

Charakterisierung der Oxidschichten von Zink-Magnesium- Überzügen und deren Einfluss auf die Klebeignung

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Burak William Cetinkaya
geboren in Iserlohn

Düsseldorf, September 2021

aus dem Institut für Experimentelle Physik der kondensierten Materie
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Schierbaum, Klaus

2. Prof. Dr. Getzlaff, Mathias

Tag der mündlichen Prüfung: 17.02.2022

Kurzzusammenfassung

Der **Zink-Magnesium-Überzug (ZM)** ist eine metallische Schutzbeschichtung, die geringe Mengen Aluminium (1 bis 3 Gew.%) und Magnesium (1 bis 2 Gew. %) enthält und im Rahmen des kontinuierlichen Bandverzinkungsprozesses auf ein Stahlband aufgetragen wird. Im Vergleich zu anderen Zinkbeschichtungen weist der ZM-Überzug ein verbessertes Umformverhalten und einen länger währenden Korrosionsschutz auf. Daher werden Stahloberflächen mit einer ZM-Beschichtung beispielsweise in der automobilen Fertigung zu Bauteilen geformt, die während der Nutzung des Fahrzeugs verstärkt korrosiven Beanspruchungen ausgesetzt sind. Aktuell werden derartige ZM-Bleche auch für die Herstellung von Außenhautteilen der Karosserie in Betracht gezogen. Die Ansprüche an die Oberflächen der Außenhautteile sind groß, da sowohl die prozesssichere Klebeignung als auch Lackierbarkeit dieser Oberflächen eine hohe Priorität genießen. Vor diesem Hintergrund wurden in dieser Arbeit, die oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs, insbesondere die Oxidschicht, näher charakterisiert, um deren Wechselwirkung mit Klebstoffen und weiteren beim Automobilhersteller eingesetzten Prozessmedien besser verstehen zu können.

Hierbei wurden die Phasen des ZM-Überzugs mit einer Vielzahl von oberflächenanalytischen Verfahren hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, Topografie sowie Kristallstruktur untersucht. So konnte der chemische Aufbau und die Dicke der Oxidschicht des ZM-Überzugs durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) an Lamellen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) orts aufgelöst analysiert werden.

Durch die gezielte Variation einzelner Prozessparameter während der Herstellung von ZM-Überzügen im Schmelztauchsimulator sowie die Charakterisierung der so hergestellten Oberflächen war es möglich, Parameter zu identifizieren, die einen signifikanten Einfluss auf die letztliche Ausgestaltung der oberflächennahen Schichten besitzen.

Zudem wurde die Wechselwirkung der oberflächennahen Phasen des ZM-Überzugs mit sauren beziehungsweise alkalischen Prozessmedien untersucht, indem die Oberfläche vor und nach der Behandlung mit den Medien in erster Linie mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES), Photoelektronenspektroskopie (XPS) sowie Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) analysiert wurden. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Löslichkeit der Phasen an der Oberfläche des ZM-Überzugs von dem pH-Wert der Lösung abhängt, mit der der Überzug in Berührung kommt.

Die Klebeignung von verschiedenen ZM-Varianten, die sich beispielsweise hinsichtlich der Rauheit beziehungsweise der oberflächennahen chemischen Zusammensetzung unterscheiden, wurde mit Hilfe des Zugscherversuchs geprüft. Zusätzlich wurde die Methode der Tropfenkonturanalyse eingesetzt, um Aussagen über die Polarität der Oberflächen treffen zu können. Es konnte gezeigt werden, dass die Haftung von Klebstoffen auf ZM-Überzügen durch einen stärkeren Dressiergrad beziehungsweise eine saure Behandlung der Oberfläche verbessert werden konnte. Zudem konnten durch ein neues Präparationsverfahren zum ersten Mal Alterungsphänomene an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und ZM-Überzug mikroskopisch dargestellt und chemisch analysiert werden.

Abstract

A zinc-magnesium coating (ZM) is a metallic protective coating containing small amounts of aluminum (1-3 wt.%) and magnesium (1-2 wt.%). It is applied to a steel strip as part of the continuous strip galvanizing process. Compared to other zinc coatings, the ZM coating exhibits improved forming behavior and longer-lasting corrosion protection. For these reasons, steel surfaces with a ZM coating are formed, for example in automotive manufacturing, into components that are exposed to increased corrosive stress during vehicle use. Currently, ZM sheets are also being considered for the production of outer body panels. The demands on the surfaces of the outer skin parts are high, as both the adhesive performance as well as the paintability of these surfaces are given high priority. In view of this, the layers of the ZM coating close to the surface, in particular the oxide layer, were characterized in more detail in this work in order to better understand their interaction with adhesives and other processing mediums used by the automotive manufacturer.

