. Kapitel 2.1.1) in einem 220 l Becken. Hiernach wurden die Proben ebenfalls mit Pressluft getrocknet. Nach der 2. Wägung wurde die Phosphatschicht mit Hilfe von Ammoniumchromatlösung abgebeizt (vgl. Kapitel 2.2.7) und zum dritten mal gewogen (m_3). Als Waage diente eine Sartorius RT 250 S (0,1 mg Messgenauigkeit). Mit Hilfe der 3 Wägungen ($m_1 - m_3$) konnten so das Phosphatgewicht (m_{Phos} , Gl. 2.5-1) und der Beizabtrag (m_{Beiz} , Gl. 2.5-2) bestimmt werden.

$$m_{\text{Phos}} = m_2 - m_3$$

Gl. 2.5-1

$$m_{\text{Beiz}} = m_1 - m_3$$

Gl. 2.5-2

2.5.2 Röntgen - Fluoreszenz - Analyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse setzt Röntgenstrahlung als Primärstrahlung zur Valenzelektronenanregung einer analytisch zu untersuchenden Probe ein. Dabei entsteht eine sekundäre („Fluoreszenz-“) Röntgenstrahlung, die nach spektraler Zerlegung durch Beugung an einem Kristall qualitativ und quantitativ bestimmt werden kann. Die Wellenlängen (Energien) dieser Strahlung sind für die vorhandenen Elemente der Probe und deren Ordnungszahlen charakteristisch. Aus der Intensität der charakteristischen Strahlung kann anhand von umfangreichen Korrektur- und Eichprogrammen die Konzentration der zu bestimmenden Elemente ermittelt werden (vgl. Tabelle 2.5-1). Prinzipiell ist je nach Ausstattung die Bestimmung der Elemente ab OZ 4 (Be) bis OZ 92 (U) möglich. Der messbare Konzentrationsbereich ist für die Elemente unterschiedlich, er reicht von 0,001 % bis zu 100 %. Das hier verwendete Gerät war ein Philips PW 2400 (Wellenlängendispersiv). Anwendung findet diese Methode bei der Untersuchung von Festkörpern, Pulvern und Flüssigkeiten, wie z.B.: Gesteinen, Böden,

Mineralien, Erzen, Metallen, Legierungen, Gläsern, Keramiken, Baustoffen, Kunststoffen, Pasten und Ölen. Sämtliche RFA - Messungen wurden von der Firma Chemetall aufgenommen.

Element	Kristall	Anregung [KV]	Beugung [°]	Energie [keV]
P K α	Ge 111	25	140,94	2,01
Ni K α	LiF 200	60	48,6	7,44
Mn K α	LiF 200	40	62,92	5,87
Zn K α	LiF 200	50	41,72	8,59

Tabelle 2.5-1: Messparameter für die RFA.

2.5.3 REM / EDX

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit EDX - Analyse wurden mit einem Phillips XL 30 ESEM und dem EDX - Detektorsystem DX - 4 der Firma EDAX durchgeführt.

2.5.4 Lackhaftungstests (Gitterschnitt)

Zur Untersuchung der Lackhaftung wurden die individuell phosphatierten Probenbleche mit einem kompletten Lacksystem versehen (VW - Mosel - KTL und VW - Mosel - Lackaufbau CM). Im Anschluss folgte entweder eine Lackhaftungsprüfung nach BMW - Norm (PA-P112) oder eine 12 monatige Freiluftbewitterung. Sämtliche Lackhaftungstests wurden bei der Firma Chemetall im Service durchgeführt.

- Lackhaftungsprüfung nach BMW - Norm (PA-P112): Die lackierten Bleche werden mit einem Gitterschnitt nach DIN ISO 2409 [32] versehen. Im Anschluss wird ein Teil der Bleche sofort mit Hilfe eines Klebebandes auf Haftfestigkeit untersucht. Ein weiter Teil wird zuvor 40 h bei 40 °C in eine 5%ige Kochsalzlösung eingelegt. Die Auswertung erfolgt visuell mit Hilfe einer Einstufung zwischen Gt 0 (sehr gut) und Gt 5 (sehr schlecht). (vgl. Tabelle 4.8-1, Abb. 4.8-2).
- Korrosionsschutzprüfung durch Freibewitterung nach VDA 621-414 (LPV7): Mit Hilfe eines spitzen Gegenstands wird die Mitte des zu prüfenden Blechs über mehrere Zentimeter länglich eingeritzt. Der Ritz muss bis zum Grundmetall durchgehen. Danach wird das Blech für 12 Monate der natürlichen Bewitterung ausgesetzt und alle

3 Monate auf Lackunterkriechungen untersucht. Die Auswertung des Korrosionsschadens wird in mm (vgl. Tabelle 2.5-2) angegeben und entspricht der Strecke zwischen dem mechanisch angebrachten Ritz und dem Bereich der Lackschädigung (vgl. Tabelle 4.8-2, Abb. 2.5-1).

Unterkriechungsstrecke [mm]	Bezeichnung
0	U0
6-7	U6-7

Tabelle 2.5-2: Beispiele möglicher Unterkriechungsstrecken und ihrer Bezeichnung (vgl. Abb. 2.5-1).

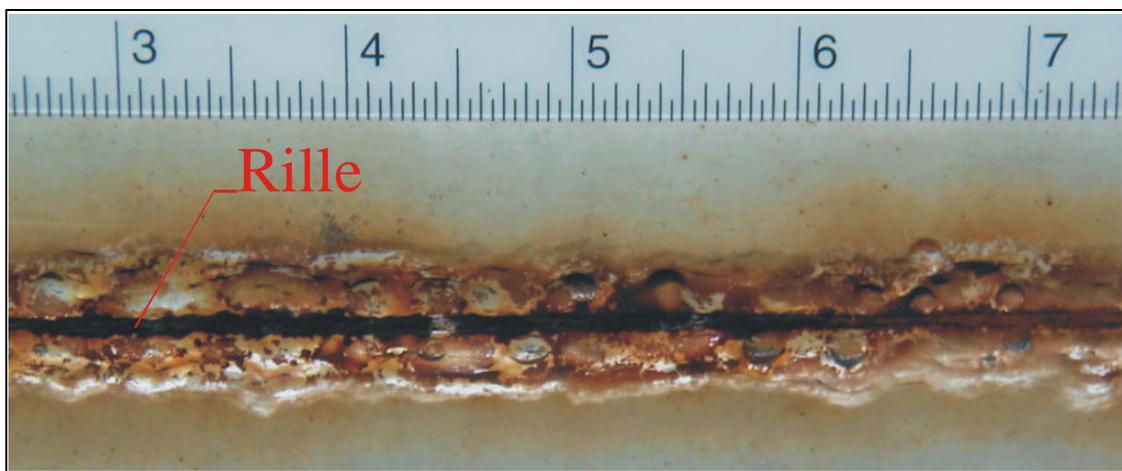


Abb. 2.5-1: Beispiel eines stark korrodierten Testbleches nach 12 monatiger Freibewitterung (U5-6). Der Lack ist oben und unten der zu Beginn des Korrosionstests eingeritzten Rille auf einer Tiefe von 5 bis 6 mm unterkrochen (U5 - U6).

2.6 Sicherheit und Entsorgung

Aufführung der verwendeten Chemikalien und ihrer Entsorgung.

Natriumcarbonat	Neutralisiert und gulliert
Reinigerlösung	Gullieren
Aktivierungslösung	Gullieren
Phosphatierbäder	Zn und Ni wurden im basischen als Sulfid gefällt, abfiltriert, getrocknet und dem ZCL übergeben.
Cathoguard [®] 400	An Chemetall zurück.
Wattsbad	Ni wurde im basischen als Sulfid gefällt, abfiltriert, getrocknet und dem ZCL übergeben.
Borat - Sulfat - Bad	Zn und Ni im basischen als Sulfid gefällt, abfiltriert, getrocknet und dem ZCL übergeben.
Zink - Galvanikbad	Zn wurde im basischen als Sulfid gefällt, abfiltriert, getrocknet und dem ZCL übergeben.
Strippingbäder	Neutralisiert und gulliert

Tabelle 2.6-1: Entsorgungsliste

3 Theorie

3.1 Grundlagen der Phosphatierung

3.1.1 Reaktionsgleichungen

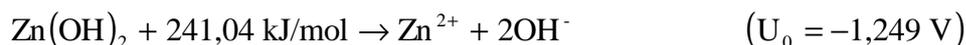
Die industriell genutzten Phosphatierlösungen enthalten als schichtbildende Kationen Zn^{2+} , Ni^{2+} und Mn^{2+} sowie Phosphate als Anionen (vgl. Kapitel 2.2.3). Die in dieser Arbeit untersuchten Bäder stammten mit einem Zinkgehalt von $1,2 \text{ gl}^{-1}$ aus der Gruppe der Niedrigzink-Phosphatierbäder ($c_{Zn} = 0,4 - 1,7 \text{ gl}^{-1} Zn^{2+}$). Der P_2O_5 -Gehalt lag zwischen 8 und 16 gl^{-1} [17]. Der Mechanismus der Phosphatierung beruht auf mehreren gekoppelten Vorgängen, die auf der zu phosphatierenden Metalloberfläche und an der Diffusionsschicht ablaufen.

Gleich nach Eintauchen der Probe kommt es zum sauren Beizangriff ($pH \approx 3$) am Substrat. Der Säureangriff und die damit verbundene Korrosion (Gl. 3.1-1) ist die Triebkraft für die Ausbildung des zur Schichtbildung notwendigen pH - Gradienten. Der Phosphatierprozess inhibiert sich mit zunehmendem Beschichtungsgrad selbst, da die korrodierbare Substratoberfläche immer kleiner wird und somit der pH - Gradient nicht mehr aufrecht erhalten werden kann.

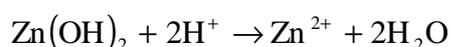
Die in Gl. 3.1-2 eingetragene Freie Reaktionsenthalpie bezieht sich auf die Oxidation im basischen Milieu. Im sauren Milieu wird die Reaktion aufgrund des Säureangriffs leichter verlaufen. [33], [34], [35], [36], [37], [38]. Die Zinkauflösung ist während der Phosphatierung der einzige anodische Prozess.



Gl. 3.1-1

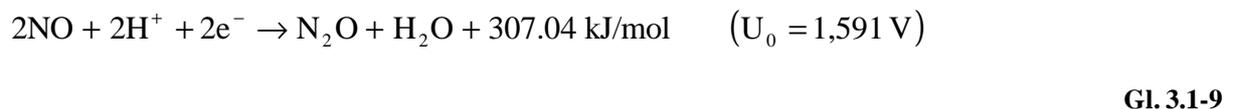
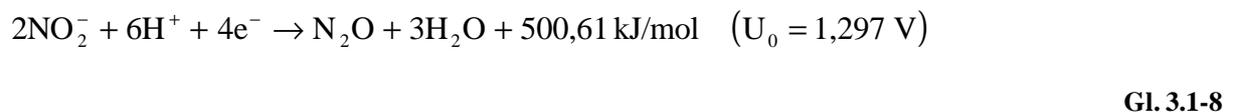
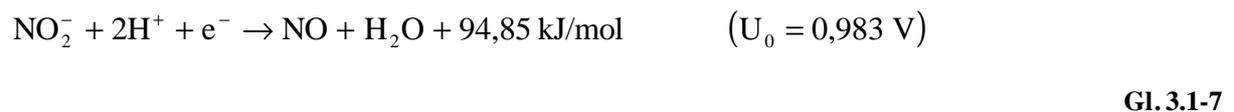
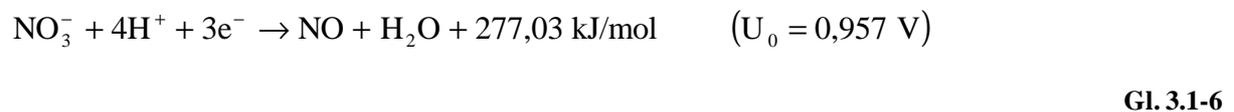
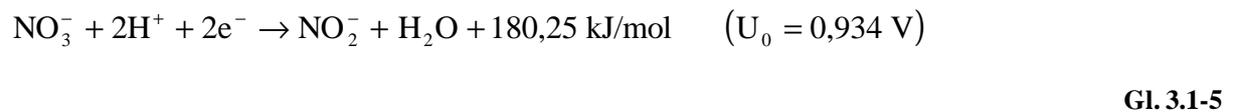


Gl. 3.1-2



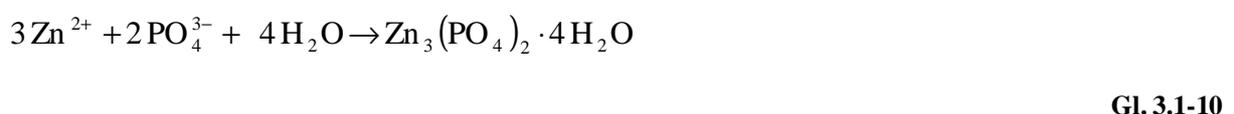
Gl. 3.1-3

Da Zink eine sehr hohe Wasserstoffüberspannung aufweist, verläuft die Wasserstoffentwicklung (Gl. 3.1-4) in unbeschleunigten nickelfreien Systemen nur schwach (kinetische Hemmung) [27], [37]. In Nitrit- / Nitratbeschleunigten Systemen verlaufen zusätzliche kathodische Teilreaktionen ab. Einige der möglichen Teilreaktionen sind in Gl. 3.1-5 bis Gl. 3.1-9 aufgeführt.

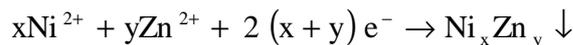


Durch das Videomikroskop ist in den nickelfreien beschleunigten Systemen keine Wasserstoffentwicklung an der Substratoberfläche erkennbar. Jedoch kommt es durch den erhöhten Verbrauch von Protonen bei der Reduktion der Beschleuniger so zu einer schnelleren und stärkeren pH - Verschiebung innerhalb der Diffusionsschicht.

Durch die Verschiebung des Phosphorsäure - Protolysegleichgewichts (vgl. Kapitel 3.1.2) kommt es zur Überschreitung des Löslichkeitsprodukts an tertiären Zinkphosphat, welches auf dem Substrat als Hopeit ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) auskristallisiert. Es kommt zur Schichtbildung in Gl. 3.1-10 [17], [38], [39].



In nickelhaltigen Bädern kommt es bei der Nickelabscheidung auf Zink noch zu einer erweiterten Oberflächenmodifizierung, und zwar einer galvanischen Abscheidung des Nickels in Form einer $\text{Ni}_x - \text{Zn}_y$ -Legierung [40], [41], [42]. Das Zinkion kann dabei sowohl aus dem Substrat, als auch aus der Lösung kommen (Gl. 3.1-11). Da die Ionenradien von Ni^{2+} (69 pm) und Mn^{2+} (67 pm) in der gleichen Größenordnung wie die des Zn^{2+} (74 pm) [43] liegen, kommt es bei Triationen- bzw. nickelhaltigen Phosphatierungen zur Diadochie (Gl. 3.1-12).



Gl. 3.1-11

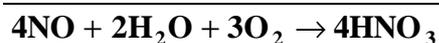
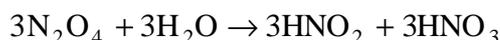


Gl. 3.1-12

Das Stickstoffmonoxid (NO) ist ein Abbauprodukt des Beschleunigersystems (Nitrit / Nitrat). Neben der in Gl. 3.1-9 erwähnten Protonenumsetzung besitzt das Molekül eine hohe Affinität zu dem im Phosphatierbad gelösten Luftsauerstoff, mit dem es sich sehr schnell exotherm zu Stickstoffdioxid (NO_2) umsetzt (Gl. 3.1-13). Alle Folgereaktionen (vgl. Gl. 3.1-14) verlaufen ebenfalls exotherm.



Gl. 3.1-13



Gl. 3.1-14

Die Oxidation des NO Stickstoffmonoxids (Gl. 3.1-14) erfolgt dabei über den Weg zweier Folgereaktionen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dies liegt daran, dass dem geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt ein sich schneller einstellendes Gleichgewicht eine homolytischen Moleküldissoziation vorgelagert ist (vgl. Gl. 3.1-15):



Gl. 3.1-15

Die Reaktion hin zu N_2O_2 nimmt dabei mit steigender Temperatur zu. Die Weiterreaktion, ausgehend von N_2O_2 hin zu N_2O_4 ist jedoch deutlich gehemmter als von NO ausgehend.

3.1.2 Pufferkapazität der Phosphorsäure

Da Phosphorsäure bereits eine vergleichsweise starke Säure und Phosphat eine starke Base darstellt (vgl. Gl. 3.1-16 und Tabelle 3.1-1), ist die Titrationskurve im Anfangs- und Endbereich eher mit einem starken Protolyten zu vergleichen und besitzt dort keine Wendepunkte (Äquivalenz- und Pufferpunkte). Die Beziehungen $\text{pH} = \text{pKs}_1$ und $\text{pH} = \text{pKs}_3$ sind daher ohne analytische Bedeutung. Nur für $\text{pH} = \text{pKs}_2$ tritt ein echter Pufferpunkt auf [29].



Gl. 3.1-16

Das Hägg - Diagramm in Abb. 3.1-1 sowie die pKs - Werte in Tabelle 3.1-1 zeigen, dass es bei einem Temperatursprung von 25 °C auf 53 °C zu einem Anstieg der Phosphatkonzentration im Bad kommt. Die pH - Werte der in dieser Arbeit verwendeten Phosphatierbäder lagen dabei je nach Phosphatgehalt und freier Säure zwischen 3 und 3,6 (grau schraffierte Fläche).

	25°C	53°C
pKs₁	1,96	2,293
pKs₂	7,12	7,181
pKs₃	12,32	11,935

Tabelle 3.1-1: pKs - Werte bei 25 und 53°C [44].

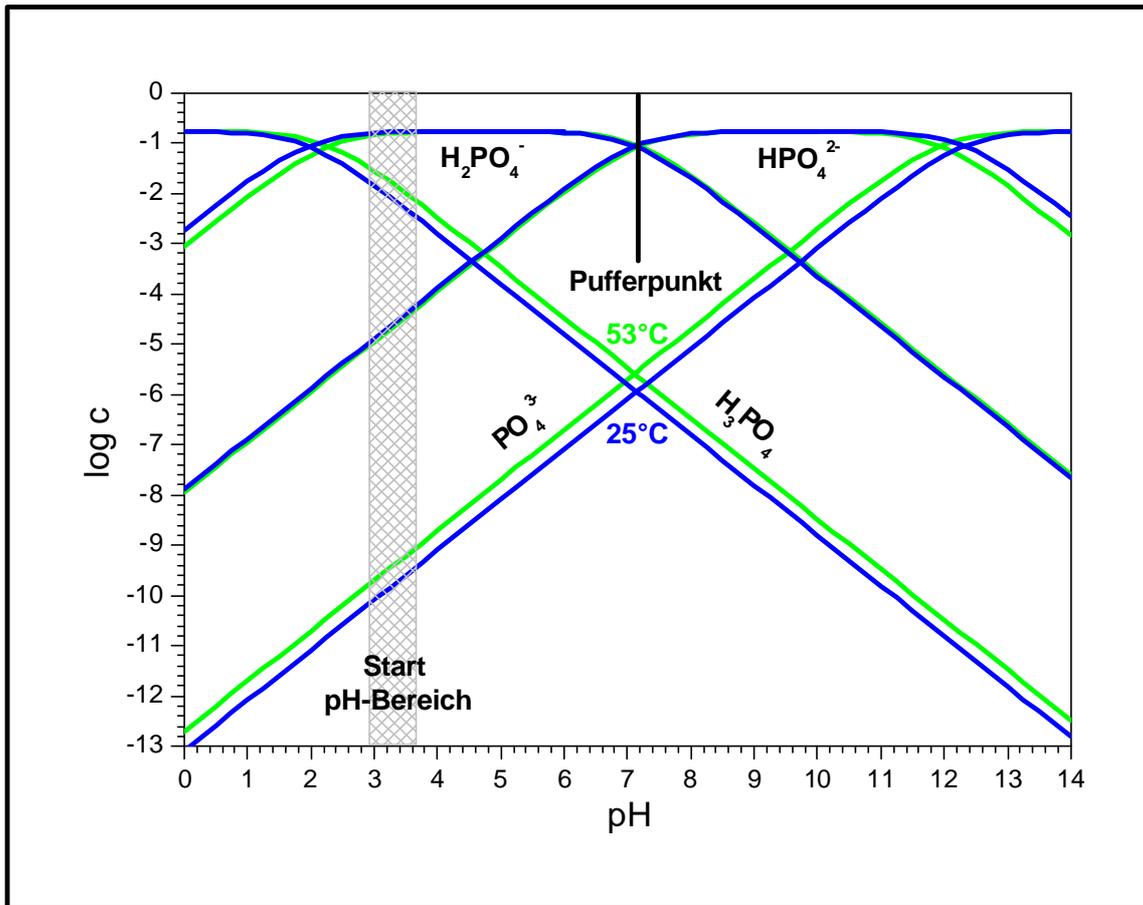


Abb. 3.1-1: Hägg - Diagramm von 0,17 molarer Phosphorsäure bei $T = 25\text{ °C}$ (blau) und 53 °C (grün) [29]. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Phosphatkonzentration des Bades zu. Die grau schraffierte Fläche entspricht dem pH - Bereich der in dieser Arbeit verwendeten Phosphatierbäder. Abhängig vom Phosphatgehalt und freier Säure (vgl. Kapitel 2.3) wurden verschiedene pH - Werte eingestellt.

Neben dem Temperatureinfluss auf die Protolyse müssen auch noch die exponentiellen Temperatureinflüsse auf Korrosions- und Keimbildungsgeschwindigkeit berücksichtigt werden. Klusmann [5] konnte schon 1998 in seiner Arbeit zeigen, dass sich die Gleichgewichtslage des Hopeits aufgrund des negativen Temperaturkoeffizienten des Löslichkeitsproduktes mit zunehmender Temperatur auf die Festkörperseite verschiebt.

Die Aufnahmefähigkeit einer Pufferlösung für starke Protolyte bezeichnet man als Pufferkapazität (β). β (vgl. Gl. 3.1-17) wird nach van Slyke als Kehrwert von pH und zugesetzter Menge an Base (C^*) [mmol^{-1}] definiert:

$$\beta = \frac{\partial C^*}{\partial \text{pH}}$$

Gl. 3.1-17

Auch starke Säuren und Basen besitzen Puffergebiete, und zwar im stark sauren und alkalischen Bereich. Ein bestimmter Pufferpunkt tritt jedoch nicht auf. Für starke Säuren und Basen ergibt sich β (Gl. 3.1-18) daher unmittelbar aus der Definition des pH - Wertes ($\text{pH} = -\log c(\text{H}^+)$) unter Berücksichtigung von Gl. 3.1-17:

$$\beta = 2,3 \cdot c_{\text{H}^+} = 2,3 \cdot c_{\text{OH}^-}$$

Gl. 3.1-18

Bei schwachen Protolyten (Gl. 3.1-19) ergibt sich die Pufferkapazität aus dem Massenwirkungsgesetz MWG eines schwachen Protolyten (Henderson - Hasselbach -Puffergleichung) und der daraus resultierenden pH - Berechnung unter Berücksichtigung von Gl. 3.1-17:

$$\beta = 2,3 \frac{c_{\text{S}} \cdot c_{\text{B}}}{c_{\text{S}} + c_{\text{B}}} = 2,3 \frac{c_{\text{H}^+} \cdot C_0 \cdot K_{\text{S}}}{(c_{\text{H}^+} + K_{\text{S}})^2}$$

c_{S} = Konzentration Säure

C_0 = Gesamtkonzentration

c_{B} = Konzentration Base

K_{S} = Säurekonstante

Gl. 3.1-19

Da es sich bei der Phosphorsäure um einen mehrwertigen Protolyten handelt, setzt sich die Gesamtfunktion (Gl. 3.1-20) daher additiv aus den Termen für starke und schwache Protolyte zusammen (vgl. Gl. 3.1-18 und Gl. 3.1-19):

$$\beta = 2,3 c_{\text{H}^+} + 2,3 \sum \frac{c_{\text{H}^+} \cdot C_0 \cdot K_{\text{S}}}{(c_{\text{H}^+} + K_{\text{S}})^2} + 2,3 c_{\text{OH}^-}$$

Gl. 3.1-20

In Abb. 3.1-2 ist ein Pufferdiagramm der einzelnen Phosphorsäureprotolysestufen und der daraus resultierenden Gesamtfunktion bei 53 °C dargestellt. Da H_3PO_4 und Phosphat schon recht starke Protolyte sind, erscheinen bei der Gesamtfunktion im sauren und alkalischen Bereich durch Überlagerung zweier Terme Wendepunkte anstatt Maxima. Wie bereits in Abb. 3.1-1 dargestellt, liegt der Bad - pH zu Beginn der Phosphatierung bei etwa 3. In diesem Bereich ist die Phosphorsäure laut Abb. 3.1-2 schon eher als schwacher Protolyt anzusehen

und der pH - Wert errechnet sich nach der Henderson - Hasselbach - Gleichung in Gl. 3.1-21 wie folgt:

$$\text{pH} = \text{pKs}_1 + \log \frac{c_B}{c_S}$$

Gl. 3.1-21

Der pH - Wert der Bades ist sowohl vom Verhältnis des Natriumdihydrogenphosphates zur Phosphorsäure abhängig als auch von der Absolutkonzentration der Phosphate. Würde man im Extremfall nur NaH_2PO_4 einsetzen ($\text{FS} = 0$), so würde es nur zu einem unzureichendem Beizangriff am Substrat kommen ($\text{pH} \approx 7$), da der pH - Wert jetzt nur noch von der 2. Protolysestufe abhängt. Die Phosphatierung würde nicht ablaufen. Im anderen Extrem ($\text{FS} = \text{GS}$) wäre der Beizangriff viel zu stark und große Beiznarben sind die Folge.

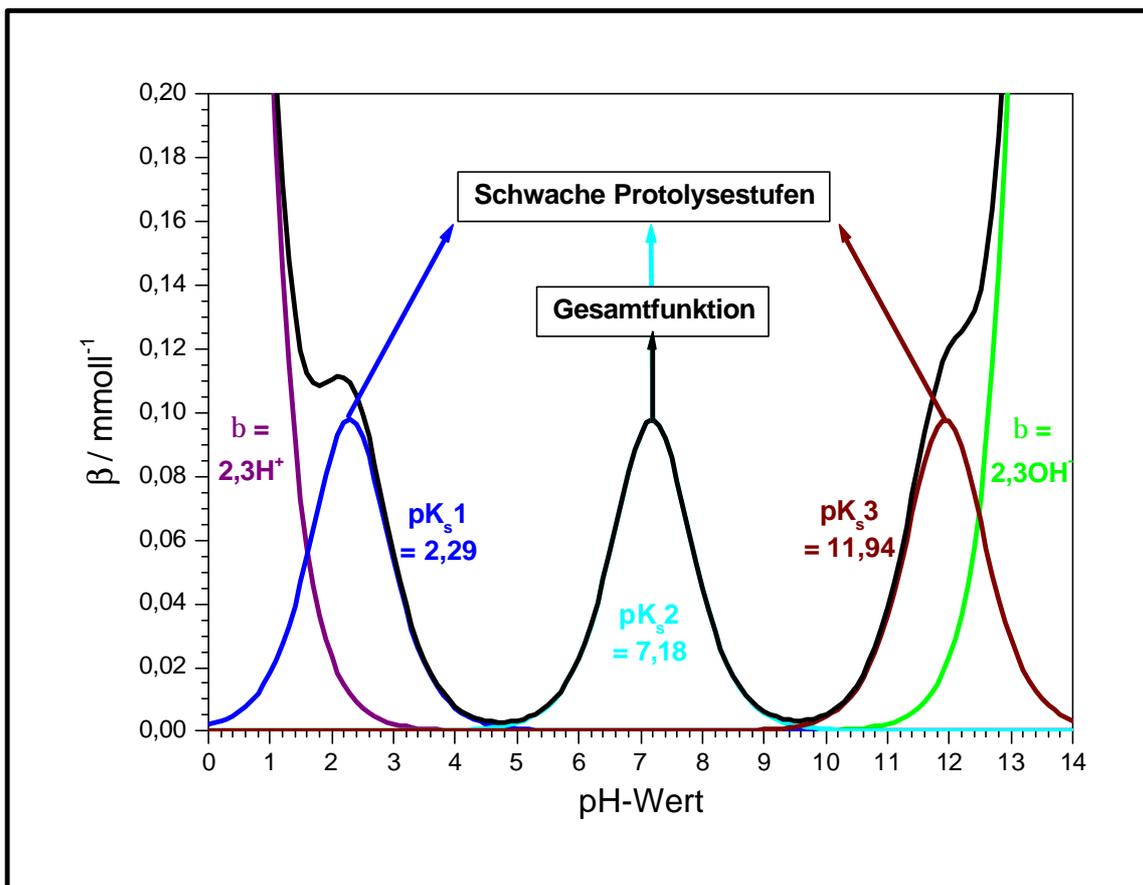


Abb. 3.1-2: Pufferkapazität (β) [mmol^{-1}] in Abhängigkeit des pH - Wertes. Die Werte wurden für $T = 53^\circ\text{C}$ und einer Konzentration von $0,17 \text{ mol H}_3\text{PO}_4$ berechnet. In dem Diagramm wurden sowohl die Einzelfunktionen für starke und schwache Protolyte eingetragen als auch die resultierende Gesamtfunktion nach Gl. 3.1-20.

Bei beiden Fällen wird das Löslichkeitsprodukt des Zinkphosphats nicht oder nur unzureichend überschritten. In der Phosphatierpraxis, nimmt der Phosphorsäureanteil mit zunehmender Gesamtposphatkonzentration immer weiter zu (abnehmender pH), da sonst das Löslichkeitsprodukt in der Lösung überschritten wird und es zur vermehrten Schlamm Bildung kommt (vgl. Kapitel 2.2.3).

3.2 Legierungsbildung

3.2.1 Allgemeine Grundlagen

Unter einer Legierung versteht man eine Substanz, welche metallische Eigenschaften hat und aus zwei oder mehr chemischen Elementen aufgebaut ist, wobei mindestens eins davon ein Metall sein muss. Die Strukturen der elektrolytisch abgeschiedenen Legierungen sind dabei denen, die thermisch erzeugt wurden, ähnlich, da sie gewöhnlich die gleichen Phasen enthalten. Legierungen haben häufig bessere Eigenschaften als ihre Einzelbestandteile [40], [41]. Zum Beispiel haben sie feinere Körnungen, sind härter, stabiler und meist auch korrosionsstabiler als ihre Ausgangssubstanzen. Die Zusammensetzung einer elektrolytisch abgeschiedenen Legierung ist dabei eine Funktion von einer Vielzahl von Variablen. Die wichtigsten sind im folgenden aufgeführt:

Variablen des Bades: Konzentration des abzuscheidenden Metalls, pH des Bades, Präsenz von Zusätzen, Zusatz von Komplexbildnern, Zusatz von Leitsalz

Variablen der Badführung: Stromdichte i_{Kat} , Temperatur T, Rührung oder Probenbewegung

Verschiedene Variablen: Substrat, Dicke der Abscheidung, Form und Oberfläche der Kathode, Stromausbeute i_{eff}

Dabei zeigen die Bäder selbst, mit Ausnahme des betreffenden Bades zur Gleichgewichtsabscheidung, keine Besonderheit. Daher ist es der Abscheidungsprozess selbst (wo Bad, Stromdichte und die Effekte der Variablen eingehen), der die Art des Prozesses charakterisiert. Brenner unterscheidet dabei 2 Varianten (Normal / Unnormal) mit 5 Typen der Abscheidung, in einer nicht sehr glücklichen gewählten, praktisch begründeten Definition:

a.) **Normale Legierungsbildungen:** Die Charakteristik einer „Normalen“ Abscheidung liegt darin, dass das Metallverhältnis in der abgeschiedenen Legierung proportional zu den Metallen in der Lösung ist. Brenner unterscheidet dabei 3 Unterarten der “Normalen Legierungsbildung“.

1.) **Proportionalitätsabscheidung:** Sie ist dadurch charakterisiert, dass die Elementzusammensetzung der Legierung die Gleiche ist wie die des Bades. Beide Metalle scheiden sich somit im gleichen Verhältnis ab.

2.) **Reguläre Legierungsabscheidung:** Sie ist charakterisiert durch eine Abscheidung unter Diffusionskontrolle. Die Legierungszusammensetzung wird bestimmt durch die Metallionendiffusion in der kathodischen Diffusionsschicht. Sie verläuft meistens in Bädern, wo die Potentiale der Metallionen weit auseinander liegen und mit Metallen, die keine festen Lösungen bilden.

3.) **Irreguläre Legierungsabscheidung:** Sie ist mehr durch die individuelle Eigenschaft der beteiligten Metallpotentiale charakterisiert als durch ihre Diffusion. Die irreguläre Abscheidung verläuft meistens in Lösung, die Komplexbildner enthält, und das Potential der Metalle durch die Konzentration des Komplexbildners beeinflusst werden kann. Sie verläuft also meistens bei Systemen, wo die Potentiale der beteiligten Metalle dicht bei einander liegen und bei Metallen die feste Lösungen bilden.

b.) **Unnormale Legierungsbildungen:** Bei einer unnormalen Abscheidung entstehen Legierungen, deren Zusammensetzung aufgrund der Potentiale nicht zu erwarten wäre.

4.) **Anormale Legierungsabscheidung:** Sie ist dadurch charakterisiert, dass das unedlere Metall sich zuerst abscheidet. Sie verläuft nur unter ganz bestimmten Konditionen von Badparametern und Konzentrationen und ist daher auch vergleichsweise selten. Am meisten tritt sie bei Legierungen auf, die ein oder mehrere Elemente der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) enthält.

5.) **Induzierte Legierungsabscheidung** (Sie ist charakterisiert durch die Abscheidung von Legierungen, die Metalle (Mo, W, Ge) enthalten, die nicht alleine abgeschieden werden können.

3.2.2 Eisen Gruppenelemente (Fe, Co, Ni)

Die Eisengruppe verhält sich in ihren Abscheidungen chamäleonartig, da sich ihre Elemente in 4 der 5 klassifizierten Typen legieren können. Lediglich die „Gleichgewichtsabscheidung“ ist hier nicht vorzufinden. In dieser Gruppe befinden sich jedoch die meisten literaturbekanntesten Beispiele für die „Anormale Legierungsbildung“. So verlaufen z.B. die Legierungsbildungen innerhalb der Eisengruppenelemente und die Abscheidung dieser Elemente mit Zink nach diesem Typus [40], [41]. Scheidet man Nickel aus einer Zink / Nickel - Lösung ab, so müsste der Nickelgehalt im Falle einer normalen Abscheidung in der Legierung größer

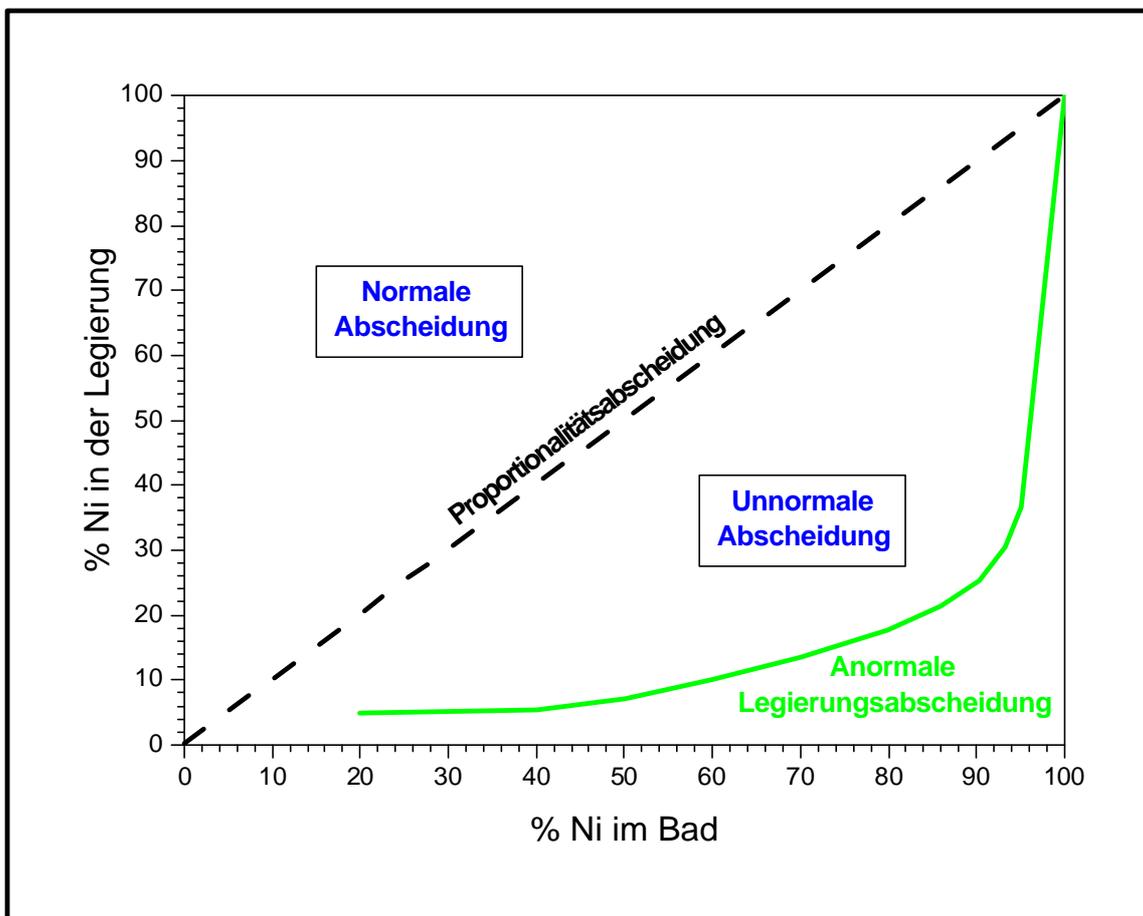


Abb. 3.2-1: Graphische Darstellung des legierten Nickels zur jeweils dazugehörigen Badzusammensetzung. Die Abscheidung erfolgte aus einer Zn/Ni - Sulfatlösung (25°C; 0,5 - 4 Acm⁻²; rotierende Elektrode). Die Messungen zur „Anormalen Abscheidung“ wurden von Schoch und Hirsch [45] durchgeführt.

sein als im Bad und daher in Abb. 3.2-1 links von der Proportionalitätsabscheidung liegen (vgl. Kap. 3.2.1). Die Messungen von Schoch et al. [45] zeigten jedoch, dass selbst bei einem

Nickelanteil von 95 % der Gesamtmetallionenkonzentration in Lösung eine Anomale Legierungsbildung erfolgt. Der wichtigste Aspekt der „Anormalen Abscheidung“ ist die ungewöhnliche Veränderung der Legierung mit der Stromdichte $i_{\text{Kathodisch}}$ [40], [41]. Lustmann [46] untersuchte die Abhängigkeit von i_{Kat} in salzsaurer Lösung mit je $75 \text{ gl}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ und Ni^{2+} bei 50°C und 75°C (vgl. Abb. 3.2-2). Bei niedrigen Stromdichten (**a-b / e-f**) bis ca. $1,2 (2,7) \text{ Adm}^{-2}$ findet eine „Normale Abscheidung“ statt. Die Legierung enthält weniger Zink als Nickel. Bei Erreichen von (**b / f**) ist der Punkt erreicht, wo genau so viel Zn in der Legierung ist wie im Bad („Proportionalitätsabscheidung“). Mit weiter zunehmender Stromdichte (**b-c / f-g**) steigt der Zinkanteil in der Legierung stark an. Schon bei ca. 2 Acm^{-2} (**c**) liegt der Legierungsanteil des Zink bei ca. 80 %.

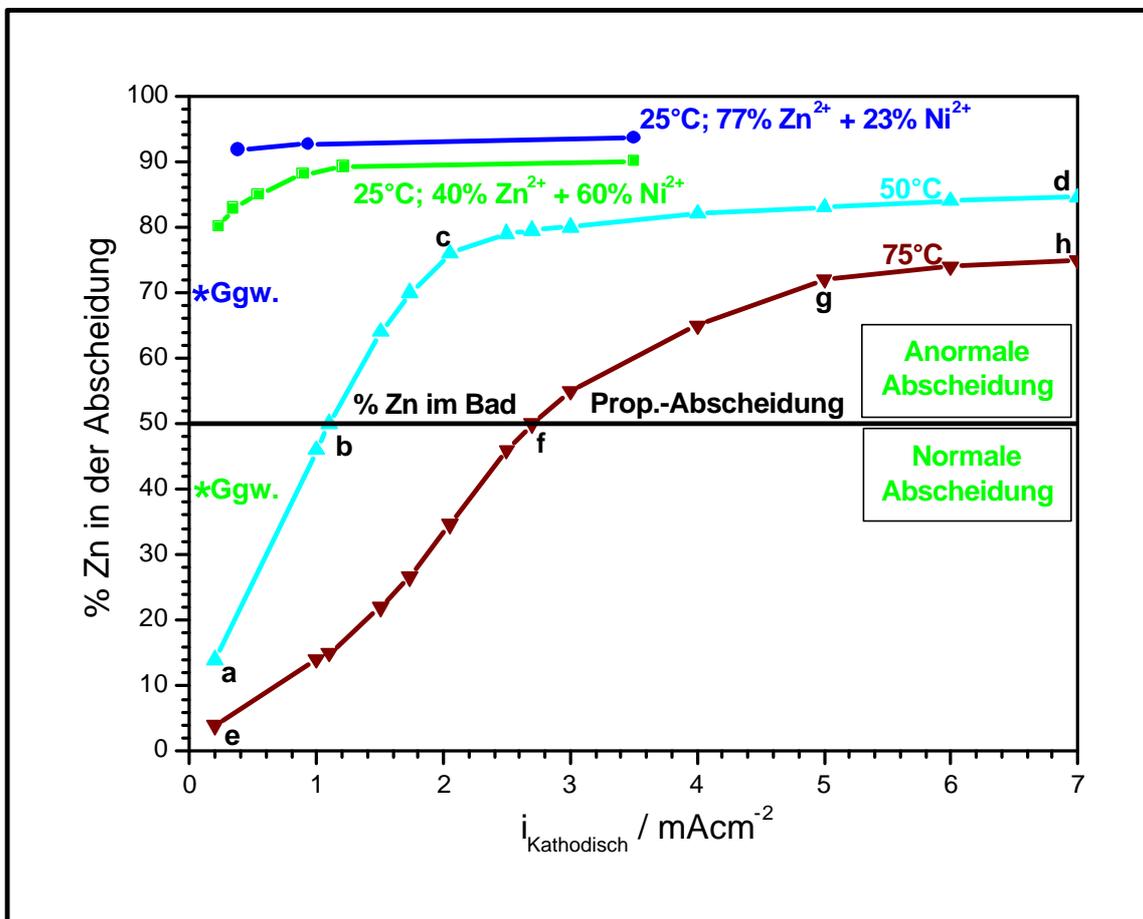


Abb. 3.2-2: Stromdichten- und Temperaturabhängigkeit der Zink (Nickel) - Abscheidung. Die Untersuchungen wurden von Lustmann [46] in salzsaurer Lösung durchgeführt, Nickel und Zink lagen dabei in der gleichen Konzentration (75 gl^{-1}) vor (50°C ; pH 2,3). Erläuterung im Text.

Im letzten Teil der Kurve (**c-d / g-h**) kommt es nur noch zu einem vergleichsweise langsamen Anstieg der Zinkanteils. In diesem Bereich ist die Abscheidung diffusionskontrolliert. Je nach

Badführung (z.B. noch höhere Stromdichten) kann es auch wieder zu einer Verringerung des Zinks in der Legierung kommen. Durch den Temperaturanstieg verringert sich die Steigung zwischen (e-g) und der Übergang von „Normaler“ zur „Anormalen Abscheidung“ verschiebt sich hin zu höheren Stromdichten. Das ist der effektivste Weg, um den Übergangspunkt ($1,2 \rightarrow 2,7 \text{ Adm}^{-2}$) zu verschieben und nickelreiche Legierungen auch bei höheren Stromdichten zu erhalten. Andererseits wirkt die Temperaturerhöhung der durch die Diffusion hervorgerufenen Zn - Limitierung im Kathodenraum bei höheren Stromdichten entgegen und es kommt nicht zum Absinken des Zinkanteils in der Legierung.

Dahms et al. [47], [48] untersuchten die anormale Abscheidung der Eisengruppenelemente an einer Quecksilbertropfelektrode. Durch die hohe Wasserstoffüberspannung an Quecksilber konnte die Wasserstoffentwicklung verringert und eine pH - Verschiebung mit Oxidbildung erschwert werden. Nur im sauerstoffhaltigen Elektrolyten konnte eine anormale Abscheidung beobachtet werden. In sauerstofffreien Elektrolyten kam es hingegen zu einer normalen Abscheidung. Higashi et al. [49], Imai et al. [41] sowie Horkans [50], [51] konnten ihrerseits bei diversen Untersuchungen des Legierungsverhaltens der Eisengruppenmetalle zeigen, dass die Ursache der anormalen Abscheidung der Metalle durch die Bildung einer Oxid- bzw. Hydroxidbildung erklärbar ist. Auch pH - Wert und Pufferung spielen bei der Legierungsabscheidung eine sehr große Rolle. Das Optimum eines einfachen Zink - Nickel - Bades liegt dabei bei pH 2. Der Puffer verhindert dabei die Passivschichtbildung auf der Substratoberfläche (vgl. Kapitel 3.1.2). Bei Veränderung der Metallionenkonzentration im Bad ist im Wesentlichen das Verhältnis der Metallionensorten zueinander von Bedeutung.

3.2.3 Phasen der Nickel - Zink - Legierungen

Alle Legierungen lassen sich hinsichtlich der Mischbarkeit der Legierungspartner innerhalb dreier Grenzfälle einordnen [52], [53], [54]:

- Die Legierungspartner sind im festen Zustand völlig unmischbar. Die Legierung liegt dann als Kristallgemisch vor.
- Die Legierungspartner sind im festen Zustand in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar. Die Legierung liegt in dem Fall als Mischkristall vor.
- Die Legierungen liegen in definierten Mischungsverhältnissen der Legierungspartner vor. Die Legierung liegt als intermetallische Verbindung vor.

Kristallgemisch: Bei Kristallgemischen handelt es sich um heterogene, polykristalline metallische Legierungen, die aus 2 oder mehr, reinen metallischen Elementen bestehen, die im Festkörper in Form kleiner Einkristalle vorliegen, die lückenlos aneinander passen.

Mischkristall: Bei der Mischkristallbildung (feste Lösung) können zwei Grenzfälle auftreten:

- a.) Die gelöste Komponente baut sich auf Gitterplätzen des Wirtsgitters ein. Fall a wird bevorzugt, wenn Wirtskomponente und gelöste Komponente im gleichen Gittertyp kristallisieren und ihre Atomradien im Bereich von $\pm 15\%$ übereinstimmen. (Substitutionsmischkristalle).
- b.) Die gelöste Komponente findet unter mehr oder weniger starker Deformation der unmittelbaren Gitterumgebung zwischen den Gitterbausteinen Platz. Grenzfall b tritt auf, wenn die gelöste Komponente ohne größere Deformation des Gitters in die immer vorhandenen Gitterlücken hineinpassen (Einlagerungsmischkristalle).

Intermetallische Verbindung: Als Intermetallische Verbindungen werden binäre und polynäre Kombinationen metallischer Elemente bezeichnet, in denen die Komponenten soweit geordnet sind, dass sich besondere Strukturtypen ergeben, denen eine entsprechende chemische Formel zuzuordnen ist. Die tatsächliche Zusammensetzung der verschiedenen intermetallischen Phasen kann entweder stöchiometrisch eng begrenzt sein oder im Sinne der Mischkristallbildung stärker variieren. Charakteristisch für intermetallische Verbindungen sind dicht gepackte Kristallstrukturen mit hohen Koordinationszahlen, die sich meist aus den Grundstrukturtypen der Metalle ableiten lassen.

Legiert man ein Metall A (z.B. Ni, Cu, Ag) mit einem zwei- bis fünfwertigen Element B (z.B. Zn, Hg, Sn), so weisen sie beim Legieren eine charakteristische Reihe von Modifikationen für das Gesamtgebiet der Mischkristallbildung von 0 - 100 At% auf [52]:

- a - Phase** Kubisch flächenzentriertes Gitter (A - Reich)
- b - Phase** Kubisch raumzentriertes Gitter (z.B. CuZn, Cu₅Sn, Cu₃Al)
- g - Phase** Kubisches Gitter mit 52 Bausteinen in der Elementarzelle ($3 \cdot 3 \cdot 3 = 27$ kubisch raumzentrierte Grundzellen mit 2 Leerstellen auf einem A- Platz; z.B. Ni₅Zn₂₁, Cu₄Zn₈, Au₅Zn₈, Pt₄Zn₂₁, Cu₉Al₄)
- d - Phase** Hexagonal dichteste Kugelpackung
- h - Phase** Hexagonales Gitter (B - Reich)

Diese Bereiche werden als Hume - Rothery - Phasen bezeichnet. Wie sich zeigte, wird die Bildung der Phasen durch die Valenzelektronenkonzentration (VEK), dem Verhältnis der Anzahl der Valenzelektronen zur Anzahl der Atome, bestimmt. Die VEK beträgt bei den β - Phasen 1,5, bei den γ - Phasen 1,61 und bei den δ - Phasen 1,75. Werden 2 Elemente verschiedener Wertigkeit miteinander legiert, überstreicht die VEK in Abhängigkeit von der Konzentration der Bestandteile den gesamten Zwischenbereich. Die Hume - Rothery - Phasen (β , γ , δ) sind härter und spröder als die betreffenden α - und η - Phasen und haben höhere Schmelzpunkte sowie schlechtere Wärme- und elektrische Leitfähigkeiten.

Durch pyrometallurgische Untersuchungen konnten bei 200°C vier verschiedene Nickel - Zink - Phasen (α , β' , γ , γ' , δ , η) sowie mehrere Mischphasen identifiziert werden [41], [55], [56], [57]. Bei Abkühlung auf 0°C ergeben sich keine Phasenumwandlungen mehr. Abb. 3.2-3 zeigt den entsprechenden Ausschnitt des Phasendiagramms in Abhängigkeit des Zinkgehalts in der Legierung.

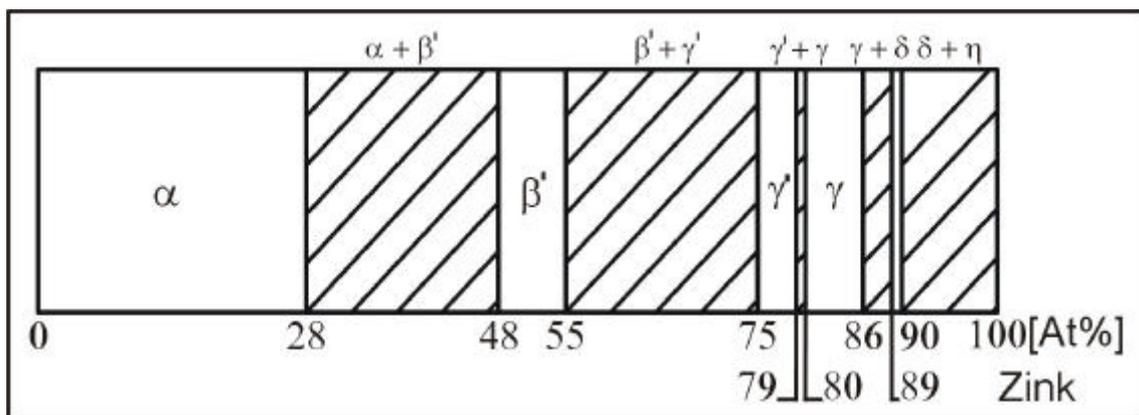


Abb. 3.2-3: Phasendiagramm im Temperaturbereich zwischen 0 und 200°C. Erhalten aus pyrometallurgischen Untersuchungen [41], [55], [56], [57].

Kurachi [58] und andere Arbeitsgruppen [59], [60], [64]. zeigten jedoch, dass elektrochemisch abgeschiedene Legierungen nicht alle pyrometallurgisch bekannten Phasen aufweisen. So lässt sich die β' - Phase röntgenstrukturanalytisch nicht nachweisen und die δ - Phase kommt nur in Verbindung mit γ oder η vor. Der Gültigkeitsbereich der einzelnen Phasen ist nicht 100 %ig genau zuzuordnen, da die Abscheidungsbedingungen einen Einfluss auf die entstehende Legierungszusammensetzung haben. In Abb. 3.2-4 wurden den Korrosionspotentialen U_{kor} [58] daher die jeweiligen Legierungs- oder Mischphasen nur in erster Näherung zugeordnet. Wie zu erwarten war, fällt das Korrosionspotential mit zunehmendem Zinkanteil

in der Legierung. Hall [42] konnte in seinem Review - Artikel zeigen, dass die Legierungseigenschaften für eine konkrete Legierung unabhängig von dem Bad sind, aus dem sie abgeschieden wurde.

Die elektrolytisch abgeschiedenen Nickel - Zink - Legierungen scheiden sich in glänzender, gelblich - weißer Form ab, solange sie noch aus dem nickelreichen, kubisch flächenzentrierten α - Mischkristall (feste Lösung) bestehen (70 - 100 % Ni). Legierungen, in denen die γ - Phase neben der α - Phase auftritt, besonders aber solche, in denen γ überwiegt, sind matt, dunkelgrau bis schwarz und kristallisieren in lockerer Form. Die Legierungen, die aus α - Mischkristallen oder aus α - Mischkristallen mit nur hochdispersen Einlagerungen der γ - Phase bestehen, sind zwar härter und weniger duktil als Reinnickelniederschläge, aber nicht spröde im eigentlichen Sinne.

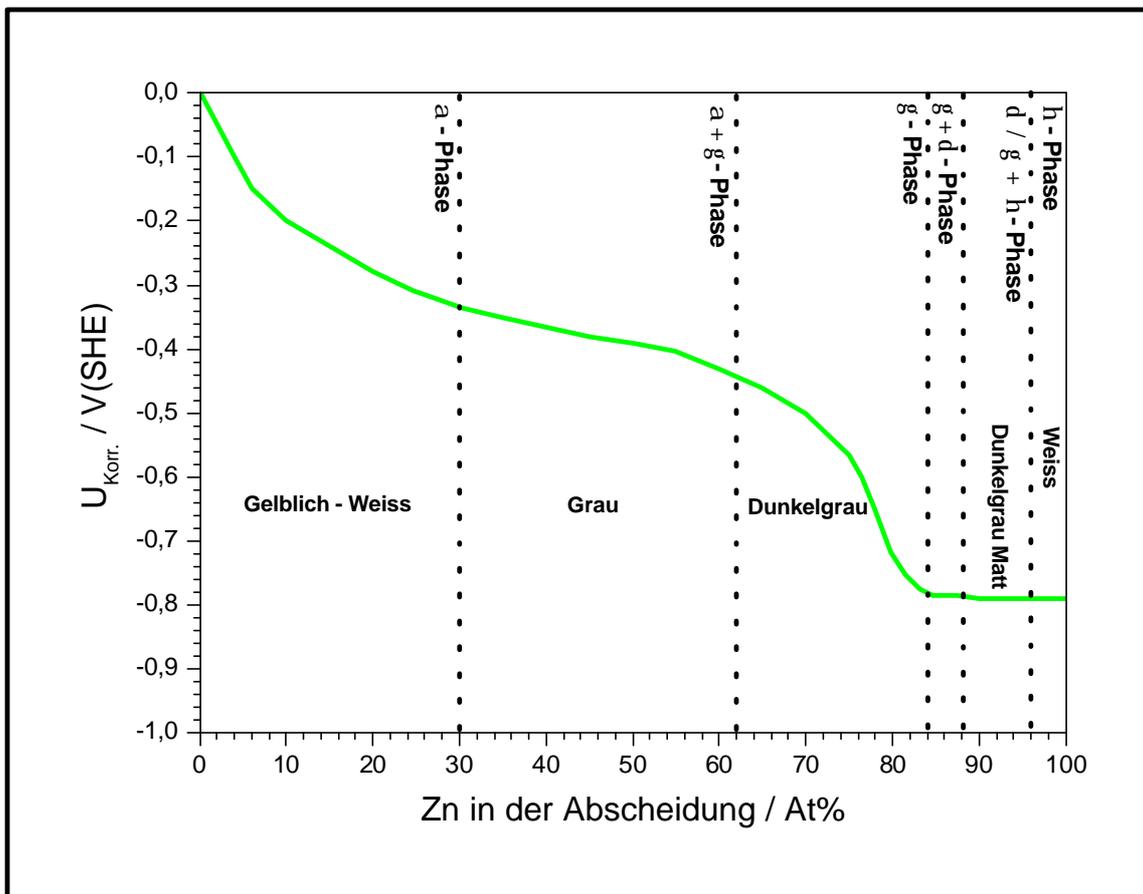


Abb. 3.2-4: Korrosionspotential $U_{\text{Korr.}}$ der unterschiedlichen Nickel - Zink - Legierungen in Abhängigkeit ihres Zinkgehaltes. Die Phasen konnten durch Arbeiten von Lustmann, Kurachi et al, Noumi et al und Rama Char et al mittels Röntgenstrukturanalyse zugeordnet werden [46], [58], [60], [64]

Die Legierungen, in denen die γ -Phase auftritt, sind sehr spröde und lassen sich leicht pulverisieren [60]. Die Löslichkeit von Nickel in Zink (η -Phase) ist sehr gering. Lediglich 0,007 At% Ni findet man bei 100 °C gelöst [57]. In Abb. 3.2-4 ist deutlich zu sehen, dass sich das Korrosionspotential bei einem Nickelanteil bis zu 10 % dem Potential des reinen Zinks etwa gleicht. Erst oberhalb von 10 % Ni, mit Eintritt in die γ -Phase kommt es dann zu einem schnellen Potentialanstieg. In Tabelle 3.2-1 sind die kristallographischen Daten der reinen Metall- und der Legierungsphasen zusammengefasst. Unterhalb der reinen γ -Phase ($\eta + \gamma$) und oberhalb ($\gamma + \alpha$ und α) sinkt die Wasserstoff-überspannung deutlich ab. Ab 40 % Ni in der Schicht ist das Potential zwar edler als das des reinen Zinks, jedoch unedler als das des Eisens. Die besten Korrosionsschutzeigenschaften mit der größten H_2 -Überspannung (größer als reines Zink) weist die γ -Phase auf.

Phase	Zink [At.%]	Prototype	Kristall- klasse	Punkt- Gruppe	Raumgruppe	Pearson- Symbol	Farbe
(Ni)	0	Cu	Kubisch- Flächenzentriert	$m\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	cF4	Gelblich / weiß
a	0 - 30	Cu	Kubisch- Flächenzentriert	$m\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	cF4	Gelblich / weiß
g	62 - 84	Cu_5Zn_8	Orthorombisch	mmm	$I\bar{4}3m$	cI52	Dunkel grau matt
d	» 89	$CoZn_{13}$	Monoklin	2/m	$C2/m$	mC6	Dunkel- grau matt
h	» 100	Mg	Dihexagonal- dipyramidal	6/mmm	$P6_3/mmc$	hP2	Dunkel- grau matt
(Zn)	100	Mg	Dihexagonal- dipyramidal	6/mmm	$P6_3/mmc$	hP2	Silber- grau

Tabelle 3.2-1: Kristallographische Daten der Phasen [53].

3.2.4 Chemie von Zink und Nickel

Zink ist eines der am schwersten passivierbaren Metalle [61], [62]. Wie in Abb. 3.2-5 gezeigt, löst sich das amphotere Metall sowohl in stark sauren wie in stark alkalischen Elektrolytlösungen [63].

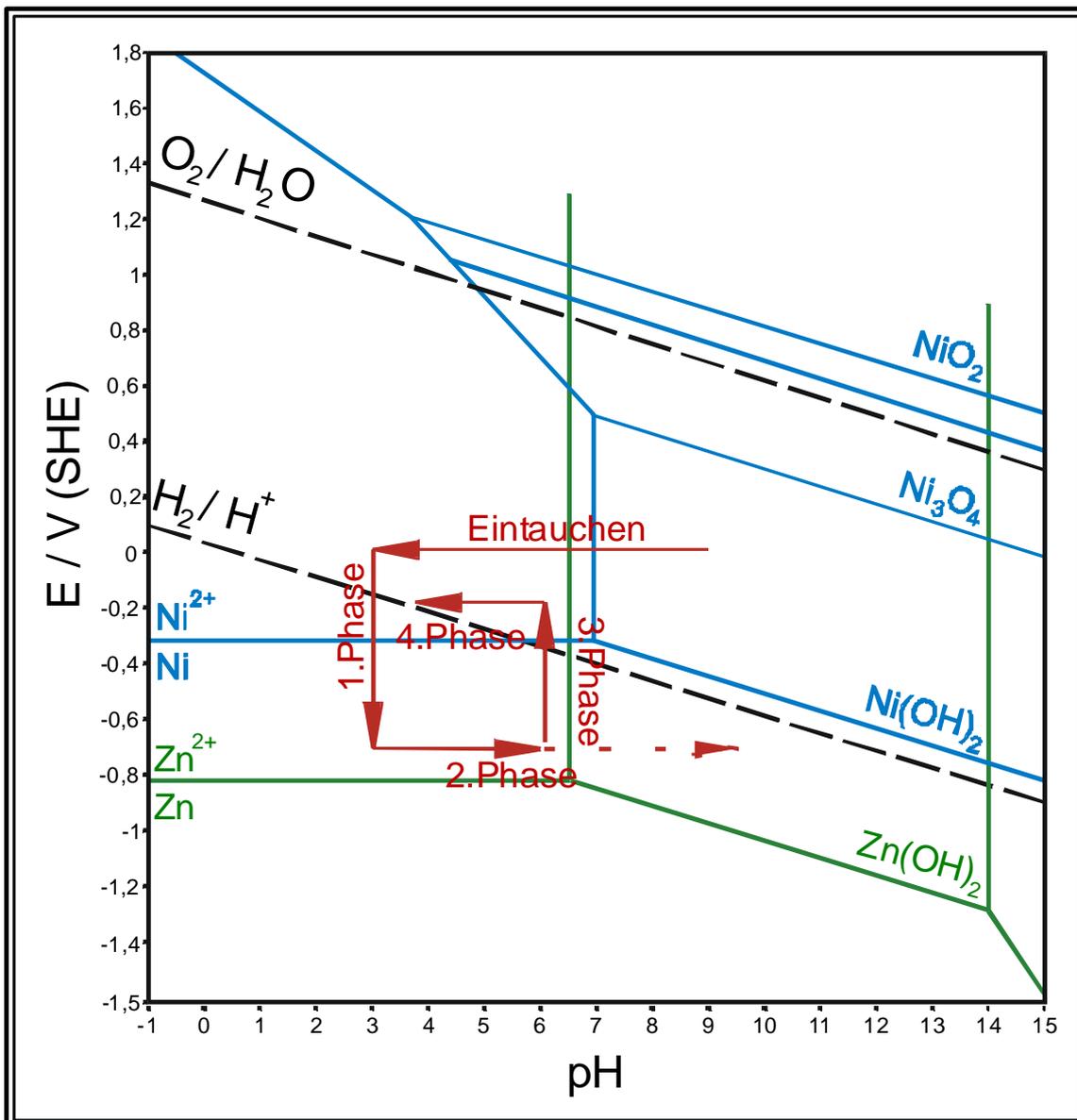


Abb. 3.2-5: Kombinierte Pourbaix - Diagramme [67] von Zink (grün) und Nickel (blau) mit je $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ bei 25°C . Die roten Kurven zeigen den schematisierten Potential - pH - Verlauf der Phosphatierung.

1. Einstellung des Startpotentials nach dem Eintauchen.
2. Verschiebung des pH - Wertes aufgrund der Protonenreduktion.
3. Potentialverschiebung aufgrund der Nickelabscheidung.
4. pH - Verschiebung nach Protzessende

In saurem Elektrolyten zeigt es auch bei hohen Stromdichten i keine Andeutung von Passivität, in alkalischen Elektrolyten wird es erst bei Anwendung hoher Stromdichten passiv ($i_{\text{Korr}} \approx 300 \mu\text{Fcm}^{-2}$) und sogleich wieder aktiv, wenn i_{passiv} unter $50 \mu\text{Acm}^{-2}$ sinkt [26], [65] [66]. Bei mittleren pH - Werten wird ZnO bzw. Zn(OH)₂ schwerlöslich und bildet schützende und korrosionsbeständige Deckschichten aus. Die tatsächliche Schutzschicht besteht jedoch nicht aus reinem ZnO, sondern aus basischen Karbonaten. Der Korrosionsschutz wird nicht wie bei Eisen oder Nickel, durch elektronenleitende Passivoxidschichten bewirkt. Die Salzdeckschicht ist vielmehr elektrisch isolierend. Die in den restlichen Poren ablaufende Korrosion ist die des aktiven Zinks [26], [27]. Die Säurekorrosion verläuft aufgrund der hohen H₂ - Überspannung gehemmt. Die niedrige H₂ - Entwicklung ist dabei eine direkte Konsequenz der schwachen Wechselwirkungen zwischen Zink und Wasserstoff. (Zink ist ein Leichtmetall mit relativ schwachen Zn - Zn - Bindungen. Verdampfungswärme ($\vartheta = 130,6 \text{ kJ}$; $E_{\text{Zn-Zn}} = \vartheta/6$) und Austrittsarbeit ($\phi = 4,3 \text{ V}$; Elektronegativität Zn = +1,7 V) sind niedrig. Die Stärke einer Wasserstoff - Zink - Bindung liegt laut Kalkulation von Stevenson [68] bei 268,6 kJ und die Adsorptionswärme von Wasserstoff bei $67,2 \text{ kJmol}^{-1}$. Da die Adsorptionswärme so gering ist, ist die Oberfläche frei von einer Chemisorptionsschicht des Wasserstoffs. Eine Überspannung resultiert. [37] Verunreinigungen wie Nickel oder Eisen im Zinkmetall führen jedoch zur deutlichen Herabsetzung der H₂ - Überspannung [69], [70].

4 Auswertung

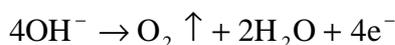
In dieser Arbeit diente ein mit $12 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ ($16,6 \text{ gl}^{-1}$ Phosphat) und $1,2 \text{ gl}^{-1}$ Zink definiertes Bad ($s = 0,08$) als Standardphosphatierlösung (vgl. Kapitel 2.2.3). Anhand des Bades wurden dann Einflussparameter wie Temperatur, Beschleuniger, Phosphatierzeit und Nickelkonzentration variiert. Wegen der völlig unterschiedlichen Untersuchungsbedingungen wurden die Messungen während der Phosphatierung und die Untersuchungen der gebildeten Schichten getrennt behandelt. Um Verwechslungen zu vermeiden, werden im Folgenden erstere als In - situ- und letztere als Ex - situ- Experimente bezeichnet.

4.1 Zink und Nickel - CV's

4.1.1 Ex - situ - Untersuchungen

Abb. 4.1-1 zeigt vergleichende Zyklovoltammogramme (CV's) der in dieser Arbeit verwendeten Zink-, Zn/Ni- und Nickelsubstrate (vgl. Kapitel 2.1.1), aufgenommen in einer molarer Karbonatlösung ($\text{pH } 11,6$). Aus der H_2 -Entwicklung (**Z1**, Gl. 3.1-4) kommend, wird das Zink ab ca. $-1,2 \text{ V}$ korrodiert (**Z2**, Gl. 3.1-1). Sowohl die Größe der H_2 -Überspannung als auch das Ausmaß der Zinkauflösung hängen von der Reinheit des verwendeten Materials ab. So zeigt Neuralith (vgl. Kapitel 2.1.1) zwar eine kleinere H_2 -Überspannung als reines Zink, aber deutlich größere korrosive Auflösungen durch vorhandene Zn - Ni - Lokalelemente (vgl. Kap. 3.2.3). Die bessere Passivierung ist auf eine dem Nickeloxid vergleichbare, elektronenleitende Oxidschicht (Mischoxid) zurückzuführen. Die Sauerstoffentwicklung (**Z3**, Gl. 4.1-1) ist ebenfalls stark von der Substratreinheit abhängig. Das O_2 -Entwicklungspotential liegt am „technisch reinen“ E-Zinkmaterial ($1,3 \text{ V}$) um etwa $0,77 \text{ V}$ niedriger als an reinem Zink (2 V , Goodfellow, vgl. Kap. 2.1.1).

Die Überspannung (?) am Neuralith ist mit der des reinen Nickels vergleichbar ($\approx 1 \text{ V}$). Folglich ist das mit Nickel dotierte E-Zinkmaterial aufgrund der reduzierten Überspannung besser für die Phosphatierung geeignet.



Gl. 4.1-1

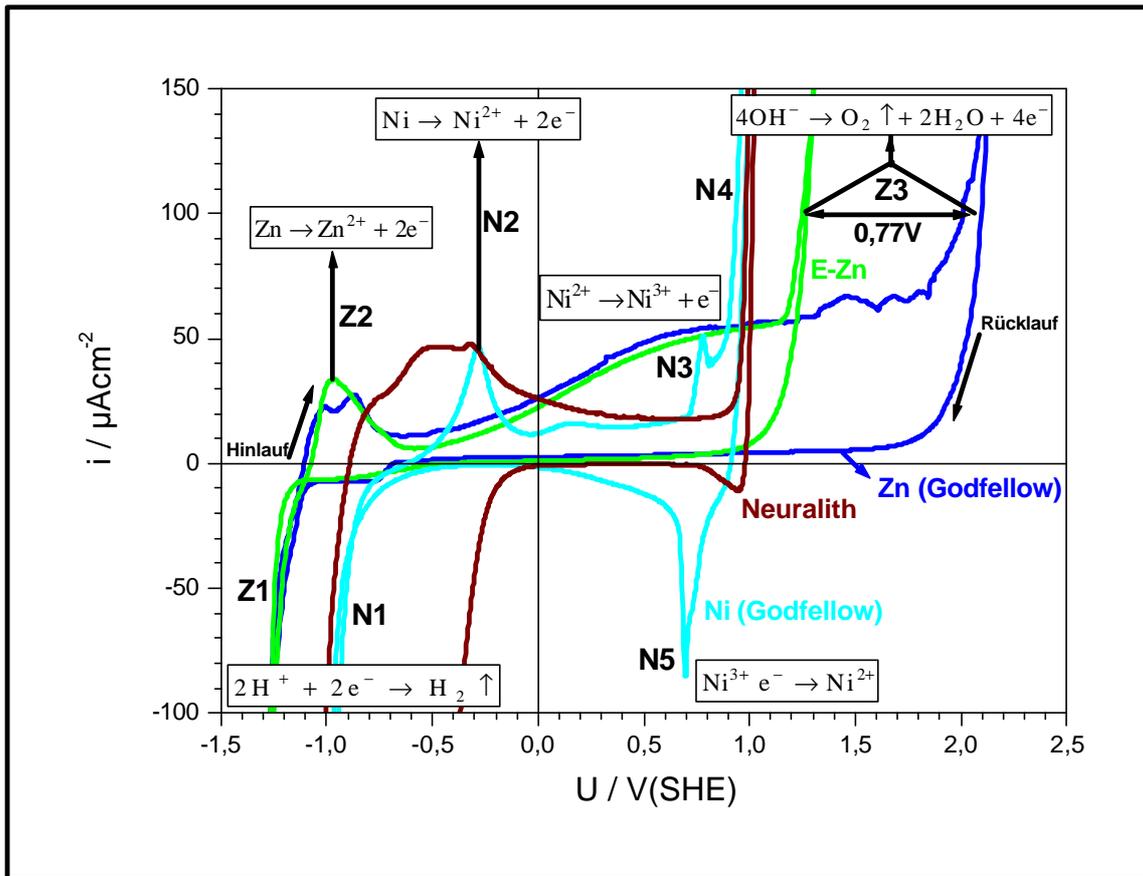
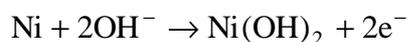


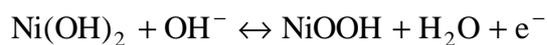
Abb. 4.1-1: Vergleichende CV - Auftragung der in dieser Arbeit verwendeten Substrate (Zink (Goodfellow)-, E - Zn-, Neuralith- und Nickel), aufgenommen in ein molarer Natriumcarbonatlösung (pH 11,6; T = 25 °C und dU/dt = 10 mV/s). Die charakteristischen Bereiche beim Zink sind mit den Kürzeln **Z1 - Z3** gekennzeichnet, die des Nickels mit **N1 - N5**. Bei Reinzink setzt die Sauerstoffentwicklung deutlich später (2 V) als bei technischen E- Zn - Material (1,3 V) ein. Dieser Effekt ist auf Verunreinigungen des Substrates z.B. mit Ni zurückzuführen (vgl. Abb. 4.1-3).



Gl. 4.1-2



Gl. 4.1-3



Gl. 4.1-4

Die Wasserstoffentwicklung (Gl. 3.1-4) am reinen Nickel (**N1**, Goodfellow, vgl. Kap. 2.1.1) ist noch weniger gehemmt. Bei -0,4 V passiviert sich das Nickel (**N2**, Gl. 4.1-3 bis Gl. 4.1-4) und ab 0,7 V geht die Passivschicht (Hydroxidschicht) in die nächst höhere Oxidationsstufe

über (N3, Gl. 4.1-4). Die Oxidschichtdicke nimmt stark zu [26]. Gleich im Anschluss folgt die O₂ - Entwicklung (N4, Gl. 4.1-1). Im Rücklauf wird das Ni³⁺ wieder zu Ni²⁺ reduziert (N3 / N5; Batterieelement). Eine weitere Reduktion des Nickels (Ni²⁺ → Ni⁰) findet unter den vorliegenden Bedingungen nicht statt. Bei Neuralith liegt der Ni³⁺ / Ni²⁺ - Reduktionspeak bei positiveren Potentialen (≈0,95 V). Folglich hat die hier vorliegende Zn / Ni - Legierung eine energetisch ungünstigere Zusammensetzung. Im Falle des reinen Zink bzw. von im Zinkphosphatbad behandelten Zinkblech befinden sich in diesem Bereich keine Reduktionspeaks. Die Zyklovoltammogramme der in Abb. 4.1-2 dargestellten phosphatierten Neuralith- und E - Zink - Bleche zeigen höhere Stromdichten *i* als die unphosphatierten Bleche in Abb. 4.1-1.

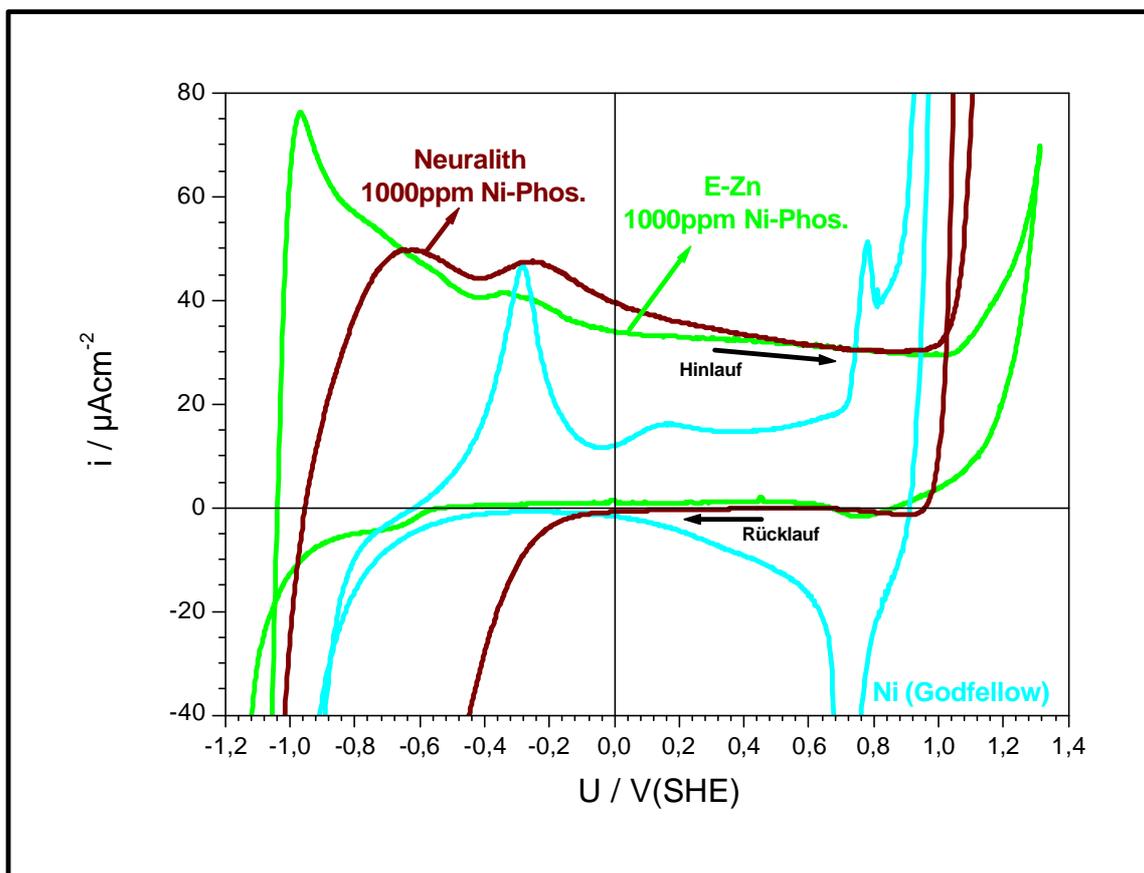


Abb. 4.1-2: CV's von in ein molarer Natriumcarbonatlösung (pH 11,6; T = 25 °C und $dU/dt = 10 \text{ mVs}^{-1}$) aufgenommenen Neuralith-; E - Zink- und Nickelblechen (Goodfellow). Die beiden ersteren wurden zuvor noch in einem Zink - Nickel (1000 ppm) - Bad phosphatiert. Alle Bleche weisen einen Ni³⁺ / Ni²⁺ - Reduktionspeak auf, lediglich die Potentiallagen unterscheiden sich. Dies weist auf unterschiedliche Zusammensetzungen in den Legierungen hin.

Elektrochemisch aktiv sind nach der Phosphatierung jedoch nur die in der Phosphatschicht verbliebenen Poren, wobei eine freie Restoberfläche von 5 - 10 % der ursprünglichen Gesamtfläche angenommen werden kann. Folglich müssten die Stromdichten in Abb. 4.1-2

aber nur noch etwa 1/10 der in Abb. 4.1-1 gezeigten Graphen betragen. Da dies nicht der Fall ist, muss es während der Phosphatierung im Zink - Nickel (1000 ppm) - Bad zu einer galvanischen Oberflächenmodifizierung des Substrates durch das Nickel gekommen sein (vgl. Kapitel 4.4 und 4.5). Das sich dabei im Karbonatbad ausbildende Mischoxid (vgl. Abb. 4.1-1) ist wie bereits oben beschrieben Elektronen leitend. Ein weiterer Anhaltspunkt in den CV's für prozessbedingte Substratmodifizierungen sind die $\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$ - Reduktionspeaks (0,6 - 1 V) im Rücklauf, wie sie vergrößert in Abb. 4.1-3 dargestellt sind. Die Reduktionspeakverkleinerung am phosphatierten Neuralith erklärt sich durch die Phosphatschichtbelegung. Die Verschiebung des Peakmaximums um $\approx 0,1$ V (bei 0,85 V) hin zu kleineren Potentialen ist hingegen auf Veränderungen der Zink - Nickel - Zusammensetzung zurückzuführen und spricht für eine Zementation des Nickels während der Phosphatierung.

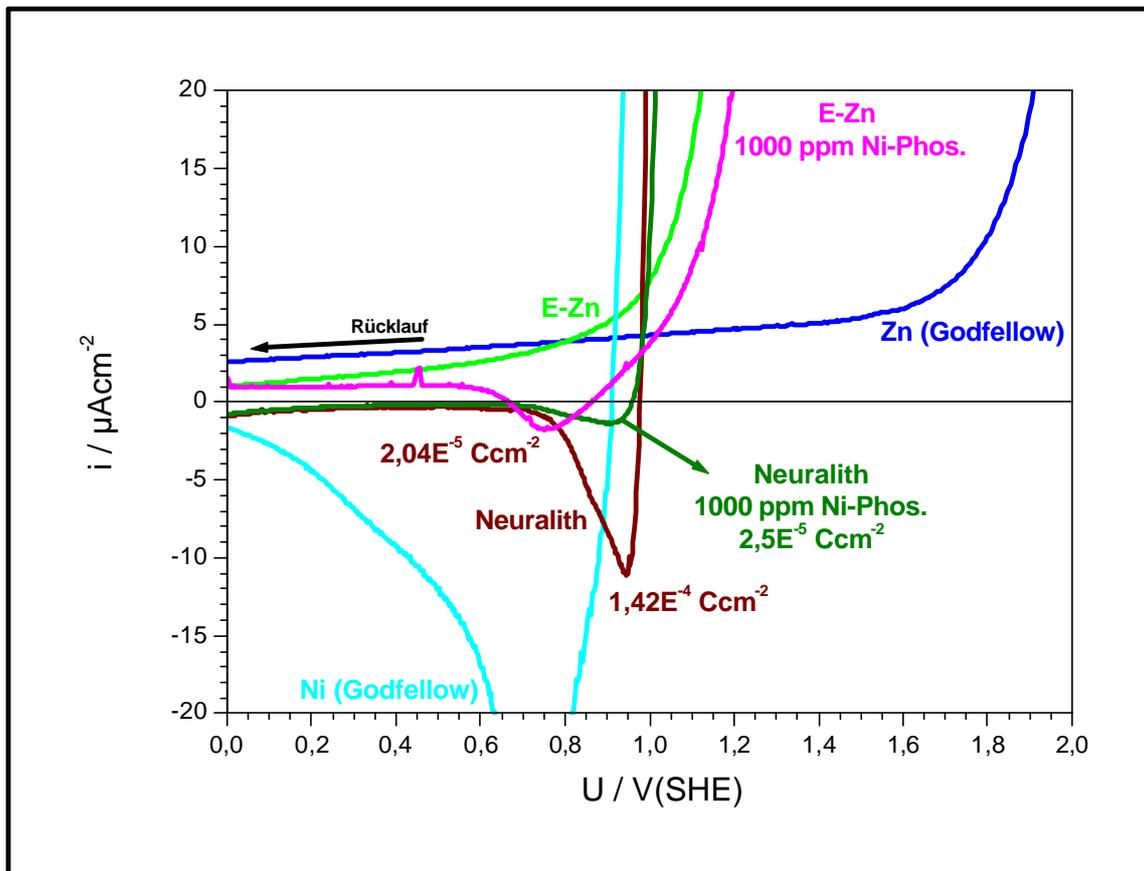


Abb. 4.1-3: Rücklaufauftragung der in den Abb. 4.1-1 und Abb. 4.1-2 aufgetragenen CV's. Die Reduktionspeaklage ($\text{Ni}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$) im Rücklauf hängt vom vermessenen Material ab. So verschiebt sich der Reduktionspeak von positiveren Potentialen (Neuralith; 0,95 V) hin zu negativeren Potentialen bei phosphatierten Materialien. Folglich ist das Zn / Ni - Verhältnis anders.

Vergleicht man dazu das im Zn - Ni (1000 ppm) - Bad phosphatierte E-Zinkblech, so liegt das Peakmaximum noch einmal um 0,1 V (bei 0,75 V) niedriger. Die Lagenverschiebung der

Peaks im Vergleich zum Reinnickel kann als Hinweis auf eine Legierungsbildung verstanden werden. Die Ladungsauswertung der Reduktionspeaks unterstützt diese Annahme. So werden bei Neuralith $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ molcm}^{-2} \text{ Ni}^{3+}$ - Ionen reduziert. Im Falle einer phosphatierten Neuralithprobe dürfte die Nickelmenge nur noch 1/10 ausmachen, entsprechend der freien Restoberfläche von 5 - 10 % (siehe oben). Es findet sich mit $2,6 \cdot 10^{-10} \text{ molcm}^{-2}$ aber nahezu die doppelte Konzentration an Ni^{3+} in den Poren. Eine vergleichbare Nickelkonzentration, mit $2,1 \cdot 10^{-10} \text{ molcm}^{-2}$, liefern in Zn - Ni (1000 ppm) - phosphatierte E - Zn - Bleche.

4.1.2 In - situ - Untersuchungen

Zur weitergehenden Charakterisierung der elektrochemischen Prozesse an E - Zn wurden Zyklovoltammogramme nach einer Phosphatierzeit von $t_{\text{phos}} = 180 \text{ s}$ im jeweils selben Bad aufgenommen (In - situ, $dU/dt = 10 \text{ mVs}^{-1}$; $T_{\text{phos}} = 53 \text{ }^\circ\text{C}$). Abb. 4.1-4 zeigt 2 CV's.

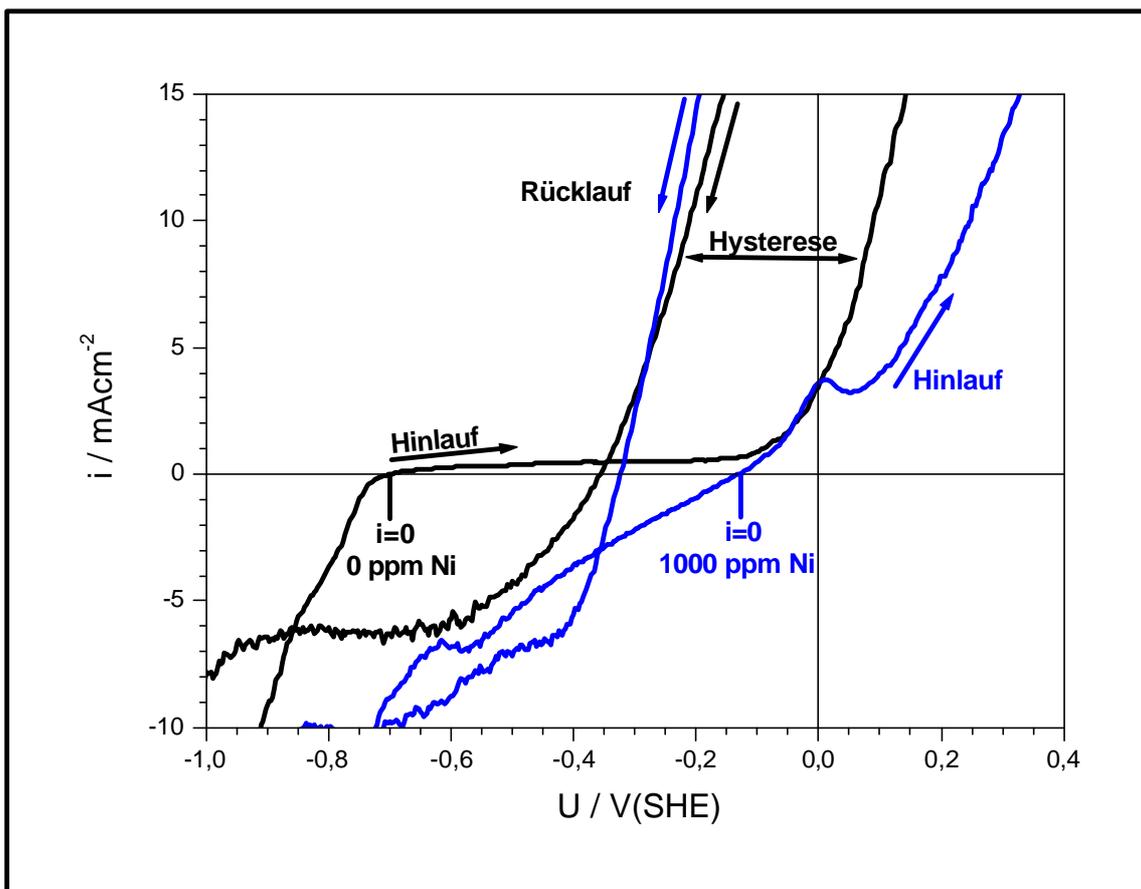


Abb. 4.1-4: Vergleichende Insitu - CV - Auftragung. Die Proben wurden im jeweiligen Phosphatierbad 180 s phosphatiert und dann vermessen ($dU/dt = 10 \text{ mV/s}$; $T = 53 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{phos}} = 180 \text{ s}$). An den CV's zeigt sich, dass sowohl die nickelhaltigen als auch die nickelfreien Bäder ausgesprochen reaktiv sind. Links von Ruhepotential (U_R) kommt es sofort zur Wasserstoffentwicklung. Rechts von $i=0$ kommt es zur Oxidation und Oxidschichtausbildung.

Ersteres wurde in einem reinen Zink-, das andere im Zn-Ni (1000 ppm) - Phosphatierbad aufgenommen. Die Wasserstoffentwicklung beginnt in beiden Bädern sofort links von $i = 0$. Im nickelfreien Bad passiviert sich die freie Restoberfläche. Erst ab $-0,15$ V kommt es wieder zur aktiven Zinkauflösung, da die pH - Verschiebung und somit auch die Passivierungsgrundlage, mit zunehmender Anodisierung kleiner wird (Bad - $\text{pH} \approx 3$). Im nickelhaltigen Elektrolyten kommt es hingegen in anodischer Richtung sofort zur Korrosion. Der Stromanstieg verläuft parallel zum Stromanstieg des nickelfreien Bades. Der Peak bei 0 V kann auf die Oxidation adsorbierten Wasserstoffs zurückzuführen sein.

Während der Messung platzen Phosphatkristalle sowohl durch die Gasentwicklung (H_2) als auch durch den oxidativen Beizangriff im anodischen Verlauf ab und geben so immer „neue“ Substratoberflächen frei. Da durch die Messung selbst eine Oberflächenveränderung herbeigeführt wurde, beruht die Hysterese auf einer Modifizierung der Substratoberfläche. So haben sich auch die Oberflächen durch den korrosiven Beizangriff im anodischen Sweep einander angeglichen und verlaufen fast gleich. Erst im kathodischen Bereich macht sich das Nickel im Rücklauf wieder bemerkbar.

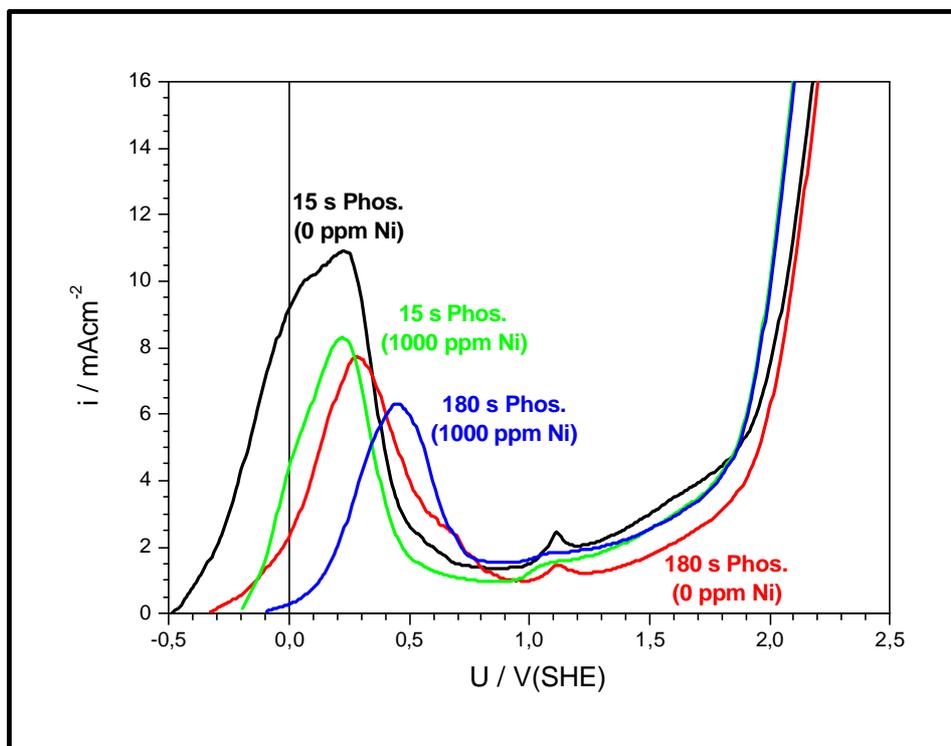


Abb. 4.1-5: In situ - Strippingmessungen im Phosphatierbad (vgl. Kapitel 4.5). Die E- Zinkbleche wurden 15 bzw. 180 s phosphatiert (0/ 1000 ppm Ni) und anodisiert ($dU/dt = 10$ mV/s; $T = 53$ °C). Die galvanischen Oberflächenmodifizierungen konnten anhand der Peaklagen des Auflösungspektrums identifiziert werden (vgl. Kapitel 2.4.2). Im Zinkphosphatbad verändert sich im wesentlichen nur i . Im nickelhaltigen Bad kommt es hingegen zu einer deutlichen Peakverschiebung.

4.2 Reaktionskinetik

Die bisherigen Untersuchungen in Kapitel 4.1 bezogen sich auf die Charakterisierung des unphosphatierten und phosphatierten Substrats. Dieses Kapitel beschäftigt sich nun mit dem zeitlichen Ablauf der Schichtabscheidung und des korrosiven Beizangriff unter Berücksichtigung des Nickeinflusses.

4.2.1 Beizabtrag und Schichtgewicht (Gravimetrie)

Mit Hilfe zeitaufgelöster gravimetrischer Messungen (vgl. Kapitel 2.5.1) an E - Zink - Proben, welche zuvor nickelfrei oder nickelhaltig (1000 ppm Ni) phosphatiert wurden (0 - 180 s, bzw. 300 s), konnten kinetische Informationen über die Einflüsse des Nickels auf die Phosphatierung gewonnen werden. So zeigt Abb. 4.2-1 die nach Gl. 2.5-2 berechneten Beizabträge in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit t_{Phos} .

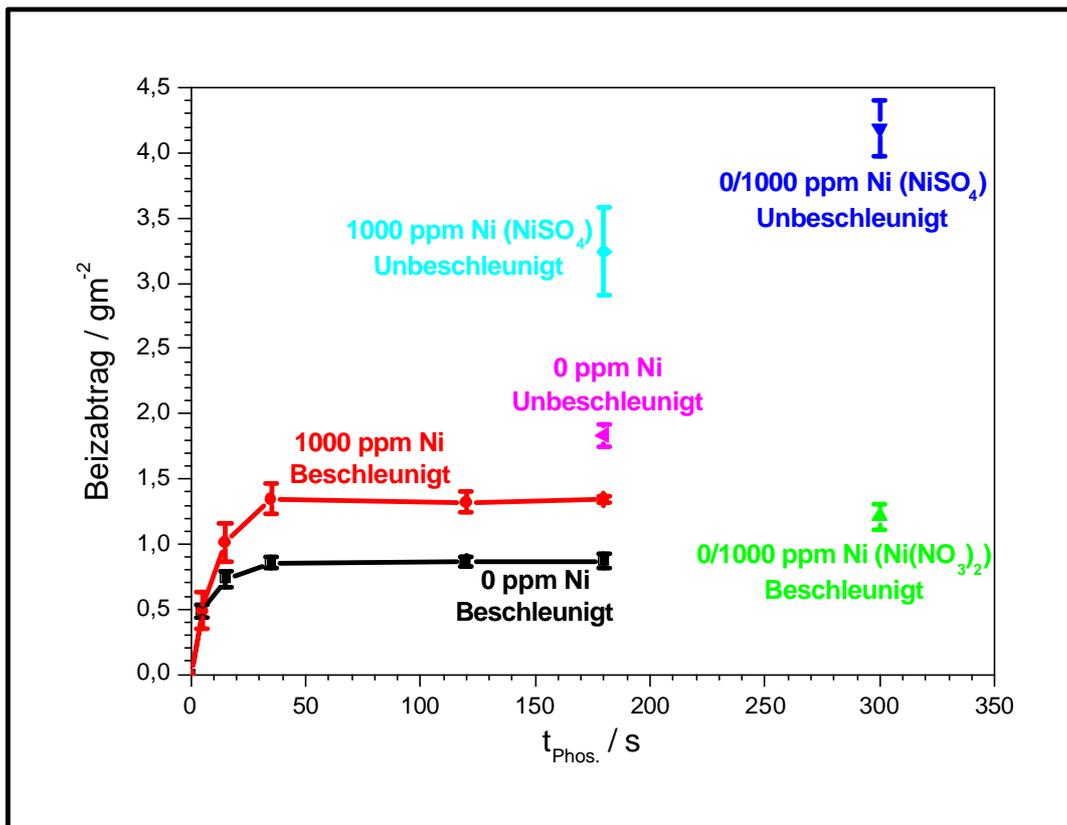


Abb. 4.2-1: Vergleichende Auftragung des Beizabtrags in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit t_{Phos} (0 - 180 s, bzw. 300 s) und dem Nickelgehalt im Bad (vgl. Kapitel 2.5.1). Der Stoffumsatz steigt bei beschleunigten Bädern bis $t_{\text{Phos.}} = 30$ s stark an, danach bleibt er konstant. In unbeschleunigten Bädern ist ein generell analoger Verlauf zu erwarten, jedoch mit deutlich höheren Stoffumsätzen. In einer weiteren Messreihe wurde das Nickel erst nach 180 s zeitverzögert zugesetzt. Nach weiteren 120 s fand sich nur im unbeschleunigten Bad eine Auswirkung auf den Beizabtrag.

In beschleunigten Bädern (Nitrit / Nitrat), ist in den ersten 5 s noch kein signifikanter Nickelinfluss zu beobachten. Beide Messpunkte liegen nahezu deckungsgleich übereinander. Erst nach 15 s Phosphatierzeit kommt es zur Graphenaufspaltung (vgl. Tabelle 4.2-1). Das Nickel braucht somit eine gewisse „Anlaufzeit“ um Oberflächenaktivitäten zu entwickeln. Erst dann greift es wirksam in den Phosphatierprozess ein. Da sich die Beizaktivität des Nickels erst nach ca. 15 s entfaltet, kann man auch von einer verzögerten, 2. Beschleunigungsstufe (1. Stufe: Nitrit / Nitrat) sprechen. Betrachtet man die differentiellen Beizabträge Δ_{Beiz} in Tabelle 4.2-1, so wird der Beizangriff in beiden Fällen mit zunehmender Phosphatierzeit t_{Phos} immer kleiner. Im 1000 ppm Nickel -haltigen Bad fällt der korrosive Beizangriff nach $t_{\text{Phos}} = 15$ s jedoch mehr als doppelt so groß aus. 20 s später (nach $t_{\text{Phos}} = 35$ s) ist der aktive Beizangriff am Substrat in beiden Bädern beendet. In den Poren stellen sich stationäre Zustände ein (vgl. Kapitel 4.4.1), da der Elektrolytaustausch zwischen Poren und Badelektrolyt in den dicht geschlossenen Schichten gehemmt ist.

Δt_{Phos} [s]	$D_{\text{Beiz}} \text{ 0 ppm Ni}$ [gs ⁻¹ m ⁻²]	$M_{\text{Zn, 0 ppm Ni}}$ [mols ⁻¹ m ⁻²]	$D_{\text{Beiz}} \text{ 1000 ppm Ni}$ [gs ⁻¹ m ⁻²]	$M_{\text{Zn, 1000 ppm Ni}}$ [mols ⁻¹ m ⁻²]
0 → 5	$97 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$98 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
5 → 15	$25 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$52 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
15 → 35	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$17 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
35 → 120	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.2-1: Differentielle Beizabträge in Abhängigkeit vom Phosphatierzeitintervall Δt_{Phos} .

Unbeschleunigte Bäder zeigen prinzipiell ähnliche Kurvenverläufe. Unter Berücksichtigung der Ruhepotentialmessungen in Abb. 4.4-3 ist es jedoch wahrscheinlicher, dass eine Aufspaltung der Beizgraphen erst nach 60 s beginnt und die Korrosionsstromdichten aufgrund der fehlenden Beschleuniger niedriger liegen. Der letztendlich nach $t_{\text{Phos}} = 180$ s vorliegende höhere Beizabtrag resultiert aus einer kleineren Kristallbedeckung und daher deutlich größeren Poren. Die Substratoberfläche ist somit weniger geschützt als bei dichter geschlossenen Phosphatschichten der beschleunigten Bäder.

Bei verzögerter Nickelzugabe ist im beschleunigten Fall (vgl. Abb. 4.2-1) kein erneuter Beizangriff erkennbar. Der gravimetrisch bestimmte Beizabtrag entspricht dem einer 180 s phosphatierten Probe (vgl. Kapitel 4.4.4). Die Abscheidungsbedingungen sind in den kleinen Poren der in beschleunigter Bäder präparierten Schichten zu schlecht, als dass sich das Nickel dominant abscheiden könnte. Der Grund liegt im ungünstigen $\text{Zn}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ -Elementverhältnis (vgl. Kapitel 3.2.3). Bei einer verzögerten Nickelzugabe im unbeschleunigten Phosphatierbad

kommt es hingegen zu einer erneut einsetzenden Beizreaktion, ersichtlich am höheren Beizabtrag. So ist dieser 120 s später ungefähr 2,5 mal größer als im nickelfreien Bad. Der Grund liegt in der bereits beschriebenen Porengröße und den damit verbundenen Abscheidungs- und Korrosionsmöglichkeiten, da hier im Vergleich zu den beschleunigten Bädern noch Platz zur Nickelabscheidung und Kristallneuentwicklung vorhanden ist. Das Nickel zementiert sich auf der Oberfläche und setzt so die Wasserstoffüberspannung herab (vgl. Kapitel 4.4). Begleitet wird die Zementation durch eine heftige Wasserstoffentwicklung, welche 30 s später wieder versiegt.

Betrachtet man die nach Gl. 2.5-1 ermittelten Schichtgewichte in Abb. 4.2-2, so findet man zu Abb. 4.2-1 analoge Kurvenverläufe.

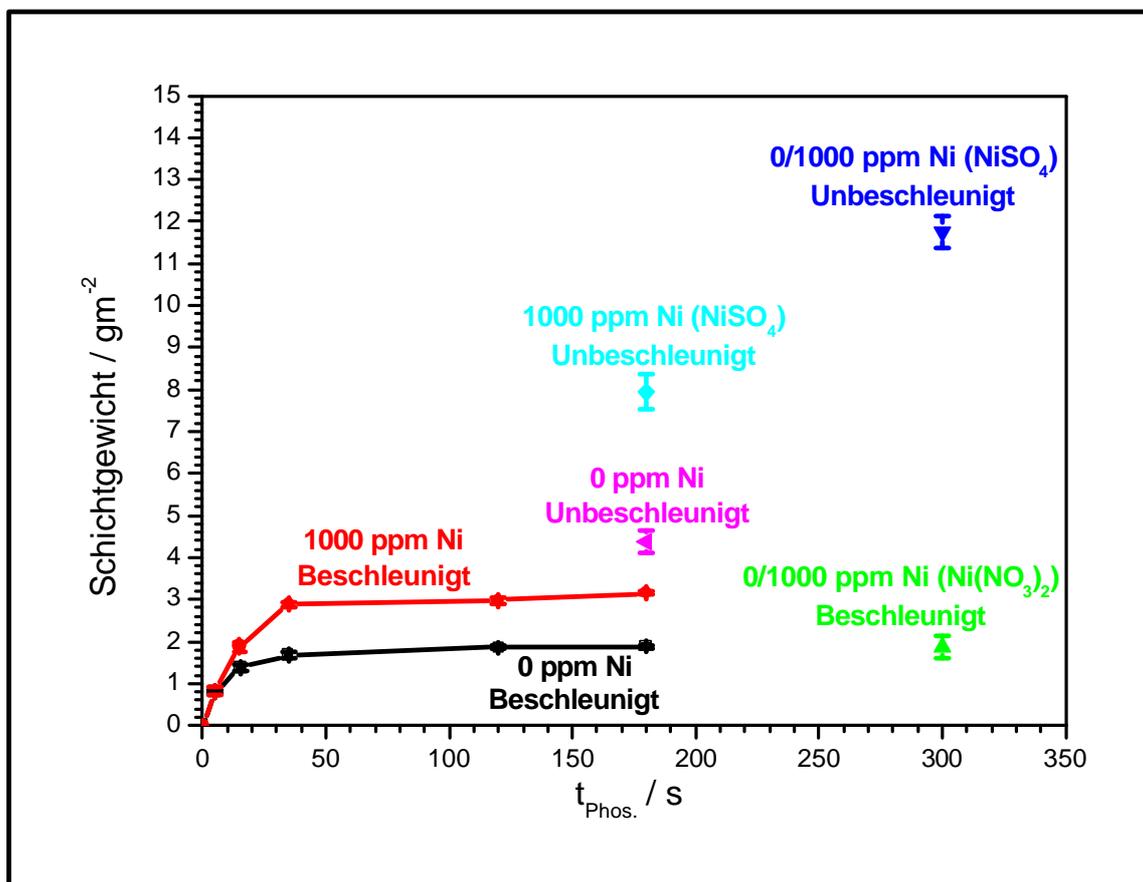


Abb. 4.2-2: Vergleichende Schichtgewichtauftragung in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit ($t_{\text{phos}} = 0 - 180$ s, bzw. 300 s). Gemessen wurde in 0 bzw. 1000 ppm Ni - haltigen Bädern (vgl. Kapitel 2.5.1). Das Schichtgewicht steigt bei beschleunigten Bädern bis $t_{\text{phos}} = 30$ s stark an, danach bleibt es konstant. In unbeschleunigten Bädern ist ein ähnlicher Verlauf zu erwarten, jedoch mit letztendlich niedrigeren Schichtgewichten. In einer weiteren Messreihe wurde das Nickel erst nach $t_{\text{phos}} = 180$ s zugesetzt. Nach weiteren $t_{\text{phos}} = 120$ s konnte jedoch nur im unbeschleunigten Bad eine Auswirkung auf das Schichtgewicht festgestellt werden.

Die Graphaufspaltung auch hier erst nach 15 s Phosphatierzeit ein. Parallel zum verstärkten Beizangriff im nickelhaltigen Bad kommt es auch zur Erhöhung des Schichtgewichts. Somit besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Ausmaß des Beizangriffes und dem Schichtgewicht (vgl. Kapitel 4.4). Der Grund liegt in einer stärkeren und länger andauernden pH - Verschiebung. Auf die Phosphatierzeit (t_{Phos}) hatte das Nickel jedoch keinen Einfluss, da beide Graphen in Abb. 4.2-2 ihr jeweiliges Schichtgewichtsmaximum (Beizabtragsmaximum) gleichzeitig erreichen. Das Schichtwachstum ist analog zum Beizangriff im wesentlichen nach 35 s abgeschlossen. Analog des in Abb. 4.2-1 beschriebenen, gravimetrisch unerkennbaren, Beizangriffs nach verzögerter Nickelzugabe im beschleunigten Phosphatierbad kam es auch zu keiner gravimetrisch erkennbaren Schichtgewichtszunahme (vgl. Abb. 4.1-2). Im unbeschleunigten Phosphatierbad liegt das Schichtgewicht nach der verzögerten Nickelzugabe hingegen fast 3 mal so hoch wie im nickelfreien Fall. Somit muss es in den 120 s Phosphatierzeit nach der Nickelzugabe noch zu einem großen Stoffumsatz gekommen sein und damit ist auch bei verzögerter Nickelzugabe ein direkter Zusammenhang zwischen Beizabtrag und Schichtgewicht gegeben (vgl. Kapitel 4.4.4). Betrachtet man die differentiellen Schichtgewichtszunahmen Δ_{Schicht} in Tabelle 4.2-2, so verläuft das Kristallwachstum analog zum Beizabtrag der Tabelle 4.2-1. In den ersten 5 Phosphatiersekunden wächst die Schicht am schnellsten. Die Schichtgewichtszunahmen im nickelhaltigen System sind nach 15 s doppelt so groß wie im nickelfreien System und nach 35 s ist das Schichtwachstum im wesentlichen abgeschlossen.

Δt_{Phos} [s]	Δ_{Schicht} 0 ppm Ni [gs ⁻¹ m ⁻²]	M_{Hopeit} , 0 ppm Ni [mols ⁻¹ m ⁻²]	M_{Zn} , 0 ppm Ni [mols ⁻¹ m ⁻²]	Δ_{Schicht} 1000 ppm Ni [gs ⁻¹ m ⁻²]	M_{Hopeit} , 1000 ppm Ni [mols ⁻¹ m ⁻²]	M_{Zn} , 1000 ppm Ni [mols ⁻¹ m ⁻²]
0 → 5	$16 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
5 → 15	$57 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$
15 → 35	$15 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
35 → 120	$2,1 \times 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.2-2: Differentielles Schichtgewichte in Abhängigkeit des Phosphatierintervalls Δt_{Phos} .

Bei einem elektrochemischen Umsatz werden sich im allgemeinen die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Spezies an der Phasengrenze gegenüber ihren Lösungskonzentrationen erniedrigen oder erhöhen. Konzentrationsprofile bilden sich aus. Basierend auf den gravimetrisch bestimmten Messdaten (Tabelle 4.2-1 und Tabelle 4.2-2) lassen sich die in Abb. 4.2-3 dargestellten, zeitabhängigen Zn²⁺ - Umsatzprofile für Beizangriff und Schichteinbau ermitteln. Darüber hinaus muss noch der durch erzwungene Konvektion (Rührung mit

300 upm) und Diffusion erfolgende Stofftransport an die Probenoberfläche berücksichtigt werden. Eine exakte Berechnung ist unter den komplizierten Umständen nicht möglich. Jedoch lässt sich mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes (Gl. 4.2-1) ein Richtwert für den maximalen Nachtransport errechnen [38], [74].

$$J_N = \frac{\partial c}{A \partial t} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

J_N = Teilchenfluss von N [$\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$]

A = Fläche [cm^2]

D = Diffusionskoeffizient [cm^2s^{-1}]

c' = Konzentration [molcm^{-3}]

N = Teilchensorte

Gl. 4.2-1

Da es sich um geladene Teilchen handelt, muss J durch $i = z F J$ ersetzt werden. Daraus ergibt sich in Gl. 4.2-2:

$$i = z F D \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=0} = -z F D \frac{c^0 - c^s}{\delta_N}$$

F = Faradaykonstante [C^{-1}mol]

δ_N = Nernstsche Diffusionsschicht [cm]

c^0 = Ausgangskonzentration [molcm^{-3}]

c^s = Oberflächenkonzentration [molcm^{-3}]

z = Anzahl Elektronen

Gl. 4.2-2

Aus der Formel geht hervor, dass die Stromdichte bei zeitlich konstanter Diffusionsschicht und sinkender Oberflächenkonzentration ($\lim c^s \rightarrow 0$) einem Grenzwert zustrebt (Gl. 4.2-3). Diesen Grenzwert bezeichnet man als Diffusionsgrenzstrom i_{lim} [75], [76] der in diesem Fall den theoretischen, maximal möglichen Nachtransport an Zn^{2+} - bzw. Ni^{2+} - Ionen wiedergibt.

$$i_{\text{lim}} = z F D \frac{c^0}{\delta_N}$$

i_{lim} = Diffusionsgrenzstrom [Acm^{-2}]

z = Elektronenanzahl 2

Gl. 4.2-3

So ergibt sich für Zink (Nickel), dass bei einer angenommenen Nernstschen Diffusionsschicht von $\delta_N = 2,5 \cdot 10^{-4}$ cm, einer Badkonzentration von $18 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ ($17 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$) und einem Diffusionskoeffizienten $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ein maximaler Diffusionsgrenzstrom für Zink von 140 Am^{-2} (Nickel = 130 Am^{-2}) einstellen kann.