The chemical composition, topography and crystal structure of the ZM coating phases were investigated using a variety of surface analysis methods. The chemical structure and the thickness of the oxide layer of the ZM coating could be analyzed spatially resolved in the transmission electron microscope (TEM) by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) on lamellae. By selectively varying individual process parameters during the production of ZM coatings in the hot-dip simulator and characterizing the surfaces produced in this way, it was possible to identify parameters that have a significant influence on the ultimate design of the layers close to the surface.

In addition, the interaction of the near-surface phases of the ZM coating with acidic and alkaline processing mediums, respectively, was investigated by analyzing the surface before and after treatment with the media primarily by means of glow discharge optical spectroscopy (GD-OES), photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). It was found that during the acidic and alkaline treatment, respectively, the solubility of the phases on the surface of the ZM coating depends on the pH of the solution. The adhesive performance of different ZM variants, which differ, for example, in terms of roughness or chemical composition of the surface, was tested by means of the tensile shear test. In addition, the drop shape analysis method was used to make statements about the polarity of the analyzed surfaces. It was shown that the adhesion of adhesives to ZM coatings could be improved by increasing the skin pass level or acid treatment of the surface. Using a new preparation method, aging phenomena at the interface between the adhesive and the ZM coating could be visualized microscopically and analyzed chemically for the first time.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Methodische Vorgehensweise	4
3	Theoretische Grundlagen	8
3.1	Thermodynamische Grundlagen	8
3.1.1	Phasendiagramme	8
3.1.2	Erstarrung und Kristallwachstum.....	11
3.1.3	Bildung von Metalloxiden	15
3.2	Grundlagen der Festkörperphysik	21
3.2.1	Kristallgitter im Festkörper	21
3.2.2	Beugung am Kristall	23
3.2.3	Wechselwirkung von Photonen und Elektronen mit Atomen	24
3.3	Grenzflächenphänomene in der Werkstofftechnik.....	28
3.3.1	Adhäsion und Topografie.....	28
3.3.2	Korrosion.....	33
3.3.3	Reinigung.....	37
4	Experimentelle Methoden	41
4.1	Techniken der Mikroskopie	41
4.1.1	Konfokalmikroskopie	41
4.1.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	43
4.1.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	45
4.1.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	47
4.2	Techniken der Spektroskopie	50
4.2.1	Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES).....	50
4.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	52
4.2.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	54
4.2.4	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS).....	58
4.3	Techniken der Kristallstrukturanalyse	60
4.3.1	Röntgendiffraktion (XRD).....	60
4.3.2	Elektronenrückstreubeugung (EBSD).....	62
4.4	Tropfenkonturanalyse	63
4.5	Zugscherprüfung.....	66

5 Stand der Forschung.....	69
5.1 Entwicklung von Feuerzink-Überzügen	69
5.1.1 Z-Überzüge	70
5.1.2 ZA- und ZF-Überzüge.....	71
5.1.3 ZM-Überzüge.....	72
5.1.4 Anforderungen der Automobilbranche	73
5.2 Morphologie und Korrosionseigenschaften von ZM-Überzügen	74
5.2.1 Binäre Al-Zn- und Mg-Zn-Phasendiagramme	75
5.2.2 Ternäres Al-Mg-Zn-Phasendiagramm	77
5.2.3 Mikrostruktur und Korrosionseigenschaften des ZM-Überzugs.....	79
5.3 Chemische Zusammensetzung oberflächennaher Schichten des ZM-Überzugs	83
5.3.1 Chemische Zusammensetzung der Oxidschicht des ZM-Überzugs	84
5.3.2 Entstehung der Oxidschicht des ZM-Überzugs	86
5.4 Größen mit Einfluss auf die feuerverzinkte Oberfläche	87
5.4.1 Der Feuerbeschichtungsprozess	88
5.4.2 Der Klebeprozess.....	93
5.4.3 Der Reinigungsprozess	95
6 Ergebnisse.....	98
6.1 Versuchsplanung	98
6.1.1 Probenherstellung.....	98
6.1.2 Übersicht gewählter Prozessrouten	100
6.1.3 Präparation der Proben	103
6.2 Primäre Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs	106
6.2.1 Charakterisierung der undressierten ZM-Oberfläche.....	106
6.2.2 Einfluss der Größen des Schmelztauch- und Abkühlprozesses auf primäre Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs.....	118
6.2.3 Einfluss der Größen des Dressierprozesses auf primäre Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs	128
6.2.4 Einfluss der Alterung auf die Oxidschicht des ZM-Überzugs	137
6.2.5 Einfluss von alkalischen und sauren Prozessmedien auf die oberflächennahe chemische Zusammensetzung des ZM-Überzugs.....	141
6.3 Sekundäre Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs	154
6.3.1 Benetzungsverhalten	154
6.3.2 Klebeeigenschaften.....	159

7 Diskussion	177
7.1 Die Entstehung und das Wachstum der Oxidschicht auf ZM-Überzügen	177
7.2 Der Dressierprozess	187
7.3 Wechselwirkung mit alkalischen und sauren Lösungen.....	189
7.4 Wechselwirkung mit Klebstoffen.....	196
8 Zusammenfassung und Ausblick	202
9 Anhang.....	205
9.1 Statistische Streuung im Rahmen der Untersuchung oberflächennaher Schichten von ZM-Überzügen mittel GD-OES.....	205
9.2 Untersuchung der mittels XPS aufgenommenen C1s- und O1s-Spektren auf ZM- und Reinmetalloberflächen	207
10 Literaturverzeichnis.....	212

1 Einleitung

Der Werkstoff Stahl wird aufgrund seiner Vielseitigkeit und vorteilhaften Verarbeitungseigenschaften in einer Reihe von Industriezweigen verwendet. In der Automobilbranche werden Bauteile aus Stahlblechen geformt und die letztliche Karosserie durch das Zusammenfügen der einzelnen Komponenten fertiggestellt. Aufgrund der diversen Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Teile werden unterschiedliche Stahlsorten verbaut. Während des Fertigungsprozesses einer Stahlsorte können Parameter wie die Legierungszusammensetzung oder die Wärmebehandlung des Stahls gezielt angepasst werden, sodass sich erforderliche Härten, Festigkeiten und Korrosionsbeständigkeiten des Werkstoffes einstellen lassen. Die Herstellung blanker Stahloberflächen, die den Anforderungen der Automobilhersteller hinsichtlich der Korrosions- und Lackiereigenschaften gerecht würden, wäre mit nicht tragbaren Kosten verbunden. Daher werden im Automobilssektor alternative Oberflächenkonzepte eingeführt, die in die Weiterverarbeitungsprozesse der Karosseriehersteller integriert werden können.

Eine Lösung zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens sowie der Lackierbarkeit stellen verzinkte Blechoberflächen dar. Insbesondere die Feuerbeschichtung, bei der ein Stahlband in ein metallisches Schmelzbad eingetaucht wird, gestaltet sich als ein effizientes Verfahren, durch das dünne zinkhaltige Schichten auf das Blech appliziert werden können. Die Schmelztauchbeschichtung bestehend aus Zink mit einem geringfügigen Aluminiumanteil wird als Z-Überzug bezeichnet und eignet sich für die im Automobilbereich vorhandenen Prozesse (vergleiche Abbildung 1). Viele der verwendeten industriellen Klebstoffe, Reiniger und wässrigen Systeme, mit denen die Bleche vor Lackierung in Kontakt kommen, sind auf zinkreiche Oberflächen abgestimmt und können deshalb erfolgreich auf derartige Z-Überzüge appliziert werden [1–3].

Alternative Feuerbeschichtungssysteme, die neben Zink und kleinen Mengen von Aluminium zusätzlich Magnesium in der Schmelze beinhalten, werden ZM-Überzüge genannt und weisen im Vergleich zu den Z-Überzügen verbesserte Korrosions- und Umformeigenschaften auf. Bei der Umformung eines Blechs mit ZM-Überzug entsteht weniger Reibung, wodurch bei gleicher Schmiermittelaufgabe der Werkzeugverschleiß verringert wird [4, 5]. Gleichzeitig konnte in einer Vielzahl von Korrosionstest beobachtet werden, dass die Hinzugabe von Magnesium die Korrosionsbeständigkeit erhöht und insbesondere im Vergleich zum Z-Überzug ein signifikant besserer Korrosionsschutz geboten wird [6–9].