In den ersten 5 - 10 Phosphatiersekunden ist die Korrosionsrate am E - Zink deutlich höher als die Einbaurrate in die Phosphatschicht (vgl. Abb. 4.2-3 a.), c.)). Die Phasengrenze reichert sich mit Zn^{2+} an, wonach die Zinkionenkonzentration in der Diffusionsschicht höher liegt als im Lösungsinnen. Somit kommt es in diesem Zeitraum eher zu einer Abdiffusion der Zinkionen in das Lösungsinnere. Mit voranschreitender Phosphatierzeit nimmt die Korrosion am Substrat durch die zunehmende Kristallbelegung deutlich ab und unterschreitet nach ca. 12 s

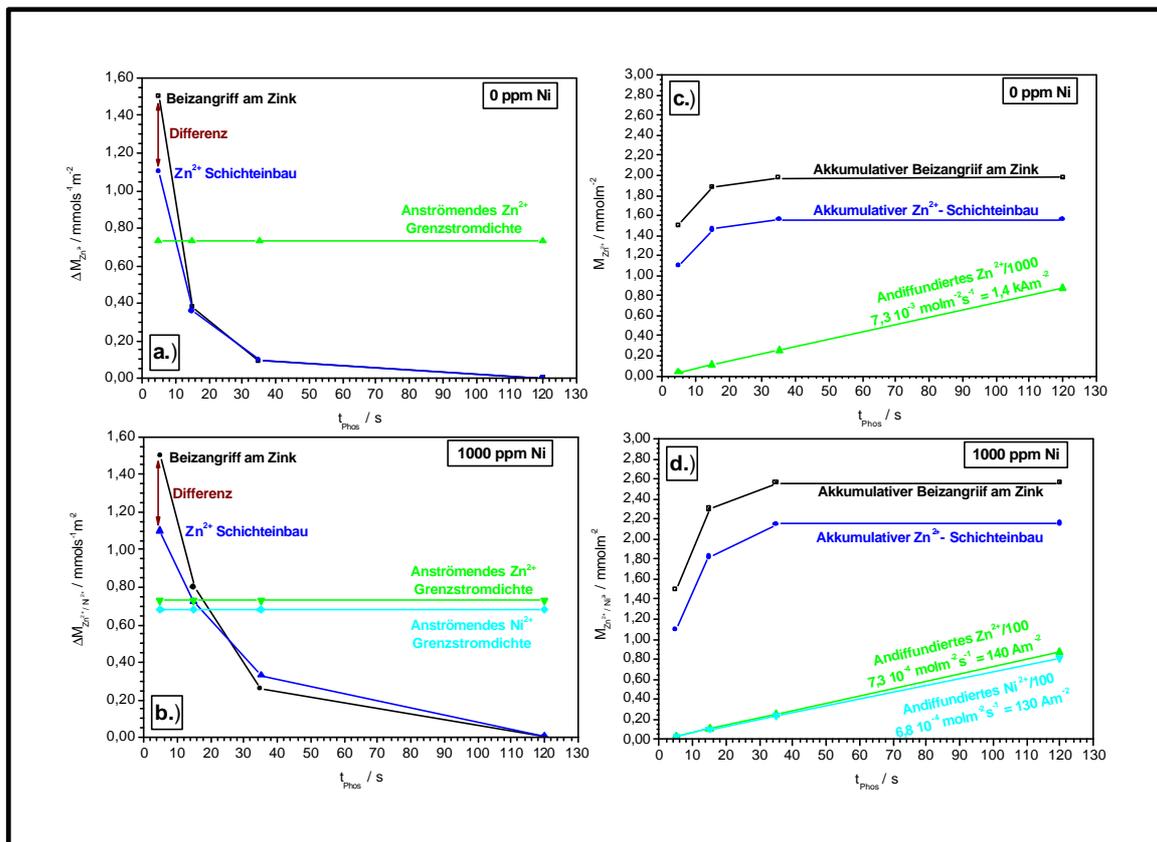
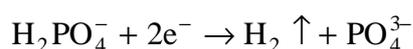


Abb. 4.2-3: Zink (Nickel) - Umsatz in Abhängigkeit der Phosphatierzeit. Die Abbildungen a.) und b.) zeigen den zeitabhängigen Stoffumsatz in der Grenzschicht. In beiden Diagrammen wird deutlich, dass in der ersten Zeit mehr Zink in Lösung geht, als für das Kristallwachstum benötigt wird. Das aus der Lösung stammende Zink wird daher zu diesem Zeitpunkt gar nicht benötigt. Deutlich wird das vor allem durch die in c.) und d.) aufgetragenen akkumulierten Beizabträge, Schichteinbau und angeströmtes Zink (Nickel). Das in Summe frei gewordene Zink übersteigt die Anforderungen des Schichteinbau bei weitem.

die rechnerisch ermittelte Grenzstromdichte i_{lim} . Innerhalb der ersten 15 Phosphatiersekunden wird die Doppelschicht durch die aus der Korrosion frei gesetzten Zinkionen dominiert. Nach dieser Zeit verlaufen Korrosion und Schichteinbau im nickelfreien System (0 ppmNi) parallel. Die Zinkionenkonzentration in der Doppelschicht gleicht sich der Lösungskonzentration an ($c^S \rightarrow c^0$) und das Phosphatschichtwachstum geht gegen 0. In nickelhaltigen Systemen (vgl. Abb. 4.2-3 b.), d.)) kommt es darüber hinaus noch zum Schichteinbau von Nickelionen. Wie in Abb. 4.4-1 gezeigt, steigt das Potential in nickelhaltigen Systemen (1000 ppmNi) nach ca. 12 s langsam an. Zu diesem Zeitpunkt verringert sich die Zinkionenkonzentration (Abb. 4.2-3) auf c^S . Mit fortschreitender Phosphatierzeit verringert sich die Zinkionenkonzentration weiter. Erst nach $t_{phos} = 20$ s lässt der Beizangriff am Grundmetall soweit nach, dass es zur Zementation nickeldominierter Ni - Zn - Legierungen kommt (Kap. 3.2.3, 4.4.6). In Abb. 4.2-3 c.) und d.) sind die Beizabträge, der Schichteinbau und das angeströmte Zink (Nickel) akkumulativ in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit dargestellt. In Summe wird sowohl mit als auch ohne Nickel im Phosphatierbad mehr Zink durch Korrosion frei gesetzt, als für das gesamten Schichtwachstum benötigt werden. Verantwortlich dafür sind vor allem die ersten 5 -10 s des Phosphatierprozesses. Zu diesem Zeitpunkt ist die Oberfläche noch durch keine Phosphatschicht geschützt und die große Menge an frei werdendem Zink kann nicht quantitativ durch Kristalleinbau umgesetzt werden. Es ist somit für das Kristallwachstum „nutzlos“. Die in Abb. 4.2-4 aufgetragene elektronische Phosphatierausbeute Φ ist gemäß Gl. 4.2-4 definiert als Quotient aus Schichtgewicht $m_{Schicht}$ und Beizabtrag m_{Beiz} [17] Sie ist eine wichtige Größe, um die Effizienz eines Phosphatierbades zu ermitteln. Die Bäder sind folglich um so besser eingestellt, je kleiner der Beizangriff im Verhältnis zur gebildeten Phosphatschicht ist.

$$F = \frac{m_{Schicht}}{m_{Beiz}}$$

Gl. 4.2-4



Gl. 4.2-5

Basierend auf Gl. 4.2-4 lässt sich aus der Elektronenbilanz eines Formelumsatzes der Gl. 3.1-1 und Gl. 4.2-5 eine theoretische Phosphatierausbeute Φ für beschleunigte und unbe-

schleunigte Phosphatierbäder errechnen. Im Idealfall braucht man für die Protonenreduktion genau so viele Elektronen, wie man für die Bildung eines Hopeit benötigt (vgl. Gl. 3.1-10).

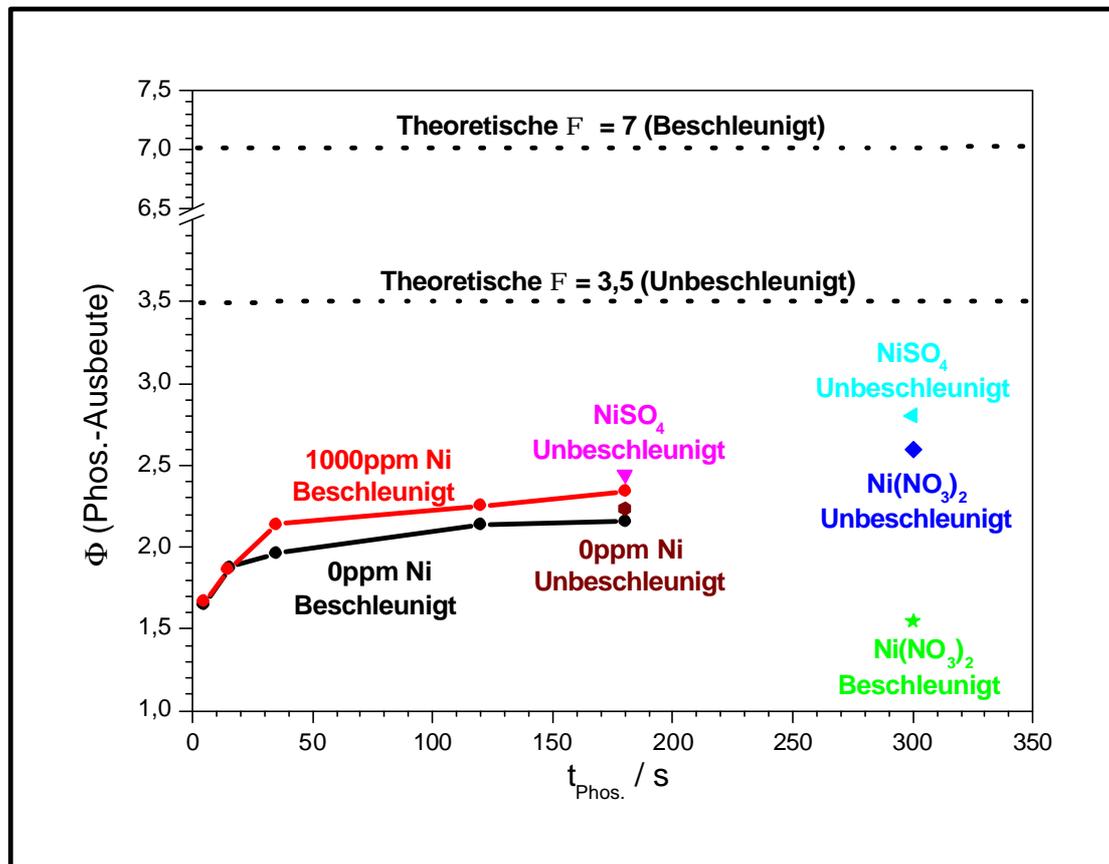


Abb. 4.2-4: Phosphatierausbeute Φ (vgl. Gl. 4.2-3) in Abhängigkeit der Phosphatierzeit, $t_{\text{Phos.}}$. Die aus der Elektronenbilanz errechnete „Theoretische Phosphatierausbeute“ Φ wird weder im beschleunigtem noch im unbeschleunigtem Phosphatierbädern erreicht. Folglich kommt es während der Phosphatierung zu vielen Nebenreaktionen und es geht mehr Zink in Lösung, als in die Schicht eingebaut wird.

Die theoretische Elektronenbilanz ergibt sich dabei aus den folgenden Überlegungen:

- 1) Bei einem Formelumsatz der Zinkauflösung entstehen $2 e^-$ (vgl. Gl. 3.1-1).
- 2) Die Phosphationen liegen bei gegebenen pH als Dihydrogenphosphatanionen vor (vgl. Abb. 3.1-1).
- 3) Für ein Phosphation benötigt man laut Gl. 4.1-5 zwei e^- pro Formelumsatz.

Da im Hopeit ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$); $M = 458,14 \text{ g mol}^{-1}$; Gl. 3.1-10) 2 Phosphationen enthalten sind, braucht man 2 Formelumsätze der in Gleichung 3.1-1 dargestellten Zinkoxidation um die 4 Protonen der 2 Dihydrogenphosphatanionen (vgl. Gl. 4.2-5) zu reduzieren. Daraus ergibt

sich eine theoretische Phosphatierausbeute Φ für unbeschleunigte Bäder von 3,5 (vgl. Gl. 4.2-6). Im beschleunigten Bad (Nitrit / Nitrat) ist auch eine theoretische Ausbeute von bis zu 7 möglich (vgl. Gl. 3.1-5 bis Gl. 3.1-9 und Gl. 4.2-7), da der Beschleuniger in der Lage ist mit einem Elektron 2 Protonen zu reduzieren. Aufgrund dieser effektiveren Protonenreduktion kann der pH - Wert in beschleunigten Bäder deutlich effektiver verschoben werden, als in unbeschleunigten Bädern. So könnte über einen längeren Zeitraum ein höherer pH - Wert erreicht werden. Als Konsequenz daraus, resultiert eine energetisch günstigere Keimbildung und ein schnelleres Kristallwachstum.

$$2 \text{ Zn} \equiv 4 \text{ e}^- \equiv 1 \text{ Hopeit} \textcircled{\text{R}} \quad \underline{\text{Theoret. Phos.- Ausbeute} = 3,5}$$

Gl. 4.2-6

$$1 \text{ Zn} \equiv 2 \text{ e}^- \equiv 1 \text{ Hopeit} \textcircled{\text{R}} \quad \underline{\text{Theoret. Phos.- Ausbeute} = 7}$$

Gl. 4.2-7

Die Zinkausbeute Φ_{Zn} (vgl. Gl. 4.2-8) gibt das Verhältnis zwischen dem abgebeiztem Zink ($m_{\text{Zn, Beiz}}$) und den in die Phosphatkristalle eingebauten Zinkionen ($m_{\text{Zn, Schicht}}$) wieder. In beiden Fällen (nickelfrei und nickelhaltig) liegt der Wert etwa bei 0,8. Somit geht während des Phosphatierprozesses mehr Zink in Lösung als für das Phosphatwachstum verbraucht wird.

$$F_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn, Schicht}}}{m_{\text{Zn, Beiz}}} \approx 0,8$$

Gl. 4.2-8

Da sowohl die Phosphatierausbeuten Φ als auch die Zinkausbeute Φ_{Zn} unterhalb der theoretischen Werte liegen (vgl. Abb. 4.2-4, Gl. 4.2-8) ist der Beizangriff für beschleunigte und unbeschleunigte Bäder größer, als für die gefundene Schichtbildung nötig wäre. Im Laufe der Phosphatierung käme es somit zu einer Zinkanreicherung im Bad. Durch den Ausfall von Phosphatierschlämmen, kommt es jedoch zu einem in den Ausbeuten nicht berücksichtigten Zinkaustrag, so das in Summe Zink nachgesetzt werden muss.

4.2.2 Röntgen - Fluoreszenz - Analytik (RFA)

Mit Hilfe der zeitabhängigen gravimetrischen Messungen in Kapitel 4.2.1 konnten wichtige Informationen über den Nickeleinfluss bezüglich des Schichtaufbaus und Beizangriff gewonnen werden. Die Gravimetrie gibt jedoch keinerlei Auskunft über den Verbleib des Nickels bei der Phosphatierung. Zu diesem Zweck wurden daher RFA - Messungen (vgl. Kap. 2.5.2) sowohl an phosphatierten als auch an in Ammoniumdichromatlösung entschichteten Blechen (vgl. Kapitel 2.2.7) durchgeführt, um dann nach Gl. 4.2-9 quantitative Aussagen über Nickeleinbau und Zementation machen zu können. Bei der verwendeten Phosphatierlösung handelte es sich dabei um ein Standardbad mit 1000 ppm Ni (1,3 P Freie Säure und einem $s = 0,08$).

$$Ni_{(\text{Phosphat})} = Ni_{(\text{Gesamt})} - Ni_{(\text{Zementiert})}$$

Gl. 4.2-9

Im direkten Kurvenvergleich der in Abb. 4.2-5 vergleichend dargestellten Schichtgewichts- und Gesamtnickelkurve ist deutlich zu sehen, dass beide Prozesse im wesentlichen parallel verlaufen. Danach waren der Großteil von Phosphat- und Nickelabscheidung bereits nach ca. 20 s abgeschlossen. Insbesondere die Nickelzementation auf der Substratoberfläche lässt nach 20 s abrupt nach. Da die freie Oberfläche mit zunehmender Phosphatierzeit t_{phos} immer kleiner wird, ist nach dieser Zeit eine fast geschlossene Schicht abgeschieden worden. Die weitere Zementation in den verbliebenen Restporen fiel dann in den Bereich der Messungenauigkeit und konnte daher nicht mehr erfasst werden. In der Phosphatschicht konnte es hingegen ungehindert zu weiteren Nickeleinlagerungen kommen, da die Kristalloberfläche frei zugänglich blieb. So wird sich mit der Zeit ein stationärer Zustand zwischen Bad und Phosphatkristallen einstellen, abhängig von der Nickelkonzentration im Bad. Nach Beendigung der Phosphatierung ($t_{\text{phos}} = 180$ s) hatte sich ein Nickelverhältnis von 6 : 1 zwischen dem eingelagerten (Phosphatschicht) und zementierten (Substratoberfläche) Nickel eingestellt (vgl. Abb. 4.2-5). Somit ist nur 1/7 des Nickels oberflächenaktiv und kann reaktiv in den Korrosionsprozess eingreifen. Verringert man die Nickelkonzentration im Bad, so stehen auch weniger Nickelionen zur Zementation auf der Substratoberfläche zur Verfügung. Unterschreitet man eine Schwellenkonzentration von 400 ppm Ni (vgl. Abb. 4.4-7), so verlangsamt sich die Abscheidung spürbar und der Anteil des zementierten Nickels nimmt deutlich ab.

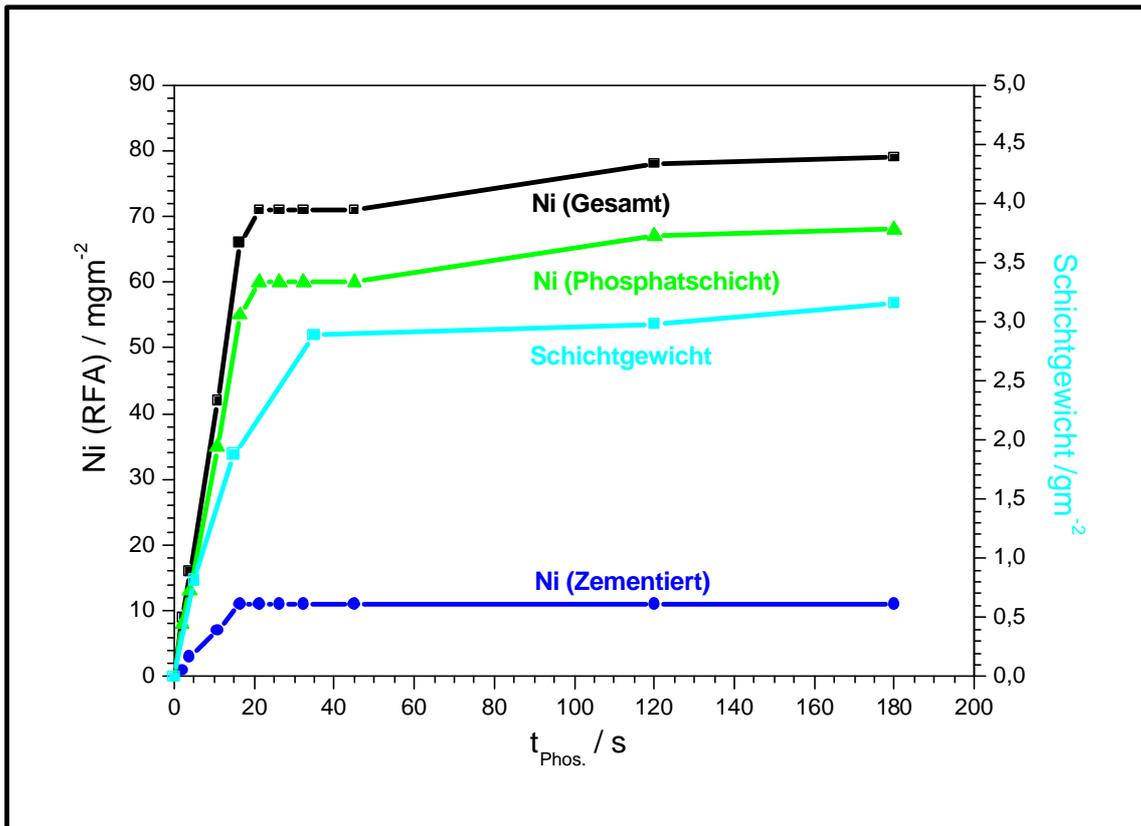


Abb. 4.2-5: Zeitabhängige Auftragungen der mittels RFA - Messungen (vgl. Kapitel 2.5.2) ermittelten Nickelwerte. Die erste Messung wurde direkt nach der Phosphatierung an der beschichteten Substratoberfläche durchgeführt (Ni Gesamt). Bei dem verwendeten Bad handelte es sich um ein Standardbad mit 1000 ppm Ni (1,3 P Freie Säure, $s = 0,08$). Vor der zweiten RFA - Messung wurde die Phosphatschicht in Ammoniumdichromatlösung (vgl. Kapitel 2.2.7) abgelöst. Der so ermittelte Wert ergab den Anteil an zementiertem Nickel. Die Differenz beider Werte (vgl. Gl. 4.3-1) ergab dann den in die Phosphatschicht eingebauten Nickelanteil. Zur Orientierung wurde noch die in 1000 ppm Ni erhaltene Schichtgewichtskurve aus Abb. 4.2-2 eingefügt.

Dies macht sich auch anhand der Wasserstoffentwicklung bemerkbar, welche erst oberhalb von 400 ppm Ni mit dem Videomikroskop erfasst werden konnte. Dieser Trend setzt sich mit abnehmender Nickelkonzentration immer weiter fort.

4.3 Korrosionsstromdichten

Sowohl aus den im letzten Kapitel (4.2.1) gravimetrisch bestimmten Beizabträgen, als auch aus den mittels RFA - Analysen ermittelten Nickelmengen (vgl. Kapitel 2.5.2) lassen sich mit Hilfe der Faradayschen Gesetze (vgl. Gl. 4.3-1) Stromdichten (i_{Korr}) und die differentiellen Steigungen ($\partial m_{\text{Beiz}} / \partial t$) der Beizabträge (m_{Beiz}) mit der Phosphatierzeit ($t_{\text{Phos.}}$) berechnen. Die so errechneten Stromdichten i werden dabei in Abb. 4.3-1 auf die geometrische Fläche A von 1 cm^2 bezogen.

$$i = \frac{\partial(m_{\text{Beiz}})}{\partial t} \cdot \frac{z \cdot F}{M \cdot A} = B \cdot \frac{z \cdot F}{M \cdot A}$$

z = Anzahl der Elektronen A = geometrische Fläche [cm^2]
 M = Molgewicht (65,38 g/mol) i = Stromdichte
 F = Faradaykonstante (96494 Asmol⁻¹)

Gl. 4.3-1

Die errechneten Stromdichten und Teilstromdichten in Abb. 4.3-1 der verwendeten Bäder verhalten sich dabei analog zu den bereits weiter oben diskutierten Kurvenverläufen des Beizabtrags.

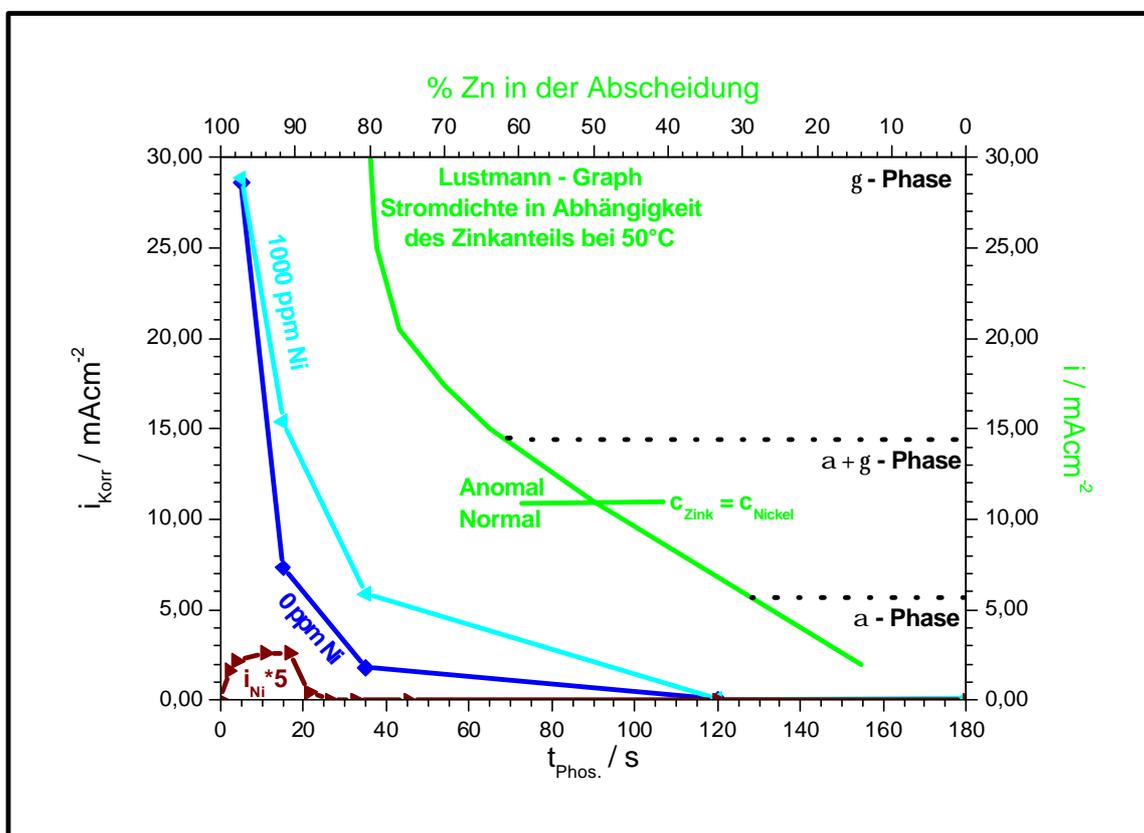


Abb. 4.3-1: Vergleichende Auftragung von den in dieser Arbeit aus RFA und Beizabträgen berechneten Stromdichten i (bzw. Teilstromdichten) mit den Literaturdaten von Lustmann (vgl. Abb. 3.2-2). Obwohl die Graphen der beiden Arbeiten unter verschiedenen Bedingungen ermittelt wurden (Lustmann: i = konstant / ohne Phosphat, Zimmermann: i = 0 / mit Phosphat), verhalten sich beide ähnlich. Berücksichtigt man das in Kapitel 3.2 beschriebene Legierungsverhalten von Zink und Nickel, so fällt in beiden Graphen die Stromdichte i mit zunehmendem Nickelanteil in der Schicht bzw. mit zunehmender Phosphatierzeit (vgl. Abb. 4.4-1).

Mit zunehmender Phosphatierzeit sinken die Stromdichten, da immer mehr Substratoberfläche durch Phosphatkristalle belegt wird. Die Teilstromdichte der Nickelabscheidung macht dabei nur einen verhältnismäßig kleinen Bruchteil der kathodischen Ströme aus und ist im wesentlichen schon nach 25 s abgeschlossen. Den größten Anteil am kathodischen Strom hat die Wasserstoff- bzw. Beschleunigerreduktion. Setzt man die nach Gleichung 4.3-1 errechneten anodischen Stromdichtekurven mit den Kurven der von Lustmann [46] kathodisch abgeschiedenen Zn - Ni - Legierungen ins Verhältnis, so zeigen sich qualitativ ähnliche Kurvenverläufe (vgl. Kapitel 3.2; Abb. 3.2-2). Ein direkter Vergleich der Graphen ist zwar aufgrund ihrer unterschiedlichen Polarisierung nicht möglich, da aber die während der Phosphatierung ablaufende Zinkkorrosion durch die Nickelabscheidung beeinflusst wird, sind durchaus Rückschlüsse auf die Legierungsbildung während des Prozesses möglich. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, hängt die jeweilige Zusammensetzung der Legierung wesentlich von der vorherrschenden Stromdichte ($i_{\text{Kathodisch}}$) und dem Verhältnis der Ionensorten (Zn^{2+} und Ni^{2+}) zueinander ab. Bei hohen Stromdichten scheiden sich dabei bevorzugt zinkdominierte Legierungszusammensetzungen ab, wohingegen sich bei niedrigen Stromdichten eher nickeldominierte Legierungszusammensetzungen abscheiden. Überträgt man das auf die anodischen Zinkkorrosionskurven, so kann sich zu Beginn der Phosphatierung nur eine zinkdominierte Legierung ausbilden, da eine hohe Stromdichte vorherrscht und aufgrund des starken Beizangriffes sehr hohe Zn^{2+} - Konzentration vorliegen. Durch die einsetzende Phosphatierung wird die Zinkionenkonzentration durch den Einbau in die Hopeitkristalle gesenkt und die Korrosionsrate sinkt aufgrund der pH - Verschiebung. Wegen den günstigeren Bedingungen werden jetzt zunehmend nickelreichere Legierungen abgeschieden. Es kommt zur Lokalelementbildung, dokumentiert durch höhere Stromdichten in den nickelhaltigen Bädern.

4.4 Potential- und Kapazitätsmessungen

4.4.1 Phosphatierung im Nitrit- / Nitratbeschleunigten System

Schon in den Kapiteln 4.2.1 und 4.3 wurde eine Zeitabhängigkeit des Nickeleinflusses bei der Phosphatierung erkennbar. Folglich benötigt das Nickel eine gewisse „Aktivierungszeit“, um wirksam zu werden. Mit Hilfe zeitabhängiger Ruhepotential- (U_R) und Kapazitätsmessungen (C) (vgl. Kapitel 2.4.5) können daher wichtige Informationen über die Reaktionsabläufe bei der Phosphatierung nickelhaltiger Bäder gewonnen werden. Die phosphatierzeitabhängigen

(t_{Phos}) Ruhepotentialmessungen gaben dabei Auskunft über den jeweiligen Oberflächenzustand des Substrats. Da die Standardpotentiale von $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$ ($E_{0,\text{Zn}} = -0,763 \text{ V(SHE)}$) und $\text{Ni} / \text{Ni}^{2+}$ ($E_{0,\text{Ni}} = -0,25 \text{ V(SHE)}$) [36] um ca. 500 mV differieren, würde sich die Nickelabscheidung durch eine Potentialverschiebung in Richtung positiverer Potentiale bemerkbar machen. Die Kapazitätsmessungen hingegen gaben Aufschluss über die Oberflächenbedeckung durch die elektrochemisch inerten Phosphatkristalle und vor allem über die Oxidbelegung in den Poren der Phosphatschicht. Abb. 4.4-1 zeigt vergleichende Ruhepotential- und Kapazitätsauftragungen aus je einem 0 bzw. 1000 ppm Ni haltigen Standardphosphatierbad (vgl. Kapitel 2.2.3). Das Nickel wurde in Form seines Nitrates zugesetzt ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), wodurch mit zunehmendem Nickelgehalt ($0 \rightarrow 1000 \text{ ppm Ni}$) auch automatisch der Nitratgehalt des Bades ansteigt (Im Falle von 1000 ppm Ni kamen so 2000 ppm Nitrat zusätzlich ins Bad.). Messungen in deutlich nitratübersättigten Bädern zeigten jedoch keinen erkennbaren Einfluss auf die Potential- bzw. Kapazitätsverläufe.

Im nickelfreien Phosphatierverlauf fiel das Potential innerhalb der ersten 5 Phosphatiersekunden leicht ab. Der Grund kann einerseits im Säureangriff am Substrat und andererseits am pH - Anstieg der Diffusionsschicht (vgl. Gl. 4.4-1; $\approx \text{pH } 3 \rightarrow \approx \text{pH } 7$) liegen. Im Gegenzug steigt die Zinkionenkonzentration in der Randschicht stark an (vgl. Abb. 4.2-3). Laut Nernst (vgl. Gl. 4.4-2) führt eine Anreicherung jedoch zu einem Potentialanstieg. Aufgrund der zu beobachtenden Potentialerniedrigung muss jedoch davon ausgegangen werden, dass zu diesem Zeitpunkt die pH - Verschiebung die Potentialeinstellung dominiert.

$$U_{\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}$$

Gl. 4.4-1

$$U = U_0 + \frac{2,3R T}{z F} \cdot \log \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

c_{Red} = Konz. an red. Spezies [gl^{-1}]

U = Potential [V]

c_{Ox} = Konz. an oxid. Spezies [gl^{-1}]

U_0 = Standardpotential [V]

Gl. 4.4-2

Der nach $t_{\text{Phos}} = 10 \text{ s}$ einsetzende Potentialanstieg ist wahrscheinlich mit einer zunehmenden Zn^{2+} - Konzentration in den vorliegenden Poren zu interpretieren, da ein Austausch mit dem Elektrolyten aufgrund der blockierenden Phosphatschicht nicht mehr ungehindert stattfinden

kann. Die Kapazität sinkt kontinuierlich über die gesamte Dauer der Oberflächenbehandlung (vgl. Kapitel 4.4.2). Nach der Phosphatierung hat die Probe eine matt - hellgraue Färbung. Setzt man dem Bad vorher 1000 ppm Nickel zu, so kommt es während der Phosphatierung zu einer sehr deutlichen Potentialverschiebung ($-0,75 \rightarrow -0,3$ V), welche für eine Abscheidung des edleren Nickels während des Phosphatierprozesses spricht. Die Probenfärbung ist hier dunkelgrau/ schwarz. Bereits nach $t_{\text{phos}} = 80$ s der 180 sekündigen Gesamtphosphatierzeit kann das Ruhepotential als konstant und somit die ursächliche Oberflächenmodifizierung durch eine Nickelabscheidung als abgeschlossen angesehen werden. Die 80 s der Messkurve lassen sich in 6 (0 - 5) charakteristische Teilschritte (Bereiche) unterteilen. Nach dem Eintauchen der E - Zinkprobe braucht das System eine kurze Zeit, um ein definiertes Startpotential einzustellen. Dieser Zeitraum liegt zwischen $t_{\text{phos}} = 0 - 2$ s und ist in Abb. 4.4-1 als **0.** Bereich gekennzeichnet. In späteren Abbildungen wird dieses Zeitfenster nicht mehr diskutiert werden. Gleich nach der Einstellung des Potentials kommt es im **1.** Bereich zur Potentialerniedrigung. In den 7 s dieses Teilschrittes fällt das Potential bis auf $-0,74$ V ab. Da sich das jeweils gemessene, integrale Ruhepotential (Mischpotential) aus mehreren, gleichzeitig an der Substratoberfläche ablaufenden Teilreaktionen zusammensetzt, ist das jeweils gemessene Potential ein Resultat aus der Summe aller ablaufenden Teilreaktionen (Gl. 3.1-1 -Gl. 3.1-12). Welche der Teilreaktionen das Ruhepotential jeweils dominiert, ist abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen und somit eine Frage des Phosphatierzeitpunkts. Im **1.** Teilschritt müssen analog zum nickelfreien System Reaktionen dominieren, welche eine Potentialabsenkung zur Folge haben. Möglich wäre auch hier die Protonenreduktion (Gl. 3.1-4), wodurch das Potential laut Nernst (Gl. 4.4-1) sinkt. Das Nickel beginnt erst nach ca. 10 s den Potential- und Kapazitätsverlauf zu beeinflussen. So springt das zu Beginn des **2.** Teilschritts nur langsam ansteigende Potential (Steigung $B = 1$ mV/s) nach $t_{\text{phos.}} = 20$ s mit $B = 120$ mVs⁻¹ auf $-0,46$ V. Dieser Potentialanstieg entspricht einem Übergang von einer zinkdominierten- zu einer nickeldominierten Oberfläche ($E_{0, \text{Ni}} = -0,257$ V(SHE)). Der Potentialsprung wird durch einen Kapazitätspeak begleitet. Untersuchungen in Bädern unterschiedlichen Nickelgehaltes zeigten (vgl. Kapitel 4.4.3), dass beide Messpeaks in unmittelbarem Zusammenhang stehen müssen, da sich bei abnehmendem Nickelgehalt sowohl Potential- als auch Kapazitätssprung gleichermaßen verzögern. Auch in unbeschleunigten Bädern (vgl. Kapitel 4.4.2 und Abb. 4.4-3) findet man diese korrespondierenden Anstiege, was den Beschleuniger als alleinige Ursache ausschließt. Sehr wahrscheinlich kommt es mit einsetzender Nickelabscheidung zur Bildung erster Lokalelemente, welche bei beginnender Nickelzementation zunächst nur vereinzelt (Inseln) vorhanden sind,

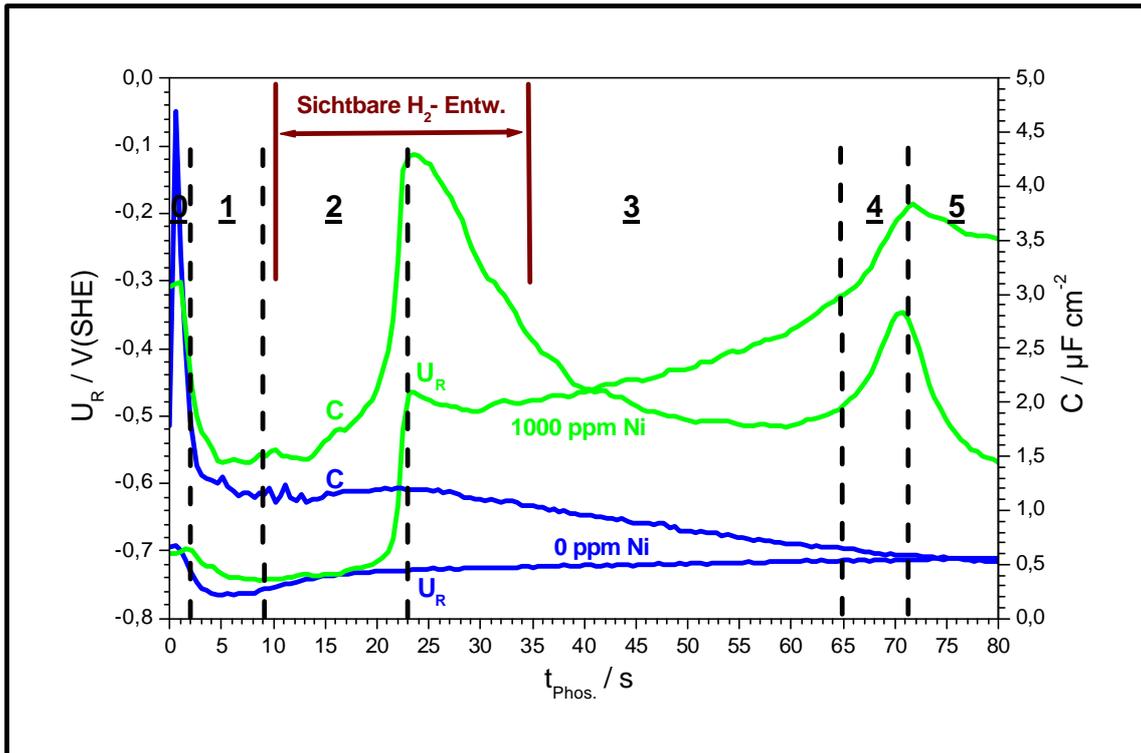


Abb. 4.4-1: Ruhepotential- (U_R) und Kapazitätsauftragungen (C) in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit ($t_{\text{Phos.}}$).

Die E - Zn - Proben wurden sowohl in einem nickelfreien (0 ppm Ni) als auch einem nickelhaltigen (1000 ppm Ni), beschleunigten Standardphosphatierbad vermessen (vgl. Kapitel 2.2.3). Im nickelfreien Phosphatierbad kam es im Zuge des Prozesses nur zu einer Passivierung der Substratoberfläche, ersichtlich am kontinuierlichen Anstieg des Potentials. Die Kurvenverläufe im „1000 ppm - Nickelgraphen“ lassen sich hingegen in 6 (0 - 5) zeitabhängige Teilgebiete (Bereiche) unterteilen.

- 0.) undefiniertes Anfangspotential
- 1.) Potentialabfall ($t_{\text{Phos.}} = 2 - 5$ s; Steigung $B = -10$ mV/s; $t_{\text{Phos.}} = 5 - 9$ s $B = -1$ mV/s)
- 2.) 1. Potentialanstieg (Zu Beginn $B = 1 - 6$ mV/s; dann Sprunghaft auf $B = 120$ mV/s) mit einem lokalen Maximum nach $t_{\text{Phos.}} = 23$ s. ($B = -5$ mV/s)
- 3.) Kontinuierlicher Potentialanstieg mit einer Steigung von 4 mV/s.
- 4.) 2. Potentialanstieg (Steigung: 23 mV/s) mit Maximum bei $t_{\text{Phos.}} = 72$ s. ($B = -4$ mV/s)
- 5.) Abgeschlossene Nickelabscheidung, Endpotential erreicht.

deren Anzahl und Größe jedoch mit zunehmender Abscheidung und voranschreitender Phosphatierzeit schnell zunehmen. Die Zinkkorrosion kann so beschleunigt (vgl. Abb. 4.2-1, Abb. 4.3-1) und durch die einsetzende Wasserstoffentwicklung der pH - Wert effektiver verschoben werden (vgl. Gl. 3.1-4). Mit Hilfe videomikroskopischer Messungen war nach ca. 10 s parallel zur einsetzenden Nickel-abscheidung eine zunächst eher zaghafte Wasserstoffentwicklung zu erkennen. Nach $t_{\text{Phos.}} = 20$ s war auch ohne Mikroskop eine zunehmend inten-

sive, feinperlige H₂ - Entwicklung zu erkennen, welche nach weiteren 15 - 20 s (t_{phos} = 35 s) zum Erliegen kam. (Die Mindeststromdichte i_{Gas} für die sichtbare Wasserstoffentwicklung liegt bei ca. 1 mAcm⁻².) Des weiteren konnten videomikroskopische Messungen zeigen, dass die über viele Graustufen ablaufende „Probenschwärzung“ nicht gleichmäßig, sondern über „Inseln“ abläuft. Die Dunkelfärbungen breitete sich von diesen „Inseln“ sternförmig aus. Demzufolge gibt es auf der Probenoberfläche günstigere und weniger günstige Positionen zur Nickel-abscheidung. Nach der Zementation tritt das Nickel mit dem Beschleunigersystem in Konkurrenz um die Protonen der Doppelschicht.

Die Doppelschichtkapazität (C_D) ist abhängig vom Quotienten aus dem Betrag der Ladung (|Q|/ Ccm⁻²) und der Potentialdifferenz (ΔU) Substrat / Elektrolyt (vgl. Gl. 4.4-3) [73], bzw. von der Messoberfläche (A) und dem Abstand (d) der Ladungen (Ionen - Metall). Folglich könnte die Doppelschichtkapazitätserniedrigung im Bereich **1.** durch das Überschreiten des Löslichkeitsprodukts (K_L) in Gl. 4.4-4 und dem damit verbundenen Einbau der Ionen in die Phosphatkristalle erfolgt sein. Q könnte so erniedrigt werden.

$$C_D = \frac{|Q|}{\Delta U} = \frac{e \cdot e_0 \cdot A}{d}$$

ε = Dielektrizitätszahl (81 für Wasser)

ε₀ = Dielektrizitätskonstante (8,85418782 10⁻¹² A²s⁴m⁻³kg⁻¹)

Gl. 4.4-3

$$c(\text{Zn}^{2+})^3 \cdot c(\text{PO}_4^{3-})^2 = K_L$$

K_L = Löslichkeitsprodukt

c(X) = Konzentration

Gl. 4.4-4

Der **2.** Teilschritt ist durch einen Kapazitätsanstieg gekennzeichnet. Die Ursache liegt in einer zunehmend schnelleren Nickelabscheidung und den damit verbundenen Veränderungen in der Oxidbelegung des Substrates (vgl. Kapitel 4.4.2). Die Nickelabscheidung und die damit korrespondierende Zinkauflösung erfolgt in dieser Phase schneller als die durch den gelösten Luftsauerstoff ablaufende Passivierung der blanken Substratoberfläche.

Der Kapazitätsabfall im **3.** Teilschritt der Phosphatierung ist im wesentlichen auf ein erneut einsetzendes Phosphatschichtwachstum zurück zu führen. Darüber hinaus gleicht die Oxid-

zusammensetzung in den Poren der Phosphatschicht mehr dem des Nickeloxids als dem des Zinkoxids. Sehr wahrscheinlich ist es Elektronen leitend.

Die Dicke einer Phosphatschicht liegt im allgemeinen zwischen 1 und 3 μm . Bei einer angenommenen geometrischen Substratoberfläche (A) von 1 cm^2 und einer Dicke von 3 μm ergab sich eine durchschnittliche Kapazität von etwa 0,24 mFm^{-2} . Eine Oberfläche von 1 cm^2 mit einer Oxidschichtbelegung von 1 nm Dicke ergab hingegen eine Kapazität von 0,717 Fcm^{-2} . Der Kapazitätsbeitrag, den eine phosphatfreie Fläche zur Gesamtkapazität (C_{Ges}) liefert, ist demnach 3000 mal größer (vgl. Gl. 4.4-5):

$$C_{\text{Ges}} = C_{\text{Phos.}} + C_{\text{Pore}}$$

C_{Ges} = Gesamtkapazität $C_{\text{Phos.}}$ = Phosphatschichtkapazität

C_{Pore} = Porenkapazität

Gl. 4.4-5

Die Kapazität der Poren setzt sich wiederum aus den Kapazitäten der elementaren Metalle bzw. der Legierung zusammen (Gl. 4.4-6).

$$C_{\text{Pore}} = C_{\text{Ni}} + C_{\text{Zn}}$$

C_{Ni} = Kapazität Nickel C_{Zn} = Kapazität Zink

Gl. 4.4-6

Überträgt man den Ansatz auf die gemessenen Kapazitäten, so ist der Kapazitätsbeitrag der mit Phosphatkristallen bedeckten Fläche $C_{\text{Phos.}}$ deutlich geringer als der Beitrag der oxidbelegten Poren C_{Pore} . Die gemessenen Kapazitäten spiegelt somit in erster Näherung die Oxidbelegung der Poren wieder.

Im **3.** Teilschritt ($t_{\text{Phos.}} = 23 - 59 \text{ s}$) steigt das Ruhepotential nach einem ca. 10 sekundigen Abfall mit $B = 4 \text{ mVs}^{-1}$ erneut an. Die Kapazität fällt (siehe oben) in diesem Teilbereich kontinuierlich wieder bis auf den Ursprungswert ab, ohne eine Beeinflussung durch das lokale Potentialminimum zu zeigen. Dieser Teilbereich ist somit hauptsächlich gekennzeichnet durch Oxidregeneration und Phosphatwachstum. Nach $t_{\text{Phos.}} = 65 \text{ s}$ versechsfacht sich die Steigung im Ruhepotentialverlauf noch einmal auf 23 mVs^{-1} . Der Grund der zweistufigen Nickelzementation liegt zum einen in einer zu langsamen Nachdiffusion (vgl. Kapitel 4.4.6) und zum anderen im wachsenden Nickelanteil der Ni - Zn - Legierung (vgl. Abb. 4.4-2).

Hier beginnt der **4.** Teilbereich mit einem zweiten, kleineren Potentialsprung und einem absoluten Maximum nach $t_{\text{Phos.}} = 72$ s. Analog zu **2.** zeigt die Kapazität auch hier durch einen Peak deutliche Veränderungen in der Oxidbelegung an.

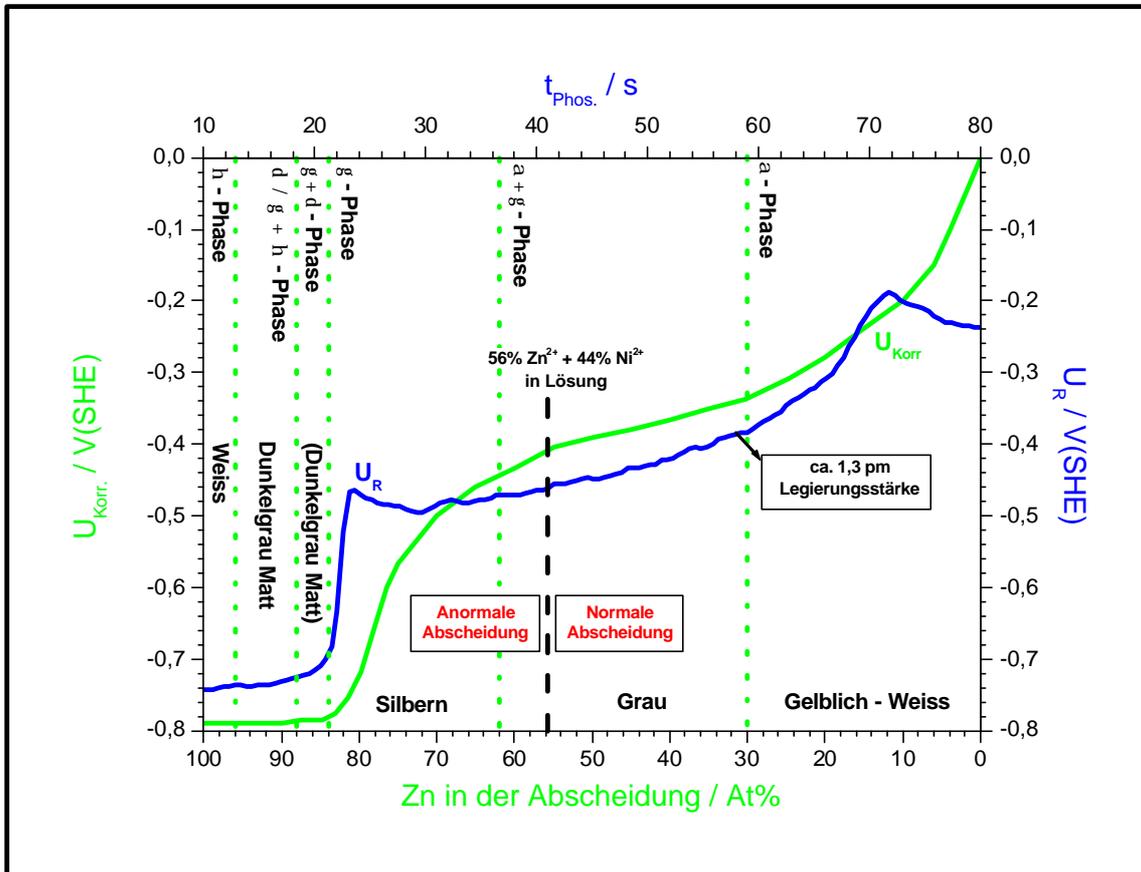


Abb. 4.4-2: Die Abbildung zeigt eine vergleichende Auftragung des im beschleunigten 1000 ppm Ni - Bad gemessenen Ruhepotentials U_0 (vgl. Abb. 4.4-1) mit den Ergebnissen von Kuraschi (Abb. 3.2-4). Man erkennt deutlich die große Ähnlichkeit in den Kurvenverläufen der beiden Graphen, aufgrund dessen die Phasenzuordnungen bei der gemessenen Ruhepotentialkurve erst ermöglicht wird. Die Farbangaben der unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen gelten nur für reine Phasen. Die verschiedenen Legierungsphasen setzen sich dabei wie folgt zusammen:

η - Phase	100 - 98 At% Zink
$\delta / \gamma + \eta$ - Phase	98 - 88 At% Zink
$\gamma + \delta$ - Phase	88 - 84 At% Zink
γ - Phase	84 - 62 At% Zink
$\alpha + \gamma$ - Phase	62 - 30 At% Zink
α - Phase	30 - 0 At% Zink

Im 5. und letzten Teilschritt ist die Nickelabscheidung dann nach einem zu 3. analogen, etwa 10 sekundigen Potentialabfall ($B = -4 \text{ mVs}^{-1}$) von $-0,2 \text{ V}$ auf $-0,3 \text{ V}$ abgeschlossen. Die Teilschritte 2 und 4 sowie 3 und 5 weisen Parallelen auf. Es ist also wahrscheinlich, dass hier zwei mal der gleiche Mechanismus abgelaufen ist, wobei sich lediglich die freie Substratoberfläche (kleinerer Kapazitätsanstieg) und die Stromdichte (kleinere Stromdichte, nickelhaltigere Legierung) unterscheiden. Mit Hilfe der in Abb. 4.4-1 diskutierten Kombination von Messkurven und videomikroskopischen Untersuchungen war es möglich, die Nickelabscheidung zeitlich zu entzerren und den Gesamtprozess in charakteristische Teilprozesse zu gliedern. Nachdem der zeitliche Ablauf geklärt ist, stellte sich die Frage, in welchen Legierungszusammensetzungen sich das Nickel bei der Phosphatierung auf der Oberfläche abscheiden kann. Wie schon im Kapitel 4.1.1 diskutiert, ist eine zeitabhängige Legierungsbildung von Zink und Nickel während des Phosphatierprozesses der wahrscheinlichste Weg. So gibt ein Vergleich der Potentialkurve der Abb. 4.4-1 mit den von Kuraschi et. al. [58] gemessenen Korrosionspotentialen (vgl. Abb. 3.2-4) unterschiedlicher Zink - Nickel - Legierungen wichtige Aufschlüsse über die bei der Phosphatierung auftretenden Legierungen. Es zeigt sich, dass das Startpotential der Phosphatierung um etwa 60 mV edler ist, als das der ersten drei Legierungsphasen im Diagramm.

Die Ursache liegt im verwendeten unreinen technischen E - Zink, welches oft auch geringe Nickelmenngen (bis zu 22 mgm^{-2} , vgl. Kapitel 2.1.1) enthalten kann. Kuraschi hat seine Legierungen hingegen unter p.A. - Bedingungen auf Kupfer abgeschieden. Bei der Phosphatierkurve wurden die ersten 10 s nicht für die Interpretation berücksichtigt, da dieses Zeitfenster nichts mit der Nickelabscheidung zu tun hat. Die unter Teilschritt 2 beschriebene Abdunkelung der Probe fällt dem zufolge in den Bereich der ersten 3 Phasen (η -, $\delta + \eta$ bzw. $\gamma + \eta$ - und $\gamma + \delta$ - Phase), die vermutlich analog Abb. 3.2-2 mit hohen Stromdichten durchlaufen werden. Hinzu kommt, dass aufgrund hoher Zinkkorrosion deutlich mehr Zink als Nickel in der Doppelschicht vorliegt und das Elementverhältnis somit eher für eine zinkdominierte Abscheidung spricht. Der Potentialsprung auf $-0,45 \text{ V}$ nach etwa 20 s Phosphatierzeit geht konform mit der γ - Phase. Korreliert man die Datensätze miteinander, so setzt nach 48 s Phosphatierzeit die $\alpha + \gamma$ - Mischphasenbildung ein. Erst nach $t_{\text{phos.}} = 59 \text{ s}$ ist die „transition current density“ (vgl. Kapitel 3.2.2) erreicht, bei der die „Anomale Abscheidung“ in eine „Normale Abscheidung“ übergeht. Weitere 6 s ($t_{\text{phos.}} = 65 \text{ s}$) später beginnt die Abscheidung der reinen α - Phase. Das Nickelmaximum kann in der Schicht bei bis zu 90% ($t_{\text{phos.}} = 72 \text{ s}$, $-0,2 \text{ V}$) liegen. Da sowohl Phosphatierung als auch Legierungsbildung nach spätestens 80 s beendet sind, kann das Zinksubstrat auch nicht weiter oxidiert werden. Das hat zur Folge, dass

das Milieu in der Grenzschicht wieder saurer wird und sich die Metallionenkonzentration in der Phasengrenze wieder dem der Lösung angleicht. Entsprechend den Veränderungen werden sich auch die dynamischen Gleichgewichte zwischen Legierung/ Lösung sowie Phosphatschicht/ Lösung den jeweils neuen Bedingungen anpassen. Nach Beendigung der Phosphatierung stellt sich daher ein Ruhepotential zwischen -0,25 und -0,3 V ein.