Demnach erscheint die Umstellung seitens der Automobilhersteller auf ZM-Überzüge aus ökonomischer Sicht sinnvoll, da einerseits zusätzliche Mengen an Schmiermittel oder andere Hilfen beim Umformen der Bleche eingespart und andererseits leichtere Karosserien, ergo ressourcenfreundlichere Autos, durch die Reduktion der Überzugsdicke produziert werden können.

Grundvoraussetzung für einen Wechsel auf die magnesiumhaltigen Überzüge ist, dass sämtliche Prozesse bei der Weiterverarbeitung der Karosserieteile auch auf der Oberfläche eines ZM-Überzugs funktionieren. Zwei wichtige Prozesse für die Verarbeitung von Außenhautteilen stellen das Kleben zweier beölter Blechteile sowie das Reinigen und Phosphatieren von Blechen dar. Der Prozess der Phosphatierung ist der Lackierung vorgeschaltet und sieht das

Wachstum einer chemischen Konversionsschicht aus Zinkphosphatkristallen vor, die zusätzlich vor Korrosion schützt und dem darüberliegenden Lacksystem eine bessere Anbindung ermöglicht. Die Reinigung und Phosphatierung erfolgt in drei aufeinanderfolgenden Schritten: 1. der Reinigung, 2. der Behandlung mit einem Aktivierungs- und 3. mit einem Phosphatierungsmedium. Aufgabe des Reinigungsschrittes ist zum einen das Entfernen der Beölung und zum anderen das Blech durch eine Modifikation der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche derart zu aktivieren, dass die nachträgliche Aktivierungs- und Phosphatierungslösung gut benetzen. Ein heterogenes Benetzungsverhalten der Lösungen würde zur Ausbildung einer Schicht mit unterschiedlich großen Zinkphosphatkristallen und Poren zwischen den Kristallen führen, in denen sich Flüssigkeitsreste sammeln und ursächlich für Lackierfehler sein können [10–12].

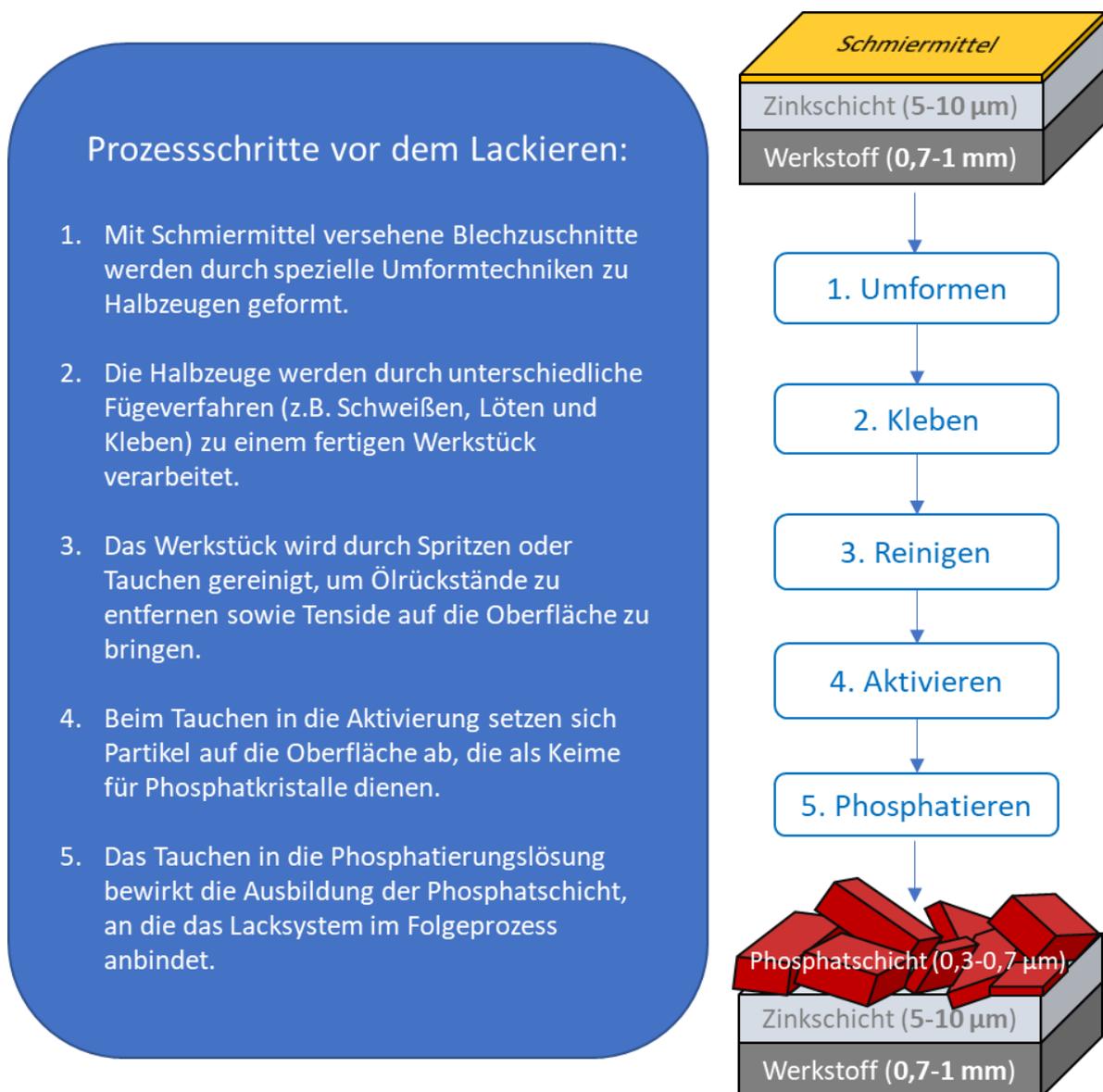


Abbildung 1: Übersicht der im Automobilbereich gängigen Prozessschritte, die ein verzinktes Stahlblech vor dem Lackierprozess unterläuft.

Beim Kleben sind es neben den topografischen Eigenschaften insbesondere die ersten Atomlagen des Überzugs, die über die Stärke des Haftverbunds entscheiden. Inwiefern der Überzug durch eine Reinigung aktiviert wird, hängt ebenso von der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche ab. Um besser abschätzen zu können, ob sich der ZM-Überzug für die bestehenden Prozessfenster im Automobilbereich eignet, ist demnach die Wechselwirkung von Klebstoffen beziehungsweise Reinigern mit der Oberfläche des Überzugs zu eruieren. Zur Beschreibung der Wechselwirkung ist die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung, der Topografie sowie der Kristallstruktur der äußersten Schichten des ZM-Überzugs notwendig.

Der Großteil der bestehenden wissenschaftlichen Arbeiten rund um die ZM-Beschichtung setzt sich mit dem Korrosionsmechanismus der Überzüge auseinander. Dabei stehen häufig die morphologischen Eigenschaften des Systems sowie die Charakterisierung der entstehenden Korrosionsprodukte im Vordergrund. Nur selten werden die äußersten Lagen sowie die **Oxidschicht der ZM-Überzüge hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften (Punkt 1)** untersucht. Die Beschreibung der Kristallstruktur der sich bildenden Oxidschichten, sowie die Erforschung der **Wechselwirkung der ZM-Oberfläche mit Hauptkomponenten von Reinigern (Punkt 3) und industriellen Strukturklebstoffen (Punkt 4)** ist bis dato nicht erfolgt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen derartige Aspekte beleuchtet und ein tieferes Verständnis für den Einfluss der Oxidschicht und der oberflächennahen Phasen des ZM-Überzugs auf die Klebeignung geschaffen werden. Hierfür wird der Überzug in verschiedenen Zuständen mit einer Vielzahl von oberflächenanalytischen Methoden sowie mit örtlich hochauflösenden Abbildungstechniken charakterisiert. Insbesondere die **Wirkung einzelner Parameter des Feuerbeschichtungsprozesses (Punkt 2)**, der Reinigung sowie der Alterung auf die sich ausbildende Oxidschicht sollen erörtert werden. Die Klebeignung der ZM-Überzüge wird durch die Bewertung des Bruchverhaltens der geklebten Oberflächen nach Zugscherprüfung festgestellt. Auch der Zustand der Bleche nach Behandlung mit den wesentlichen in industriellen Reinigern enthaltenen Chemikalien soll Aufschluss darüber geben, inwiefern die Oberflächenzusammensetzung durch das Reinigungsverfahren modifiziert werden kann. Schlussendlich wird im Ausblick auf die Prozesse und Parameter eingegangen, die im Zuge der Feuerbeschichtung angepasst werden könnten, um die Wahrscheinlichkeit für eine unkritische Verarbeitung von ZM-Überzügen mit Blick auf den Klebeprozess zu erhöhen.