4.4.2 Phosphatierung im unbeschleunigten System

Die parallelen Ruhepotential- und Kapazitätsmessungen der in unbeschleunigten Phosphatierbädern behandelten Zinkbleche ergaben im Vergleich zu den beschleunigten Bädern deutlich andere Zeitabhängigkeiten der Nickelabscheidung. So zeigte der Potentialverlauf während einer beschleunigten Phosphatierung im nickelfreien Zinkphosphatierbad einen kontinuierlichen Potentialanstieg, welcher in Kapitel 4.4.1 mit einer zunehmenden Zinkionen-anreicherung in den Poren identifiziert wurde. Proben in unbeschleunigten Phosphatierbädern ohne Nickelzusatz zeigen hingegen nach einer 20 sekundigen Gleichgewichtseinstellung keinerlei Veränderungen im Potentialverlauf (vgl. Abb. 4.4-3 a1 / a2). Folglich kommt es hier selbst bei experimentellen Phosphatierzeiten von bis zu 1000 s zu keiner Oxidschichtzunahme. Bei nickelhaltigen Phosphatierbädern verzögerte sich der nickelabhängige Potentialanstieg im Vergleich zu den beschleunigten Bädern um 50 s ($t_{\text{Phos}} = 70$ s). Der Kapazitätsspeak korrespondiert jedoch auch hier mit dem Potentialsprung und damit vom Beschleuniger und mehr vom Zeitpunkt der jeweiligen Nickelzementation abhängig.

Ein weiterer, wesentlicher Unterschied zwischen beschleunigten- und unbeschleunigten Bädern liegt in der Größe und im Habitus der Kristalle (vgl. Abb. 4.4-4 und Abb. 4.4-5). So haben zwar die einzelnen Phosphatkristalle im unbeschleunigten Bad schon nach 10 s ein ca. 11 mal größeres Kristallvolumen (V_{Kris}), ihre Oberflächenbelegung ist aber mit ca. $3 \cdot 10^6$ Kristalle/cm² nur 1/13 so groß wie im beschleunigten System mit ca. $40 \cdot 10^6$ Kristalle/cm² (In erster Näherung werden die Phosphatkristalle hier zur Volumensberechnung als Zylinder (beschleunigten Bäder) bzw. als Halbzylinder (unbeschleunigten Bäder) betrachtet.). Die Ursache ist in der ungünstigeren pH - Verschiebung in der Diffusionsschicht bei unbeschleunigten Bädern zu suchen. So ist eine Protonenreduktion (vgl. Gl. 3.1-4) durch die hohe Wasserstoffüberspannung am Zink gehemmt. Der gehemmte Stoffumsatz wirkt sich negativ auf die Keimbildung aus, da die Phosphatlöslichkeit in basischer Richtung sinkt und eine unzureichende pH - Verschiebung die Keimbildung erschwert. Die wenigen Keime ihre Bildung erfolgte nur an den wenigen energetisch günstigsten Positionen können dann aufgrund ihrer geringeren Wachstumskonkurrenz in der näheren Umgebung deutlich größer werden (vgl.

Abb. 4.4-4 und Abb. 4.4-5). Für eine feinkristalline und gleichmäßige Phosphatierung ist es daher wichtig, den pH - Wert schnell und weit ins basische Milieu zu verschieben. Um diese entsprechend große pH -Verschiebung zu erreichen, müsste das Zink entweder schneller korrodiert werden als Protonen aus der Vorratslösung nachdiffundieren können, oder die durch Korrosion frei gewordenen Elektronen (e^-) müssten zur Protonenreduktion effektiver genutzt werden können. Ersteres könnte z.B. durch Lokalelementbildung mit gleichzeitiger Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung erreicht werden. Letzteres wurde in den beschleunigten Bädern durch das Nitrit / Nitrat - Beschleunigersystem erreicht (vgl. Gl. 3.1-5 bis Gl. 3.1-12), welches in der Lage ist, mit einem Elektron zwei Protonen je Formelumsatz zu eliminieren (vgl. Abb. 4.2-4).

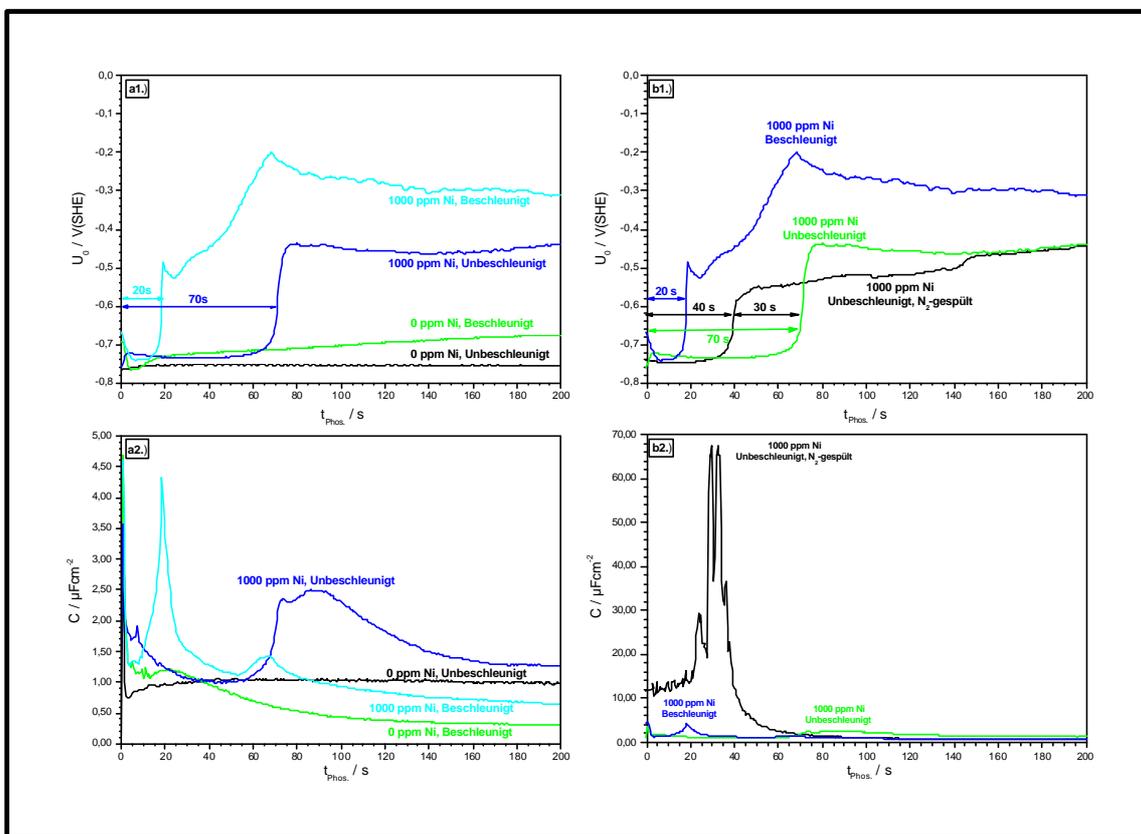


Abb. 4.4-3: Zeitabhängiger Ruhepotential- (a1 / b1) und Kapazitätsvergleich (a2 / b2) in beschleunigten und unbeschleunigten Phosphatierlösungen. Die Standardphosphatierbäder enthielten dabei 0 oder 1000 ppm Ni. Durch die vergleichende Auftragung der Graphen in den Abbildungen (a1 / a2) wird der Einfluss des Beschleunigersystems auf die Nickelabscheidung deutlich. Bei (b1 / b2) wird zusätzlich der Sauerstoffeinfluss auf unbeschleunigte Systeme untersucht. Das Bad wurde daher vor der Phosphatierung 20 Minuten lang mit Stickstoff gespült.

Für den Zeitpunkt der einsetzenden Nickelabscheidung auf der Substratoberfläche ist das Elementverhältnis von Zn^{2+} / Ni^{2+} in der Diffusionsschicht entscheidend. Erst beim überschreiten einer Mindestkonzentration an Nickelionen in der Diffusionsschicht kommt es zur Abscheidung nickelreicherer Legierungen. Nimmt man den Nachtransport an Nickel und Zink aus dem Lösungsinneren als konstant an, so muss das Elementverhältnis in der Diffusionsschicht durch eine Verringerung der Zinkionen erreicht werden (vgl. Abb. 4.2-3). Zum einen kann sich die Zn^{2+} - Konzentration durch eine Verringerung der Korrosionsstromdichte (vgl. Abb. 4.3-1) verkleinern und zum anderen könnten die Zinkionen durch den Einbau in die Phosphatkristalle aus dem Gleichgewicht entfernt werden. In diesem Zusammenhang sind

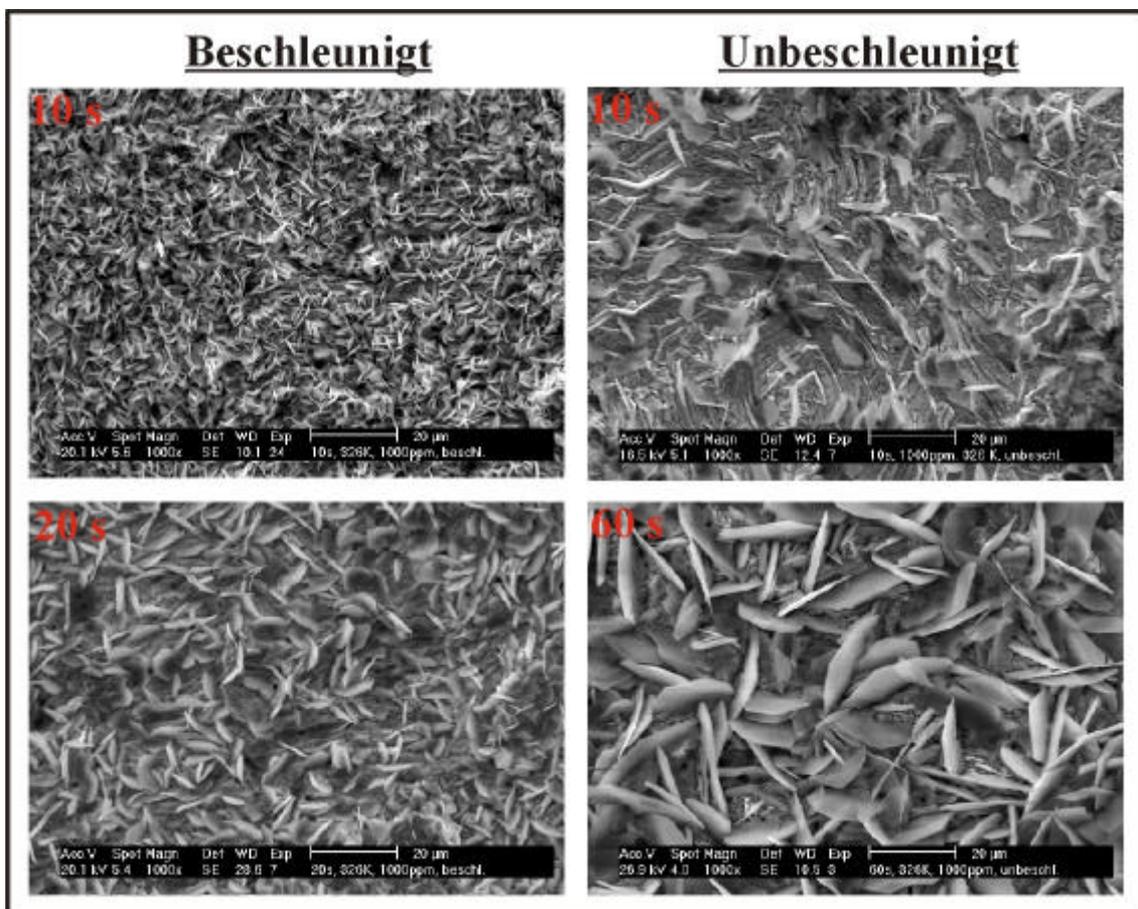


Abb. 4.4-4: Vergleichende REM - Darstellungen von mit und ohne Beschleuniger erzeugten Phosphatschichten. Die beiden oberen Bilder wurden nach eine Phosphatierzeit von 10s aufgenommen. Die beiden unteren Bilder zeigen die Phosphatschichten, kurz bevor es zu den nickeldominierten Legierungsabscheidung kam. Die Kristallisation verlief in den unbeschleunigten Bädern deutlich langsamer (vgl. Abb. 4.4-5). Daher stellten sich während der Phosphatierung auch deutlich andere Gleichgewichte an der Grenzfläche Elektrolyt / Substrat ein. Diese Gleichgewichte waren für den zeitlichen Verlauf der Nickelabscheidung maßgeblich entscheidend.

Geschwindigkeit und Kristallgröße der sich ausbildenden Schicht von sehr großer Bedeutung, da die vielen „kleineren“ Kristalle einer beschleunigten Phosphatierung eine deutlich größere Gesamtkristalloberfläche aufweisen und somit deutlich besser als „Zinkionenfänger“ dienen können als die weniger „größeren“ Kristalle einer unbeschleunigten Phosphatierung. Errechnet man die Kristalloberflächen (O) in erster Näherung (siehe oben) mit $O_{\text{Beschleunigt}} = 52 \mu\text{m}^2$ und $O_{\text{Unbeschleunigt}} = 350 \mu\text{m}^2$, so ergeben sich auf einer 1 cm^2 großen Elektrodenoberfläche nach einer Phosphatierzeit von $t_{\text{Phos}} = 10 \text{ s}$ Gesamtkristalloberflächen ($O_{\text{Ges.}}$) von $O_{\text{Ges., Beschl.}} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ sowie von $O_{\text{Ges., Unbesch.}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Somit ist im beschleunigten Bad die Phosphatgesamtoberfläche nach 10 s fast doppelt so groß wie im unbeschleunigten Bad. Im beschleunigten System gab es zu diesem Zeitpunkt somit wesentlich mehr Möglichkeiten für den Einbau der Zinkionen in die Phosphatkristalle. Da es zudem im Vergleich mit Nickel wesentlich leichter in Phosphatkristalle eingebaut werden kann, wird es bevorzugt aus der Randschicht entfernt. Folglich stellen sich in den Randschichten der beiden Badvarianten ganz unterschiedliche stationäre Bedingungen an den Substratoberflächen ein. Im unbeschleunigten System wird ein vergleichbares Elementverhältnis erst 50 s später (nach $t_{\text{Phos.}} = 70 \text{ s}$) erreicht. Die im unbeschleunigten Bad erreichte Ruhepotentiallage entspricht einer γ -Phase. Phosphatiert man über ein längeres Zeitintervall, so erreicht das Potential innerhalb von $t_{\text{Phos}} = 1000 \text{ s}$ auch das Energieniveau der α -Phase eines beschleunigten Systems. Spült man das unbeschleunigte nickelhaltige System vor der Phosphatierung 20 Minuten intensiv mit Stickstoff (vgl. Abb. 4.4-3 b1 und b2), so kommt es schon 30 s früher (nach $t_{\text{Phos}} = 40 \text{ s}$) zu der für die Nickelabscheidung charakteristischen Potentialverschiebung. Folglich hat neben dem Beschleuniger auch der im Phosphatierbad gelöste Luftsauerstoff einen großen Einfluss auf die Nickelabscheidung. Die Kapazitätswerte sind hier von vorne herein ca. 5 mal höher als in ungespülten Bädern. Folglich käme es schon in den ersten Sekunden nach dem Eintauchen des Bleches zur Verstärkung der Passivschicht. Der fehlende Sauerstoff macht sich besonders während der Nickelzementation ($t_{\text{Phos}} = 40 \text{ s}$) mit außergewöhnlich hohen Kapazitätswerten von bis zu $70 \mu\text{Fcm}^{-2}$ bemerkbar. Um die Kapazität einer oxidfreien Zinkoberfläche zu ermitteln, wurden Vergleichsmessungen an Reinzinkblechen (Godfellow, vgl. Kap. 2.1.1) in einer 0,5 molaren Sulfatlösung (pH 5,1) bei Raumtemperatur durchgeführt (vgl. Abb. 4.4-6). Ausgehend von pH 5,1 wurde die Lösung nach 180 s durch sukzessive Zugabe von Schwefelsäure auf pH 3,5 angesäuert. Die Hydroxid- bzw. Oxidbelegung wird dabei quantitativ abgelöst und so ergibt sich mit ca. $80 \mu\text{Fcm}^{-2}$ die Kapazität der freien Zinkoberfläche. Die in der mit Stickstoff ausgegasteten Phosphatierlösung gemessene Kapazität von $70 \mu\text{Fcm}^{-2}$ (vgl. Abb. 4.4-3) liegt in einer vergleichbaren Größenordnung.

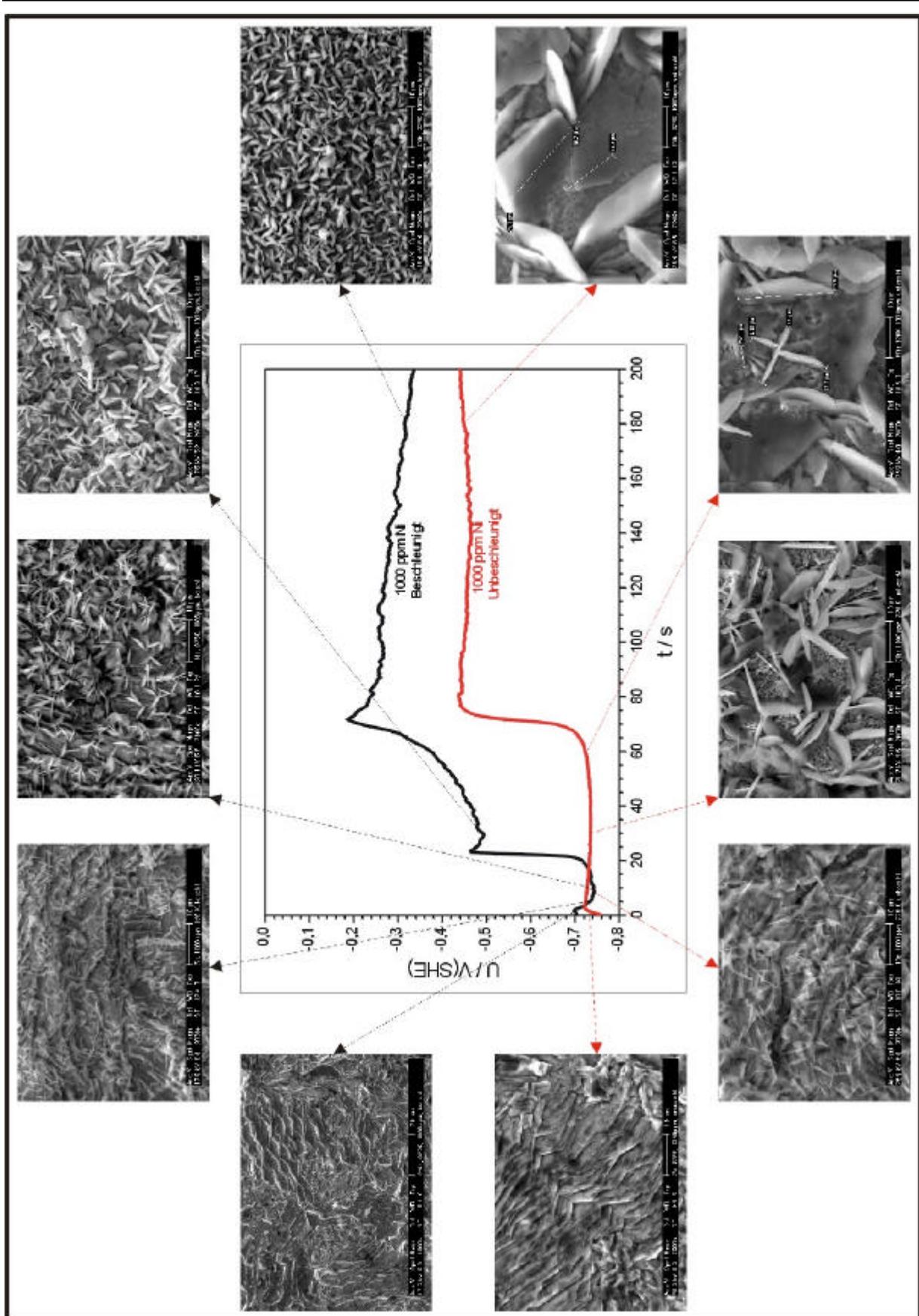


Abb. 4.4-5: Verknüpfung von REM - Bildern und Ruhepotentialen in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit t_{Phos} . Die im unbeschleunigten System erhaltenen Kristalle sind deutlich größer als die im beschleunigten System (siehe oben).

Hierbei muss noch berücksichtigt werden, dass nach 40 s schon eine Teilphosphatierung stattgefunden hat. Des Weiteren werden die beiden Proben unterschiedlich rau gewesen sein, da die in der Sulfatlösung vermessene Probe schon 180 s bei pH 5,1 gebeizt wurde. Die Kapazität wurde aber in beiden Fällen auf die geometrische Substratoberfläche bezogen. Bei ungespülten Bädern lagen die gemessenen Kapazitätswerte ($< 2 \mu\text{Fcm}^{-2}$, vgl. Abb. 4.4-3 a2) deutlich unterhalb der Kapazitätswerte oxidfreier Zinkoberflächen ($70 - 80 \mu\text{Fcm}^{-2}$). Da aber zu keinem Zeitpunkt vergleichbare Kapazitätspeaks auftraten, war die Oxidschicht folglich auch nie ganz abgelöst. Eine Reduktion der Oxide ist bei den Potentiallagen aus thermodynamischer Sicht unmöglich und eine vollständige Ablösung findet somit aufgrund der schnellen pH - Verschiebung nicht statt.

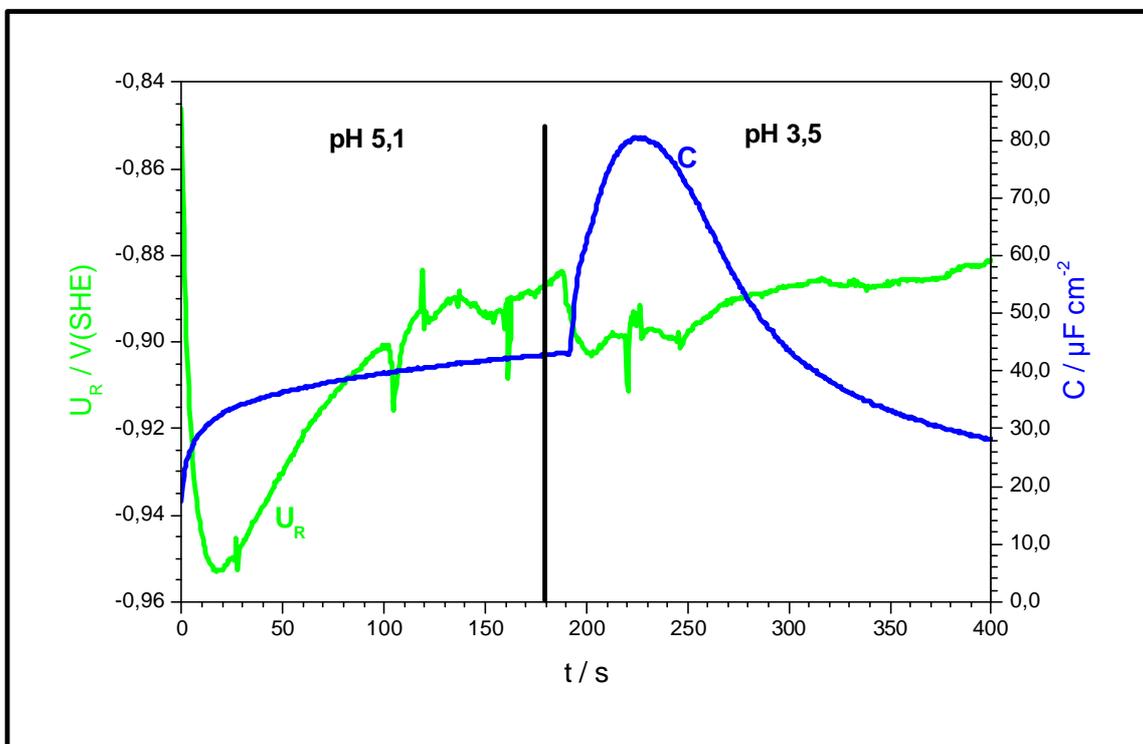


Abb. 4.4-6: Ruhepotential- und Kapazitätsmessungen an einem Zinkblech in 0,5 molarer Sulfatlösung (pH 5,1). Nach 180 s wurde der pH durch Schwefelsäurezugaben von 5,1 auf 3,5 gesenkt. Durch die pH - Erniedrigung konnte die Hydroxidbelegung abgelöst werden und es ergibt sich mit $80 \mu\text{Fcm}^{-2}$ die Kapazität der freien Oberfläche. Das Absinken entsteht durch Wasserstoffbelegung.

Folglich sind und bleiben die Bleche sowohl in beschleunigten als auch in unbeschleunigten Bädern während der Phosphatierung oxidbehaftet. Der die Nickelabscheidung begleitende Kapazitätspeak entsteht durch Dominanz der Nickelbedeckung, welche auch die Ablösung der Oxidschichten bewirken. In den zuvor mit Stickstoff gespülten Bädern können die aktiven Substratoberflächen mangels gelöstem Sauerstoff nicht sofort wieder durch neue Passiv-

schichten belegt werden (Abb. 4.4-3 b2.). Laut Pourbaix (vgl. Abb. 3.2-5) wäre dies aber schon ab pH 7 möglich. Der darauf folgende, ebenso schnelle Kapazitätsabfall liegt an einem neu einsetzenden Kristallwachstum. Hervorgerufen durch die an der Nickelabscheidung erleichtert ablaufende Wasserstoffentwicklung.

4.4.3 Nickelabhängigkeit der Phosphatierung

Variiert man die Nickelkonzentration in den beschleunigten Bädern, so ergeben sich unterhalb von 400 ppm Ni²⁺ deutliche Zementationsbeeinträchtigungen, ersichtlich am Potentialverlauf in Abb. 4.4-7. Unterhalb von 400 ppm Ni²⁺ ist keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten (vgl. Kapitel 4.2.2). Das schnelle Kristallwachstum führt nach $t_{\text{Phos}} = 20$ s immer zu günstigen

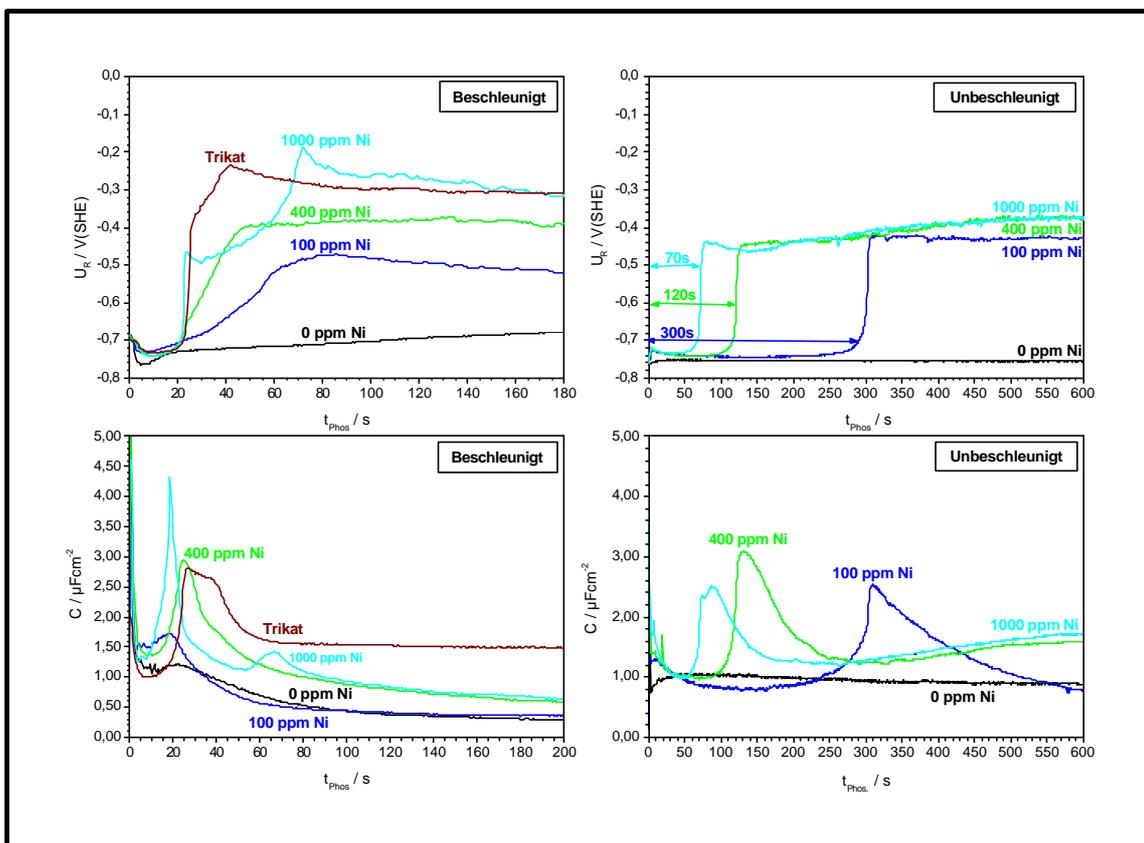


Abb. 4.4-7: Nickelabhängige Kapazitäts- und Ruhepotentialmessungen bei der Phosphatierung von E - Zink als Funktion der Phosphatierzeit (t_{Phos}). Gemessen wurde sowohl in Nitrit / Nitrat - beschleunigter als auch in unbeschleunigter Phosphatierlösung. Im beschleunigten Fall steigen die Endpotentiale mit zunehmenden Nickelgehalt an und die Kapazitätspeaks werden immer schärfer, ein Indiz für eine auf schnellere Nickelzementation. Die Wasserstoffentwicklung ist nur oberhalb von 400 ppm Nickel beobachtbar (vgl. Kapitel 4.2.2). Im unbeschleunigten Bad ist das Endpotential von der Badkonzentration des Nickels unabhängig. Die Abscheidungszeitpunkte (Potentialsprünge) sind jedoch sehr konzentrationsabhängig, Die Kapazität spiegelt diese Abhängigkeit ebenfalls wieder.

Zementationsbedingungen (vgl. Abb. 4.2-3). Das Ausmaß der Zementation ist dann nur noch von der zur Verfügung stehenden Nickelionenmenge abhängig. Mit weiter voranschreitender Phosphatierzeit steigt die Zinkkonzentration in den Poren wieder an und die Bedingungen der Abscheidung verschlechtern sich. Das System geht in einen quasi stationären Zustand über. Die Kapazitätspeaks werden mit zunehmender Nickelkonzentration immer schärfer. Der Grund liegt in der schnelleren Zementation der damit verbundenen größeren Stoffumsetzung. Im Anstieg werden mehr Lokalelemente gebildet und der schnellere Abfall kommt durch schneller ablaufendes Schichtwachstum zustande. Das Triaktionenbad hat eine Sonderstellung, die hier enthaltenen Manganionen werden dem Nickel beim Kristalleinbau bevorzugt. Auf diese Weise stehen mehr Nickelionen für die Zementation zur Verfügung.

Im unbeschleunigten Bad wirkt sich die Variation der Nickelkonzentration hingegen mehr auf den zeitlichen Ablauf der Nickelzementation aus. Die Ursache liegt in der kleineren Gesamtkristalloberfläche (vgl. Kapitel 4.4.2). Je kleiner die Nickelkonzentration ist, um so länger dauert es, bis für die Abscheidung günstige Verhältnisse in der Randschicht vorliegen. In allen Fällen wird lediglich die γ -Phase erreicht. Bei Nickelgehalten größer 100 ppm wird ein mit dem beschleunigten Bad vergleichbares Endpotential nach $t_{\text{phos}} = 1000$ s erreicht. Die Kapazitätspeaks verlaufen, wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben, immer parallel zur nickeldominierten Legierungsabscheidung. Der erneute Anstieg nach 250 s spiegelt die langsam fortschreitende Nickelabscheidung und die daraus resultierende Oxidzusammensetzung wieder.

4.4.4 Phosphatierung mit verzögerter Nickelzugabe

Wie sich in den vorhergehenden Kapiteln (4.4.1, 4.4.2 sowie 4.4.3) bereits andeutete, lässt sich der nickelhaltige Phosphatierprozess in zwei Teilschritte (Teilbeschichtungen) unterteilen. Auf der einen Seite in die pH-abhängige Fällungsreaktion der Phosphatschichtbildung und auf der anderen Seite in eine galvanische Zink-Nickel-Legierungsbildung, abhängig vom $\text{Zn}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ -Elementverhältnis. Beide Prozesse können prinzipiell unabhängig voneinander ablaufen, indem man für eine reine Phosphatierung ein nickelfreies Phosphatierbad und für eine Nickelabscheidung ein galvanisches Vernicklungsbad (Watts-Bad, vgl. Kapitel 2.2.5) verwendet. In den nickelhaltigen Phosphatierbädern liegen nun Bedingungen vor, welche prinzipiell beide Beschichtungen erlauben, jedoch in Hinblick auf den pH-Wert, Elementgehalten und der Prozessführung für die Phosphatschichtbildung optimiert sind. Die Phosphatierung dominiert somit den Reaktionsablauf. In den vorhergehenden Kapiteln waren die Nickelionen schon von Anfang an ($t_{\text{phos}} = 0$ s) im Phosphatierbad enthalten. Auf diese

Weise können beide Prozesse „parallel“ ablaufen und sich auch gegenseitig beeinflussen, da es gemeinsame Reaktionskomponenten wie z.B. Zn^{2+} - und Ni^{2+} - Ionen gibt. So werden bei der Phosphatschichtbildung bevorzugt Zinkionen eingebaut, was dann das Elementverhältnis in der Diffusionsschicht zugunsten des Nickels verschiebt und somit eine galvanische Nickel / Zink - Legierungsabscheidung begünstigt. Durch die an der Legierung einsetzende Wasserstoffentwicklung wurde wiederum der pH - Wert effektiver verschoben, was die Phosphatschichtbildung verstärkt. Es stellt sich nun die Frage, ob eine Nickelabscheidung, egal in welcher Form, auch ohne paralleles Phosphatkristallwachstum möglich ist. In diesem Kapitel werden daher Messungen diskutiert, in denen das Nickel zeitverzögert, das heißt erst nach einer Phosphatierzeit von $t_{\text{Phos.}} = 180$ s in bereits gelöster Form (vgl. Kapitel 2.2.3) zugesetzt wurde. Das Kristallwachstum war zu diesem Zeitpunkt bereits abgeschlossen und entfiel somit als Einflussgröße. Nach $t_{\text{Phos.}} = 180$ s sind im beschleunigten System bereits etwa 90 - 95 % der Substratoberfläche mit Hopeitkristallen belegt und in den Poren liegt ein stationäres Gleichgewicht und passiviertes Zink vor (vgl. Abb. 4.1-4 und die Kapitel 3.1 und 4.4.2). Nach der Nickelzugabe dauert es dann noch weitere 20 s bevor eine Einwirkung des Nickels auf den Potentialverlauf in Abb. 4.4-8 erkennbar wird.

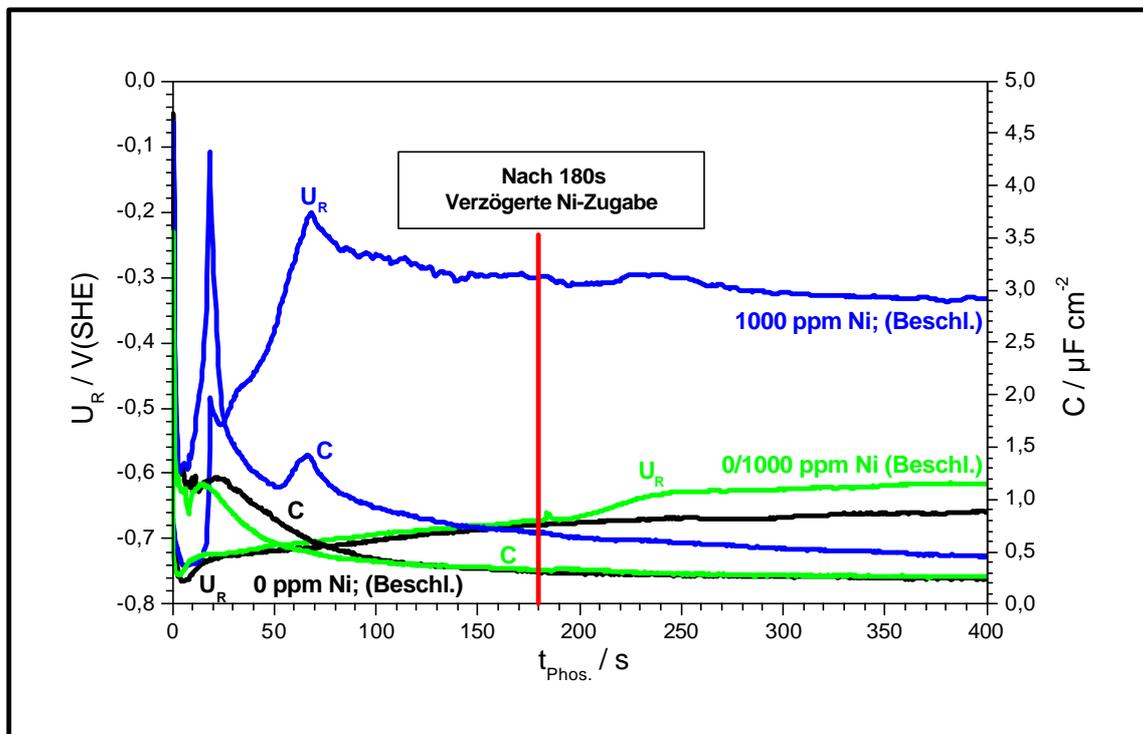


Abb. 4.4-8: Das Diagramm zeigt Potential- und Kapazitätsänderungen im beschleunigten Phosphatierbad, welchem nach einer Phosphatierzeit von $t_{\text{Phos.}} = 180$ s 1000 ppm gelöstes Nickel (als $Ni(NO_3)_2$) zugesetzt wurde (vgl. Kapitel 2.2.3). Der zu beobachtende Nickeleinfluss auf den Potentialverlauf war marginal und bei der Kapazität war gar kein Einfluss zu beobachten (vgl. Abb. 4.4-1).

Das Endpotential nach 400 s Gesamtphosphatierzeit war dann jedoch mit $-0,62$ V nur um 40 mV positiver als das eines durchgehend nickelfreien Bades. Wäre das Nickel in den verbliebenen Poren quantitativ zementiert worden, hätte das Endpotential jedoch deutlich positiver sein müssen. Darüber hinaus waren weder eine Verfärbung noch eine H_2 -Entwicklung nach der Nickelzugabe zu beobachten. Es ist somit wahrscheinlicher, dass das verzögert zugegebene Nickel nur zu einer nickelarmen Legierungsbildung führte, vergleichbar mit den η -, δ/γ -Phasen (Kapitel 3.2.3 und 4.4.1). Der Grund liegt im ungünstigen Elementverhältnis von Zink zu Nickel in der Diffusschicht, da das Zink nicht mehr durch Kristallwachstum aus der Randschicht entfernt werden konnte, waren die Bedingungen für eine nickelreiche Legierung unzureichend. Da sich zudem weder eine Verfärbung noch deutliche Potentialverschiebung oder eine Wasserstoffentwicklung zeigten, verwundert es auch nicht, dass sich eine verzögerte Nickelzugabe auch nicht auf den Kapazitätsverlauf auswirkt. Es kommt also ebenfalls zu keinem erneuten Schichtwachstum (vgl. Abb. 4.2-2). Dieser Versuch macht somit deutlich, wie sehr beide Teilprozesse (Phosphatschichtbildung und Legierungsabscheidung) miteinander verknüpft sind und von einander abhängen. Die Ausbildung einer nickelreichen Legierung, vergleichbar mit der α -Phase in Abb. 4.4-2, kann somit in beschleunigten Bädern nur in Verbindung mit gleichzeitigen Phosphatkristallwachstum zustande kommen. Ein weiterer, wichtiger Punkt bei der Abscheidung ist die Oberflächenbeschaffenheit des Substrates, da die Stromdichten unter diesen Umständen lokal sehr unterschiedlich sind.

Zeitverzögerte Nickelzugaben (nach einer Phosphatierzeit von $t_{\text{Phos.}} = 180$ s) in unbeschleunigten Bädern (vgl. Abb. 4.4-9) zeigen im Vergleich zu den Beschleunigten (Abb. 4.4-8) deutlich größere Einflüsse der Nickelionen auf die Potentiallagen und somit auch auf den Nickelanteil in der Legierungsphase der verbliebenen Poren. Nach der Nickelzugabe kommt es sehr schnell zu Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche, erkennbar durch eine kurzzeitige Kapazitäts- und Potentialzunahme welche auf den Nickeinfluss zurückzuführen sind. Der darauf folgende deutliche Kapazitätsabfall kann als ein neu einsetzendes Kristallwachstum interpretiert werden. Die Kurvenverläufe sowohl von Ruhepotential- als auch Kapazität gleichen denen der Bäder, welche von vorn herein 1000 ppm Nickel enthalten. Da sich die Verläufe so ähneln, finden in beiden Fällen auch gleiche Abläufe statt. So zeigt der Zeitablauf bei verzögerter Zugabe eine Nickelabscheidung nach ebenfalls 70 s ($t_{\text{Phos.}} = 260$ s), gemessen nach der kurzzeitigen Kapazitätszunahme. Folglich ist es in unbeschleunigten Bädern möglich, die Reaktionsbedingungen im Bad zugunsten einer Abscheidung nickelreicher

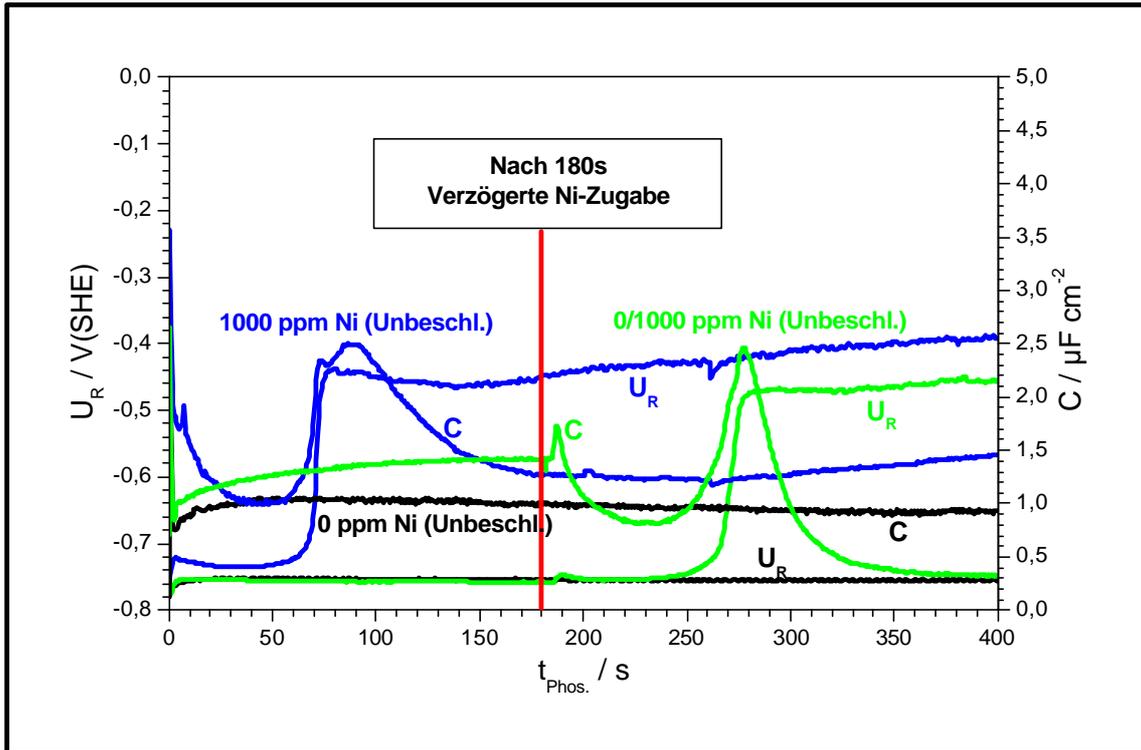


Abb. 4.4-9: Das Diagramm zeigt Potential- und Kapazitätsänderungen im unbeschleunigten Phosphatierbades, welchem nach einer Phosphatierzeit von $t_{phos.} = 180$ s 1000 ppm gelöstes Nickel (als $NiSO_4$) zugesetzt wurde. Der Kapazitätspeak kann durch erste Wechselwirkungen mit der Oberfläche entstanden sein, wodurch sich Oxid ablöst und ein verstärktes Kristallwachstum angeregt wurde. Ersichtlich durch die darauf folgende Kapazitätserniedrigung. Im folgenden kommt es zu der bereits in den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 diskutierten Nickelabscheidung. Die Endkapazität nach 400 s Phosphatierung entspricht dem eines beschleunigten Bades.

Legierungen (α / γ -Phase) zu verschieben. Die gravimetrischen Messungen des Kapitels 4.2.1 (vgl. Abb. 4.2-1 und Abb. 4.2-2) zeigten, dass dabei Schichtgewichte bis zu 12 gm^{-2} erreicht werden können, das bedeutet 2,7 mal mehr, als in nickelfreien Bädern und 1,5 mal mehr als die Bäder, welche von vorn herein Nickel enthielten. Somit können die Zinkionen durch erneut einsetzendes Kristallwachstum aus der Diffusionsschicht entfernt werden. Ein wichtiger Punkt ist dabei die geringere Oberflächenbelegung durch bereits vorhandene Phosphatkristalle. Dadurch wird ein stärkerer Beizangriff und somit eine effektivere pH-Wertverschiebung erst möglich. Aufgrund der 70 sekundigen Zeitverzögerung ist es wahrscheinlich, dass es zur Neukristallisation kommt und die zu diesem Zeitpunkt bereits existierenden Phosphatkristalle keine große Rolle bezüglich des Zinkeinbaus haben. Das Endpotential entspricht in etwa dem eines unbeschleunigten Bades, welches von Anfang an Nickel enthält. Vergleichsmessungen in klassischen Vernickelungsbädern (vgl. Kapitel 2.2.5, 2.2.6 und Abb. 4.4-10) zeigen, dass unter stromlosen Bedingungen kein, mit der Phosphatie-

rung vergleich-bares Endpotential erreicht werden kann. Die Begründung liegt einerseits in einer unzureichenden Säurepufferung. Der pH verschiebt sich schnell in den neutralen Bereich und die Elektrodenoberfläche passiviert. So zeigen die Kapazitätskurven in Abb. 4.4-10 mit $1 \mu\text{Fcm}^{-2}$ eine durchgehend passive Oberfläche. Lediglich in einem unverdünnte Wattsbad

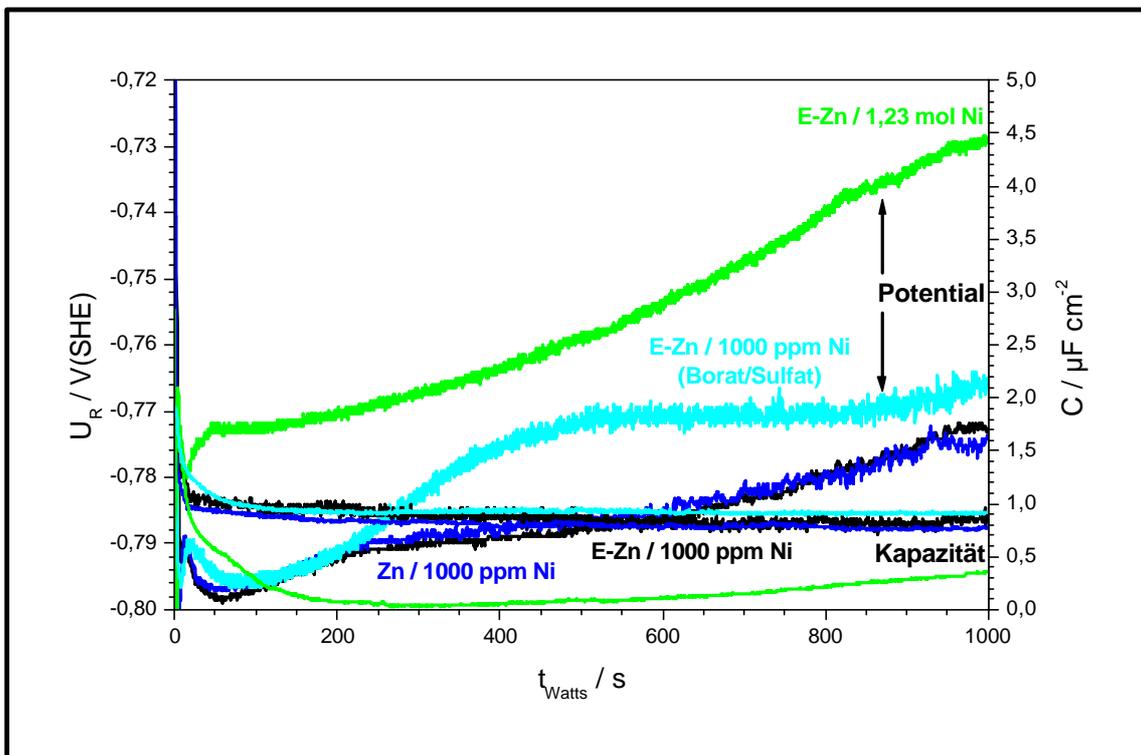


Abb. 4.4-10: Die hier abgebildeten Ruhepotential- und Kapazitätsmesskurven wurden im unverdünnten Wattsbad (vgl. Kapitel 2.2.5), in einem auf 1000 ppm Nickel verdünnten Wattsbad, bzw. in einem Borat / Sulfatbad (vgl. Kapitel 2.2.6) aufgenommen. Als Substrat dienten Zinkbleche von Godfellow bzw. technische E- Zn - Bleche. Die Temperatur betrug 70°C und der pH 2,8. Selbst bei Nickelgehalten von bis zu $1,23 \text{ mol}^{-1}$ konnte laut Potentiallage (vgl. Abb. 3.2-4) keine nickelreiche Legierungsschicht abgeschieden werden.

($1,23 \text{ mol}^{-1} \text{ Ni}$) erhält man eine mit dem Potential langsam anwachsende Kapazität. Der Grund liegt in der hier langsam zunehmenden Oberflächenmodifizierung durch Nickel und der sich damit verändernden Oxidstruktur (vgl. Kapitel 4.4.2). Im Borat / Sulfat - Bad, welches eine dem Phosphatierbad vergleichbare Pufferung besitzt, kommt es ebenfalls zu keiner nickeldominierten Legierungsbildung. Die Oberfläche passiviert sich zwar langsamer, was für eine bessere Pufferung spricht. Das macht deutlich, dass auch der Zinkeinbau in die Phosphatkristalle eine große Rolle spielt.

4.4.5 Phosphatierung nickelhaltiger Substrate

Bei allen bisherigen Untersuchungen lag das Nickel nur in Form seiner im Bad gelösten Ni^{2+} -Ionen vor. Die Verfügbarkeit in der Randschicht hängt somit sehr wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit der Nickelionen ab, bzw. von der erzwungenen Konvektion (Rührung, vgl. Kapitel 4.4.6). Unter Verwendung von Neuralith (12 % Nickel) oder anderer, nickelhaltiger Zinkbleche kommt legiertes Ni^0 als weitere Nickelquelle hinzu. Wesentliche Unterschiede zum Badnickel gibt es hierbei in der:

- Verfügbarkeit des Nickels (Nickel - Nachtransport)
- Oxidationsstufe des Nickels (Ni^0 im Gegensatz zu Ni^{2+})
- Gesamtmenge des verfügbaren Nickels

Eine Folge der aufgeführten Unterschiede ist eine Veränderung im zeitlichen Ruhepotential- und Kapazitätsverlauf nickelfreier Bäder, wie er exemplarisch in Abb. 4.4-11 (beschleunigt) zu sehen ist. Untersucht wurden Zn - Ni - Bleche, welche laut RFA - Bestimmung 0, 7, oder 22 mgm^{-2} Nickel enthielten, bzw. im Falle des Neuralith sogar einen Nickelanteil von 12 % besaßen (vgl. Abb. 4.4-11). Das Ruhepotential steigt hier aufgrund des veränderten Transportmechanismus viel langsamer an, da das Nickel nur durch den korrosiven Beizprozess während der Phosphatierung frei gesetzt werden kann. So ist auch die deutliche Abhängigkeit vom Nickelgehalt im Blech zu erklären. Der Potentialanstieg beginnt mit zunehmendem Nickelgehalt im Blech früher. Erreicht man dabei die vergleichsweise hohen Nickelkonzentration des Neuralithblechs, so ist der Nickeleinfluss bereits im Startpotential erkennbar. Das Endpotential wurde schon nach $t_{\text{phos}} = 60$ s erreicht. So findet sich auch nur bei Neuralith ein den Potentialsprung begleitender Kapazitätspeak, welcher an den 1000 ppm Ni - Graphen in Abb. 4.4-1 erinnert. Das Endpotential ist jedoch eher mit denen der anderen nickelhaltigen Bleche vergleichbar. Der Ursache ist in der schnelleren und größeren Verfügbarkeit des Nickels zu suchen. Es existieren von Anfang an Zink - Nickel - Lokalelemente in großer Anzahl, welche an die bereits in Kapitel 4.4 beschriebene Beschleunigerfunktion wahrnehmen können und die Phosphatschichtbildung so zusätzlich beschleunigen. Der „Umweg“ über eine Zementation muss hier nicht erfolgen. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund für das vergleichsweise niedrige Endpotential der in Abb. 4.4-11 abgebildeten Neuralithkurve. Die Schichtbildung erfolgt so schnell, dass der Beizangriff zu schnell beendet ist, als dass eine weitergehende Nickelanreicherung (höhere Potentiale) in den Poren möglich wäre. Die vergleichsweise hohe Endkapazität bei Neuralith ist mit denen der

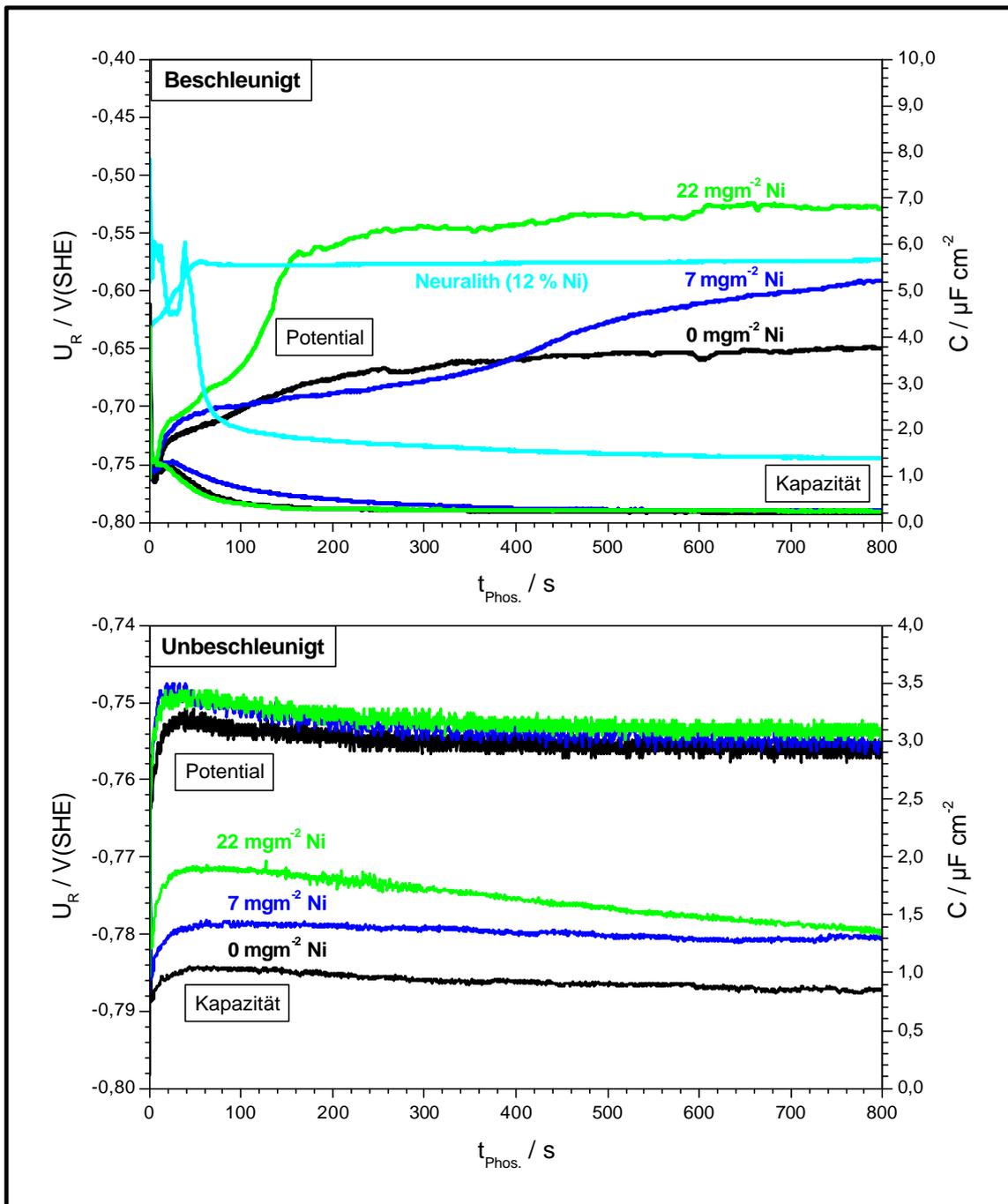


Abb. 4.4-11: Vergleichende Auftragung der in nickelfreien Phosphatierbädern aufgenommenen Ruhepotential- (U_R) und Kapazitätsmessungen (C). Die E- Zinkbleche enthielten zwischen 0 - 22 mgm⁻² Nickel, bzw. im Falle des Neuralith sogar 12 % Ni. Im unbeschleunigten Phosphatierbad ist im Gegensatz zum Beschleunigten ($U_R = -0,75 \text{ V} < U_{R, \text{Beschleunigt}}$) kein Nickeinfluss im Potentialverlauf erkennbar. Lediglich die Kapazität nimmt mit zunehmendem Nickelgehalt leicht zu, hervorgerufen durch das oberflächenaktive Nickel. Durch den Beschleunigereinfluss kommt es hingegen zu Nickelanreicherungen in den Poren.

1000 ppm Ni - Kurve in Abb. 4.4-1 vergleichbar. Bei den anderen Blechen (7 / 22 mgm⁻² Ni) muss es, analog zu den Versuchen mit nickelfreien Blechen, erst zur Nickelanreicherung an

der Oberfläche kommen. Es existieren zwar zu Anfang auch hier Lokalelemente, die Lokalelementdichte reicht jedoch nicht aus, um eine merkliche Beschleunigung herbei zu führen. So sind auch die Kapazitätsverläufe eher mit denen einer nickelfreien Phosphatierung vergleichbar. Eine stark beschleunigende Wirkung, wie sie bei Neuralith vorliegt, ist hier auszuschließen. Die Phosphatierung wird daher bezüglich ihrer Phosphatiergeschwindigkeit mit der nickelfreien Phosphatierung vergleichbar sein. Lediglich die Endpotentiallagen zeigen ein Vorhandensein von Nickel in den Poren an.

Bei unbeschleunigten (Nitrit- / Nitratfrei), nickelfreien Bädern ist der Einfluss des im Blech legierten Nickels nur in geringem Maße erkennbar. Lediglich die Kapazität zeigt eine geringe Wertzunahme mit anwachsendem Nickelanteil in der Legierung. Aufgrund der vorliegenden Ruhepotentiallagen ist eine dem beschleunigten Bad vergleichbare Anreicherung auszuschließen. Der Phosphatierprozess verläuft analog zur nickelfreien Probe. Der Grund liegt in der fehlenden Nickelkorrosion. Im beschleunigten Bad kann Nickel durch beschleunigendes Nitrat ($U_0 = 0,936 \text{ V}$) [79] korrodiert werden. Es geht in Lösung und scheidet sich an einer anderen Position wieder ab. Auf diese Weise kann es im beschleunigten Bad zu einer Nickelanreicherung in den Poren kommen. Bei pH 3 reicht die Oxidationskraft ($U = -0,177 \text{ V}$) der Protonen zwar auch aus, um Nickel zu korrodieren ($U_0 = -0,24 \text{ V}$), jedoch wird der pH-Wert zu schnell in's neutrale Milieu verschoben (vgl. Abb. 3.2-5), als dass die Nickelkorrosion lange genug andauern könnte [78].

Eine vergleichende U_k und C-Messkurvenauftragung der im 0 ppm Nickel-Bad phosphatierten nickelhaltigen Substrate (Neuralith, 22 mgm^{-2} Nickel im Blech), mit den 100 ppm Nickelkurven aus Kapitel 4.4 ist in Abb. 4.4-12 aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Endpotentiale der beschleunigten Bäder vergleichbar sind und somit auch ähnliche Porenzustände bei Phosphatierung vorliegen müssen. Da das Nickel im nickelhaltigen Bad jedoch schneller zur Verfügung steht, wird das Endpotential hier früher erreicht. Würde der Nickelanteil in der Legierung weiter erhöht, ausgehend von 22 mgm^{-2} , so würde auch hier das Endpotential früher erreicht werden können. In unbeschleunigten Bädern unterscheiden sich die beiden Graphen deutlich voneinander. Der Grund liegt im jeweils unterschiedlich hemmenden Reaktionsschritt. Im Falle nickelhaltiger Bleche ist der zu schwache Beizangriff und die somit zu geringe Nickelanreicherung an der Substanzoberfläche limitierend, wohingegen in nickelhaltigen Bädern ein ausreichender Nachtransport gewährleistet ist und der entscheidende Schritt in der Nickelabscheidung durch das Verhältnis von Zink zu Nickel in der Diffusionsschicht gegeben ist (vgl. Kapitel 4.4).

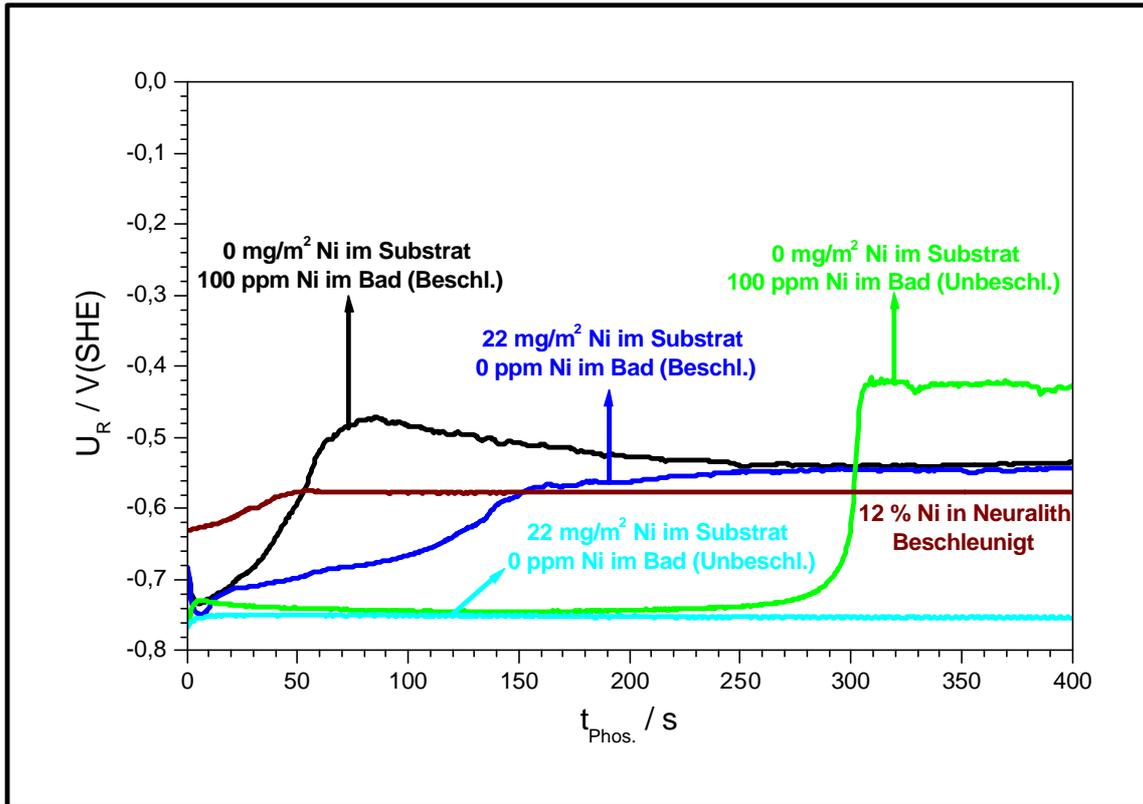


Abb. 4.4-12: Ruhepotentialauftragungen in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit. Die Standardphosphatierbäder enthielten 0 bzw. 100 ppm Ni. Das Endpotential der nickelhaltigen Bleche ist in beschleunigten Lösungen mit dem eines 100 ppm Ni - Phosphatierbad vergleichbar. Lediglich die zeitlichen Abläufe unterscheiden sich, da das Nickel im Falle der nickelhaltigen Bleche erst aus dem Metall heraus gelöst werden muss. Im unbeschleunigten Bad unterscheiden sich hingegen die Graphen deutlich von einander (vgl. Abb. 4.4-11).

4.4.6 Diffusionsabhängigkeit

Wie bereits in Kapitel 4.4 besprochen, ist das Zn^{2+} / Ni^{2+} - Verhältnis in der Randschicht von sehr großer Bedeutung für die Legierungszusammensetzung. Je mehr Ni^{2+} aus dem Elektrolyt an die Substratoberfläche gebracht werden kann, um so früher kann es auch zur Abscheidung einer nickeldominierten Legierung kommen und somit zum Potentialsprung. So verkürzt sich die Phosphatierzeit (t_{Phos}) bis zum abscheidungskennlichen Potentialsprung mit zunehmender Rührgeschwindigkeit von $t_{Phos} = 28$ s auf $t_{Phos} = 18$ s (vgl. Abb. 4.4-13). Das Endpotential und somit der Porenzustand zeigt hingegen keine Abhängigkeiten von der jeweiligen Konvektion. So differieren die Zeitpunkte der einsetzenden Potentialsprünge (nickeldominierte Legierungen) zwischen einem ungerührtem Bad (0 upm) und einem mit 900 upm gerührtem Bad in einem Zeitfenster von ca. 10 s. Darüber hinaus ist auch eine Veränderung im Abscheidungsverlauf zu erkennen. Bei geringerer Konvektion (300 upm, Standardgeschwindigkeit) verläuft die Abscheidung über 2 Stufen. Beginnend mit einem ersten steilen Potentialsprung

auf -0,5 V und einem darauf folgenden zweiten Potentialanstieg hin zum Endpotential von -0,3 V. Bei hoher Konvektion (900 upm), verläuft die Zementation hingegen in einem Schritt. Es besteht somit eine große Diffusionsabhängigkeit. Manganhaltige Bäder, wie hier das verwendete Trikationenbad (Gardobond 24 TA; vgl. Kapitel 2.2.3) nehmen dabei eine Sonderstellung ein. Die im Bad vorhandenen Manganionen (Mn^{2+}) werden leichter in die Kristalle eingebaut und verdrängen so Ni^{2+} aus der Phosphatschicht. Als Folge stehen mehr Nickelionen für die Legierungsbildung zur Verfügung und somit ist auch hier eine einstufige Nickelabscheidung möglich.

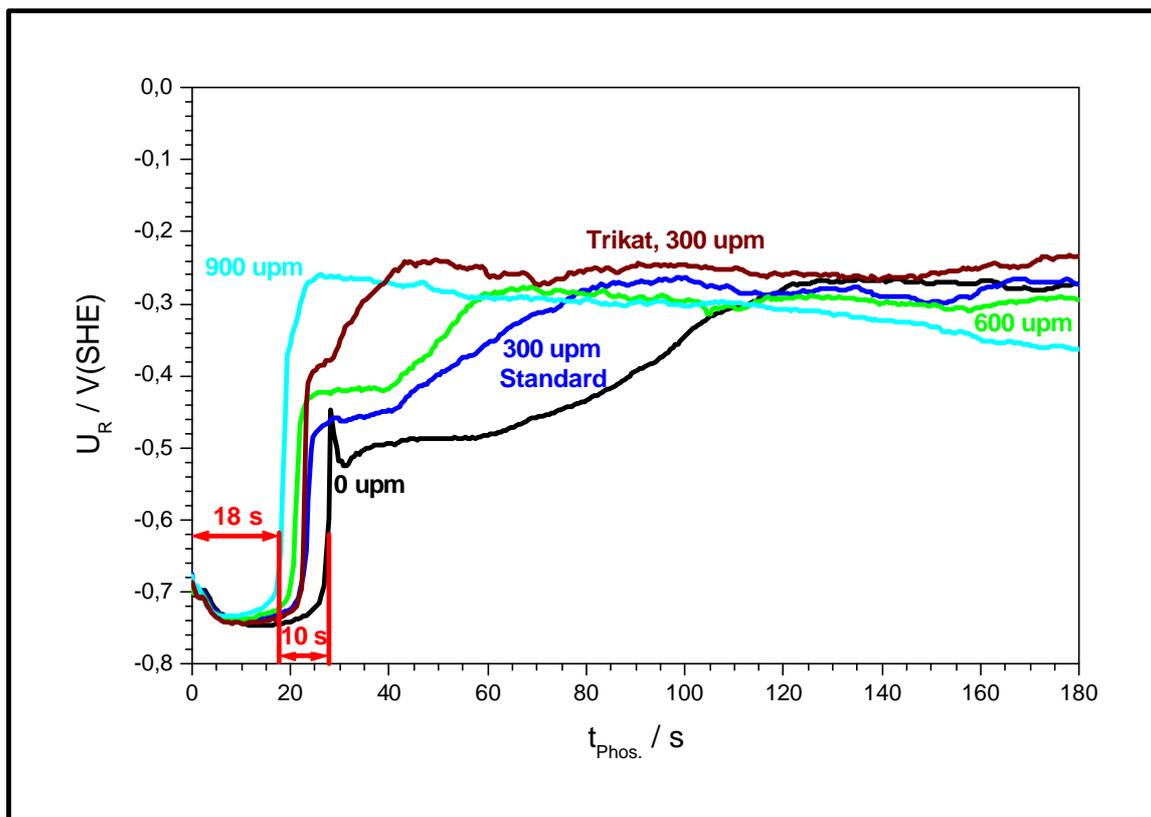


Abb. 4.4-13: Ruhepotentialauftragungen in Abhängigkeit von $t_{Phos.}$ und der Rührgeschwindigkeit. Vermessen an E - Zink in einem beschleunigten 1000 ppm Nickel - Standardbad. Die Rührgeschwindigkeit (upm) wurde zwischen 0 und 900 upm variiert. Die Rührung hat keine Einwirkung auf das Endpotential, jedoch einen großen Einfluss auf den zeitlichen Ablauf der Legierungsbildung (vgl. Abb. 4.4-2). Die Nickelabscheidung beginnt mit zunehmender Rührung immer früher und sie kann in einem Schritt erfolgen. Eine Ausnahme macht hier das Trikationenbad (vgl. Abb. 4.4-7).

Die in Abb. 4.4-14 dargestellte kapazitive Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit zeigt, dass das Kapazitätsmaximum mit zunehmender Rührgeschwindigkeit früher erreicht wird, korrespondierend zu U_R in Abb. 4.4-13 (vgl. Kapitel 4.4.1). Die mit ansteigender Rührung sinkende Endkapazität ist auf eine bessere Phosphatierung zurückzuführen, da auch mehr

Phosphat und Zinkionen herangeführt werden. Der abweichende Verlauf der Trikationenkurve ist auf die Manganionen zurück zu führen. Sie beeinflussen die Phosphatierung, indem sie leichter eingebaut werden als die Nickelionen, und damit auch die Zementation.

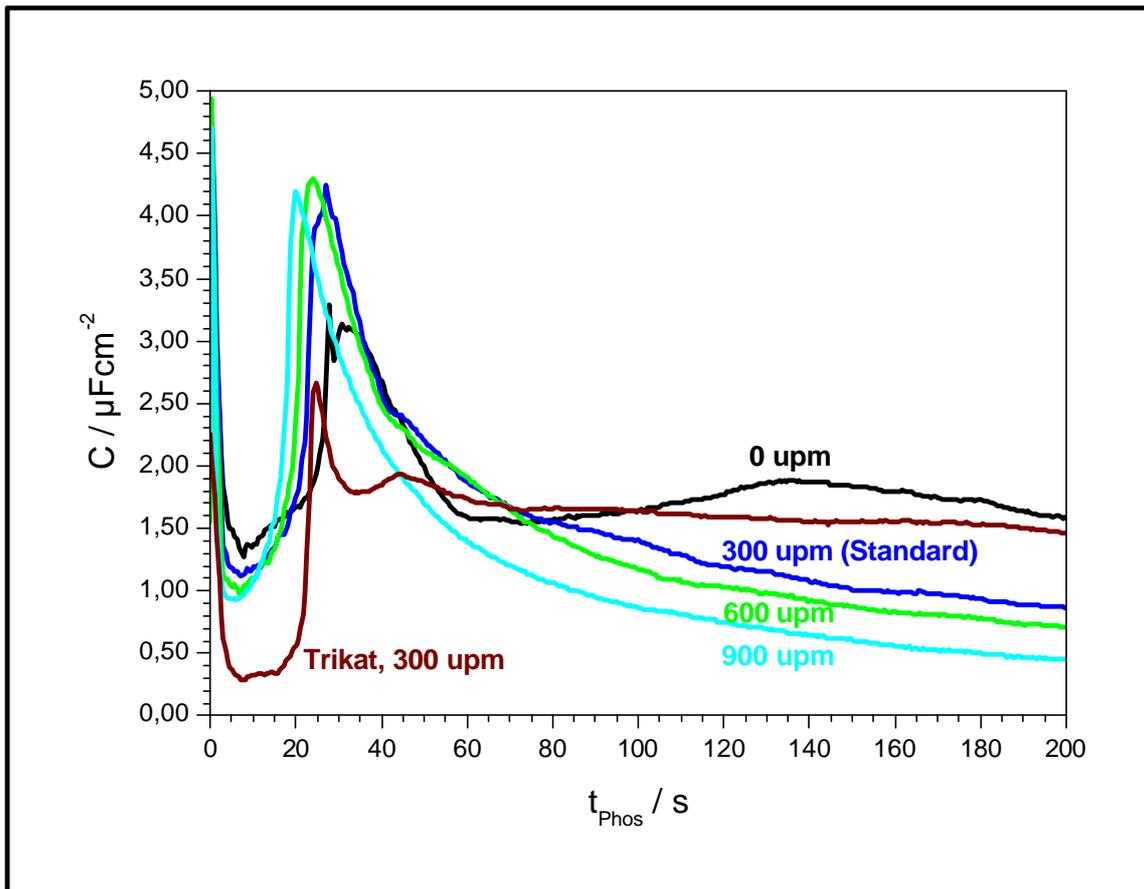


Abb. 4.4-14: Kapazitätsauftragungen in Abhängigkeit von t_{phos} und der Rührgeschwindigkeit. Vermessen an E-Zink in einem beschleunigten 1000 ppm Nickel - Standardbad. Die Rührgeschwindigkeit (upm) wurde zwischen 0 und 900 upm variiert. Die Rührung zeigt keine eindeutige Einwirkung auf das Kapazitätsmaximum, jedoch hat sie einen großen Einfluss auf den Zeitpunkt des Kapazitätsanstiegs (vgl. Abb. 4.4-13) und auf die Endkapazität. Eine Ausnahme macht hier das Trikationenbad.

4.4.7 Phosphatierung in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Phosphatierung verzinkter Bleche wurde ein beschleunigtes, Nickel - haltiges (1000 ppm) Standardbad verwendet (vgl. Kapitel 2.2.3, FS = 1,3; GSS = 16,66; s = 0,08). Die Phosphatiertemperaturen variierten dabei zwischen 10 und 70 °C. Bei den niedrigeren Temperaturen (10 und 20 °C) kommt es gemäß Abb. 4.4-15 nur zu einem Nিকেleinbau in die Phosphatschicht. Eine Zementation des Nickels ist aufgrund der vorliegenden Potentiallagen auszuschließen, da die nach 180 s erreichten Endpotentiale mit denen des nickelfreien Bades vergleichbar sind. Das mittels RFA gefundene Gesamtnickel (Ni_{Gesamt}) wird bei diesen Temperaturen somit nur in die Phosphatkristalle eingebaut. Erst bei Badtemperaturen ≥ 30 °C ist ein erkennbarer Nিকেleinfluss im Potentialverlauf zu sehen und somit eine Nickelzementation nachweisbar. Ni_{Gesamt} steigt bis 30 °C linear an und innerhalb eines Temperaturfensters zwischen 30 und 40 °C versiebzehnfacht sich die Steigung der Nickelabscheidung von $0,2 \text{ mgm}^{-2}\text{C}^{-1}$ auf $3,4 \text{ mgm}^{-2}\text{C}^{-1}$. Dieser Anstieg des Gesamtnickelgehaltes entspricht mit einem Potentialanstieg auf das bereits aus Abb. 4.4-1 bekannte Endpotential während einer Standardphosphatierung bei 53 °C ($\approx -0,3V$). Das Nickel wird nun sowohl im Kristall (Ni_{Phos}) als auch auf der Oberfläche ($Ni_{Zem.}$) abgeschieden. Mit weiter ansteigender Temperatur wächst auch die Einbaurrate des Nickels in das Kristallgitter weiter an. Laut Abb. 4.2-5 sind bei 53°C nur 16 % des Gesamtnickels auf der Oberfläche zementiert. Somit liegt innerhalb diesen Intervalls eine kritische Schwellentemperatur, oberhalb derer sowohl Kristalleinbau als auch Zementation energetisch weniger gehemmt sind. Bei noch höheren Temperaturen (bis 70 °C) änderten sich die Endpotentiale nicht mehr. Wie bereits in Kapitel 4.4 diskutiert wurde, hängt der Zeitpunkt der einsetzenden, nickeldominierten Legierungsabscheidung vom Zink - Nickel - Verhältnis ab.

Identifiziert man die gemessenen Kapazitäten mit dem Anteil der unphosphatierten Oberfläche einer Probe (vgl. Kapitel 4.4.1), so spiegeln die Kapazitätsauftragungen aus Abb. 4.4-16 den Temperatureinfluss auf die Phosphatbelegung wieder. Die niedrigste Endkapazität findet man im Falle des nickelfreien Phosphatierbades. Im nickelhaltigen Bad kommt es hingegen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (10 - 40 °C) zu deutlich schlechteren Phosphatbedeckungen. Der Grund liegt in der Phosphatschicht selbst, da das Löslichkeitsprodukt des Hopeits mit abnehmender Temperatur steigt. Folglich ist das Kristallwachstum bei niedrigeren Temperaturen gehemmt und verläuft nicht optimal. Auch bei optimaler Temperatur (53 °C) liegt die Kapazität im nickelhaltigen Bad höher als im nickelfreien. Die Ursache ist in der Porenmodifikation durch Nickel zu suchen (vgl. Abb. 4.4-1). Nickel und auch die

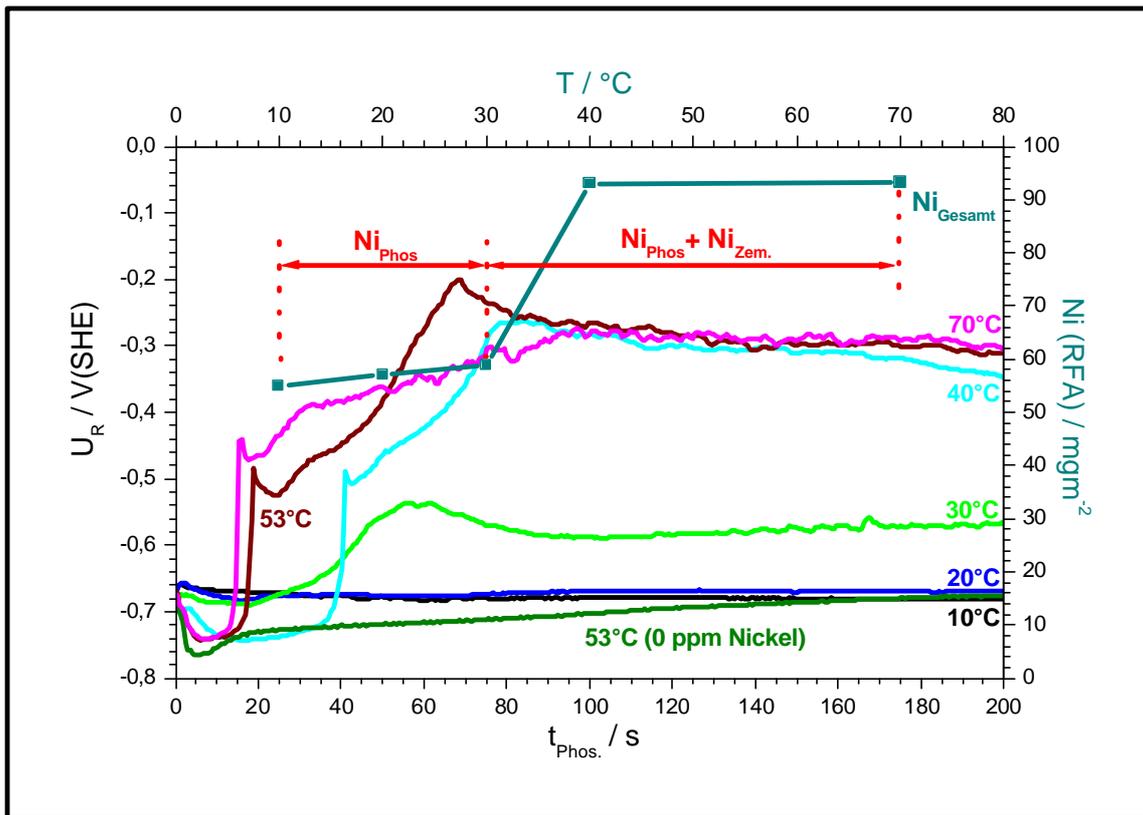


Abb. 4.4-15: Temperaturabhängige RFA- und Ruhepotentialauftragung als Funktion der Phosphatierzeit. Die Messungen wurden an E - Zn im 0/1000 ppm Nickel - Standardbad durchgeführt. Unterhalb von 30 °C wird das Nickel nur in den Kristall (Ni_{Phos}) eingebaut. Erst bei Temperaturen größer gleich 30 °C wird das Nickel auch auf der Oberfläche (Ni_{Zem}) zementiert. Das Endpotential von -0,3 V (vgl. Abb. 4.4-1) ab 40 °C erreichbar und ändert sich bis 70 °C nicht mehr.

Nickel -Zink - Legierungen bilden elektrisch leitfähige Oxidschichten anderer Struktur aus. Bei 70 °C hat sich die Badzusammensetzung aufgrund temperaturbedingter Fällungen deutlich verändert. Zinkverbindungen fallen aus und die Badzusammensetzung verändert sich. Das Bad ist somit nicht mehr optimal für den Prozess ausgelegt, erkennbar am Kapazitätsanstieg. Vergleicht man die in Abb. 4.4-17 dargestellte Kristallentwicklung bei 10 °C mit den in Abb. 4.4-5 diskutierten REM - Bildern (53 °C), so wird bei 10 °C eine deutliche Verlangsamung des Kristallwachstums ersichtlich. Darüber hinaus zeigt ein direkter Schichtvergleich (nach $t_{Phos} = 180$ s) bei verschiedenen Temperaturen in Abb. 4.4-18, dass die Schichten oberhalb von 40 °C gleichmäßiger sind und deutlich größere Kristalle aufweisen. Unterhalb von 40 °C kommt es während der Phosphatierung zu einer erneuten Keimbildung.

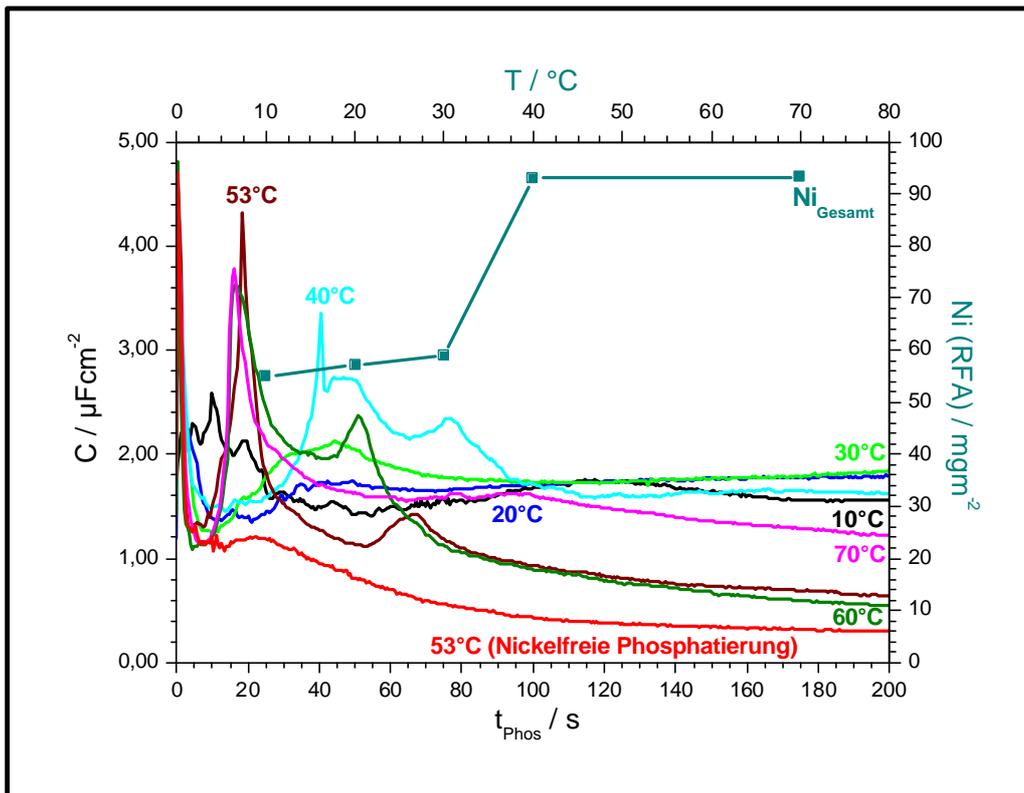


Abb. 4.4-16: Temperaturabhängige RFA- und Kapazitätsauftragung als Funktion der Phosphatierzeit t_{Phos} . Die Messungen wurden an E - Zn im 0/1000 ppm Nickel - Standardbad durchgeführt. Mit ansteigender Temperatur kommt es ab 30 °C zur Peakbildung, welche mit weiter ansteigender Temperatur immer früher einsetzt. Bei Überschreitung der 30 °C - Marke sinkt die Endkapazität deutlich ab.

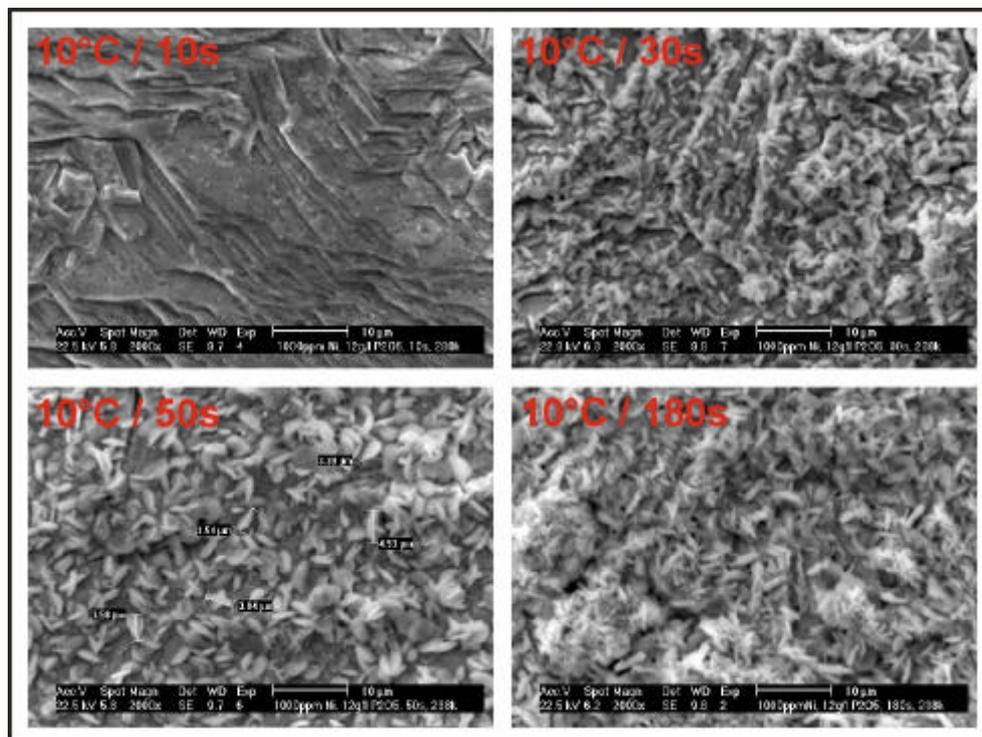


Abb. 4.4-17: REM - Bilder in Abhängigkeit von der Phosphatierzeit bei 10 °C, 1000 ppm Ni. Das Kristallwachstum ist deutlich langsamer als bei 53 °C (vgl. Abb. 4.4-5).

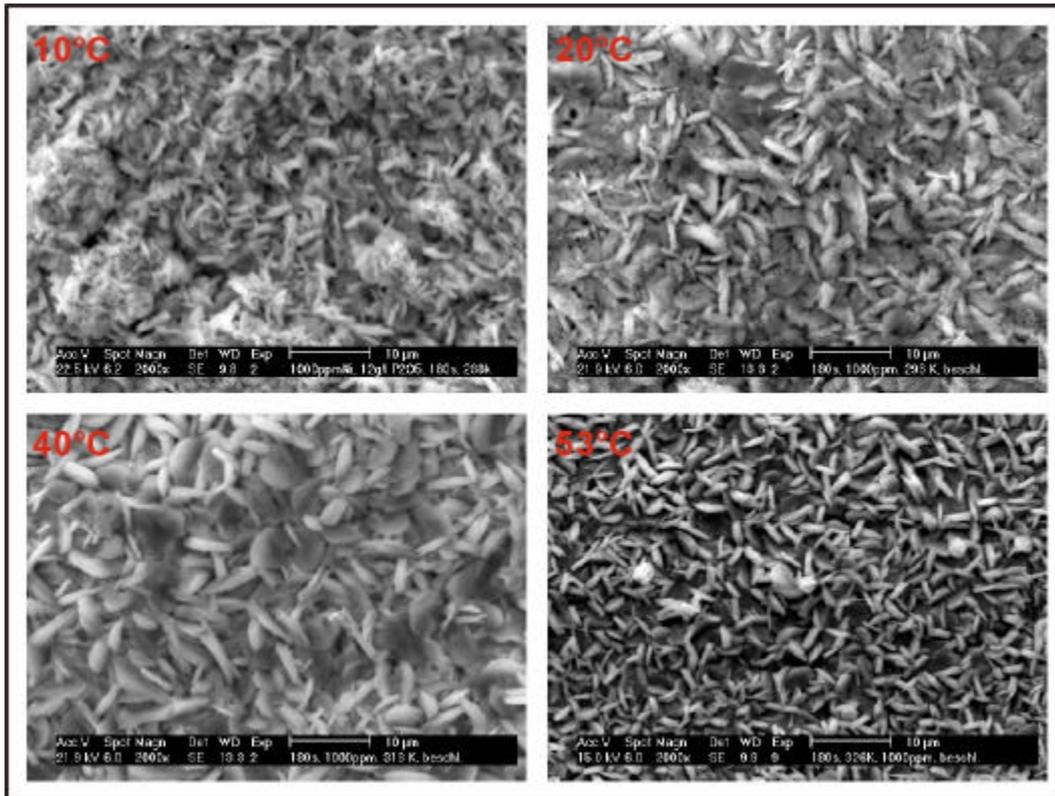


Abb. 4.4-18: Vergleichend REM - Bildauftragung nach jeweils 180 sekundiger Phosphatierzeit bei Variation der Phosphatiertemperatur (1000 ppm Nickel).

4.4.8 Phosphateinfluss auf die Nickelabscheidung

In Kapitel 4.4.7 konnte sowohl bei der Nickelabscheidung als auch im Kristallwachstum ein großer Temperatureinfluss beobachtet werden. Ein wesentlicher Grund liegt in der Verschiebung des in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Protolysegleichgewichts der Phosphorsäure. Die Löslichkeit des Hopeits nimmt mit abnehmender Temperatur zu und das Löslichkeitsprodukt wird nicht mehr so schnell überschritten. In erster Näherung ist dieser Effekt gleichzusetzen mit einer „Senkung des Phosphatgehaltes“ im Bad. Da aber durch langsames Kristallwachstum auch die Nickelabscheidung beeinflusst wird (vgl. unbeschleunigtes System, Kapitel 4.4.2), hat eine Veränderung des Phosphatgehaltes auch weitreichende Folgen auf die Nickelabscheidung. In diesem Kapitel wird daher der Phosphateinfluss auf die Nickelabscheidung während der Phosphatierung untersucht.

Weicht man von dem in dieser Arbeit gewählten Standardgehalt von $c_{\text{Phos}} = 16,66 \text{ gl}^{-1}$ ($12 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$) ab, so muss bei einer Erniedrigung auf $c_{\text{Phos}} = 11,16 \text{ gl}^{-1}$ ($8 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$) auch die „Freie Säure“ (FS) gesenkt bzw. der pH - Wert erhöht werden, um ein gutes Phosphatierergebnis zu erzielen, da das Bad sonst zu unempfindlich auf die pH - Verschiebung reagiert (vgl. Tabelle 2.2-1). Erhöht man die Phosphatkonzentration auf $c_{\text{Phos}} = 22,32 \text{ gl}^{-1}$ ($16 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$), muss die FS deutlich angehoben werden, um nicht von Beginn an Konzentrationsniederschläge im Bad zu bekommen. Abb. 4.4-19 zeigt den Einfluss der Phosphatkonzentration auf den Verlauf der jeweiligen Pufferkapazität β . Der deutliche Kapazitätsanstieg der 2. Dissoziationsstufe bei pH 7 spielt keine entscheidende Rolle, da der pH 7 in keinem Fall überschritten wird. Entscheidender ist die durch die FS gesteuerte 1. Dissoziationsstufe und dem damit geregelten Beizangriff am Substrat. Somit gehört zu jeder der hier untersuchten Phosphatkonzentrationen ein spezieller FS - Wert (vgl. Tabelle 2.2-1), um eine optimalen Badführung zu gewährleisten. Der s - Wert dieser optimierten Bäder beträgt 0,08.

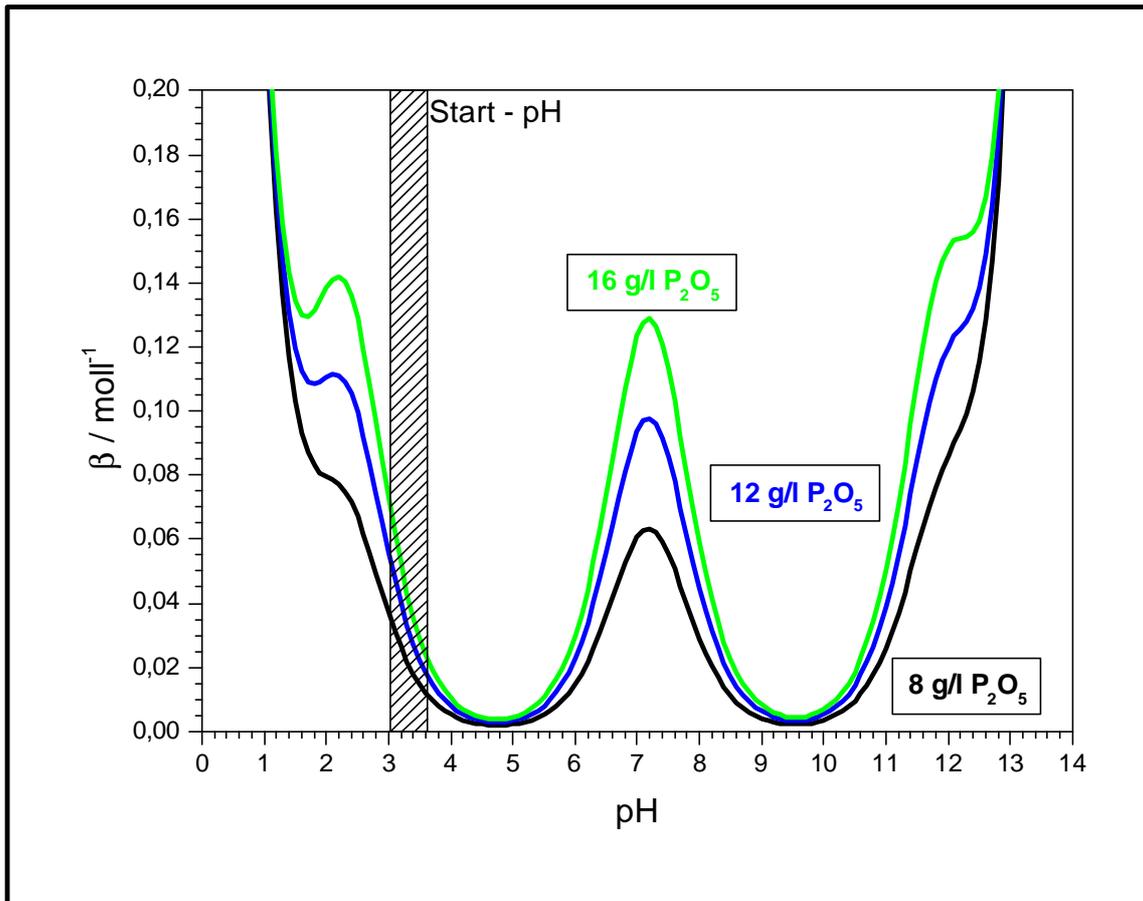


Abb. 4.4-19: Pufferkapazität β in Abhängigkeit von pH und P_2O_5 - Konzentration im Phosphatierbad. Der Start - pH liegt zwischen 3 und 3,6. Bei einsetzender Phosphatierung unterscheiden sich die β 's nur unwesentlich voneinander. Die großen Abweichungen am Pufferpunkt (pH 7) sind hingegen für den Prozess ohne Bedeutung (vgl. Abb. 3.1-2), da der pH 7 in keinem Fall überschritten wird.

In Abb. 4.4-20 ist eine Variation der 3 verwendeten Phosphatkonzentrationen und den dazugehörigen FS - Werten vergleichend dargestellt. So wurde jedes der 3 Bäder sowohl auf seinen Optimalwert als auch auf die FS - Werte der anderen eingestellt. Es kommt zur Verschiebung des Start - pH. Bei $8 \text{ g/l } P_2O_5$ kann durch Variation der niedrigste pH erreicht werden. Hier macht sich offensichtlich schon die Pufferwirkung der 2. Dissoziationsstufe bemerkbar. Analog dazu wird der höchste pH bei $16 \text{ g/l } P_2O_5$ erreicht. Bei $s = 0,08$ liegen alle pH - Werte fast deckungsgleich übereinander. Die Pufferkapazität schwankt jedoch zwischen $20 - 50 \text{ mmol}^{-1}$, abhängig vom Phosphatgehalt. In den nickelfreien Bädern weichen die FS - abhängigen Ruhepotentialkurven nur bei niedrigen Phosphatkonzentrationen und hoher FS vom charakteristisch beschleunigten Verlauf (vgl. Abb. 4.4-21) ab. Der Grund liegt in einer schlechteren Oberflächenpassivierung bei kleinerem pH - Wert. Da die Phosphatvariation im wesentlichen nur einen Einfluss auf das Kristallwachstum hat, wird keine Potentialveränderung im nickelfreien Bädern hervorgerufen.

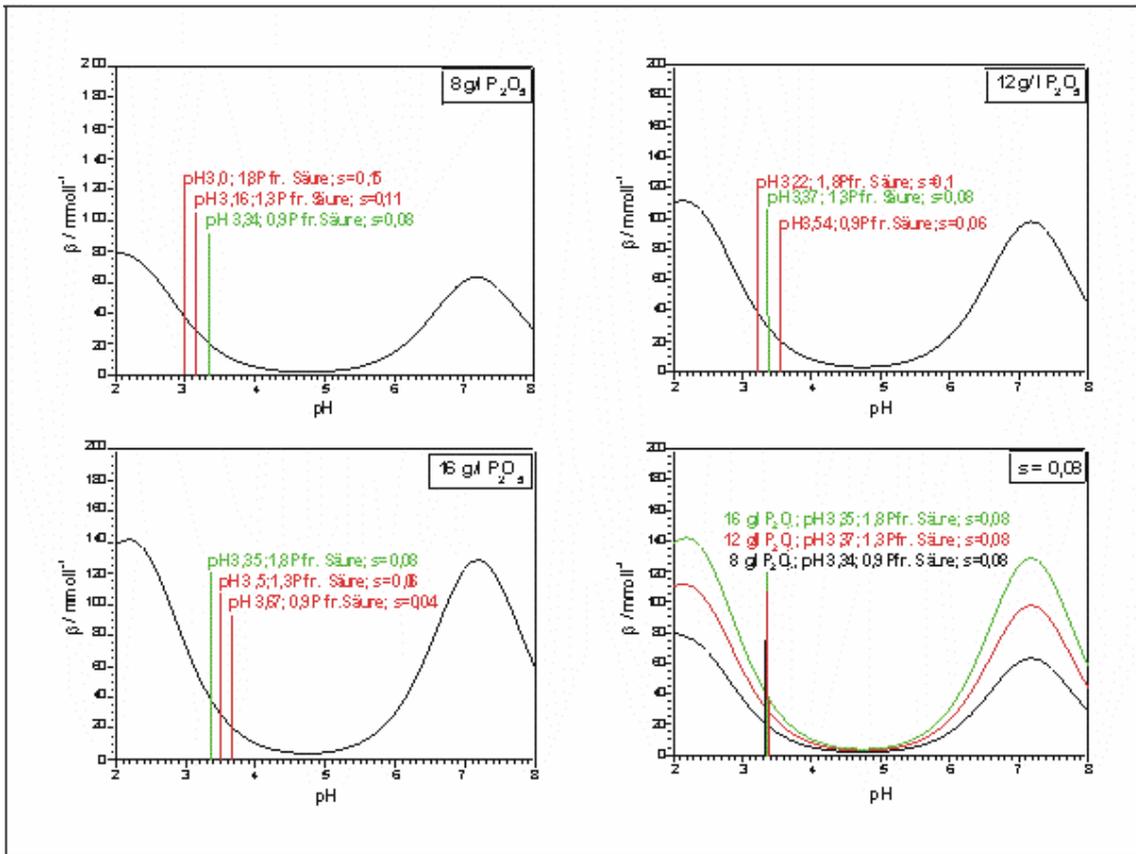


Abb. 4.4-20: Jede der in diesem Kapitel verwendeten P_2O_5 - Konzentrationen wurde mit den FS - Werten der anderen Bäder variiert. Dies hat eine pH - Verschiebungen zur Folge und somit eine Änderung des Phosphatverhaltens (vgl. Abb. 4.4-21 und Abb. 4.4-23). Im jeweiligen Idealfall ($s = 0,08$) liegen die pH - Werte fast deckungsgleich übereinander. Die Pufferkapazität liegt jedoch bei $16 \text{ g l}^{-1} P_2O_5$ mit 50 mmol l^{-1} am höchsten.

Mit 1000 ppm Nickel im Bad erkennt man hingegen eine deutliche Potentialveränderung (vgl. Abb. 4.4-21) in Abhängigkeit von „Freier Säure“ und Phosphatgehalt, bedingt durch den indirekten Einfluss der Kristallbildung auf die Nickelabscheidung. Die Nickelabscheidung beginnt in allen 3 Bädern mit steigendem s - Wert immer früher. Der Grund liegt wahrscheinlich im stärkeren Beizangriff am Substrat und der Oxidschicht. Bei $8 \text{ g l}^{-1} P_2O_5$ und $FS = 0,15$ ist dieser am größten (vgl. Abb. 4.4-20). Das Löslichkeitsprodukt wird sehr schnell überschritten und das Kristallwachstum setzt ein. Die nach $t_{\text{phos}} = 12 \text{ s}$ einsetzende Nickelzementation erreicht aber nur kurz die γ - Phase (vgl. Abb. 4.4-2). Das Ruhepotential fiel innerhalb von wenigen Sekunden auf die Potentiallagen der nickelärmeren $\gamma + \delta$ - Phase zurück, da das zementierte Nickel den Beizangriff verstärkt und dabei den Zinkanteil in der Doppelschicht erhöht. Das verstärkt frei werdende Zink kann jedoch aufgrund der zu sauren Elektrolytbedingungen nicht ausreichend schnell in die Phosphatkristalle eingebaut und aus der Randschicht entfernt werden. Die höheren Kapazitäten bei $s = 0,15$ in Abb. 4.4-23 zeigen, dass die

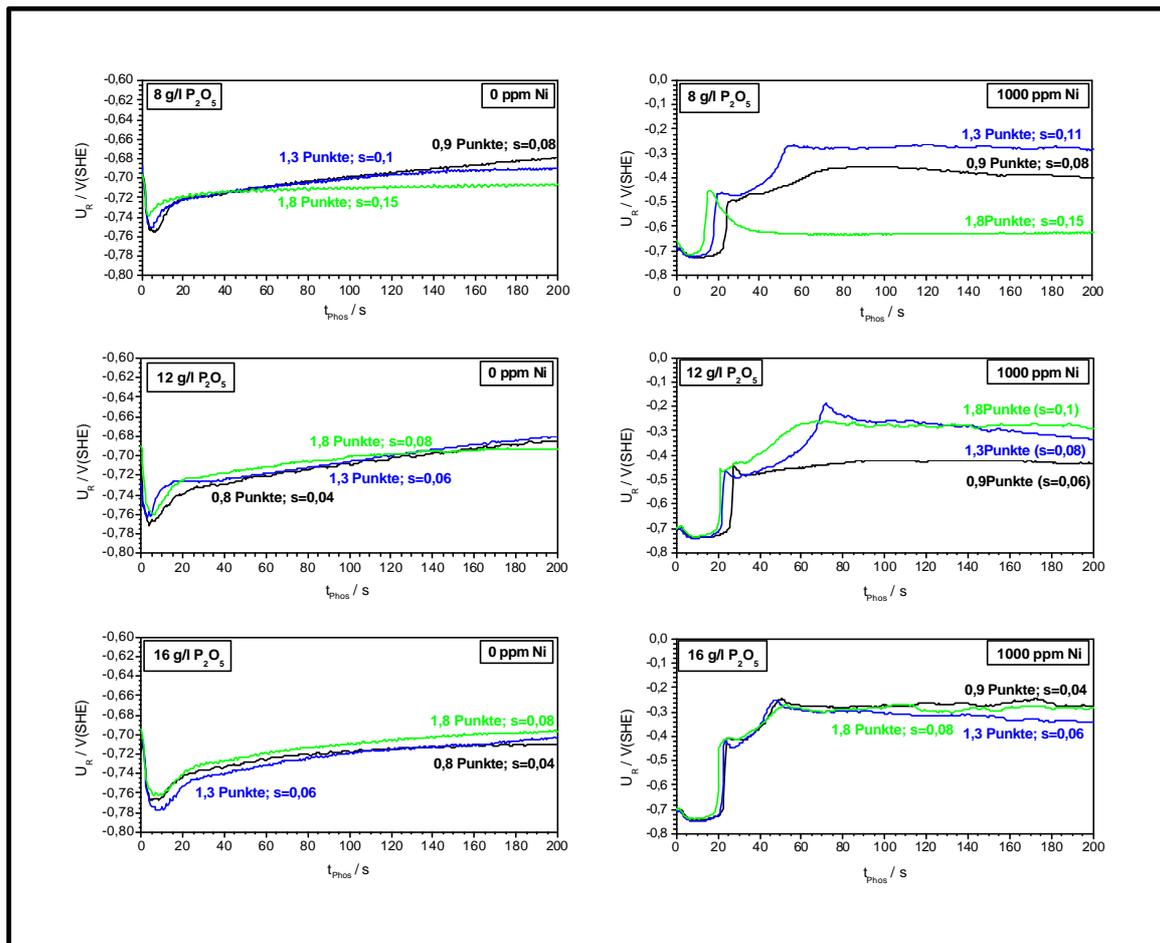


Abb. 4.4-21: Ruhepotentialmessungen über die Phosphatierzeit in Abhängigkeit von „Freier Säure“ und P₂O₅ - Konzentration. Die beschleunigten Bäder enthielten 0 bzw. 1000 ppm Nickel. Die Betriebstemperatur lag bei 53°C (Rührung 300 upm). Im nickelfreien Fall sind nur im 8 g/l⁻¹ P₂O₅ - Bad geringe Säureeinflüsse erkennbar (vgl. Abb. 4.4-22). Im 1000 ppm Ni - Bad macht sich die pH - Variation im Potentialverlauf stärker bemerkbar, da es hier noch zur Nickelabscheidung kommt. Deutlich Einflüsse sieht man jedoch auch hier nur bei kleinen Phosphatkonzentrationen (vgl. Abb. 4.4-23).

Kristallbelegung kleiner ist und auch das Schichtgewicht sehr wahrscheinlich niedriger liegt. Bei höheren pH - Werten sind die Wachstumsbedingungen für das Kristallwachstum günstiger und die Nickelabscheidung verläuft vollständig bis zur α - Phase. Dabei sind die Bedingungen zur Nickelzementation laut Potentialverlauf bei $s = 0,11$ günstiger als bei $s = 0,08$. Betrachtet man jedoch ein verlängertes Zeitintervall von $t_{\text{Phos}} = 1000$ s in Abb. 4.4-22, so fällt das Potential nach $t_{\text{Phos}} = 200$ s wieder deutlich ab. Der in Abb. 4.4-23 dargestellte Kapazitätsverlauf entspricht in etwa dem von $s = 0,15$. Der mittlere s - Wert bietet schon bessere Wachstumsbedingungen und somit bessere Möglichkeiten für den Zinkeinbau (vgl. Abb. 4.4-24). Aber erst bei $s = 0,08$ erreicht man Bedingungen, die einen konstanten Potentialverlauf mit niedrigen Endkapazitäten erlauben, entsprechend einer maximalen Phosphatbelegung. Bei 12 g/l⁻¹ P₂O₅ liegt das Endpotential bei $s = 0,06$ niedriger (-0,5 V). Im basischeren Milieu und

durch den höheren Phosphatgehalt überschreitet man das Löslichkeitsprodukt leichter. In Folge wird die Phosphatschicht zu schnell aufgebaut (vgl. Abb. 4.4-23). Die Nickelzementation verläuft unvollständig und bleibt bereits auf dem Stand der γ -Phase stehen. Die höheren s -Werte (0,08 und 0,1) liefern den bereits aus Kapitel 4.4.1 bekannten Verlauf.

Bei $16 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ sind keine FS-abhängigen Potentialunterschiede mehr zu beobachten. Der Grund wird in den Konzentrationsniederschlägen liegen, welche beim Einstellen der kleineren s -Werte (0,06 und 0,04) aufgetreten sind und deutlich durch Eintrübung des Bades zu erkennen ist. Stellt man die Rührung ein, fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus, welcher auch durch erneutes Ansäuern nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Das Bad befindet sich somit immer in einem Grenzzustand, da immer nur so viel $\text{Zn}_3(\text{PO}_4) \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ausfällt, bis die jeweilige Sättigungskonzentration wieder erreicht ist. Es genügt also schon eine kleine pH-Verschiebung in der Randschicht aus, um den Fällungsprozess auszulösen.

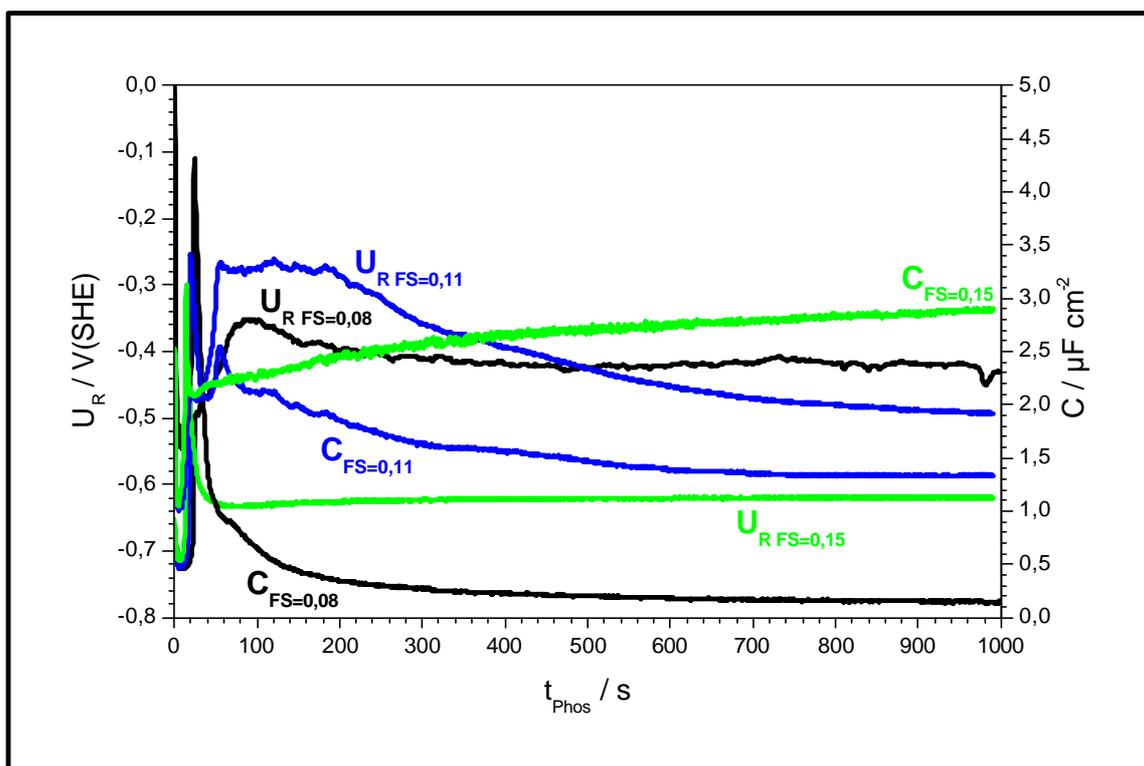


Abb. 4.4-22: Ruhepotential- und Kapazitätsmessungen analog zum $8 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ Bad aus Abb. 4.4-21. Die Messungen liefen jedoch über 1000 s. Bei $\text{FS} = 0,11$ fällt das Potential nach ca. 200 s Phosphatierzeit wieder auf das Potential der γ -Phase ab. Der Grund ist wahrscheinlich in der noch zu sauren Badführung zu suchen.

Die Kapazitätsverläufe der in nickelfreien Bädern phosphatierten Zinkproben in Abb. 4.4-23 zeigen sehr große Abhängigkeiten vom eingestellten s -Wert. Bei allen ist die Kapazität bei

$s = 0,08$ am niedrigsten. Abweichungen von den optimalen Badeinstellungen bewirken eine Kapazitätzunahme, was gleichbedeutend ist mit einer niedrigeren Kristallbelegung. Dementsprechend nimmt die Kapazität im $8 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ Bad mit fallendem pH immer weiter zu, da die pH - Verschiebung einen immer größeren Beizangriff provoziert. Sowohl bei 12 als auch bei $16 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ kommt es bei Erniedrigung des pH - Wertes zu einem Kapazitätsanstieg, welcher durch die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes beim Abstumpfen und einer damit verbunden Hopeitausfällung hervorgerufen wird. Im 1000 ppm Nickelbad verlaufen die Kapazitätsgraphen prinzipiell analog zu den im nickelfreien Phosphatierbad präparierten Zinkproben. Durch die Nickelabscheidung kommt es lediglich zu einigen Modifikationen im Verlauf der Graphen (vgl. Abb. 4.4-21). Visuell lässt sich zwischen den 9 in den nickelhaltigen Bädern beschichteten Proben der Abb. 4.4-24 fast kein Unterschied feststellen. Die REM - Bilder zeigen in allen Fällen geschlossene feinkristalline Schichten.

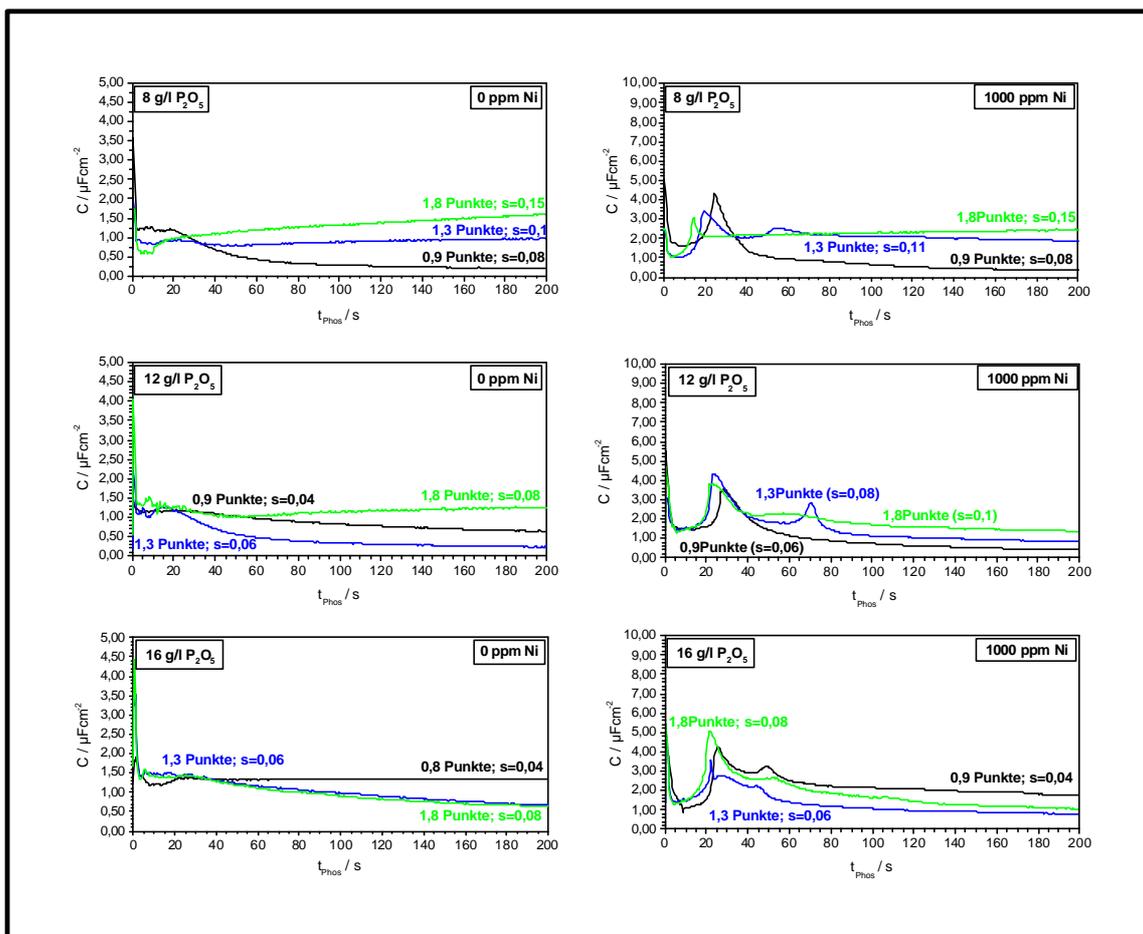


Abb. 4.4-23: Kapazitätsmessungen über die Phosphatierzeit in Abhängigkeit von „Freier Säure“ und P_2O_5 - Konzentration. Die beschleunigten Bäder enthielten entweder 0 bzw. 1000 ppm Nickel. Die Betriebstemperatur lag bei 53°C (Rührung 300 upm). Die Kristallbelegung ist in der Regel bei $s = 0,08$ am besten. Die Abweichung bei $s = 0,04$ ($16 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$) wird verursacht durch Konzentrationsniederschläge.

Lediglich im $8 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ Bad mit $s=0,11$ und $s=0,15$ macht sie einen etwas armorpheren Eindruck. Die Ursache liegt in der sauren Badführung. Senkt man den Bad - pH eines $8 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ Bades auf unter pH 3, so treten Schwingungen im Potential- und Kapazitätszeitverlauf auf.

Die in Abb. 4.4-25 dargestellte Messung wurde bei einer „Freien Säure“ von $\text{FS} = 1,9 - 2$ aufgenommen. Im Vergleich zu Abb. 4.4-22 ($s = 0,15$) treten hier jedoch nach ca. 200 s Schwingungen mit einer Frequenz von $\nu = 7 \text{ mHz}$ auf. Durch das vergleichsweise saure Milieu stellt sich kein stationärer Zustand in den Poren ein. Der Beizangriff am Grundmetall geht weiter und ermöglicht weitergehende Nickelzementationen, erkennbar am Potentialanstieg (Potentialpeaks). Der Säureangriff bewirkt aber auch eine Schädigung der Phosphatschicht. Die dabei frei werdende Substratoberfläche liegt jedoch auf einem niedrigeren Potential, entsprechend dem des reinen Zinksubstrats. Es kommt zum Potentialabfall und durch die neu frei werdende Substratoberfläche auch zum Kapazitätsanstieg (Kapazitätspeak). Dieser Vorgang setzt sich nach ca. 500 s periodisch fort.

In Abb. 4.4-26 sind die Zusammenhänge der in diesem Kapitel variierten Parameter in einer Bad - pH / Pufferkapazitätsauftragung (β) vergleichend dargestellt. Allgemein gilt, mit größer werdendem s - Wert steigt β an und mit abnehmender Phosphatkonzentration fällt β ab. Wird s zu groß, leiden Schichtqualität und Nickelzementation. Im Falle des $8 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ - Bades ist dies bei einem s - Wert von 0,17 erreicht. s - Werte kleiner 0,08 zeigten keinerlei Benachteiligung. Es muss jedoch an dieser Stelle erwähnt werden, dass sich durch die Niederschläge auch die s - Werte verändern und sich so z.B. im Falle des $16 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ - Bades immer ein s - Wert im Bereich von 0,08 eingestellt hat.

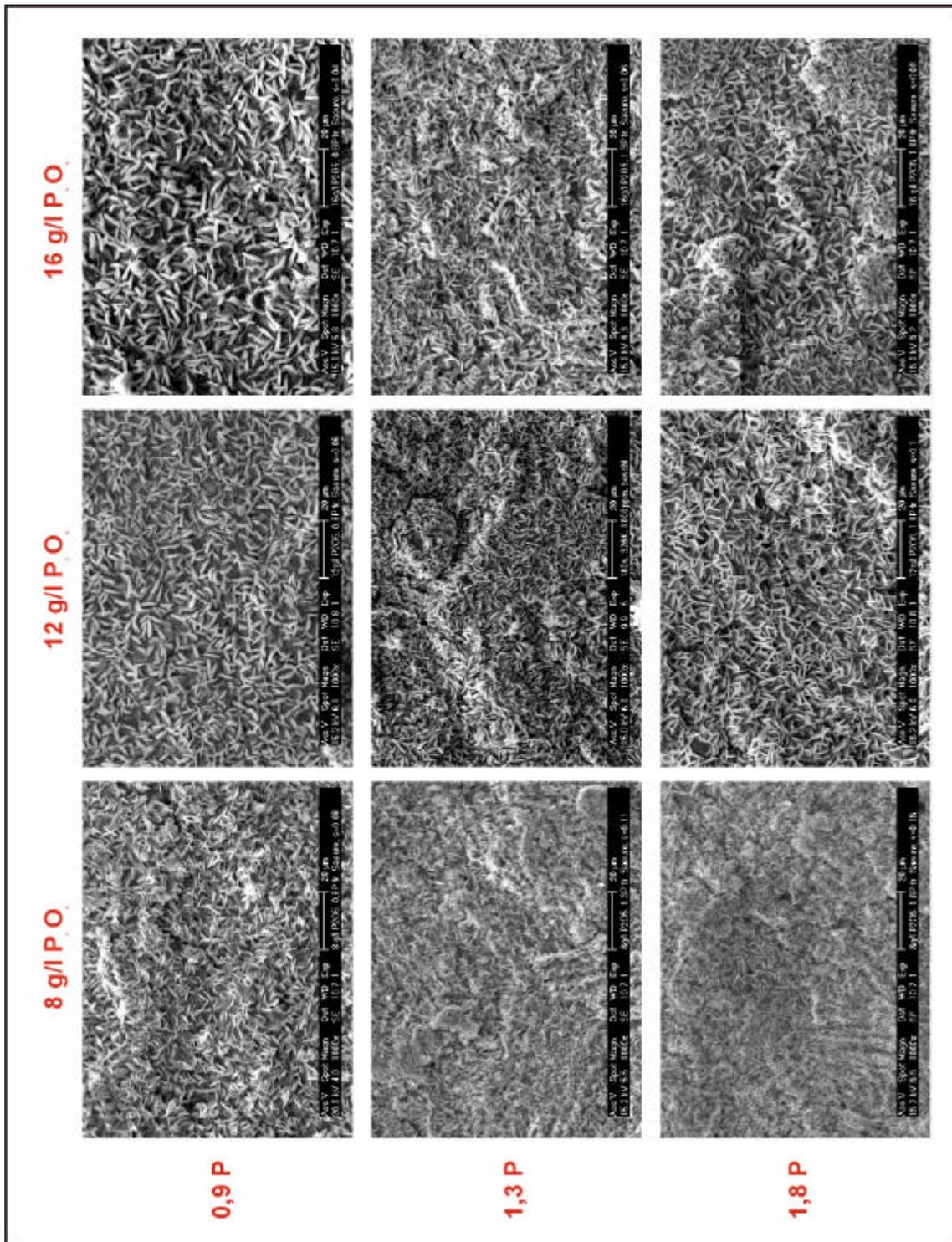


Abb. 4.4-24: Vergleichende REM - Bildauftragung in Abhängigkeit von P_2O_5 - Gehalt und “Freier Säure”. Die Bäder enthielten 1000 ppm Nickel ($T = 53^\circ C$, 300 upm). Visuell sind bei den unter unterschiedlichen Bedingungen präparierten Phosphatschichten keine bedeutenden Unterschiede zu erkennen.

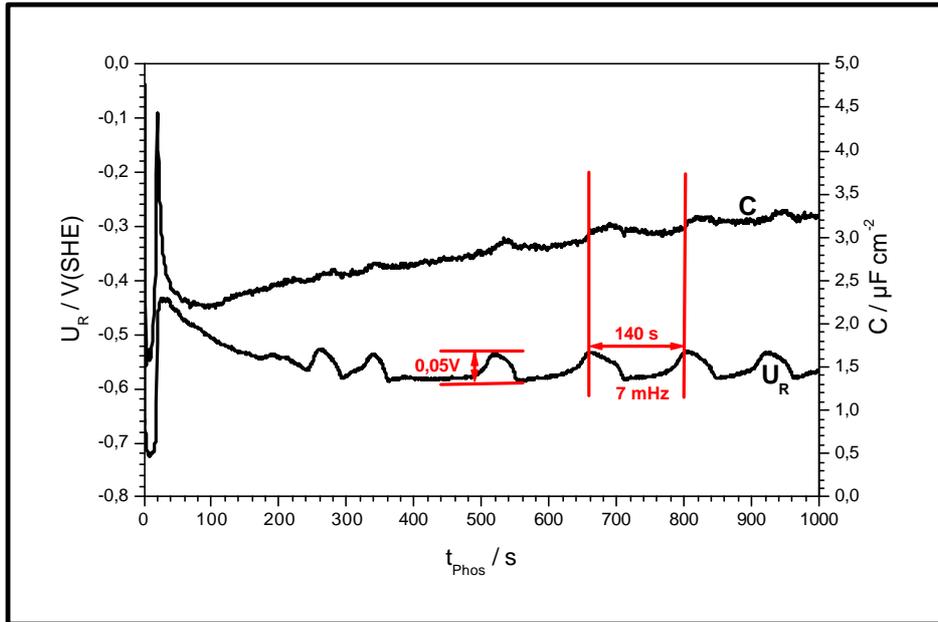


Abb. 4.4-25: Hebt man die FS im nickelhaltigen $8 \text{ gl}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ Bad auf 1,9 - 2 an, so beginnt das System nach $t_{\text{Phos}} = 200 \text{ s}$ zu schwingen (vgl. Abb. 4.4-22). Es kommt zu einem periodischen Angriff an der Phosphatschicht, wodurch die Kapazität insgesamt steigt. Das Auf und Ab des Potentials entsteht durch immer wieder neu frei werdendes Substrat.

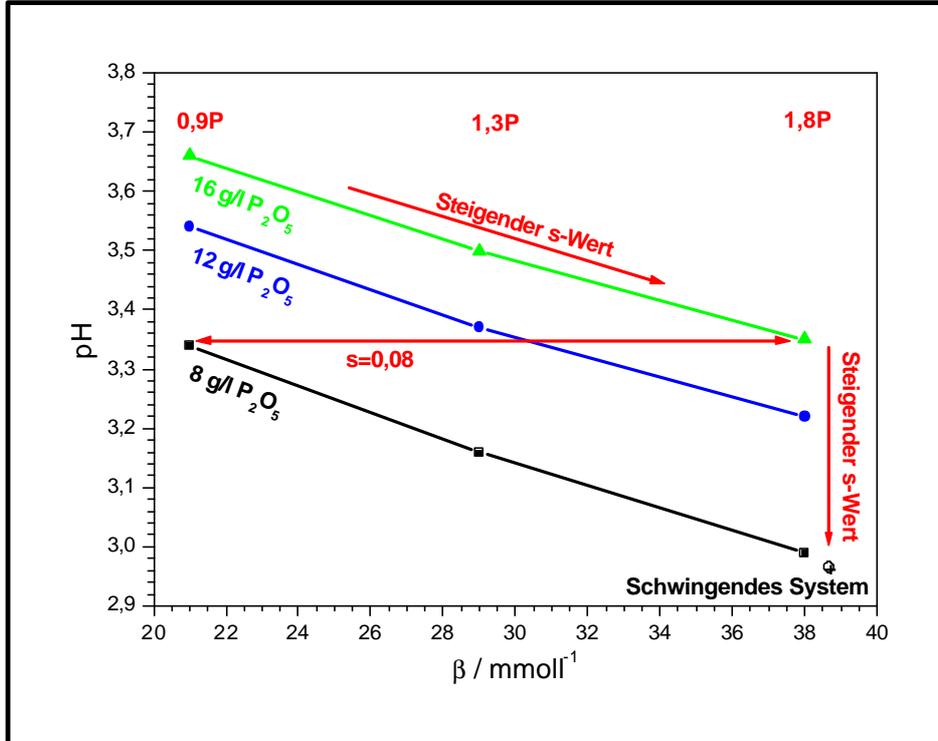


Abb. 4.4-26: Vergleichende Bad - pH / Pufferkapazitätsauftragung (β) für die in diesem Kapitel verwendeten nickelhaltigen Bäder unter Berücksichtigung der „Freien Säure“. Mit zunehmenden s - Wert steigt die Pufferkapazität an. Parallel fällt der Bad - pH mit abnehmender P_2O_5 - Konzentration. Somit neigen Bäder mit vergleichsweise niedrigem Phosphatgehalt eher zum Schwingen und sind daher für die Phosphatierung weniger geeignet.

4.5 Strippingmessungen

Wie bereits in Kapitel 4.1.2 dargelegt wurde, können Strippinguntersuchungen einen sehr wichtigen Aufklärungsbeitrag zur Oberflächenzusammensetzung des Substrates leisten. Dazu wurden, wie bereits in Kapitel 2.4.2 beschrieben, die präparierten Zinkplättchen zwischen 0 und 180 s im (0- bzw. 1000 ppm Ni - haltigen) Standardphosphatierbad präpariert und anschließend in 0,5 molarer Schwefelsäure bei pH 5 (vgl. Kapitel 2.2.9) gestrippt. Auf diese Weise können Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung anhand ihrer Peaklagen registriert und im Vergleich mit Eichmessungen ausgewertet werden. So liegt das Strippingmaximum einer unphosphatierten (0 s Phos.) Probe laut Abb. 4.5-1 bei $-0,65$ V(SHE). Bereits nach einer Phosphatierzeit von 5 s in einem Nitrit / Nitrat - beschleunigten Bad kommt es zu einer Peakaufspaltung.

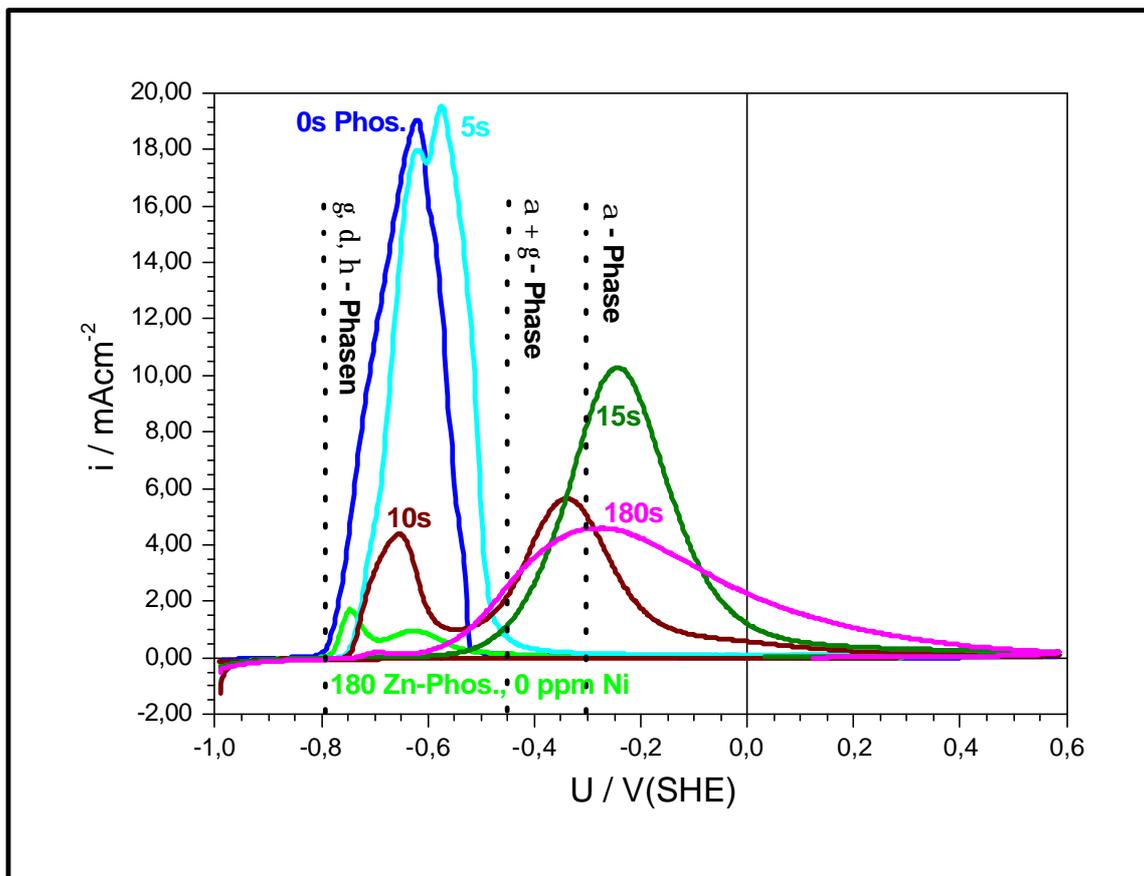


Abb. 4.5-1: Vergleichende Auftragungen von Strippingmessungen in 0,5 molarer Natriumsulfatlösung (pH 5, vgl. Kapitel 2.2.9). Das Zinkmaterial wurde zuvor $t_{\text{phos.}} = 0 - 180$ s in einem Nitrit / Nitrat - beschleunigten (0- bzw. 1000 ppm Ni - haltigen) Standardphosphatierbad präpariert. Mit zunehmender Phosphatierzeit benötigt man ein höheres Oxidationspotential, um die Legierungsschicht wieder aufzulösen. Im Falle der nickelfreien Phosphatierung (grün) kommt es hingegen zu einer negativen Peakaufspaltung.

Die Nickelabscheidung (Legierungsbildung) beginnt folglich sofort nach dem Eintauchen der Probe. Im Zeitfenster zwischen 5 und 15 s durchläuft die Substratoberfläche mehrere Zn - Ni - Legierungsphasen (η - , δ - , γ - und α - Phasen; vgl. Abb. 3.2-3 und Abb. 3.2-4), wobei auch Kombinationen der Phasen auftreten. Somit erfolgt die Abscheidung des Nickels sehr wahrscheinlich nicht gleichmäßig, sondern ist von lokalen und somit auch topographischen Oberflächenbedingungen (Stromdichteverteilungen) auf der Substratoberfläche abhängig. Diese Annahme wird auch durch videomikroskopische Messungen gestützt, welche in 1000 ppm Ni - haltiger Standardphosphatierlösung gemacht wurden. Die auf die Legierungsbildung zurückzuführende Dunkelfärbung des E - Zinks verläuft hier ebenfalls nicht gleichmäßig, sondern fing inselförmig an, welche dann sternförmig ineinander verwachsen. Schon nach 15 s ist keine Peakaufspaltung mehr zu erkennen und eine nickelreiche α - Phase dominiert die Substratoberfläche. Bei Phosphatierzeit größer als 15 s kommt es zu keiner grundsätzlichen Änderung der Peaklage mehr. Im Vergleich dazu zeigen nickelfreie Vergleichsmessungen eine gegensätzliche Aufspaltung. Der Zinkpeak spaltet sich auf, was mit einer unterschiedlicher Oxidbelegung zu erklären ist.

Analoge Strippingmessungen an zuvor unbeschleunigt phosphatierten Zinkproben zeigten eine deutlich andere Oberflächenbeschaffenheit. Dazu kommt, dass die beim Strippen gemessenen Stromdichten i um eine Zehnerpotenz niedriger liegen als bei den Strippingmessungen an beschleunigt phosphatierten Proben. Wie bereits in den Kapiteln 2.2.8 und 2.4.2 beschrieben, wurden die vermessenen Proben durch galvanische Zinkabscheidungen auf GC - Plättchen erzeugt. Die Ursache der Stromdichtenerniedrigung ist daher sehr wahrscheinlich im deutlich höheren Beizabtrag (vgl. Abb. 4.2-1) während der Phosphatierung zu suchen. Im Gegensatz zu den beschleunigten Phosphatierbädern kommt es in unbeschleunigten Bädern zu keiner Oberflächenpassivierung und so resultieren höhere Korrosionsstromdichten. Eine direkt vergleichbare Peakverschiebung sowie Peakaufspaltung, wie sie im beschleunigten Bad bereits nach 10 s gefunden wurde, findet sich bei unbeschleunigt phosphatierten Proben nicht. Der Beschleuniger wirkt somit nicht nur auf die Phosphatierung, sondern indirekt auch auf die Nickelzementation. Die bereits weiter oben diskutierten Phasenverschiebungen während der Phosphatierung verlaufen hier etwa um den Faktor 3 langsamer und nach 180 s wird keine reine α - Phase erreicht, sondern lediglich eine α - γ -Mischphase ausgebildet (vgl. Kap. 4.4). Die unbeschleunigt - nickelfreie Phosphatierung führt zu einer noch unedleren Oberfläche.

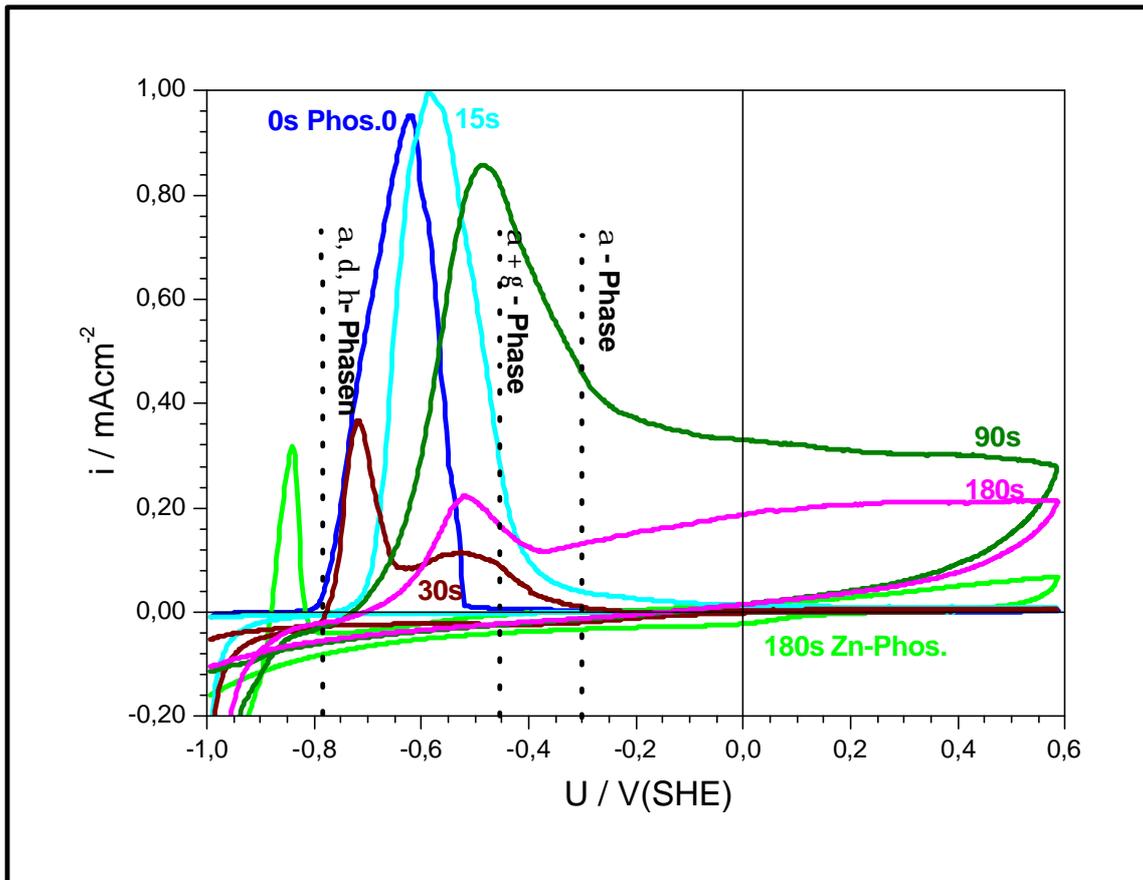


Abb. 4.5-2: Vergleichende Auftragungen von Strippingmessungen in 0,5 molarer Natriumsulfatlösung (pH 5, vgl. Kapitel 2.2.9). Das Zinkmaterial wurde zuvor ($t_{\text{phos.}} = 0 - 180 \text{ s}$) in einem unbeschleunigten (0 - bzw. 1000 ppm Ni - haltigen) Standardphosphatierbad präpariert. Im Vergleich zu beschleunigten Bädern (vgl. Abb. 4.5-1) verläuft die Legierungsbildung hier deutlich gehemmter. Die in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Ruhepotentialmessungen deuteten ebenfalls darauf hin, dass die abgeschiedenen Legierung unedler ist als im beschleunigten System.

4.6 Widerstandsmessungen

Die prozessbegleitende Messung des Durchtrittswiderstands (R_D) gibt Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit des Substrates während der Phosphatierung (vgl. Kapitel 2.4.5). R_D hat die Einheit $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (vgl. Gl. 4.6-1).

$$R_D = \frac{RT}{z F i_0} = \frac{\partial \eta_D}{\partial i_D}$$

i_0 = Austauschstromdichte η_D = Durchtrittsüberspannung
 i_D = Durchtrittstromdichte R_D = Durchtrittswiderstand

Gl. 4.6-1

Da die ersten 25 s aufgrund einer Totzeit nicht auswertbar sind, ist das wichtigste Zeitfenster des Schichtwachstums nicht zugänglich. Nach dieser Totzeit ergibt sich bei der Vermessung eines reinen Nickelbleches ein gleichbleibend niedriger R_D . Analoges gilt für ein Zinkblech im nickelfreiem Standardbad. Erst durch Nickelzugabe kommt es zum kontinuierlichen R_D -Anstieg. Der Grund kann in einer ungeordneten und wechselhaften Abscheidung des Nickels im Zeitverlauf liegen, da sich die Legierungszusammensetzungen im Laufe der Zeit stark verändern und sich verschiedene Legierungen übereinander abscheiden (vgl. Kapitel 3.2 und 4.4.1). Dabei kommt es zu Störungen der Gitterperiodizität und somit zum Anstieg von R_D . Aus diesem Grund ist auch keine Ausbildung von Überstrukturen erkennbar. Im Triktionenbad liegt der gemessene Durchtrittswiderstand deutlich niedriger. Nach $t_{\text{Phos}} = 60$ s bleibt R_D konstant. Der Grund liegt in der zusätzlichen Anwesenheit des Mangan, welches deutlich leichter in den Phosphatkristall eingebaut werden konnte und das Nickel so aus dem Kristall verdrängte. Es steht somit mehr Nickel für den Kristalleinbau zur Verfügung und es kommt zu einer geordneteren Zementation, evtl. auch zu weniger Zn - Ni - Phasen (vgl. Kap. 4.4.6).

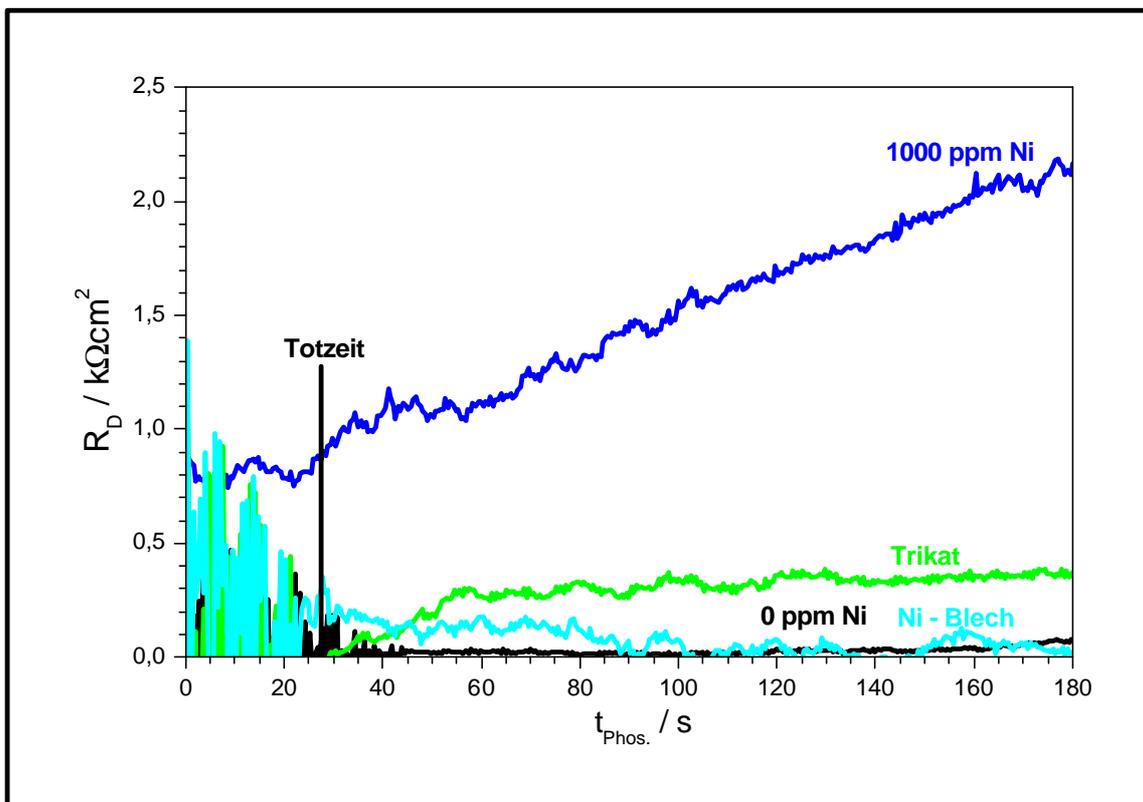


Abb. 4.6-1: Prozessbegleitende Messung von R_D . Gemessen wurde in 0 / 1000 ppm Ni Standardbädern sowie in einem handelsüblichen Triktionenbad. Die ersten 25 s sind aufgrund einer Totzeit von 3τ (vgl. Kapitel 2.4) nicht auswertbar. Im nickelfreien Bad und im Falle eines Nickelbleches blieb R_D klein. Im 1000 ppm Nickelbad stieg R_D hingegen im Laufe der Phosphatierzeit an.

4.7 EDX - Profile

Beim direkten Vergleich der Kristalldurchmesser von in beschleunigten und unbeschleunigten Bädern präparierten E - Zn - Blechen zeigt sich, dass die Phosphatkristalle nach einer Phosphatierzeit von 10 s im beschleunigten Bad (vgl. Abb. 4.7-1) im Mittel nur 1/3 so groß sind wie nach der gleichen Zeit im unbeschleunigten Phosphatierbad (vgl. Abb. 4.7-2). Die Kristallformen sind aber generell vergleichbar. Ein weiterer Unterschied liegt jedoch in der

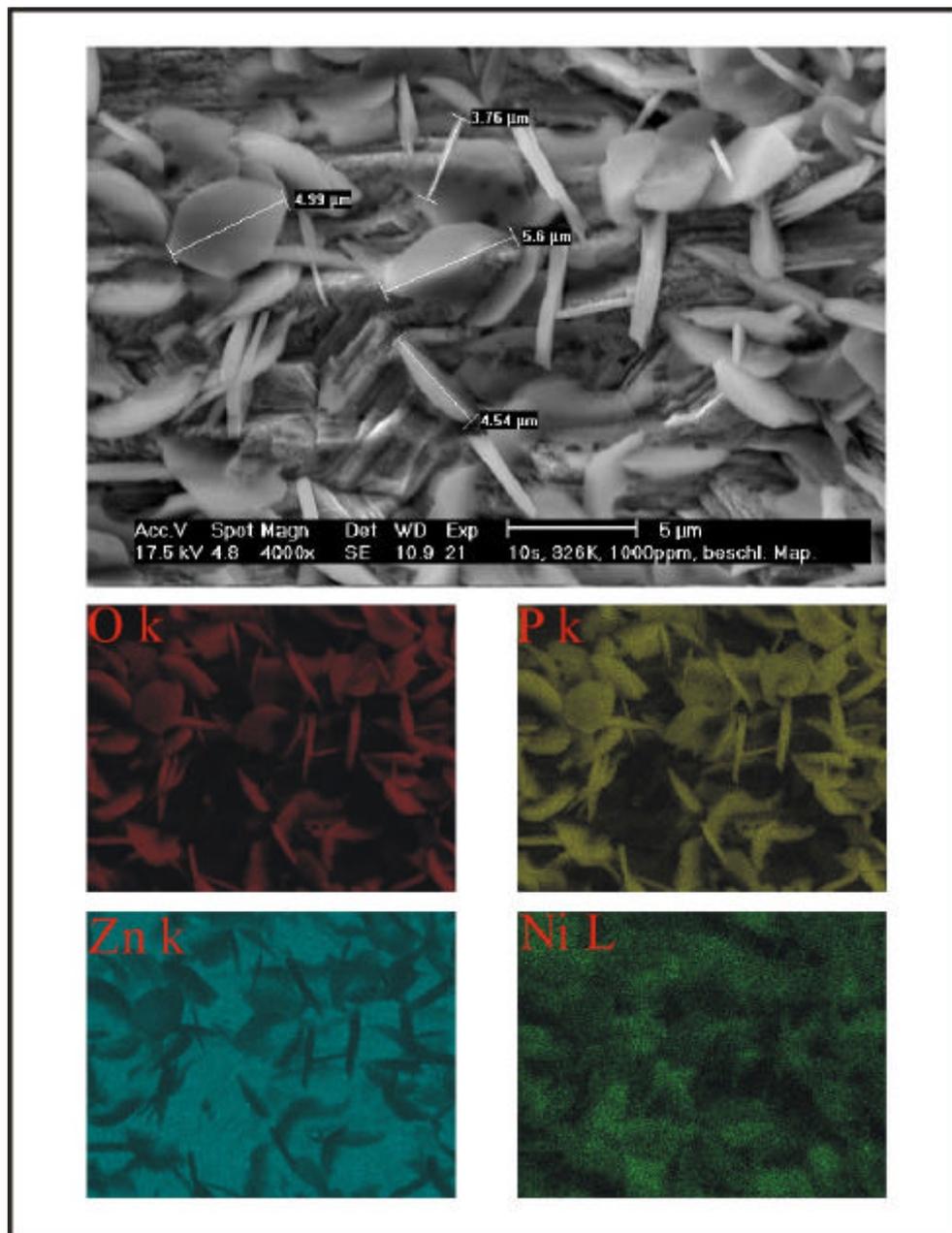


Abb. 4.7-1: REM - Bild und EDX - Profile an einem 10 s beschleunigt phosphatierten E - Zn - Blech. Die Kristalle erreichen nach dieser Zeit einen Durchmesser von 3,5 bis 5,5 μm. Anhand der EDX - Profile ist die Elementverteilung deutlich zu erkennen.

20 - 30 mal höheren Kristalldichte im Falle des beschleunigten Phosphatierbades. Die Ursache liegt in den günstigeren Kristallisationsbedingungen (vgl. Kapitel 4.4.2). Anhand der EDX - Profile kann man die Elementverteilungen auf der Substratoberfläche unterscheiden. So hebt sich der Zinkuntergrund deutlich von den Phosphatkristallen ab. Phosphor und Sauerstoff hingegen kennzeichnen den Bereich der kristallinen Belegung. Nickel lässt sich auf diese Weise leider nicht eindeutig erfassen, da die abgeschiedenen Mengen zu gering sind und eine sichere Zuordnung daher nicht möglich ist.

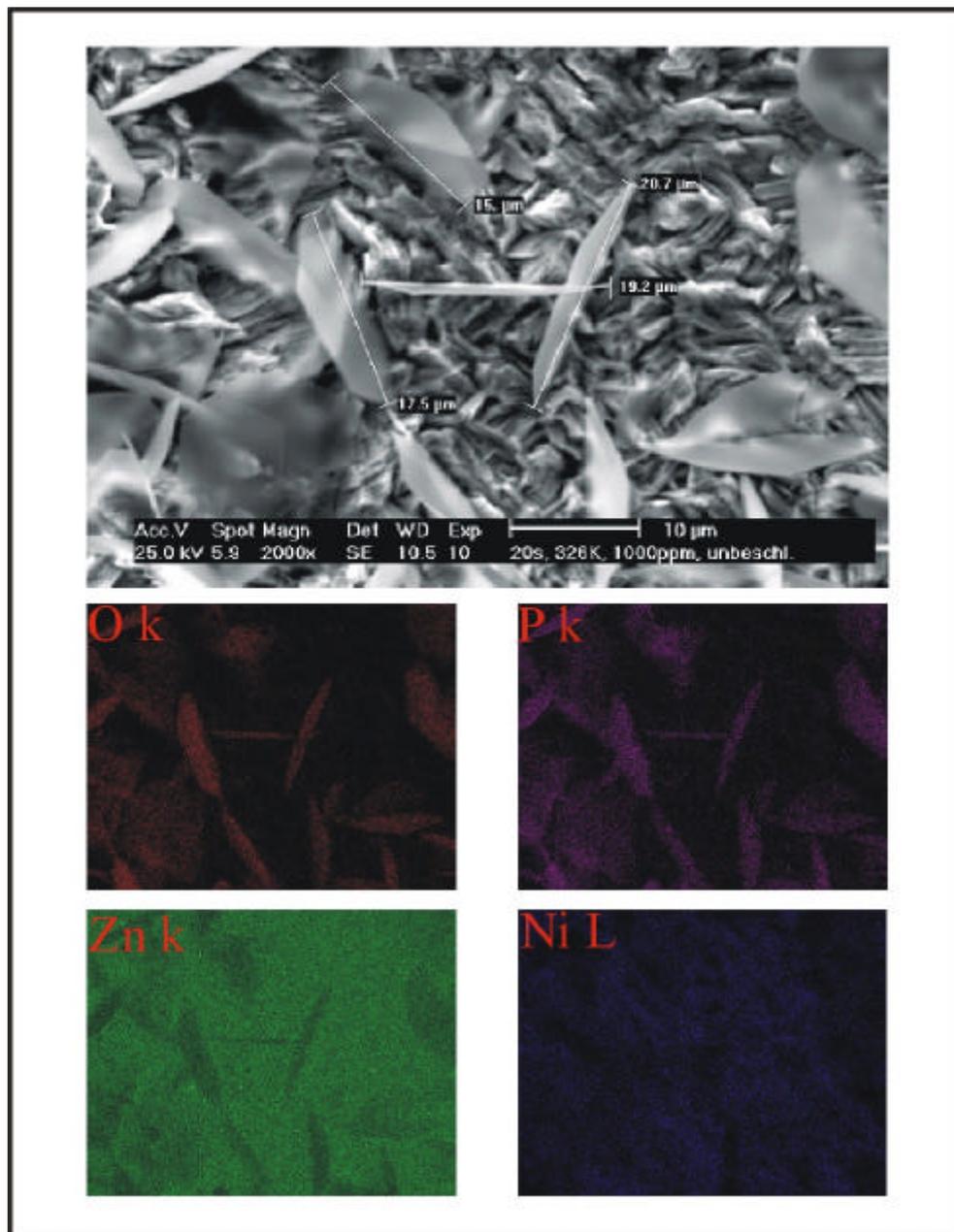


Abb. 4.7-2: REM - Bild und EDX - Profile an einem 20 s unbeschleunigt phosphatierten E- Zn - Blech. Die Kristalle erreichen nach dieser Zeit einen Durchmesser zwischen 15 und 20,5 µm. Anhand der EDX - Profile ist die Elementverteilung auf der Oberfläche deutlich zu erkennen.

4.8 Lackhaftung

Wie bereits in Kapitel 1.2 dargelegt worden ist, ist die Lackhaftung auf nickelfrei phosphatierten Zinksubstraten unzureichend. Es kommt während des Lackhaftungstest zur Enthaftung zwischen Phosphatschicht und Substrat. Zinkbleche, die in nickelhaltigen Bädern phosphatiert wurden, weisen jedoch bei ausreichend hoher Nickelkonzentration im Phosphatierbad (vgl. Kapitel 4.4.3) keine Lackhaftungsprobleme auf. Das Nickel beschleunigt somit nicht nur den Phosphatierprozess (vgl. Kapitel 4), sondern bewirkt auch eine Verbesserung der Lackhaftung. Mit Hilfe von EDX- und Potentialmessungen konnte gezeigt werden, dass sich Nickel sowohl in Phosphatkristallen einbaut als auch auf der Substratoberfläche zementiert. Aus den bisherigen Messungen kann jedoch nicht abgeleitet werden, ob die Haftverbesserung des Lacks durch zementiertes oder durch im Kristall eingebautes Nickel hervorgerufen wird.

Abb. 4.8-1 zeigt den Einfluss von FS und P_2O_5 - Gehalt (Phosphatgehalt) auf das Ruhepotential. Die 3 D - Auftragung wurde aus 9 Messwerten extrapoliert. Die Täler zwischen 8, 12 und 16 g/l P_2O_5 sind daher auf die Berechnung des verwendeten Programms zurückzuführen. Die Endpotentiale liegen nach 180 s Phosphatierzeit im 1000 ppm Ni - haltigen Bad zwischen -0,6 V und -0,3 V. Die Potentiale zeigen somit große Abhängigkeit von den eingestellten Badparametern und dem auf der Substratoberfläche zementierten Nickel (vgl. Kapitel 4.4.8 und Abb. 4.4-21). Um so mehr Nickel auf der Substratoberfläche zementiert wird, um so höher liegen auch die Endpotentiale ($t_{\text{phos}} = 180$ s). Wenn es also einen direkten Zusammenhang zwischen Oberflächenaktivem Nickel und Lackhaftung gibt, so sollte die Lackhaftung bei höheren Potentialen (-0,3 V) besser sein als bei niedrigeren Potentialen (-0,6 V) (vgl. Abb. 4.8-1)

Die in Tabelle 4.8-1 abgebildeten Lackhaftungsuntersuchungen (vgl. Kapitel 2.5.4, Nr. 1 bis 5) zeigen, dass es nur bei den niedrigen Endpotentialen, wie man sie bei $8 \text{ g l}^{-1} P_2O_5$, FS 1,8 findet, zu starken Lackenthaftungen kommt (vgl. Abb. 4.8-2.). Es ist somit nicht entscheidend, wie viel Gesamtnickel auf der Probe abgeschieden wird, sondern nur wie viel Nickel auf der Substratoberfläche zementiert wurde. Somit ist ein klarer Zusammenhang zwischen Nickelzementation und Lackhaftung gegeben. Bei allen anderen Parameterkombinationen von FS und P_2O_5 liegen weder vergleichbar niedrige Potentiale vor, noch findet man im Gitterschnitt großflächige Enthaltungen (vgl. Abb. 4.8-2). Das technisch genutzte Trikatonenbad (Nr. 6) enthält neben $1,3 \text{ g l Ni}^{2+}$ noch $1,9 \text{ g l Mn}^{2+}$. Es zeigt ein mit Gt 1 gutes Korrosionsergebnis. Das Mangan besitzt ein Standardpotential von $U_0 = -1,7 \text{ V(SHE)}$ und ist somit deutlich unedler als Zink und kann stromlos nicht auf der Substratoberfläche zementiert werden. Es baut sich daher ausschließlich in die Phosphatkristalle ein. Um den Manganeinfluss

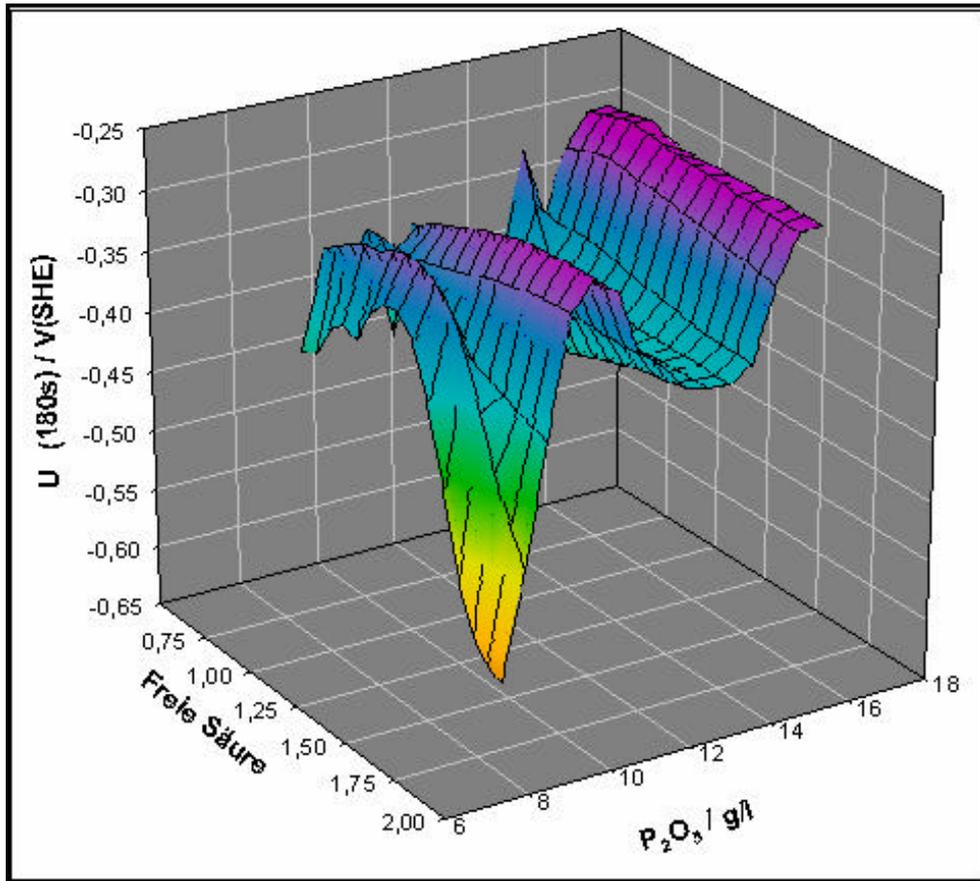


Abb. 4.8-1: 3D - Auftragung des Ruhepotentials in Abhängigkeit von „Freier Säure“ und P_2O_5 - Gehalt. Die Potentiale wurden nach einer Messzeit von $t_{\text{phos}} = 180$ s in 1000 ppm nickelhaltigen Phosphatierbädern bestimmt (vgl. Kapitel 4.4.8 und Abb. 4.4-21). Die Endpotentiale bewegen sich zwischen -0,6 V und -0,3 V und zeigen somit große Abhängigkeit zwischen eingestellten Badparametern und dem sich auf der Substratoberfläche zementierten Nickel.

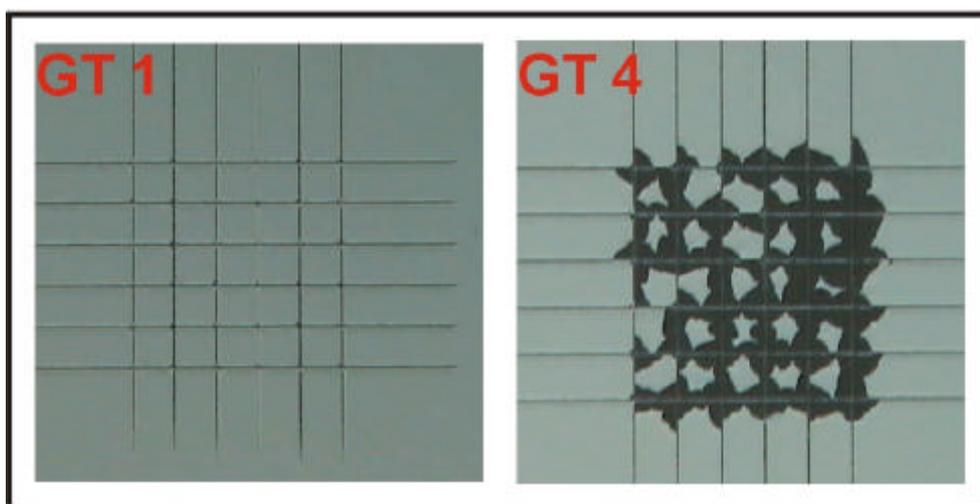


Abb. 4.8-2: Gitterschnitte nach DIN ISO 2409. Bei Gt 1 sind nur minimale Beschädigungen der Lackschicht zu erkennen. Bei Gt 4 sind hingegen große Bereiche der Lackschicht weggebrochen und das Grundmetall tritt hervor. Gt 2 und 3 liegen von der Größenordnung der Lackschädigung dazwischen.

Nr.	P ₂ O ₅ [gl ⁻¹]	Zn [gl ⁻¹]	Ni [gl ⁻¹]	Mn [gl ⁻¹]	FS	Gitterschnitt (Gt)	
						Beginn	Ende
Badparameter nach Abb. 4.8-1							
1	8	1,2	1	0	0,8	Gt 1	Gt 1
2	8	1,2	1	0	1,8	Gt 1	Gt 2-3
3	12	1,2	1	0	1,3	Gt 1	Gt 1
4	16	1,2	1	0	0,8	Gt 1	Gt 1
5	16	1,2	1	0	1,8	Gt 1	Gt 1
Trikationenbad							
6	12	1,6	1,3	1,9	2	Gt 1	Gt 1
Nickelfrei							
7	12	1,6	0	1,9	2	Gt 1	Gt 4
Verzögerte Nickelzugabe							
8	12	1,2	0/1	0	1,3	Gt 1	Gt 1-4

Tabelle 4.8-1: Lackhaftungsuntersuchung nach BMW (vgl. Kapitel 2.5.4). Basierend auf den Ergebnissen aus Abb. 4.8-1 wurden 5 Bäder für Lackhaftungsuntersuchungen ausgewählt. Zusätzlich wurde die Lackhaftung an Blechen aus je einem Trikationenbad, einem nickelfreies Bad und bei verzögerter Zugabe untersucht. Je höher der Gitterschnittwert liegt, umso schlechter war die Lackhaftung. Die Lackdicke lag zwischen 90 und 100 µm.

auf die Kristallhaftung bewerten zu können, wurden im nächsten Schritt Zinkbleche in einem nickelfreien Bad mit 1,9 g/l Mn²⁺ phosphatiert (Nr. 7). Mit Gt 4 fiel das Korrosionsergebnis jedoch ausgesprochen schlecht aus. Das gute Korrosionsschutzergebnis des Trikationenbades ist somit in erster Linie auf das Nickel zurückzuführen. Wird Nickel zeitverzögert zugesetzt (vgl. Kapitel 4.4.4), ist mit Gt 4 kein positiver Nickeleinfluss erkennbar (Nr. 8).

Das galvanisch zementierte Nickel bewirkt daher eine Verbesserung der Lackhaftung. Wie bereits anhand der Kapazitätsverläufe in Kapitel 4.4 diskutiert wurde, hat die Nickelzementation neben der beschleunigenden Wirkung auch die Eigenschaft, die Zinkoxidschicht lokal abzulösen. Die Phosphatkristalle können besser am Substrat haften. Bei verzögerter Nickelzugabe ist die Phosphatschicht schon ausgebildet. Das Nickel kann somit die Haftung der Kristalle nicht mehr verbessern und das Korrosionsschutzergebnis ist daher schlecht. Für den Freibewitterungstest (Korrosionstest) wurden die Testbleche ebenfalls mit einem VW - Mosel - Lackaufbau versehen. Nach einer Freibewitterungszeit von 3 Monaten zeigt nur die nickelfreie Phosphatbeschichtung erste Anzeichen einer Lackschädigung. Das entspricht den Erkenntnissen des Salzsprühnebeltests in Tabelle 4.8-1. Nach 6 Monaten Bewitterung zeigen fast alle Testbleche Anzeichen einer Lackschädigung. Das erstaunlich gute Abschneiden der Nummern 2 und 8 ist im Zuge dieser Untersuchungen nicht zu klären. Möglicherweise

handelt es sich um ein statistisches Problem. Allgemein ist ein direkter Vergleich der beiden Testmethoden nicht möglich, da die jeweiligen Testbedingungen zu unterschiedlich sind. So kann der Freibewitterungstest zufriedenstellend ablaufen und dennoch kommt es im Salzsprühnebeltest zur Lackenthaftung. Nach 9 Monaten ergibt sich mit $U < 1$ eine einheitliche Situation. Bei Beendigung des Freibewitterungstests nach 12 Monaten, spiegelt sich dennoch ein dem Salzsprühnebeltest in vielen Punkten ähnliches Ergebnis wieder. Die Abweichungen liegen vermutlich im Spielraum der Statistik.

Nr.	P ₂ O ₅ [gl ⁻¹]	3 Monate	6 Monate	9 Monate	12 Monate
Badparameter nach Abb. 4.8-1					
1	8	U0	U<1	U<1	U<1/U1·
2	8	U0	U0	U<1	U<1/U1·
3	12	U0	U<1A	U<1	U<1
4	16	U0	U<1A	U<1	U<1
5	16	U0	U<1A	U<1	U<1
Trikationenbad					
6	12	U0	U<1	U<1	U<1/U1
Nickelfreie Beschichtung					
7	12	U<1A	U<1	U<1	U1/U1,5
Verzögerte Nickelzugabe					
8	12	U0	U0	U<1	U<1

Tabelle 4.8-2: Freibewitterungstest mit einem im Salzsprühnebeltest analogem Lackaufbau (vgl. Kapitel 2.5.4). Die Nummerierung entspricht der in Tabelle 4.8-1. A steht für Ansätze im Lackdurchbruch. 0 entspricht keiner Lackschädigung. 1,5 entspricht einer Lackschädigung im großen Maße.

4.9 KTL - Beschichtung

In den ersten Kapiteln (vgl. Kapitel 4.4, 4.5, 4.6 und 4.7) wurden die Nickelabscheidungen und Einflüsse während des Phosphatierprozess untersucht. Kapitel 4.8 gab Aufschlüsse über die positiven Nickeleigenschaften bei der Haftvermittlung für Lacke und in diesem Kapitel werden die Nickeleinflüsse während der KTL - Beschichtung betrachtet.

Die KTL - Beschichtung kann sowohl amperometrisch als auch potentiostatisch durchgeführt werden (vgl. Kapitel 2.4.4). In Abb. 4.9-1 ist der amperometrisch geführte Verlauf dargestellt. Ab einer Spannung von -350 V kommt es zu Durchbrüchen in der Schicht, erkennbar an den Spannungspeaks. Es sind keine markanten Unterschiede in den Kurvenverläufen während der Beschichtung der 0/ 1000 ppm nickelhaltig phosphatierten Probe erkennbar. Ab -450 V ist aufgrund der stark zu nehmenden Durchbrüche keine sinnvolle Beschichtung mehr möglich.

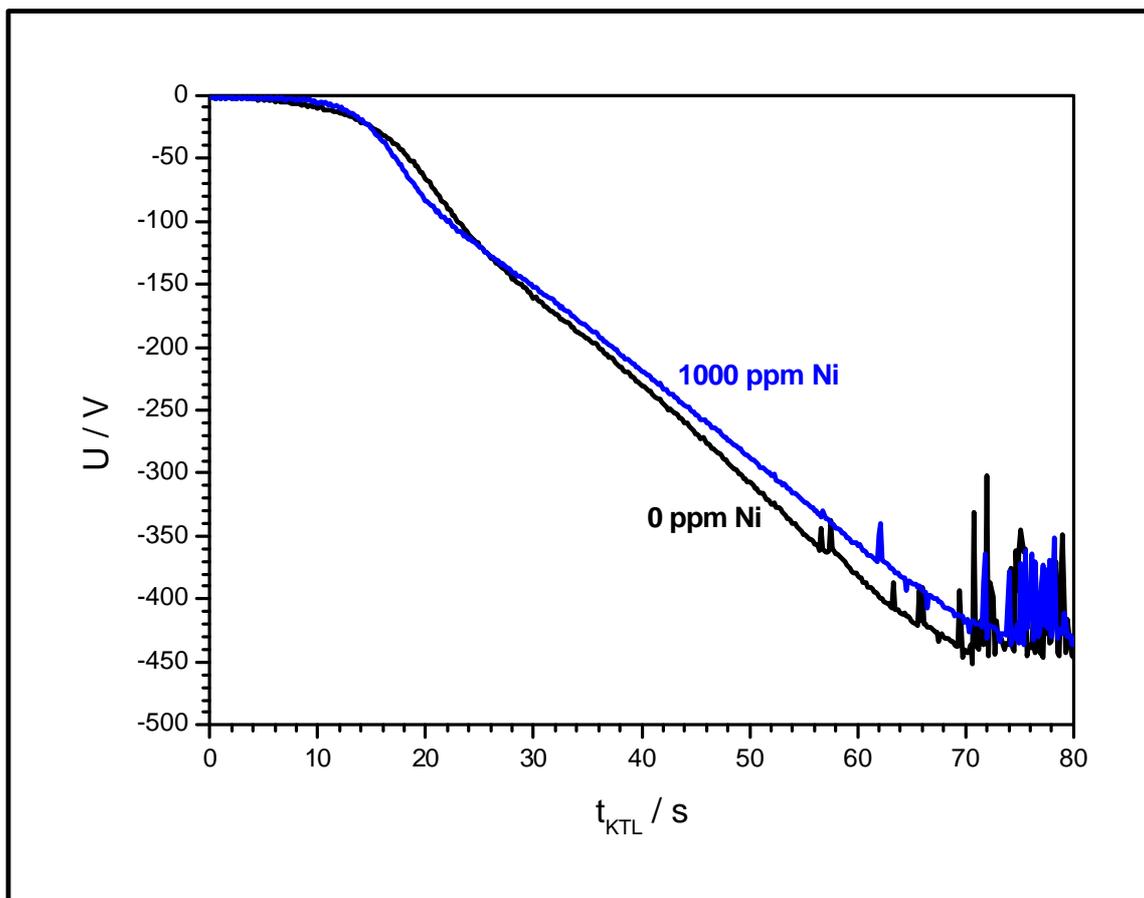


Abb. 4.9-1: Amperometrische KTL - Beschichtung bei $1,4 \text{ Adm}^{-2}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 6$ und 300 upm . Die Probele-
che wurden zuvor 180 s in einem 0 bzw. 1000 ppm nickelhaltigen Phosphatierbad beschichtet. Bei
der amperometrischen Badführung sind keine wesentlichen Unterschiede in den Verläufen zu sehen.
Ab -350 V sind erste Durchbrüche erkennbar und ab ca. -450 V ist eine gleichmäßige Beschichtung
nicht mehr möglich.

Bei den potentiostatischen Kurvenverläufen der Abb. 4.9-2 und Abb. 4.9-3 sind hingegen deutliche Unterschiede in den beschichtungsbegleitenden Stromtransientenmessungen der unterschiedlich vorbehandelten Zinkbleche zu beobachten. Die Versuchsreihen der beiden Abbildungen unterscheiden sich in der jeweils angelegten Spannung bzw. in der Verwendung eines 100 k Ω - Vorwiderstandes. Der Vorwiderstand sorgt durch eine einfache Strom- bzw. Spannungsregelung (vgl. Gl. 4.9-1) für eine schonende Beschichtung der Oberfläche.

$$U_{\text{Probe}} = 300 \text{ V} - 100 \text{ k}\Omega \cdot i_{\text{Probe}}$$

Gl. 4.9-1

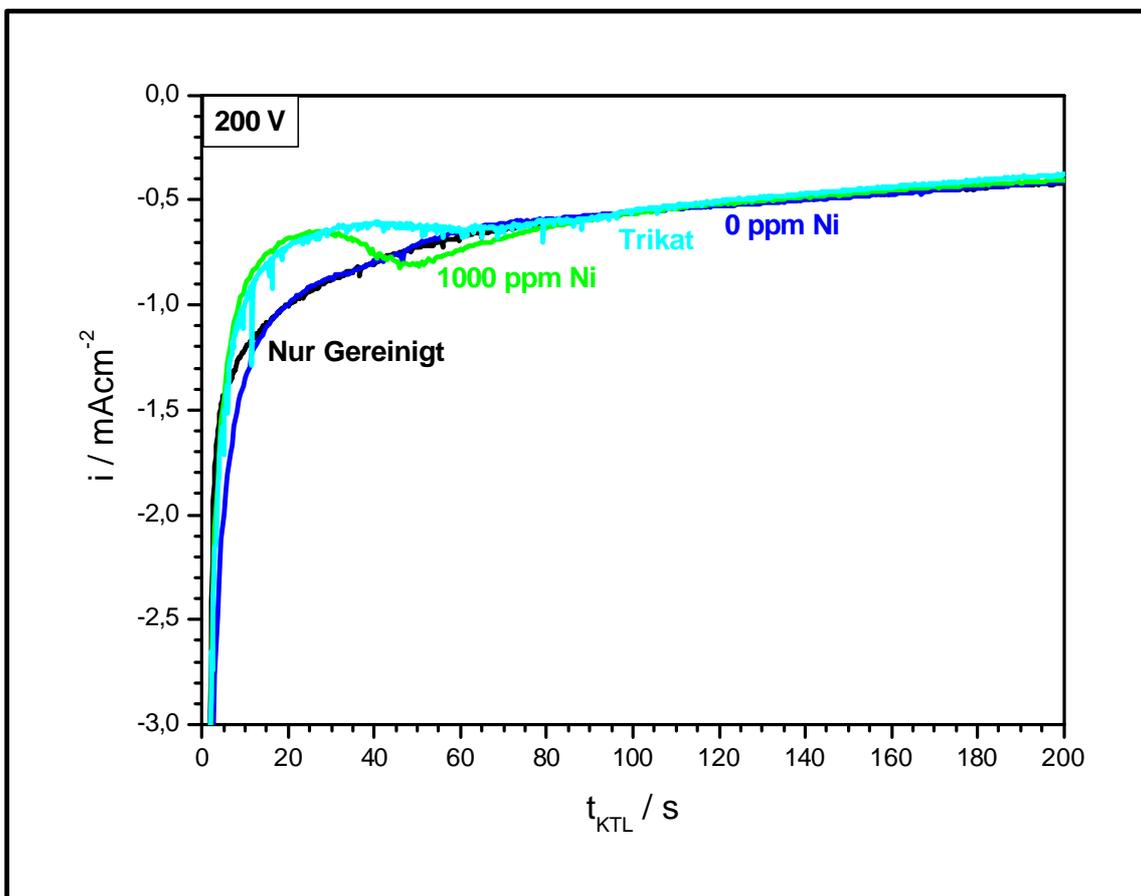


Abb. 4.9-2: Potentiostatische KTL - Beschichtung bei 200 V, T= 30 °C, pH 6 und 300 upm. Die Probenbleche wurden zuvor 180 s in einem 0 bzw. 1000 ppm nickelhaltigen Phosphatierbad oder einem handelsüblichen Trikationenbad beschichtet. Als Referenz diente ein gereinigtes Blech. Das gereinigte Blech und das zuvor mit 0 ppm Nickel phosphatierte Blech sind im Kurvenverlauf nicht zu unterscheiden. Die nickelhaltigen Systeme weichen jedoch deutlich ab.

Ohne Vorwiderstand liegen von Anfang an 200 V an. Mit Vorwiderstand erfährt die Probe zu Beginn der KTL - Beschichtung nur einen Bruchteil der Spannung, da zu Beginn sehr große

Ströme vorliegen. Mit abnehmender Stromdichte steigt die Spannung allmählich an. So unterscheiden sich dann auch die Kurvenverläufe der beiden potentiostatischen Varianten deutlich von einander. Das nickelhaltige System zeigt in beiden Fällen eine Peakbildung nach $t_{\text{KTL}} = 10$ s. Die Ausprägung ist jedoch je nach Verfahrensweise unterschiedlich.

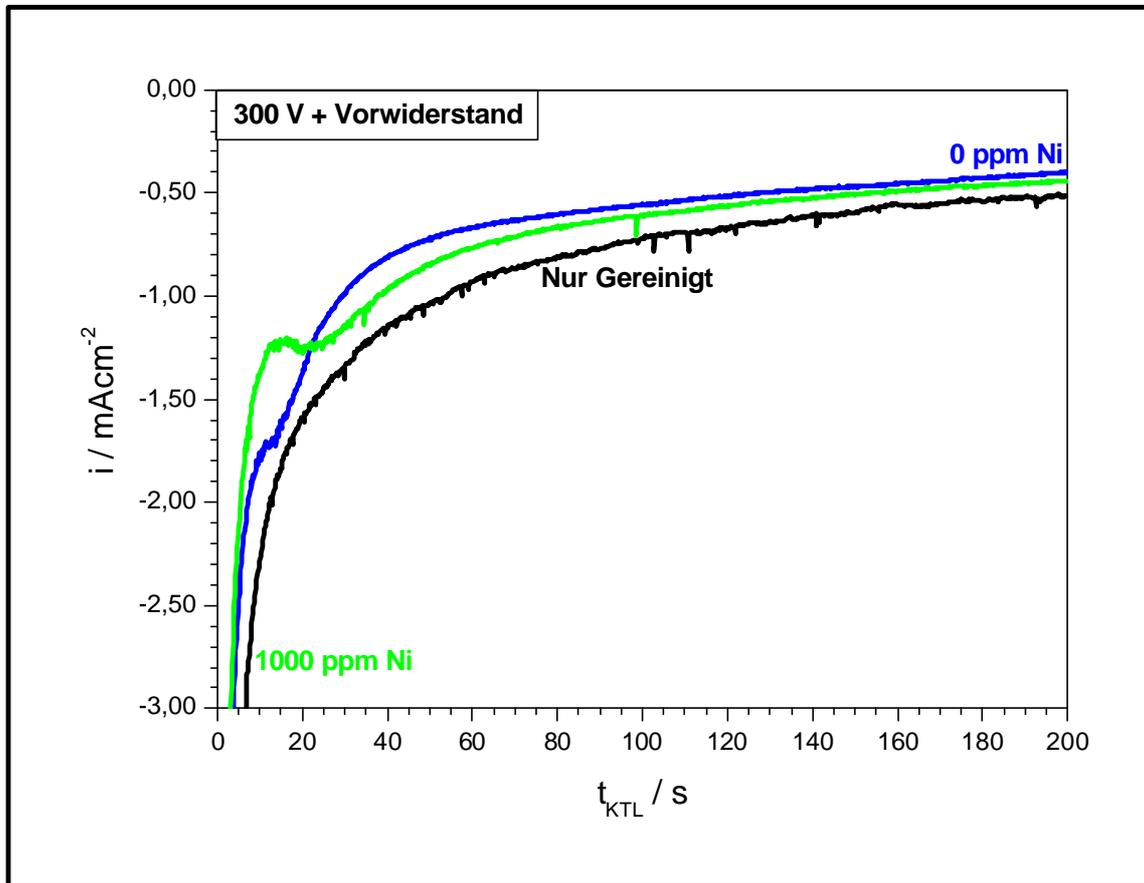


Abb. 4.9-3: Potentiostatische KTL - Beschichtung bei 300 V mit 100 k Ω Vorwiderstand ($T = 30$ °C, pH 6 und 300 upm). Die Testbleche wurden zuvor 180 s in einem 0 / 1000 ppm nickelhaltigen Phosphatierbad beschichtet. Als Referenz diente ein gereinigtes Blech. Im Gegensatz zu Abb. 4.9-2 verlaufen die Beschichtungskurven bei 0 ppm Ni und dem gereinigten Blech deutlich anders. Die im nickelhaltigen Phosphatierbad beschichtete Probe zeigt auch hier eine Peakbildung.

Während der KTL - Abscheidung kommt es aufgrund des hohen Stromflusses zu einer Temperaturerhöhung von ca. 30 °C [80]. Das entspricht einem Temperaturwechsel an der Probe von 30 °C (Badtemperatur) auf 60 °C. Ebenso kommt es an der Oberfläche der Elektrode aufgrund von Wasserzersetzung zur Wasserstoffentwicklung. Damit es aber zu einer KTL - Abscheidung kommen kann, muss der Wasserstoff abtransportiert werden. Es bilden sich kleine Poren in der Schicht (vgl. Abb. 4.9-4), welche beim Einbrennen der Schicht wieder verschwinden. Aufgrund der deutlich geringeren Wasserstoffüberspannung am Nickel ist es sehr wahrscheinlich, dass das in den Poren zementierte Nickel einen großen Einfluss auf die

Gasentwicklung hat. Möglicherweise ist die Gasentwicklung schneller und heftiger und dementsprechend schwerer abzuführen (Zeitpunkt des Stromminimums). Durch die zunehmende Beschichtung verringert sich die Gasentwicklung und die Gasbelegung an der Oberfläche kann abgebaut werden. Durch die Vergrößerung der Reaktionsfläche nimmt die Stromdichte dann wieder zu. Der kleinere Peak bei Verwendung eines Vorwiderstandes ist dann die Folge einer kleineren Wasserstoffentwicklung, basierend auf der laut Gl. 4.9-1 kleineren Spannung.

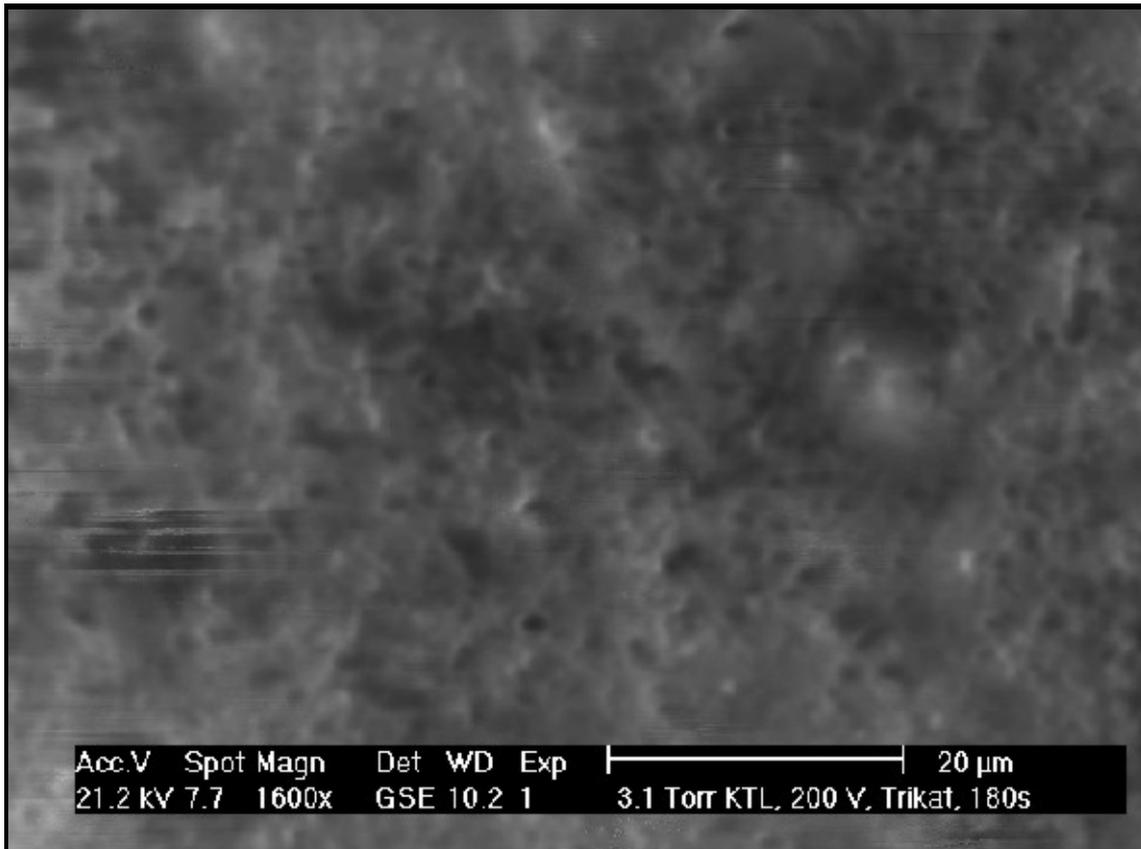


Abb. 4.9-4: REM - Bild eines 180 s lang potentiostatisch (200 V) mit KTL - Lack beschichteten Zinkblechs. Das Zinkblech wurde zuvor unter Standardbedingungen im Triktionenbad 180 s phosphatiert. Man erkennt deutlich die poröse Struktur der KTL - Oberfläche, welche durch Wasserstoffentwicklung entstanden ist. Die Probe hat noch keine Wärmebehandlung erfahren.

5 Diskussion und Interpretation

5.1 Vergleich der Messergebnisse

In dieser Arbeit wurde der Nickeleinfluss auf die Phosphatierung verzinkter E - Zn - Bleche mittels zeit- und ortsauflösenden Methoden untersucht, um so das Nickelverhalten bezüglich seiner Wirkungsweise sowie Einflüsse technisch relevanter Parameter auf das Nickelverhalten im Prozess zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden neben einem industriell genutzten Trikatonenbad (Gardobond 24 TA [25]) chemisch einfacher aufgebaute Modellbäder verwendet (vgl. Kapitel 2.2.3), welche jeweils definierte Zink- und Nickelmengen als schichtbildende Kationen enthielten. Klassische elektrochemische Methoden wurden durch analytische Methoden (EDX, RFA, Gravimetrie) und optische Methoden (Videomikroskopie, REM) ergänzt (vgl. Tabelle 5.1-1). Im Verfahrensdiagramm der Abb. 5.1-1 ist das Verhalten charakteristischer Prozessparameter (z.B. T, PH, U_{Korr}) in Abhängigkeit des jeweiligen Verfahrensschritts dargestellt. So gehörten zu der hier durchgeführten Phosphatierung 2 Vorbehandlungsschritte. Beginnend mit einem alkalischen Reinigungsschritt zur Entfernung organischer Verunreinigungen (insbesondere des Korrosionsschutzöls) mit anschließend Spülung in VE - Wasser, gefolgt von einer alkalischen Aktivierung auf Titanphosphatbasis. Während der Aktivierung wurden Phosphatkeime (Impfkristalle) auf der Substratoberfläche abgeschieden. Ein in der Technik üblicher Beizschritt (z.B. mit inhibierter Salzsäure) wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da die hier verwendete Probenmaterialien keine Zunder- oder Rostschichten aufwiesen. Phosphatiert wurde dann ausschließlich in Niedrigzinkbädern (vgl. Kapitel 2.2.3). Nach dem Phosphatieren wurden die Proben in VE - Wasser abgespült und im Luftstrom getrocknet. In der Automobilindustrie folgt auf den Trocknungsschritt der weitere Lackaufbau (vgl. Kapitel 2.4.4 und 4.9), beginnend mit der KTL - Beschichtung. Der Messmethodenvergleich in Abb. 5.1-2 zeigt, dass die wesentliche Phosphatierung von E-Zink in beschleunigten, nickelfreien Phosphatierbädern schon nach 35 s abgeschlossen ist. Das Endgewicht der Phosphatschicht lag bei 2 gm^{-2} . Beizabtrag und Korrosionsstromdichte verlaufen zur Beizgeschwindigkeit umgekehrt proportional. Die Phosphatierausbeute lag bei 2,2 (vgl. Kapitel 4.2.1) und ist somit kleiner als die theoretische Ausbeute 3,5 (unbeschleunigt), bzw. 7 (beschleunigt). Vergleicht man die gravimetrischen Messungen mit der prozessbegleitenden Ruhepotentialmessung, so fiel das Potentialminimum nach $t_{\text{phos}} = 5 \text{ s}$ mit den Steigungsänderungen von Beizabtrag und Schichtgewicht zusammen.

Meßmethode	Ortsauflösung	Zeitauflösung	Ergebnis
Ruhepotentialmessung c_{Ni} ; c_{Phos} ; ω ; T; Substrat, Beschleuniger	Integral / in situ	Kontinuierlich	$U_R(t)$, Nickelabscheidung
Kapazitätsmessung c_{Ni} ; c_{Phos} ; ω ; T; Substrat, Beschleuniger	Integral / in situ	Kontinuierlich	C (t) Oberflächenbelegung, Oxidbelegung
Zyklovoltammogramme c_{Ni} ; Phos.	Integral / in situ	Kontinuierlich	i (U) Nickeleinfluss
Zyklovoltammogramme c_{Ni} ; Substrat	Integral / ex situ	Kontinuierlich	i (U) Substrateigenschaften Legierungsbildung
Widerstandsmessungen c_{Ni} ;	Integral / in situ	Kontinuierlich	$R_D(t)$ Nickelabscheidung
Strippingmessungen c_{Ni} ; t_{Phos}	Integral / ex situ	Intermittierend	i (U) Legierung
Strippingmessungen c_{Ni} ; t_{Phos}	integral / in situ	Kontinuierlich	i (U) Legierung
Videomikroskopie t_{Phos} ; c_{Ni} ;	2-dimensional sub μm - Bereich Integral / in situ	Kontinuierlich	Farbe H_2 -Entwicklung
REM T, c_{Ni} ; t_{Phos}	2-dimensional μm - Bereich ex situ	Intermittierend	θ ; N_{Ph} , xy
EDX Zn; P; O; Ni	μm -Bereich ex situ	Intermittierend	Elementverteilung
RFA / Beizen t_{Phos} ; c_{Ni} ; T	Integral / ex situ	Intermittierend	$m_{Ni} = m_{Ni^{2+}} + m_{Ni^0}$
Gravimetrie / Beizen t_{Phos} ; c_{Ni} ;	Integral / ex situ	Intermittierend	$m_1 - m_3$ $m_2 - m_3, i_{Korr}$

Tabelle 5.1-1: Tabellarische Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden. Die Methoden wurden hinsichtlich ihrer Orts- und Zeitauflösung charakterisiert, wobei hier zwischen in situ und ex situ Messungen sowie einer kontinuierlichen oder intermittierenden Zeitauflösung unterschieden wird.

Gleichzeitig verringerte sich das differentielle Schichtwachstum von $\Delta_{Schicht}$ von $0,16 \text{ gs}^{-1}\text{m}^{-2}$ auf $\Delta_{Schicht} = 0,06 \text{ gs}^{-1}\text{m}^{-2}$. (Im gleichen Zeitraum fällt der differentielle Beizabtrag Δ_{Beiz} von

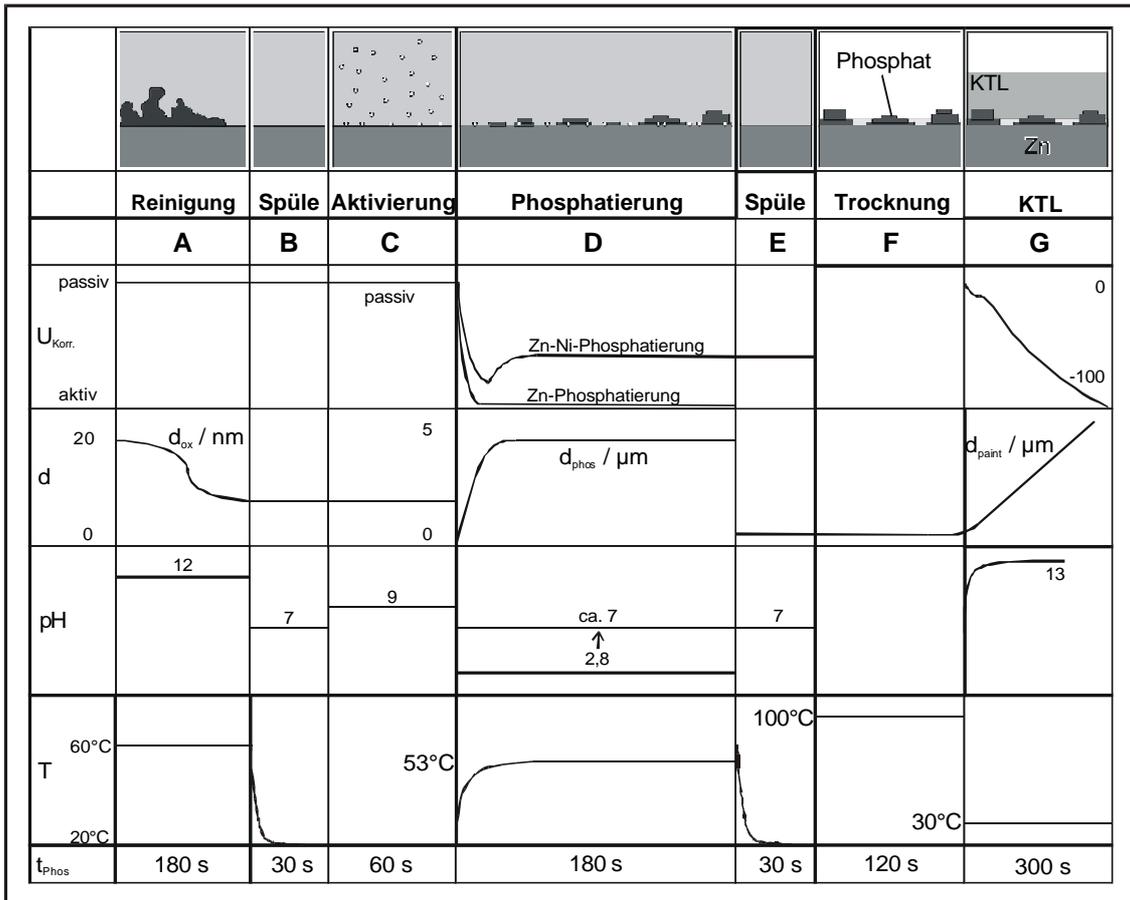


Abb. 5.1-1: Verfahrensdiagramm der charakteristischen Badparameter U_{Korr} , d , pH, T und t_{Phos} .

$\Delta_{Beiz} = 0,1 \text{ gs}^{-1}\text{m}^{-2}$ auf $\Delta_{Beiz} = 0,024 \text{ gs}^{-1}\text{m}^{-2}$.) Bei den in beschleunigten Bädern erzeugten, dicht geschlossenen Phosphatschichten (ca. 95 % Bedeckung) ist davon auszugehen, dass die Elektrolyt-zusammensetzung in den verbliebenen Poren nicht mehr der des Lösungsinnen entspricht, da der Elektrolytaustausch in den wenigen Kubikmikrometer großen Poren gehemmt ist. Somit ist es auch möglich, dass in den Poren höhere Zinkionenkonzentrationen (ansteigendes Potential nach Nernst) und pH - Werte vorliegen, was zu einer zunehmenden Passivierung führen kann. Die Kapazitätswerte sind von Anfang an niedriger (vgl. Kapitel 4.4.2). Als eine oxidfreie Substratoberfläche laut Abb. 4.4-6 mit Werten um $80 \mu\text{Fcm}^{-2}$ zu erwarten. Es kommt somit zu keinem Zeitpunkt zur quantitativen Oxidablösung und der Kapazitätsverlauf ist somit hauptsächlich durch das Phosphatwachstum beeinflusst. Der Kapazitätsabfall in den ersten 5 Sekunden entspricht dem bereits beschriebenen Wachstumsschub. Die Stagnation im Kapazitätsabfall zwischen 5 und 15 s ließe sich mit einem Kristallwachstum in Z- Richtung interpretieren und erst nach ca. 35 s Phosphatierzeit käme es dann zu einem erneut lateralen Wachstum.

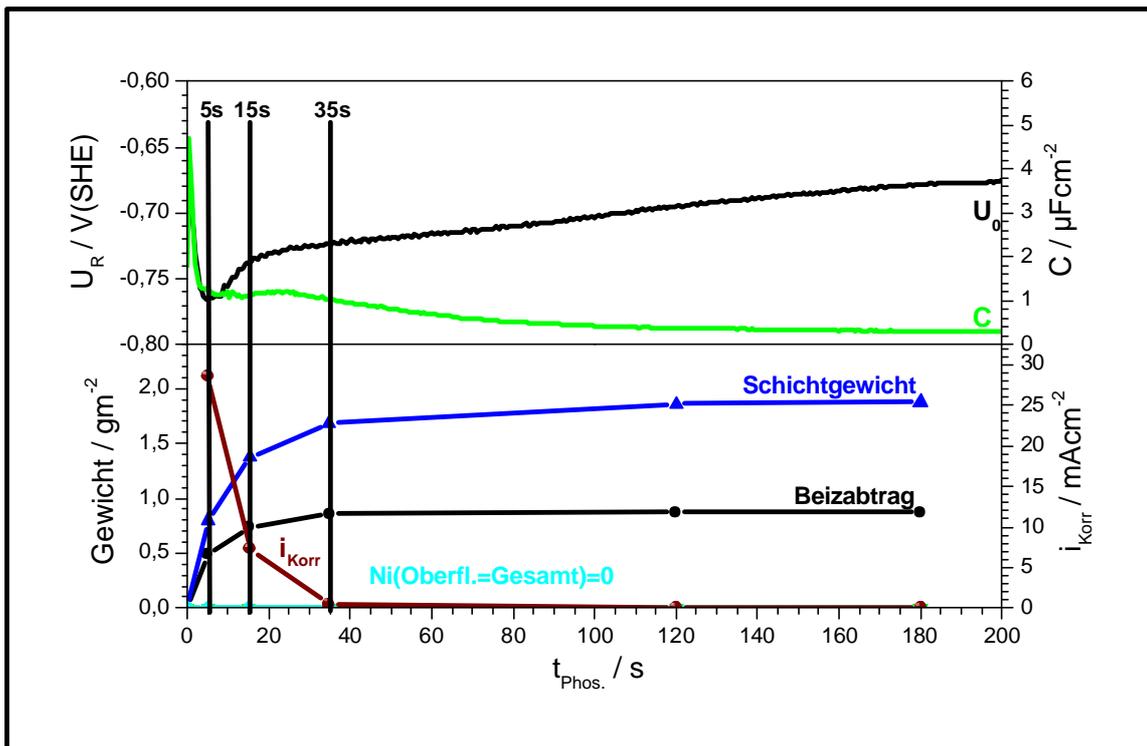


Abb. 5.1-2: Vergleichende Messgraphenauftragung der in beschleunigten nickelfreien Bädern durchgeführten In - situ - Messmethoden (vgl. Kapitel 4). Das Phosphatkristallwachstum ist im wesentlichen nach 35 s Phosphatierzeit abgeschlossen. Beizabtrag und Korrosionsstromdichte korrespondieren mit dem Schichtgewichtsverlauf. Ruhepotential- und Kapazitätsmessungen sind in ihrem Verlauf direkt mit der pH - abhängigen Fällungsreaktion des Kristallwachstums korrelierbar, da sich der Potentialverlauf in den gravimetrischen Messungen widerspiegelt. Es kommt zu keinen potentialverändernden, galvanischen Reaktionen und somit auch zu keinen Kapazitätspeaks (vgl. Abb. 5.1-3).

Die vergleichende Ergebnisbetrachtung eines 1000 ppm Nickel - haltigen Phosphatierbades in Abb. 5.1-3 zeigt hingegen deutliche Abweichungen zu den gerade diskutierten Kurven eines nickelfreien Phosphatierbades in Abb. 5.1-2. So treten Sprünge im Potentialverlauf auf, welche immer durch einen gleichzeitig ablaufende Kapazitätsanstieg flankiert werden. Wie schon in Kapitel 4.4.1 beschrieben wurde, lässt sich der Potentialverlauf mit Ni - Zn - Legierungsabscheidungen wechselnder Elementzusammensetzung korrelieren. Beginnend mit zinkdominierten Legierungen deren Potentiallagen nahe dem Zn / Zn^{2+} - Potentials liegen (vgl. Abb. 4.4-2), hin zu nickelreicheren Legierungszusammensetzungen (vgl. Kapitel 4.2.2). Nach ca. 20 s Phosphatierzeit geht die Anormale- in eine Normale Abscheidung über. Der korrespondierende Kapazitätspeak ist durch Oxidablösungen erklärbar. Das abgeschiedene Nickel wirkt durch Lokalelementbildung als zusätzlicher Beschleuniger (2. Stufe). Da es aber im Gegensatz zum Nitrit/ Nitrat - Beschleunigersystem oberflächenaktiv ist, wird einerseits die Oxidschicht angelöst und andererseits hat die neu gebildete Oxidbelegung

(vgl. Abb. 4.4-3) eine andere Struktur und Dicke, vergleichbar der des Nickeloxides. Der stufenartige Potentialanstieg ist dabei auf die Diffusionsabhängigkeit (vgl. Kapitel 4.4.6) des Nickelnachtransports zurückzuführen. Die Gesamtnickelabscheidung (Ni_{Gesamt}) konnte durch RFA -Messungen (vgl. Kapitel 4.2.2) in Phosphatschichteinbau ($Ni_{Phosphat}$) und Oberflächenzementation ($Ni_{Oberfläche}$) quantitativ aufgeteilt werden. Das Verhältnis liegt bei 8:1 zugunsten des Schichteinbaus. Laut gravimetrischen Messungen ist der Nickeleinbau in die Kristalle nach 35 s im wesentlichen beendet. In den Poren geht die Zementation laut Potentialverlauf jedoch weiter. Die ersten 5s verlaufen auch hier unter Potentialerniedrigung und da das Nickel zu diesem Zeitpunkt noch keine Oberflächenaktivität entwickelt hat, ist auch hier eine Kationenverarmung aufgrund sehr schnellen Kristallwachstums der wahrscheinlichste Grund (vgl. Tabelle 4.2-2). Gestützt wird diese Annahme durch den Kapazitätsverlauf, der in beiden Fällen ein lokales Minimum nach 5 s erreicht mit anschließender Plateaubildung bei $1,2 \mu Fcm^{-2}$ (siehe oben).

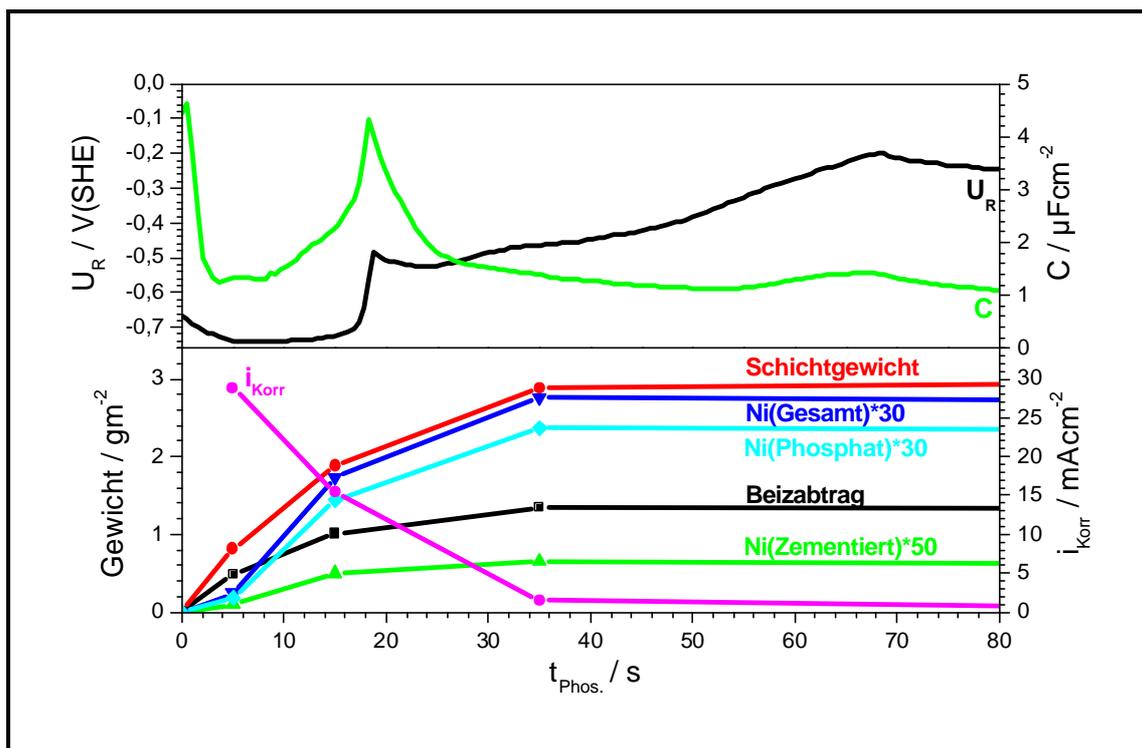


Abb. 5.1-3: Vergleichende Auftragungen der verschiedenen, in beschleunigten 1000 ppm Ni - haltigen Bädern durchgeführten In - situ - Messmethoden (vgl. Kapitel 4). Analog Abb. 5.1-2 ist auch hier das wesentliche Kristallwachstum nach ca. 35 s abgeschlossen. Anhand RFA - Messungen konnte die Nickelabscheidung in Kristalleinbau und Zementation im Verhältnis 8:1 unterschieden werden. Da die Nickelabscheidung stark vom Elementverhältnis in der Diffusionsschicht abhängt, verzögert sich die nickeldominierte Abscheidung um ca. 20 s. Die ersten 10 Sekunden sind daher mit dem Verlauf in Abb. 5.1-2 vergleichbar.

Die ersten 10 Sekunden bis zur einsetzenden Nickelabscheidung verlaufen somit ähnlich. Die Endkapazität nach 180s Phosphatierzeit liegt etwas höher als beim nickelfreien System (vgl. Abb. 4.4-1). Die Ursache liegt in der anderen Oxidstruktur. Bei einer Konzentrationsvariation des Nickels im Phosphatierbad (0 - 1000 ppm Ni) ergibt sich mit ca. 400 ppm Nickel im Bad ein Schwellenwert, ab dem sich erst die volle Oberflächenwirkung des Nickels entfalten kann und eine feinperlige Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche beobachtet wird. Abb. 5.1-4 zeigt dazu einen Vergleich der ermittelten Messwerte nach einer Phosphatierzeit von 180 s in Abhängigkeit der Ni - Badkonzentration. Unterhalb dieser 400 ppm Nickel wird zuviel Nickel in die Kristalle eingebaut und die Nickelzementation auf der Substratoberfläche fällt geringer aus, erkennbar an den niedrigeren Endpotentiallagen in Abb. 5.1-4. Die Kapazitätsendwerte zeigen ein vergleichbares Verhalten wie das Ruhepotential, was auf einen Zusammenhang zwischen gebildeter Legierung und der Struktur bzw. Stärke der Oxidbelegung in den Poren hindeutet. Je mehr Nickel die Legierung enthält, um so dünner ist auch das gebildete Oxid. Schichtgewichte und Beizabträge steigen aufgrund verstärkter Lokalelementbildung ebenfalls bis 400 ppm Nickel im Bad an. Die quantitative Nickelabscheidung (Ni_{Gesamt}) nimmt zwar laut RFA - Untersuchungen bei einer Überschreitung des Schwellenwertes weiter zu, jedoch wird Nickel hauptsächlich in die Phosphatkristalle eingebaut ($Ni_{Phosphat}$, $Ni_{Oberfläche}$). Darüber hinaus ist es unwahrscheinlich, dass sich unter diesen Bedingungen reines Nickel abscheiden kann. Ab ca. 400 ppm Ni im Bad ist daher ein Wert erreicht, ab dem sich eine nickelreiche α - Phase abscheiden kann (vgl. Kapitel 4.4.1). Die Temperatur hat einen ähnlichen Einfluss auf die Nickelabscheidung wie die Nickelkonzentration selbst. So zeigt der temperaturabhängige Potentialverlauf in Abb. 5.1-5 erst ab 30 °C einen Anstieg, obwohl in dem Bad 1000 ppm gelöstes Nickel vorliegen. Erst ab ca. 40 °C werden Ergebnisse erzielt, die mit denen aus Abb. 5.1-3 vergleichbar sind. Die Legierungsbildung ist somit in hohem Maße temperaturabhängig. Gleiches gilt laut RFA auch für den Nickeleinbau in die Phosphatkristalle. Somit ergibt sich erst bei Temperaturen >30 °C ein messbarer Nickelumsatz. Die Fällungsreaktion der Phosphatschichtbildung zeigt hingegen nur einen vergleichsweise geringen Temperatureinfluss (vgl. Abb. 4.4-17, Abb. 4.4-18).

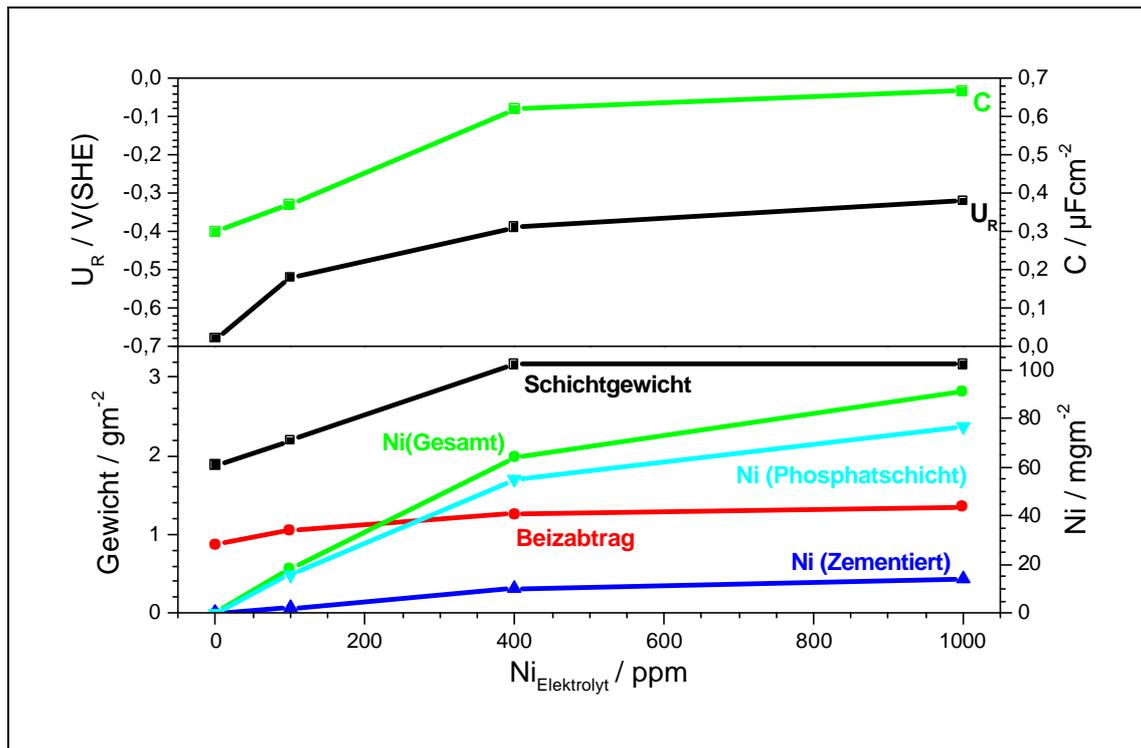


Abb. 5.1-4: Vergleichende Messgraphenauftragungen in Abhängigkeit vom Nickelgehalt (0 - 1000 ppm Ni) beschleunigter Phosphatierbäder (vgl. Kapitel 4). Die aufgetragenen Messwerte wurden nach 180 s Phosphatierzeit ermittelt. Ab 400 ppm Ni im Bad wurde ein Schwellenwert in der Nickelkonzentration erreicht, ab dem das Schichtgewicht und der Beizabtrag nahezu konstant blieben. Unterhalb dieser 400 ppm wurde zuviel Nickel in die Kristalle eingebaut und die Ni - Zementation auf der Substratoberfläche fiel geringer aus, erkennbar am Potentialverlauf. Die Kapazität stellte einen Zusammenhang zwischen Oxidbelegung und Nickelgehalt her und die RFA - Messungen zeigten deutlich, dass die Nickelabscheidung oberhalb des Schwellenwertes hauptsächlich in die Phosphatschicht eingebaut wurde.

Es kommt zu einer visuell geschlossenen Phosphatschichtausbildung. Laut Kapazitätsverlauf in Abb. 5.1-5 ist die Schicht jedoch nicht wirklich dicht geschlossen, da die nach 180 s Phosphatierzeit gemessenen Kapazitäten mit ca. $1,8 \mu\text{Fcm}^{-2}$ fast 5 mal so hoch liegen wie im nickelfreien Bad. Ein Zeitmass für die Verweildauer zwischen dem Prozessstart ($t_{\text{phos}} = 0 \text{ s}$) und dem nickeldominierten Potentialanstieg stellt Potentialsprung (t_{sprung}) da. Da unterhalb von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ keine Nickelaktivität zu beobachten ist, liegt t_{sprung} hier bei 0. Zwischen 40 und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ dauerte es 40 s , bis es zum Potentialsprung von einer zinkdominierten Phase hin zu einer nickeldominierten Phase kommt. Oberhalb von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ verkürzt sich diese Inkubationszeit jedoch drastisch auf unter 20 s (vgl. Kapitel 4.4.7). Der Grund muss im Phosphatwachstum liegen. Bei Temperaturen kleiner $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Nickelzementation kinetisch gehemmt. Oberhalb von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hängt der Abscheidungszeitpunkt im wesentlichen von der Geschwindigkeit

des Kristallwachstums ab (vgl. Kapitel 4.4.2), da die nickeldominierte Abscheidung erst bei einem entsprechend guten Elementverhältnis von Nickel zu Zink ablaufen kann. Offensichtlich beschleunigt sich das Kristallwachstum im Temperaturfenster zwischen 40 und 50 °C deutlich.

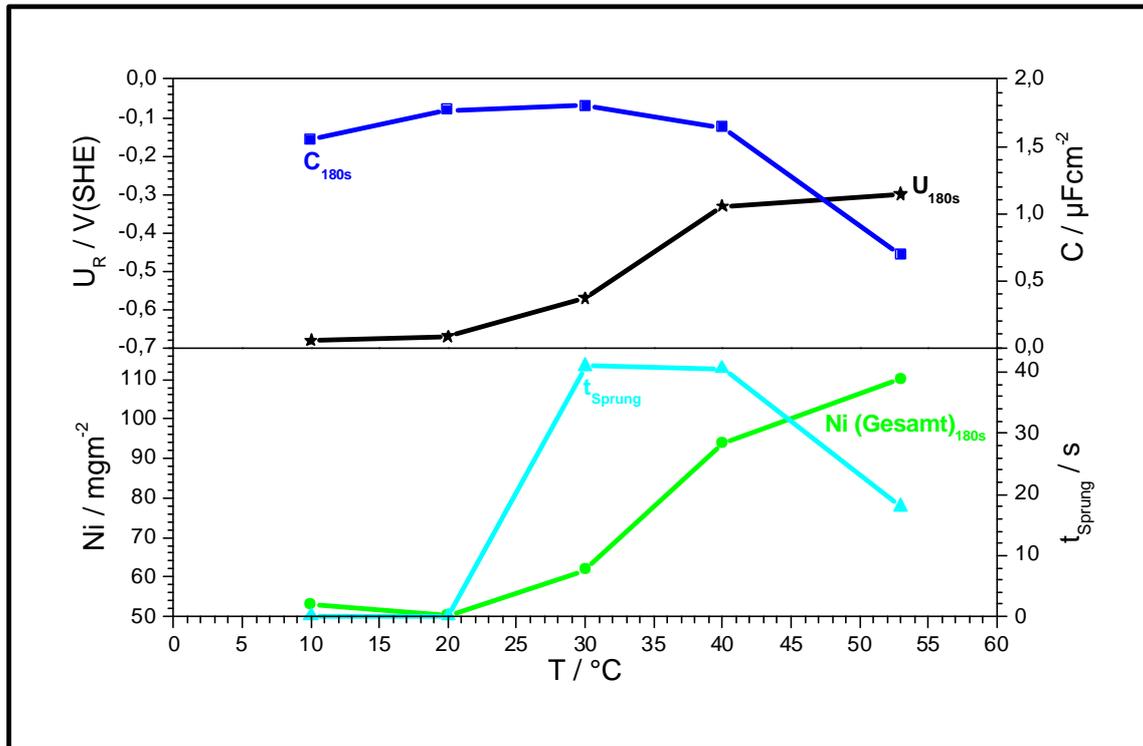


Abb. 5.1-5: Nickelabscheidung und Ruhepotential in Abhängigkeit von der Badtemperatur. Die Messwerte für U_0 , C und Ni (RFA) wurden jeweils nach $t_{\text{phos}} = 180$ s bestimmt. t_{sprung} ist der Zeitraum zwischen $t_{\text{phos}} = 0$ und der signifikanten Nickelabscheidung (U_R - Peak). Gemessen wurde im beschleunigten 1000 ppm Ni - haltigen Phosphatierbad (vgl. Kapitel 4.4.7). Eine signifikante Nickelabscheidung ist erst oberhalb von 30 °C (vgl. auch U_R) zu beobachten. Die Bestimmung von t_{sprung} ist daher ebenfalls erst oberhalb von 30 °C möglich. Sie sinkt mit steigender Temperatur, da auch das Phosphatwachstum mit höheren Temperaturen schneller abläuft und so früher geeignete Legierungsbedingungen vorliegen.

Der Phosphatgehalt im Bad sowie das Verhältnis von Freier- zur Gesamtsäure haben einen ähnlich großen Einfluss auf die Nickelabscheidung wie der Nickelgehalt im Bad selbst. Variiert man die Phosphatkonzentration (8, 12, 16 $\text{gl}^{-1} \text{P}_2\text{O}_5$) bei gleichem FS - Wert, so verschiebt sich der pH laut Henderson Hasselbach (vgl. Gl. 3.1-21) hin zu kleineren Werten (vgl. Abb. 5.1-6). Diese pH - Erniedrigung hat jedoch weitreichende Konsequenzen für die Nickelzementation und somit für die Lackhaftung. Es ist dabei entscheidend, wo sich das Nickel abscheidet. So kommt es in den Lackhaftungstest (vgl. Kapitel 4.8) bei FS = 1,8 und

einem Phosphatgehalt von $8 \text{ g/l } \text{P}_2\text{O}_5$ (pH 3) zu Gt 4 (vgl. Abb. 4.8-2). Bei $12 \text{ g/l } \text{P}_2\text{O}_5$ (pH 3,15) und $16 \text{ g/l } \text{P}_2\text{O}_5$ (pH 3,22) ergibt sich ein Gt 1. Würde man die FS in diesen Bädern so einstellen, dass sich ebenfalls der pH 3 ergibt, dann ist wahrscheinlich auch hier sowohl eine Verschlechterung der Nickelabscheidung als auch der Lackhaftung zu erwarten. Erniedrigt man den pH noch weiter, beginnt das System zu schwingen (vgl. Abb. 4.4-25). Durch den Säureangriff werden Teile der Phosphatschicht wieder angelöst und Zinksubstrat frei gelegt. Das Potential sinkt. Durch den erneuten Beizangriff beginnt ein neuer Phosphatierzyklus, wobei wahrscheinlich auch erneut Nickel zementiert wird, erkennbar am erneuten Potentialanstieg. Auf- und Abbau der Phosphatschicht wechseln sich dabei kontinuierlich ab.

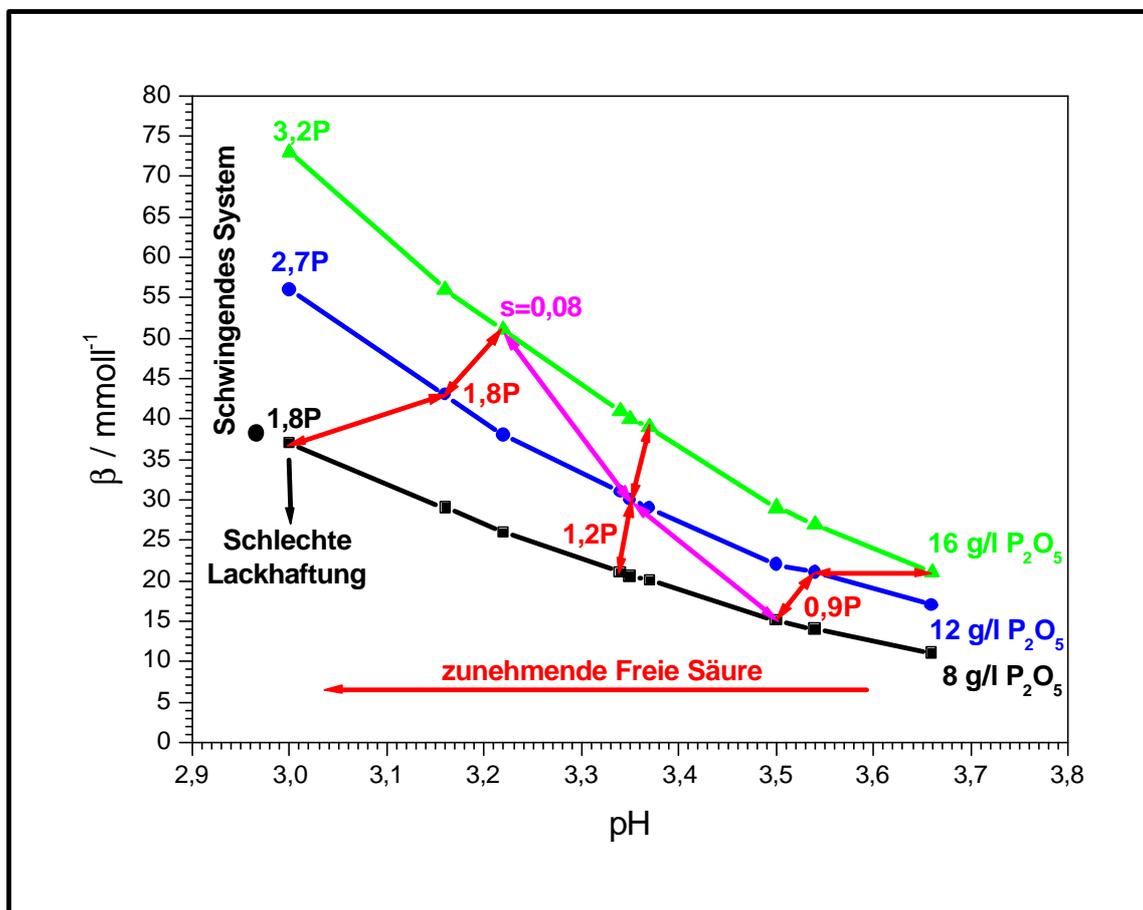


Abb. 5.1-6: Pufferkapazität β in Abhängigkeit des pH - Wertes. β steigt mit Zunahme der Freien Säure an und in Abhängigkeit des P_2O_5 - Gehaltes, verschlechtert sich auch die Lackhaftung. Es kommt bei $8 \text{ g/l } \text{P}_2\text{O}_5$ und 1,8 Punkten „Freier Säure“ zu Gt 4 (vgl. Abb. 4.8-2), wohingegen höhere P_2O_5 - Konzentrationen bei FS = 1,8 ein Gt 1 aufweisen. Die pH - Werte liegen hier jedoch auch zwischen 3,15 und 3,22 (vgl. Abb. 4.4-26). Extrapoliert man die FS auf pH 3. So muss die FS mindestens 2,7 P bzw. 3,2 P haben um bei höheren P_2O_5 - Konzentrationen ebenfalls ein Gitterschnittergebnis Gt 4 aufzuweisen. Senkt man den pH weiter ab, so schwingt das System (vgl. Abb. 4.4-25).

5.2 Mechanismus und Modellbild

Ein wesentlicher Bestandteil der Phosphatierung ist die Vorbehandlung, welche bei diesem Prozess zumindest aus einem Reinigungsschritt mit anschließendem Spülen und einer darauf folgenden Oberflächenaktivierung [81], [82] besteht. Je nach Bedarf kann die Vorbehandlung auch noch um einen Zunder bzw. Rostbefreienden und somit aktivierenden Beizschritt erweitert werden (z.B. in inhibierter HCl). Variationen oder unzureichende Vorbehandlungen können somit alle während der Phosphatierung ablaufenden Reaktionen beeinflussen. Daher ist auch die in dieser Arbeit durchgeführte Vorbehandlung bei der Modellbildentwicklung zum Thema „Nickeinfluss bei der Phosphatierung von Zink“ zu berücksichtigen.

Nach der Reinigung des Probenkörpers (vgl. Kapitel 2.2.1) waren Partikel und organische Verunreinigungen (insbesondere Fett und Korrosionsschutzöl) abgereinigt und die Oberfläche war vollständig mit Wasser benetzbar. Eine Beize wurde in dieser Arbeit nicht verwendet, da die hier verwendeten Zinkmaterialien keine störenden Oxidbelegungen aufwiesen. Während der anschließenden Aktivierung (vgl. Kapitel 2.2.2) lagerten sich dann Impfkristallite auf der Oberfläche ab bzw. in die Oxidschicht ein. Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden so vorbereitet.

Das aus den Messergebnissen in Kapitel 4 resultierende Gesamtmodell lässt sich in 3 zeitabhängige Teilmodellbilder unterteilen:

$$0 < t_{\text{Phos}} < 1 \text{ s} \quad (\text{Bild 1/3, Abb. 5.2-1})$$

$$1 < t_{\text{Phos}} < 20 \text{ s} \quad (\text{Bild 2/3, Abb. 5.2-2})$$

$$20 < t_{\text{Phos}} < 180 \text{ s} \quad (\text{Bild 3/3, Abb. 5.2-3})$$

Die 3 zeitabhängigen Teilmodelle unterschieden sich insbesondere durch die Elementkonzentrationen der Diffusionsschicht und den jeweils daraus resultierenden dominierenden Reaktionsabläufen an der Substratoberfläche:

$$\text{Diffusionsschicht} = c_{\text{Zn}} \approx c_{\text{Ni}} \quad (\text{Bild 1/3, Abb. 5.2-1})$$

$$\text{Diffusionsschicht} = c_{\text{Zn}} \gg c_{\text{Ni}} \quad (\text{Bild 2/3, Abb. 5.2-2})$$

$$\text{Diffusionsschicht} = c_{\text{Zn}} < c_{\text{Ni}} \quad (\text{Bild 3/3, Abb. 5.2-3})$$

Abb. 5.2-1 beschreibt den Ausgangszustand der Phosphatierung im Moment des Eintauchens ($t_{\text{Phos}} = 0 \text{ s}$). Zu diesem Zeitpunkt hat noch keine chemische Umsetzung stattgefunden. Das Bild dient somit als Referenz für die nachfolgenden Prozessreaktionen ($t_{\text{Phos}} > 0 \text{ s}$). Die

Probenoberfläche ist nach der gründlichen Vorbehandlung vollständig mit Elektrolyt benetzbar. Der Beizangriff hat in Abb. 5.2-1 noch nicht begonnen und daher entspricht die Elementzusammensetzung in der Diffusionsschicht auch noch der des Elektrolyten ($c_{\text{Zn}} \approx c_{\text{Ni}}$). Die bei der Aktivierung aufgebrauchten Impfkristallite liegen noch unverändert in der intakten Oxidschicht, bzw. auf der Substratoberfläche vor. Da die Lösung der Umluft ausgesetzt ist (A), ist auch Luftsauerstoff im Bad gelöst. Die Sauerstoffkonzentration liegt etwa bei 1 mmol^{-1} .

Gleich nach dem Eintauchen des Zinkblechs beginnt der saure Beizangriff am Grundmetall, woraufhin das Substrat in Form seiner Ionen in Lösung geht (D). Der korrosive Beizangriff am Zinksubstrat (Gl. 3.1-1) ist der einzige anodische Prozess der gesamten Phosphatierung. Durch die bei der Zinkoxidation frei werdenden Elektronen (F) (vgl. Abb. 5.2-2) werden die Protonen direkt (B, Gl. 3.1-4) oder mit Hilfe des Beschleunigers (C) reduziert (Gl. 3.1-6 bis Gl. 3.1-9). Da die Wasserstoffüberspannung an Zink vergleichsweise hoch ist, verläuft die Protonenreduktion in den beschleunigten Bädern hauptsächlich über Nitrit / Nitrat (vgl. Abb. 5.2-2). Der pH steigt an und die Diffusionsschicht reichert sich mit den korrodierten Zinkionen an ($c_{\text{Zn}} \gg c_{\text{Ni}}$). Das Kationenverhältnis verschiebt sich zugunsten der Zinkionen. Folglich ist eine nickelreiche galvanische Zementation (E, H) zu diesem Zeitpunkt nicht möglich (vgl. Kapitel 3.2, anormale Abscheidung). Während der Phosphatierung wird die Oxidschicht wahrscheinlich an mehreren Stellen angegriffen bzw. durch den Beizangriff unterfressen. Sie wird aber nicht komplett abgelöst, da es an der Oberfläche sehr schnell zur pH - Verschiebung kommt. Denkbar sind pH - Werte bis pH 7 (Pufferbereich der Phosphorsäure). Da jedoch im Phosphatierbad gelöster Luftsauerstoff vorliegt (I, Gl. 5.2-1), wird die Oxidschicht auch während des Phosphatierprozesses regeneriert (vgl. Kapitel 4.4.2).



Gl. 5.2-1

Durch die pH - Verschiebung wird das Löslichkeitsprodukt des Hopeits überschritten und das Kristallwachstum setzt ein. Sehr wahrscheinlich ausgehend an den Impfkristalliten (G). Durch das Kristallwachstum entsteht eine neue Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Probenoberfläche. An der einen Phasengrenze stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Elektrolyten und der Substratoberfläche ein, welches durch Zinkauflösung geprägt ist, an der anderen Phasengrenze das dynamische Gleichgewicht zwischen Elektrolyt und Phosphatoberfläche, welches durch den Ioneneinbau von Kationen (Zink und Nickel) und Anionen (Phos-

phat) geprägt ist. Die Kationen werden so aus der Diffusionsschicht entfernt und im Phosphatkristall gebunden. Da die Zinkionen energetisch leichter in den Hopeitkristall eingebaut werden können, werden auch pro Zeiteinheit mehr Zinkionen als Nickelionen umgesetzt. Mit fortschreitender Phosphatierzeit verschiebt sich daher auch das Kationenverhältnis der Doppelschicht mehr und mehr zugunsten des Nickels und die Legierungsabscheidungen auf den freien Restoberflächen werden immer nickelreicher (vgl. Abb. 5.2-3 und Abb. 5.2-4). Durch laterales Phosphatkristallwachstum dehnen sich die Kristalle weiter aus und es entsteht ein Nickelkonzentrationsgradient unter den Phosphatkristallen. Vom Zentrum eines Kristalls ausgehend nimmt der Nickelanteil in alle Richtungen zu. Erst nach einer Phosphatierzeit von 20 s geht die Legierungsabscheidung von einer zinkdominierten- in eine nickeldominierte Legierung über, begleitet durch eine starke Wasserstoffentwicklung an der abgeschiedenen Legierung. Erst dann liegt ein ausreichend gutes Kationenverhältnis vor. Zu diesem Zeitpunkt ist bereits ein Großteil der Oberfläche mit Phosphatkristallen belegt und die Korrosionsrate wird durch die „Phosphatblockadeschicht“ gemindert. Darüber hinaus steigen auch die Einbaumöglichkeiten für die Kationen mit der zunehmenden Kristallgröße bzw. Kristalloberfläche. Ohne ein paralleles Kristallwachstum wäre eine dominante Nickelabscheidung unmöglich, da es keine Möglichkeit zur Zinkioneneliminierung gäbe. Begleitet wird die Nickelabscheidung durch ein starkes Abdunkeln der Probenoberfläche, welches auf die Legierungsbildung zurückzuführen ist (vgl. Abb. 5.2-5). Die Diffusionsschicht verarmt an Zinkionen und die Bedingungen zur nickelreichen Legierungsabscheidung sind günstig (vgl. Kapitel 3.2.3). Durch die Legierungsabscheidung (J) hat sich die Oberflächenbeschaffenheit stark verändert und gleicht mehr einer Nickeloberfläche. Durch die Lokalelementbildung wird die Oxidschicht angelöst und partiell entfernt (K). Die sich neu ausbildende Oxidschicht gleicht mehr dem des Nickeloxides. Da die Wasserstoffüberspannung an Nickel deutlich kleiner ist, ist auch die Wasserstoffentwicklung nicht gehemmt. Es kommt zur Konkurrenzreaktion zwischen der Beschleunigerreduktion (C) und der Wasserstoffentwicklung an der Legierung (L), erkennbar an einer zunehmenden Wasserstoffentwicklung. Durch die erneute pH - Verschiebung kommt es zu einem zweiten Wachstumsschub. Die Legierungsabscheidung in den verbleibenden Poren hat einen Nickelanteil größer 70 % und ist der α - Phase zuzuordnen. Nach ca. 80 s ist die Phosphatierung im wesentlichen abgeschlossen.

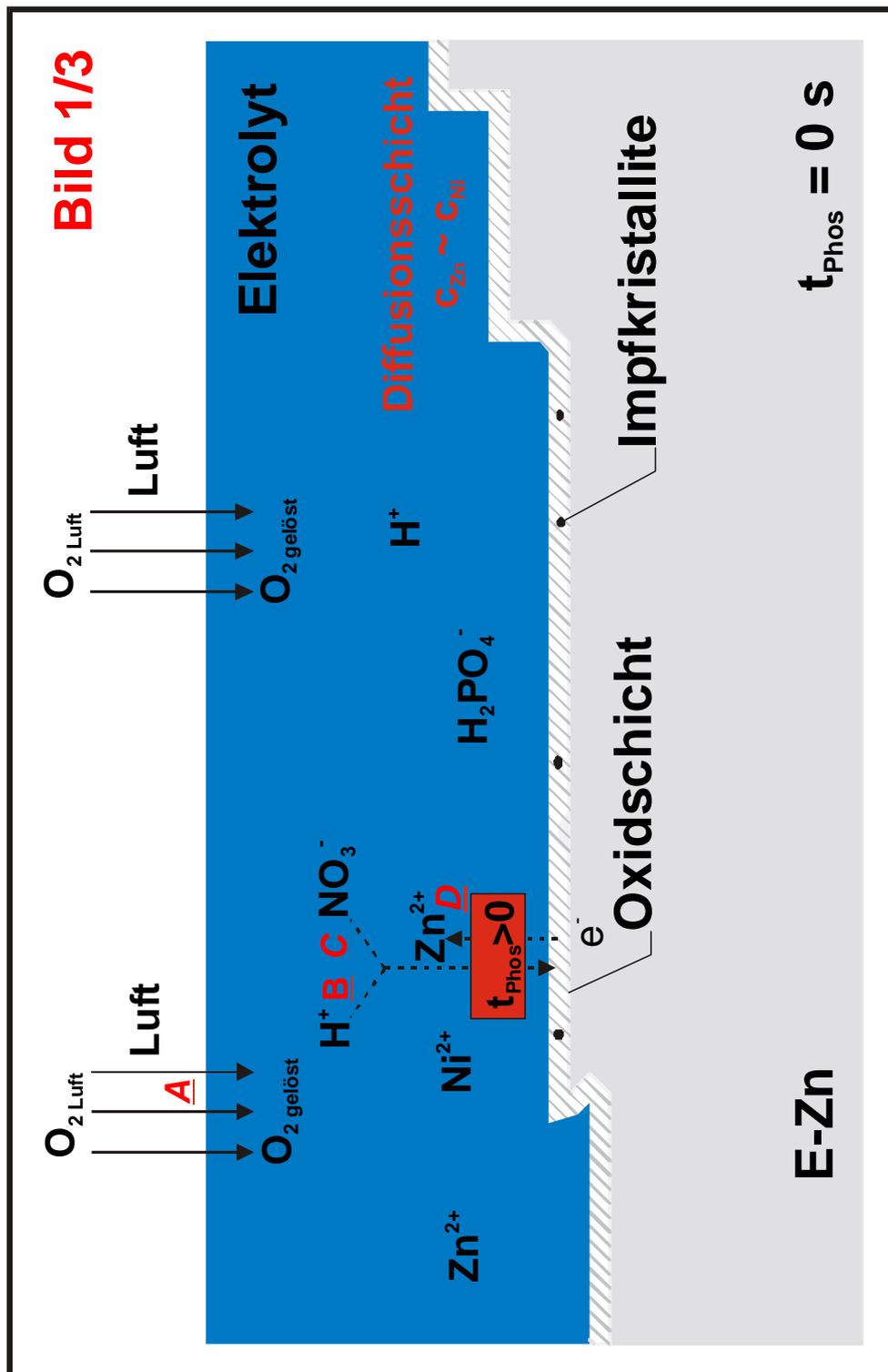


Abb. 5.2-1: Das Modellbild zeigt den Zustand vor Prozessbeginn bei $t_{\text{phos}} = 0$ s. Die E-Zinkprobe ist bereits in den Elektrolyten eingetaucht, ein Beizangriff oder eine Oxidschädigung haben hier noch nicht stattgefunden. Die Elementverteilung in der Diffusionsschicht entspricht daher der des Elektrolyten ($C_{\text{Zn}} \approx C_{\text{Ni}}$). Die in der Vorbehandlung abgeschiedenen Impfkristallite sind in der Oxidschicht zu erkennen. Ein Kristallwachstum hat aufgrund des fehlenden Beizangriffs noch nicht stattgefunden. Luft löst sich im Elektrolyten und der Sauerstoffgehalt liegt bei etwa 1 mmol/l (A). Bei $t_{\text{phos}} > 0$ beginnt sofort der Beizangriff (B, C) am Substrat (D) mit einhergehender pH-Verschiebung.

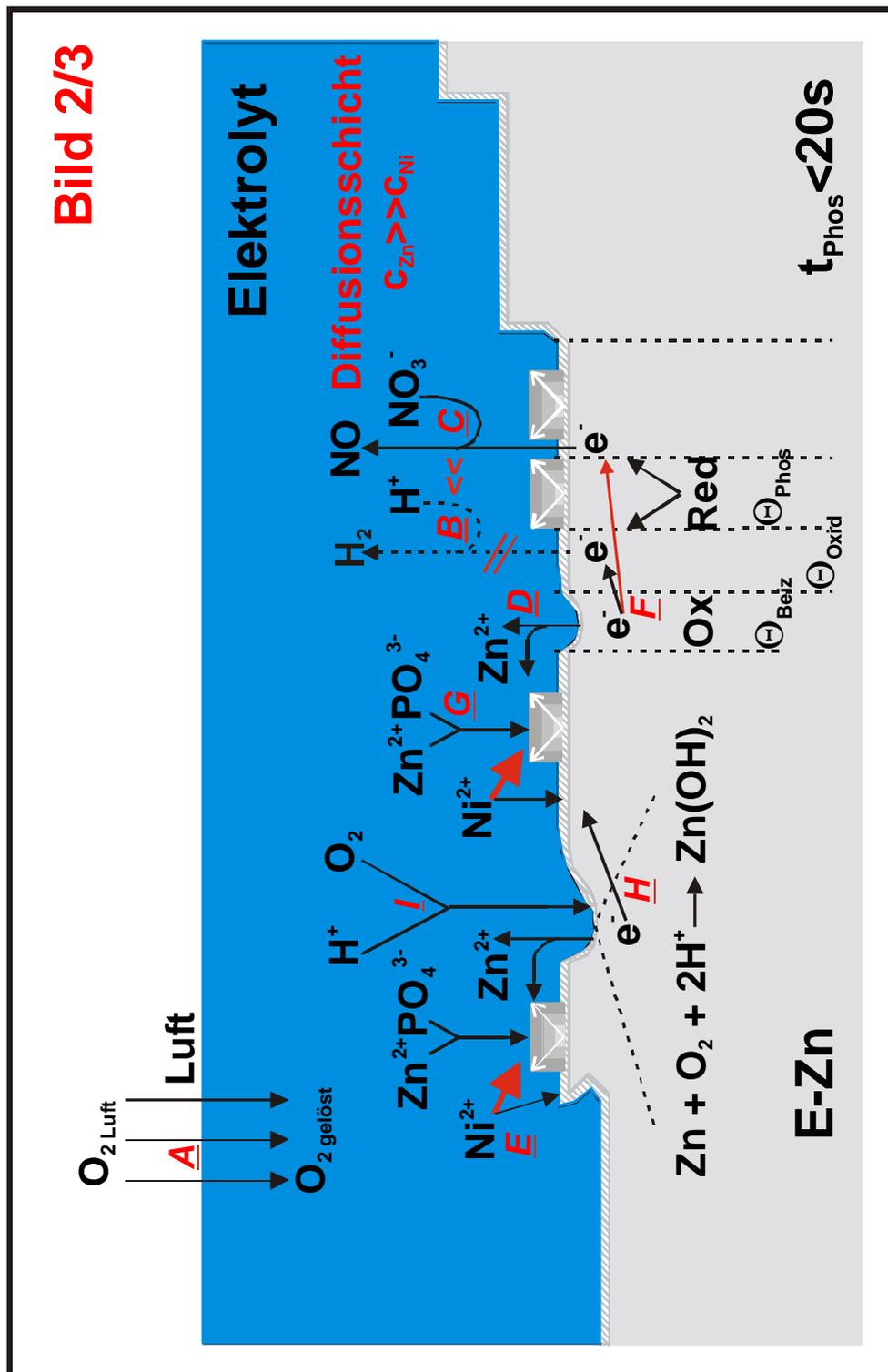


Abb. 5.2-2: Teilmodell 2/3 beschreibt die dominierenden Prozesse im Reaktionszeitfenster $0\text{ s} < t_{\text{Phos}} < 20\text{ s}$. Die Kationenverteilung in der Diffusionsschicht ist deutlich zugunsten des Zinks verschoben ($C_{\text{Zn}} > C_{\text{Ni}}$). Durch den Beizangriff (**B**, **C**) gehen Zinkionen in Lösung (**D**). Die dabei frei werdenden Elektronen (**E**) dienen in erster Linie der Protonenreduktion, welche zu diesem Zeitpunkt hauptsächlich über die Nitratreduktion (**C**) erfolgt. Da die Bedingungen für die Abscheidung nickelreicher Legierungen (**G**, **H**) noch ungünstig sind (vgl. Abb. 5.2-3), wird das Nickel hauptsächlich in die Kristalle eingebaut (**F**). Der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff reagiert an der Substratoberfläche ab (**I**) und sorgt für eine Regeneration der Oxidschicht.

Bild 3/3

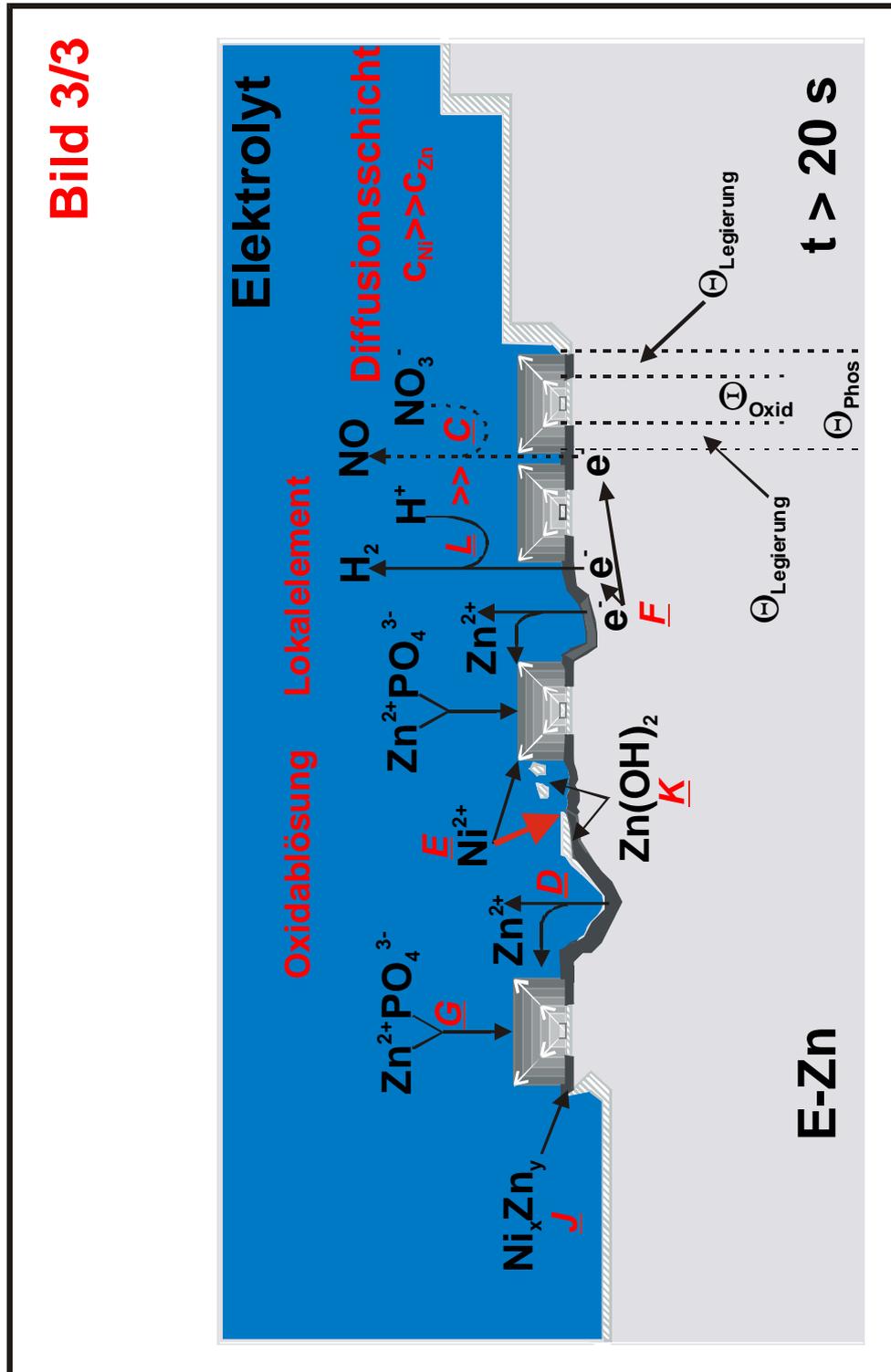


Abb. 5.2-3: Bild 3/3 beschreibt die dominierenden Prozesse im Reaktionszeitfenster $20 \text{ s} < t_{\text{phos}} < 180 \text{ s}$. Die Kationenverteilung in der Diffusionsschicht hat sich zugunsten des Nickels verschoben ($C_{Zn} < C_{Ni}$), da Zinkionen bevorzugt in die Phosphatkristalle eingebaut werden (G). Das Nickel scheidet (E) sich nun hauptsächlich in Form nickelreicher Legierungen (J) ab. Da die Protonenreduktion an der Legierung weniger gehemmt ist, erfolgt die Protonenreduktion zunehmend durch direkte Reduktion (L) und weniger über den Beschleuniger. Im Moment des Übergangs von zinkdominierter- hin zu nickeldominierter Oberfläche wird auch die Oxidschicht durch Lokalelementbildung abgelöst (K). Die sich neu ausbildende Oxidschicht ist mehr mit dem des Nickeloxides vergleichbar.

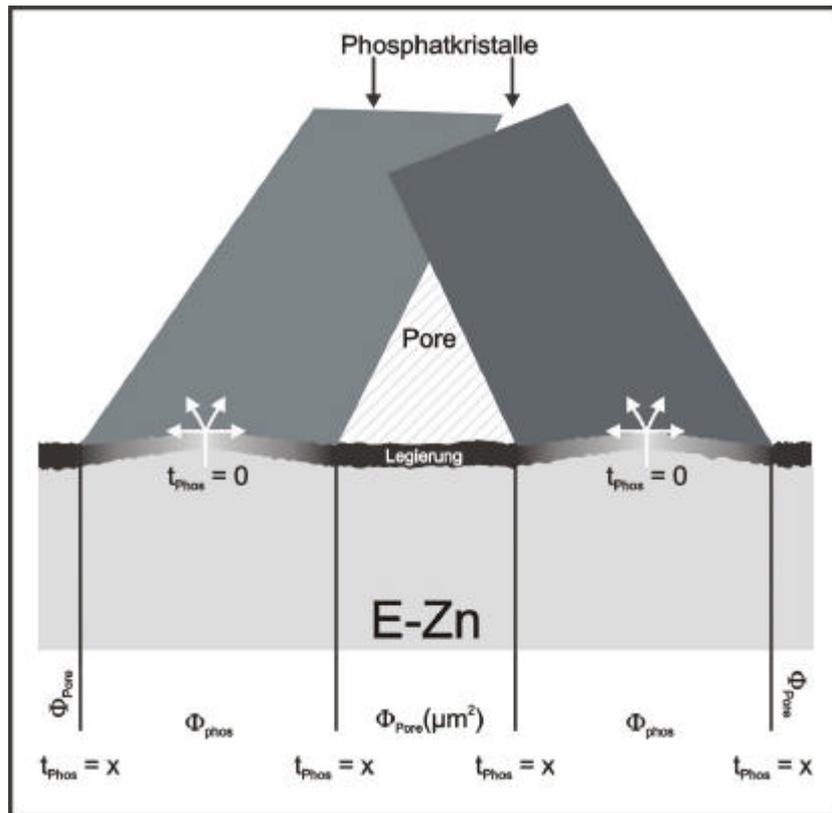


Abb. 5.2-4: Querschnitt durch Substrat und Phosphatschicht. Zum Zeitpunkt $t_{\text{Phos}} = 0$ liegt reines E - Zn vor. Mit voranschreitender Phosphatierzeit nimmt der galvanisch abgeschiedene Nickelanteil in der Legierung zu. Es bildet sich ein Nickelgradient aus.

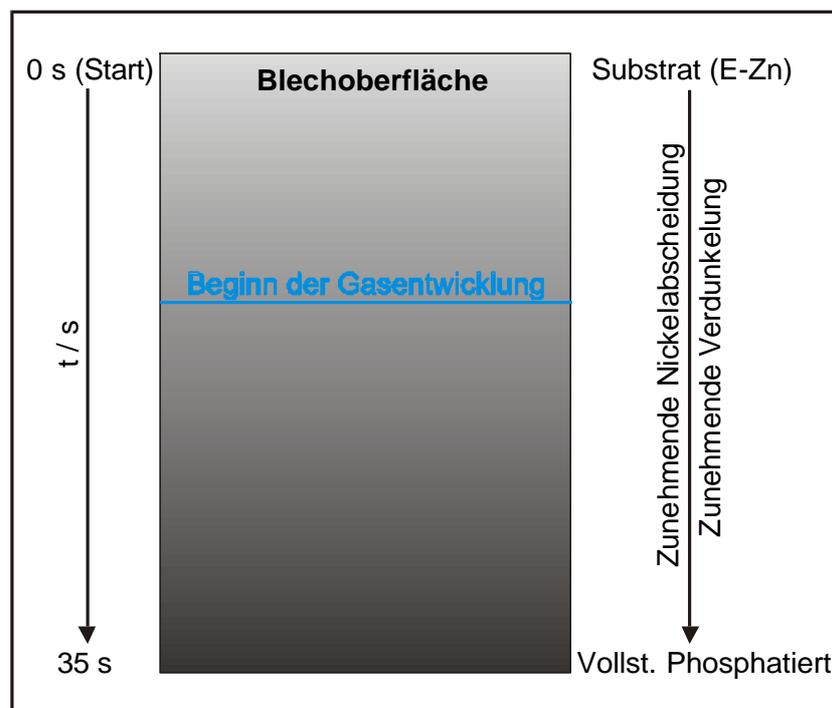


Abb. 5.2-5: Farbverlauf über die Phosphatierzeit von $t_{\text{Phos}} = 0$ s bis $t_{\text{Phos}} = 35$ s.

6 Zusammenfassung

- E - Zinkbleche werden bei der Phosphatierung in nickelhaltigen Bädern deutlich dunkler (schwarz) als bei der nickelfreien Phosphatierung (vgl. Kapitel 4.4.1).
- In beschleunigten Phosphatierbädern beobachtet man eine sehr feinperlige Wasserstoffentwicklung oberhalb eines Gehalts von 400 ppm Nickel im Bad. Sie setzt unter den hier verwendeten Standardbedingungen erst nach $t_{\text{Phos}} = 12$ s ein und endet bereits 20 s später (vgl. Abb. 4.4-1).
- Sowohl der Beizabtrag als auch das Schichtgewicht liegen in den nickelhaltigen Bädern höher (vgl. Abb. 4.2-1, Abb. 4.2-2) als in nickelfreien Phosphatierbädern. Der Anstieg wird durch eine mikroskopische Lokalelementbildung und der damit verbundenen, verstärkten pH - Verschiebung hervorgerufen.
- Die theoretische Phosphatierausbeute Φ , errechnet aus der Elektronenbilanz der protonenreduzierung, wird weder im beschleunigten bzw. unbeschleunigten noch im 0/ 1000 ppm Nickelbad erreicht. Folglich kommt es während der Phosphatierung zu vielen elektronenzehrenden Nebenreaktionen. Es geht mehr Zink in Lösung, als in die Schicht eingebaut wird (vgl. Abb. 4.2-4).
- Die Zinkausbeute Φ_{Zn} (Gl. 4.2-8) liegt sowohl im nickelfreien als auch im nickelhaltigen Phosphatierbad bei 0,8. Es kommt zur Zinkanreicherung im Bad. Die während der Phosphatierung anfallenden Schlämme wurden nicht berücksichtigt. Sie sind der Grund, warum trotz überschüssiger Korrosion, Zink nachgesetzt werden muß.
- Nickel wird während der Phosphatierung sowohl als Ni^{2+} im Phosphatkristall eingebaut als auch in Form von Ni^0 in den Poren zementiert (vgl. Abb. 4.2-5). Das Verhältnis liegt nach $t_{\text{Phos}} = 180$ s bei etwa 6:1.
- Der Übergang von zinkdominierter- zu nickeldominierter Legierungsabscheidung wird durch einen Kapazitätspeak flankiert. Er wird durch eine Lokalelementbildung und Oxidschichtablösung hervorgerufen (vgl. Abb. 4.4-1).
- Das Nickel wird nicht als Reinelement in den Poren abgeschieden, sondern in Form diverser Zink / Nickel - Legierungen (vgl. Abb. 4.5-1, Abb. 4.5-2).
- Der Nickelanteil in der Legierung nimmt mit fortschreitender Phosphatierzeit zu, beginnend mit einer zinkdominierten η - oder δ - Phase und endend bei der nickeldominierten α - Phase (vgl. Abb. 4.4-2).

-
- Die Legierungszusammensetzung ist eine Funktion von i und dem Zink / Nickel Konzentrationsverhältnis in der Diffusionsschicht (vgl. Abb. 3.2-1, Abb. 3.2-2). Der Nickelanteil in der Legierung steigt mit abnehmender Korrosionsstromdichte und zunehmendem Nickelanteil im Elementverhältnis (vgl. Abb. 4.3-1).
 - Eine signifikante Nickelzementation in den Poren von bis zu 10 mgm^{-2} wird im beschleunigten 1000 ppm Ni - Standardbad erst nach ca. 20 s Phosphatierzeit erreicht (vgl. Abb. 4.2-5). In unbeschleunigten Bädern verzögerte sich die Nickelabscheidung unter sonst vergleichbaren Bedingungen um weitere 50 s auf $t_{\text{Phos}} = 70 \text{ s}$.
 - In beschleunigten Bädern beeinflusst die Nickelkonzentration im Wesentlichen das Endpotential und somit die Legierungszusammensetzung. Der Abscheidungszeitpunkt (Potentialsprung) verändert sich jedoch kaum. In unbeschleunigten Bädern verläuft es genau umgekehrt. Hier bewirkt die Konzentrationsvariation im Bad eine deutliche Zeitvarianz der einsetzenden Abscheidung bei nahezu gleichem Endpotential (vgl. Abb. 4.4-7) und laut Endpotentiallage liegt der Legierungsanteil des Nickels deutlich niedriger
 - Die Phosphatierung (Hopeitabscheidung) ist eine notwendige Reaktion, um eine nickeldominierte Zink / Nickel - Legierung abzuscheiden. Die Zinkionen können durch das Phosphatwachstum aus der Diffusionsschicht entfernt werden, wodurch günstige Bedingungen für die anormale Ni / Zn - Legierungsabscheidung geschaffen werden.
 - Die Nickelabscheidung verläuft mit zunehmendem Nickelanteil in der Legierung mehr und mehr unter Diffusionskontrolle. So kann die Potentialstufe durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit oder durch Zugabe von Mangan (Triaktionenbad) eliminiert werden (vgl. Abb. 4.4-13).
 - Erst bei Überschreitung der 40 °C - Marke werden Potentiale erreicht, welche der α - Phase zuzuordnen sind (vgl. Abb. 4.4-15). Unterhalb von 30 °C verringert sich ebenfalls der Nickeleinbau in die Phosphatkristalle drastisch.
 - Bei der nickelfrei beschleunigten Phosphatierung nickelhaltige Zinkbleche kommt es ebenfalls zu einer Potentialverschiebung von 200 mV , aufgrund einer Nickelanreicherung in der Grenzschicht (vgl. Abb. 4.4-12). In unbeschleunigten Bädern ist hingegen kein Effekt erkennbar.

-
- Bei verzögerter Nickelzugabe (180 s) ergeben sich in beschleunigten Bädern nahezu keine Effekte. In unbeschleunigten Bädern wurde hingegen eine erneute Phosphatierung mit großem Stoffumsatz unter starker Wasserstoffentwicklung in Gang gesetzt.
 - Der gelöste Luftsauerstoff besitzt in unbeschleunigten Bädern einen großen Einfluss auf den Phosphatierverlauf. So kommt es in N₂-gespülten Bädern 30 s früher zur nickeldominierten Legierungsbildung und das flankierende Kapazitätsmaximum ist um den Faktor 28 größer (vgl. Abb. 4.4-3).
 - Die Nickelabscheidung zeigt große Abhängigkeiten vom s-Wert (vgl. Kapitel 4.4.8). Bei vergleichsweise hoher FS und niedrigem Phosphatgehalt verschlechtert sich die Nickelzementation auf der Oberfläche deutlich (vgl. Abb. 4.4-20).
 - In Kapitel 4.8 konnte gezeigt werden, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen der Nickelzementation auf der Substratoberfläche und der Lackhaftung gibt. So verschlechtert sich die Lackhaftung bei vergleichsweise niedriger End-potentiallage (-0,6 V) deutlich.
 - Bei zu saurer Badführung beginnt das Potential zu schwingen. Es kommt zum periodischen Auf- und Abbau der Phosphatschicht und einer periodisch einsetzenden Nickelzementation (vgl. Abb. 4.4-25).

7 Anhang

7.1 Literatur

- [1] Information vom Jahresbericht des Verbandes der Automobilindustrie (VDA)
- [2] Merck KGaA, Darmstadt, Internetinformation <www.Merck.de>, Produkt 112277
Nickel
- [3] Information der Chemetall GmbH; Frankfurt am Main vom 27.08.2001
- [4] A. Losch, „Untersuchungen zur Phosphatierung von Stahl“, Dissertation Math.-Nat. Fak., Universität Düsseldorf (1992)
- [5] E. Klusmann, „Zeit und ortsauflösende Untersuchungen zur Phosphatierung“, Dissertation Math.-Nat. Fak., Universität Düsseldorf (1998)
- [6] N. Müller, „Einfluss von Bad- und Substratkomponenten auf die Bildung von, Phosphatschichten, Dissertation Math.-Nat. Fak., Universität Düsseldorf (2000)
- [7] J.W. Schultze, V. Tsakova: “Electrochemical micro system technologies: from fundamental research to technical systems”, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 3605 - 3627
- [8] J.W. Schultze, A. Bressel: “Principles of electrochemical micro- and nano - system technologies” *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 3 - 21
- [9] E. Klusmann, U. König, J.W. Schultze: „Elektrochemische Charakterisierung von Phosphatschichten auf verzinktem Stahl“ *Werkstoffe und Korrosion*, 46 (1995) 83
- [10] E. Klusmann, J.W. Schultze: „pH - microscopy – theoretical and experimental investigations“, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 3123
- [11] E. Klusmann, J.W. Schultze: „pH - microscopy – technical application in phosphating solutions“, *Electrochim. Acta*,
- [12] N. Müller, R. Krumm, U. König, J.W. Schultze: „Formation of pores and other microscopic aspects of corrosion protection by phosphating layers“, *Electrochemical Society*, Vol. 98-17 (1998) 31
- [13] J.W. Schultze, N. Müller: „Qualitätskontrolle von Phosphatschichten“, *MO*, 53 (1999) 17

-
- [14] A. Losch, J.W. Schultze, H.-D. Speckmann: „A new electrochemical method for the de termination of the free surface of phosphate layers“, Applied Surface Science, 52 (1991) 29
- [15] A. Losch, J.W. Schultze, H.-D. Speckmann: „Phosphatschichten auf Stahl- Rasterelekt-ronenmikroskopische und impedanzspektroskopische Untersuchungen“, MO, 46 (1992) 133
- [16] A. Losch J.W. Schultze: „Impedance spectroscopic and other electrochemical in - situ investigations of the phosphating process“, J. Electroanal. Chem.,
- [17] W. Rausch: Die Phosphatierung von Metallen, Eugen G. Leuze Verlag, S. 300 (1988)
- [18] Betriebsanleitung Bonder[®] V 379/5 M, Chemetall, Frankfurt
- [19] Sicherheitsdatenblatt gemäss 91/155/EWG Bonder[®] V 379/5 M, Chemetall, Frankfurt
- [20] Betriebsanleitung Gardolene[®] V 6513, Chemetall, Frankfurt
- [21] Sicherheitsdatenblatt gemäss 91/155/EWG, Gardolene[®] V 6513, Chemetall, Frankfurt
- [22] Sicherheitsdatenblatt gemäss 91/155/EWG, Bonder-Additiv[®] H 7113
- [23] Sicherheitsdatenblatt gemäss 91/155/EWG, Bonder - Additiv[®] H 7000
- [24] Sicherheitsdatenblatt gemäss 91/155/EWG, Gardobond[®] 24 TA
- [25] Betriebsanleitung Rostschutz - Bonder[®] 24 T, Chemetall, Frankfurt
- [26] H. Kaesche: „Die Korrosion der Metalle“, 2. Auflage, Springer Verlag (1979)
- [27] H. Kaesche: „Untersuchungen über den Lochfrass verzinkter Stahlrohre und den Einfluss der Elementbildung durch Kupferabscheidung“, Heiz.- Lüft.-Haustechn., 13 (1962) 332
- [28] LPW - Chemie GmbH: „Taschenbuch für Galvanotechnik“, Band 1, (1988)
- [29] U. R. Kunze: „Grundlagen der quantitativen Analyse“, 3. neubearbeitete Auflage, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1990)
- [30] M.M. Lohrengel: Dissertation, Math.-Nat. fak., Freie Universität Berlin (1977)
- [31] Technische Informationsblätter für Cathoguard[®] 400, BASF, FT 82-7650, FT 80-0650 (1999)
- [32] Gitterschnitt nach DIN ISO 2409, Chemetall GmbH, Frankfurt, Labor - Prüfvorschrift Nr. 10 (1992)

-
- [33] A.F. Holleman, N. Wiberg: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter, 91-100 verbesserte und stark erweiterte Auflage (1985)
- [34] W. M. Latimer: “The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions“, Second Edition, Prentice - Hall, Inc. (1952)
- [35] D. Zimmermann, „EDX - Tiefenprofile an Phosphatschichten“, Diplomarbeit, Düsseldorf (1998)
- [36] K. Vetter: „Elektrochemische Kinetik“, Springer Verlag (1961)
- [37] A.J. Bard: “Encyclopedia of electrochemistry of the elements”, Band 5 (1976)
- [38] G. Wedler: „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 4. überarbeitete und erw. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, (1997)
- [39] M. Bastian: „Die Übergangsmetalle Nickel und Kupfer in der Zinkphosphatierung“, Dissertation Math.-Nat. Fak., Universität Köln (1999)
- [40] A. Brenner: “Electrodeposition of Alloys”, Volume I, Academic Press New York and London, p. 5 (1963)
- [41] A. Brenner: “Electrodeposition of Alloys; Principles and Practice”, Volume II, Academic Press New York and London, p. 191 (1963)
- [42] D.E. Hall: “Electrodeposited Zinc - Nickel Alloy Coatings - A Review”, Plating And Surface Finishing, 70 (1983) 59
- [43] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: „Chemie der Elemente“, 1. korrigierter Nachdruck der ersten Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990)
- [44] E. Lax: „D’Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1967) 683
- [45] E.P. Schoch and A. Hirsch, The electrolytic deposition of Nickel - Zinc Alloys. II., Trans American Electrochemical Society II, (1907) 135 - 152
- [46] B. Lustmann: “Study of the deposition potentials and microstructures of electrodeposited nickel - zinc alloys.” Transition Electrochemical Society, 84 (1943) 363-375
- [47] H. Dahms: Journal of Electroanalytical Chemistry, 8, (1964) 5
- [48] H. Dahms, J. Croll: Journal of Electrochemical Society, 112, (1965) 771
- [49] K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, Journal of Electrochemical Society, 128, (1981) 2081
-

-
- [50] J. Horkans, Journal of Electrochemical Society, 126 (1979) 1861
- [51] J. Horkans, Journal of Electrochemical Society, 128, (1981) 45
- [52] Ch. Weißmantel, C. Hamann: „Grundlagen der Festkörperphysik“, Springer Verlag Berlin (1979)
- [53] W. Kleber: Einführung in die Kristallographie , Verlag Technik Berlin, 18. stark bearbeitete Auflage (1998)
- [54] Ch. Kittel: „Einführung in die Festkörperphysik“, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 11 Auflage (1996)
- [55] Metals Handbook, rev. ed., Am. Soc. For Metals, Cleveland, Ohio, (1948) 1236
- [56] T.B. Massalski: “Binary Alloys Phase Diagrams”, National Institute of Standards and Technology USA, (1990) 2887
- [57] M. Hansen: “Constitution of Binary Alloys”, Second Edition, Material Science and Engineering Series, Mc Graw Hill Book Company, (1958) 1059
- [58] M. Kurachi, K. Fujiwara and T. Tanaka, Proc. Cong. Int. Union Electrodeposition Surf. Finishing N. lbl. Ed. (1973) 152
- [59] R. Noumi, H. Nagasaki, Y. Foboh and A. Shibuya, SAE Technical Paper No. 820332, presented in Detroit, MI, Feb. (1982) 22 - 26
- [60] E. Raub: „Der Aufbau galvanischer Legierungsniederschläge (XI.), Die Nickel-Zink-Legierungen“, Metalloberfläche, Jahrgang 11, Heft 5 (1957)
- [61] M.A.V. Devanathan, S. Lakshmanan: “Mechanism and kinetics of passivation of cadmium and zinc in alkaline solutions”, Electrochimica Acta, Vol. 13 (1968) 667 – 677
- [62] M.C.H. McKubre, D.D. Macdonald: „The Dissolution and passivation of zinc in concentrated aqueous solution”, Journal of Electrochemical Society, Vol. 3 (1981) 524
- [63] R. Rituber: „Beizen von Metallen“ Eugen G. Leuze Verlag (1993)
- [64] T.L. Rama Char, S.K. Panikkar: “Electrodeposition of nickel - zinc alloys from the pyrophosphate bath”, Electroplating and Met. Finishing, 13, (1960) 405
- [65] Gmelin, Zn, Verlag Chemie GmbH, 8. Auflage, Sys. - Nr. 32 (1924) 131
- [66] Gmelin, Zn, Verlag Chemie GmbH, 8. Auflage, Sys. - Nr. 32 Ergänzungsband (1956)

-
- [67] M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solution", Pergamon Press (1966)
- [68] D.P. Stevenson, Journal of Chemistry and Physics, 23 (1955) 202
- [69] T.W. Jelinek, „Galvanische Verzinkung“, Eugen G. Leuze Verlag (2003)
- [70] N. Kanani, „Galvanotechnik“ Hanser Verlag München Wien (2000)
- [71] Metals Handbook, rev. ed., Am. Soc. For Metals, Cleveland, Ohio, (1948) 1114
- [72] H. Schumann: „Metallographie“, 13. neu bearbeitete Auflage (1991)
- [73] D. Halliday, R. Resnick, Physik Teil 2, Walter de Gruyter 2. Auflage (1994)
- [74] W. Schmickler, Grundlagen der Elektrochemie, Vieweg (1996)
- [75] C.H. Hamann, W. Vielstich: „Elektrochemie I“; Verlag Chemie (1981)
- [76] C.H. Hamann, W. Vielstich: „Elektrochemie II“; Verlag Chemie (1981)
- [77] E. Kunze: „Korrosion und Korrosionsschutz Band 2“, Kapitel „Nickel und Nickellegierungen“, Wiley - VCH (2001)
- [78] E. Kunze: „Korrosion und Korrosionsschutz Band 2“, Kapitel 3.1.4 „Zink und Zinklegierungen“, Wiley - VCH (2001)
- [79] P. Vanýsek, Electrochemical Series
- [80] Herr Heimann (BASF) Mündliche Information
- [81] P.E. Tegehall: „Coloidal titanium phosphate, the chemical activator in Surface conditioning before zinc phosphating“, Colloids and Surfaces, 42 (1991) 155 - 164
- [82] P.E. Tegehall: „The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings“, Colloids and Surfaces, 49 (1990) 373 - 383

7.2 Symbole und Abkürzungen

<u>Symbole</u>	<u>Einheit</u>
At%	Atomprozent
a, b, d, g, h	Phasen
A	Fläche [cm ²]
B	Steigung
BE	Bezugselektrode
b	Pufferkapazität [mol ⁻¹]
C	Kapazität [Fcm ⁻²]
C _{Ges}	Gesamtkapazität [μ Fcm ⁻²]
C _{Pore}	Porenkapazität [μ Fcm ⁻²]
C _{Phos.}	Phosphatkapazität [μ Fcm ⁻²]
c	Konzentration [gl ⁻¹]
c'	Konzentration [molcm ⁻³]
c _(Phos)	Phosphatkonzentration [gl ⁻¹]
c _(Zn)	Zinkkonzentration [gl ⁻¹]
c _S	Konzentration Säure [gl ⁻¹]
c _B	Konzentration Base [gl ⁻¹]
C ₀	Gesamtkonzentration [gl ⁻¹]
C _{H+}	Konzentration Protonen [gl ⁻¹]
C*	Konzentration an zugesetzter Base
c _{Ox}	Konzentration der oxidierten Elementstufe [gl ⁻¹]
c _{Red}	Konzentration der reduzierten Elementstufe [gl ⁻¹]
d	Abstand [m]
dU/dt	Vorschub [mVs ⁻¹]
d _N	Nernstsche Diffusionsschicht
D _{Beiz}	Differentieller Beizabtrag [gs ⁻¹ m ⁻²]
D _{Schicht}	Differentielles Schichtgewicht [gs ⁻¹ m ⁻²]
Dt _{Phos}	Phosphatierzeitintervall
eV	Elektronenvolt [
e ⁻	Elektron
ETR	Elektronen Transferreaktionen
e	Dielektrizitätszahl
e ₀	Dielektrizitätskonstante [8,85418782 10 ⁻¹² A ² s ⁴ m ⁻³ kg ⁻¹]
F	Faraday - Konstante [96485 Cmol ⁻¹]
FS	Freie Säure
F	Phosphatierausbeute

<u>Symbole</u>	<u>Einheit</u>
F_{Zn}	Zinkausbeute
f	Austrittsarbeit
GE	Gegenelektrode
GS	Gesamt Säure
GSF	Gesamt Säure Fischer
i	Stromdichte [Acm^{-2}]
i_{Gas}	Mindeststromdichte zur sichtbaren Gasentwicklung
i_{Korr}	Korrosionsstromdichte [Acm^{-2}]
i_{lim}	Diffusionsgrenzstrom [Acm^{-2}]
i_{Probe}	Stromdichte beider KTL - Beschichtung [Adm^{-2}]
ITR	Ionen Transferreaktionen
J	Teilchenfluss [$molcm^{-2}s^{-1}$]
J	Verdampfungswärme
K_L	Löslichkeitsprodukt [gl^{-1}]
K_S	Säurekonstante
M	Molgewicht [$gmol^{-1}$]
ME	Messelektrode
m_{Beiz}	Beizabtrag [gm^{-2}]
$m_{Schicht}$	Schichtgewicht [gm^{-2}]
$M_{Zn, 0 ppm Ni}$	Mole abgebeiztem Zink in einem nickelfreien Bad
$M_{Zn, 1000 ppm Ni}$	Mole abgebeiztem Zink in einem 1000 ppm nickelhaltigen Bad
n	Frequenz [Hz]
OZ	Ordnungszahl
O	Kristalloberfläche [μm^2]
O_{Ges}	Gesamtkristalloberfläche [μm^2]
$O_{Beschleunigt}$	Kristalloberfläche im beschleunigten Bad
$O_{Unbeschleunigt}$	Kristalloberfläche im unbeschleunigten Bad
$j_{Spez.}$	Spezifischer Widerstand [Ωcm^{-2}]
j_T	Temperaturabhängiger Widerstand [Ωcm^{-2}]
j_{Rest}	Restlicher Widerstand [Ωcm^{-2}]
n	Anzahl Mole [mol]
k	Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}; S$]
pKs	Logarithmus Säurekonstante
Q	Ladung [C; As]
q	Bedeckungsgrad
q_{Fe}	Bedeckungsgrad des Eisens
$q_{Fe, Ph}$	Bedeckungsgrad des phosphatierten Eisens
q_{Ni}	Bedeckungsgrad Nickel

<u>Symbole</u>	<u>Einheit</u>
$q_{Ni, Ph}$	Bedeckungsgrad des phosphatierten Nickels
R_D	Durchtrittswiderstand [Ωcm^{-2}]
s	s - Wert
$t_{Phos.}$	Phosphatierzeit [s]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$ oder K]
t	Todzeit [s]
U	Potential [V]
$U_{Korr.}$	Korrosionspotential [V]
U_{Probe}	Probenspannung bei KTL – Beschichtung [V]
U_0	Standardpotential [V]
upm	Umdrehungen pro Minute
U_R	Ruhepotential [V]
V	Volumen [cm^{-3}]
V_{Kris}	Kristallvolumen
x	Koordinate
z	Anzahl Elektronen

Tabelle 7.2-1: Abkürzungsverzeichnis der verwendeten Symbole.

Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens endet nicht mit einem Schlusspunkt,
sondern mit Fragezeichen.

Hermann Hesse

Die Wissenschaft ist die Methode,
viele kleine Unklarheiten auf ein einziges großes Rätsel,
dem man einen Namen gibt zurück zu führen.

Hans Lohberger