2 Methodische Vorgehensweise

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines tieferen Verständnisses für die Reaktion von industriellen Klebstoffen und Bestandteilen von Reinigern mit der Oberfläche von ZM-Überzügen. Bei der Produktion von feuerverzinkten Überzügen gibt es eine Vielzahl von Prozessgrößen, deren Umstellung einen signifikanten Einfluss auf die Beschaffenheit der Oberfläche ausüben können. Eine Veränderung des Oberflächenzustandes kann dabei ebenso eine Änderung der Klebeignung oder des Benetzungsverhaltens mit wässrigen Prozessmedien hervorrufen. Eine zentrale Problemstellung dieser Arbeit ist es daher einerseits grundlegende Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern der Produktion und dem Oberflächenzustand des Blechs aufzuzeigen. Andererseits ist der Einfluss des Oberflächenzustandes auf das Kleben oder die Benetzbarkeit des Blechs zu erörtern. Die Bearbeitung dieser Fragestellungen erfolgt im Rahmen durch eine methodische Vorgehensweise, welche die Formulierung von Definitionen sowie vereinfachenden Annahmen beinhaltet und im Folgenden erläutert wird.

Informationen über die durchlaufene Prozessroute des ZM-Blechs sind essentiell, um einen Zusammenhang zum sich ergebenden Oberflächenzustand zu knüpfen. Insbesondere die Produktionsparameter, die einen Einfluss auf die Beschaffenheit der Oberfläche haben könnten, stehen hierbei im Fokus. Jeder Prozessschritt ist definiert durch eine endliche Anzahl $N(i)$ verstellbarer Prozessparameter x_{ij} , die im Zuge des Prozesses je nach Art des Parameters unterschiedliche Werte einnehmen können. Sämtliche Parameter des jeweiligen Prozessschrittes können zu einer vektoriellen Größe

$$\vec{x}_i = (x_{i1}, \dots, x_{ij}, \dots, x_{iN(i)})^T \quad (2.1)$$

zusammengefasst werden. Der Prozessschritt der Reinigung des Blechs kann beispielsweise als ein derartiger Vektor aufgefasst werden. Seine Einträge wären dann unter anderem Größen wie die Temperatur und der pH-Wert des Reinigers oder die Kontaktzeit mit dem Blech. In einer aus M Prozessschritten bestehenden Prozessroute kann die Gesamtheit der Prozessparameter durch das Konstrukt

$$X = (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_M) \quad (2.2)$$

dargestellt werden. Zur Umschreibung einer Oberflächeneigenschaft dient eine endliche Anzahl $S(k)$ von Kennwerten o_{kl} , sodass die umschriebene Blecheigenschaft ebenfalls als Vektor festgehalten werden kann zu

$$\vec{o}_k = (o_{k1}, \dots, o_{kl}, \dots, o_{kS(i)})^T. \quad (2.3)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Charakterisierung des hergestellten Oberflächenzustands hinsichtlich der drei **primären Eigenschaften**

- Topografie ($k = 1$),
- Chemische Zusammensetzung ($k = 2$) und
- Kristallstruktur ($k = 3$)

des Überzugs sowie der Oxidschicht des Überzugs vorgenommen. Oberflächenanalytische Methoden können mehrere Informationen über die topografischen Eigenschaften eines ZM-Überzugs liefern. Die arithmetische Mittenrauheit und die Spitzenzahl auf einer definierten Fläche der Probe stellen beispielsweise geeignete Kennwerte dar, die zur Umschreibung der Blechtopografie verwendet werden können. Der letztliche Zustand der Oberfläche ist in Gänze gegeben durch die Größe

$$O = (\vec{o}_1, \vec{o}_2, \vec{o}_3). \quad (2.4)$$

Es erscheint naheliegend, einen Oberflächenzustand $O(X)$ als Funktion der gewählten Prozessroute auszudrücken, da in den einzelnen Prozessschritten der Produktion durch die Einstellung der Prozessparameter ein erheblicher Einfluss auf die Oberfläche des ZM-Überzugs ausgeübt werden kann. Aus diesen Überlegungen folgt eine grundlegende Fragestellung, die in dieser Arbeit aufgegriffen werden soll:

1. Welcher Prozessparameter x_{ij} beeinflusst in welcher Weise den Oberflächenzustand O ?

Um derartige Parameter identifizieren zu können, muss im Idealfall eine isolierte Änderung von x_{ij} erfolgen und im Anschluss der sich neu ergebende Zustand der Oberfläche O untersucht werden. Bewirkt die alleinige Änderung des betrachteten Parameters x_{ij} eine signifikante Änderung des Kennwertes o_{kl} , so besitzt der entsprechende Parameter einen Einfluss auf die Eigenschaft k der feuerverzinkten Oberfläche. Dabei wird der resultierende Zustand der Oberfläche mit einem definierten Referenzzustand vor der Umstellung der potentiellen Einflussgröße x_{ij} verglichen.

Allerdings handelt es sich bei feuerbeschichteten Überzügen um technische Oberflächen, deren Herstellungsbedingungen und Prozessgrößen im Laufe der Produktion nicht gänzlich konstant gehalten werden können. Derartige unkontrollierte Schwankungen können entlang der Blechoberfläche eine Varianz der Kennwerte o_{kl} hervorrufen. Damit ein Prozessparameter einen signifikanten Einfluss auf den Oberflächenzustand aufweist, muss die alleinige Änderung dieses Parameters x_{ij} sich in einer Änderung Δo_{kl} eines Kennwertes der Oberfläche äußern, die größer ist als die im Rahmen der Prozessroute auftretenden Schwankungen des Kennwertes o_{kl} .

In dieser Arbeit liegt der Fokus primär auf diejenigen einstellbaren Prozessgrößen der Feuerbeschichtung, die während oder nach der Schmelztauchveredelung einen Einfluss auf den Oberflächenzustand des feuerverzinkten Überzugs ausüben können. Dementsprechend werden die Parameter der vorhergehenden Prozessschritte, die sich auf den unbeschichteten Stahlwerkstoff beziehen, bei der Analyse des Einflusses konstant gehalten.

Neben den primären Eigenschaften der Oberfläche, die durch die Messung der Kennwerte o_{kl} am blanken Blech festgehalten werden können, besitzt der ZM-Überzug sogenannte **Sekundär- oder Prozesseigenschaften**. Diese sind durch die Werte von Prüfgrößen z_{ab} gekennzeichnet, die anhand eines Prüf- oder Verarbeitungsschritts des Überzugs bestimmt werden. In Analogie zu den Oberflächeneigenschaften und Prozessschritten lässt sich der Prüfschritt mit insgesamt $B(a)$ Prüfgrößen definieren zu

$$\vec{z}_a = (z_{a1}, \dots, z_{ab}, \dots, z_{aB(a)})^T. \quad (2.5)$$

Es existieren eine endliche Anzahl A verschiedener Prüfungen, die durchgeführt werden können, um jegliche Sekundäreigenschaften der Oberfläche zu testen, sodass die Kombination der Ergebnisse mehrerer Prüfschritte durch die Größe

$$Z = (\vec{z}_1, \dots, \vec{z}_a, \dots, \vec{z}_A) \quad (2.6)$$

wiedergegeben werden kann. Das Konstrukt Z liefert eine Übersicht der Werte aller Prüfgrößen, die zur Einschätzung der Sekundäreigenschaften zur Verfügung stehen.

So stellt zum Beispiel der Zugscherversuch mit einem spezifischen Klebstoff einen Prüfschritt \vec{z}_a dar, der herangezogen wird, um die Sekundäreigenschaft der Klebeignung besser beurteilen zu können. Die im Versuch ermittelte Zugscherfestigkeit oder die Bruchflächenauswertung können dann als Prüfgrößen z_{ab} verstanden werden, deren Wertebereiche darüber entscheiden, wie die Klebeignung zu bewerten ist.

Da sich die Sekundäreigenschaften verschiedener Überzugstypen stark voneinander unterscheiden können, wird die Annahme getroffen, dass eine Abhängigkeit zwischen den beobachteten Sekundäreigenschaften $Z(O)$ und dem Zustand der Oberfläche besteht. Eine derartige Verknüpfung führt zur Formulierung einer weiteren bedeutenden Fragestellung:

2. Welcher Oberflächenkennwert o_{kl} beeinflusst in welcher Weise die Sekundäreigenschaft Z ?

Im Gegensatz zu den Prozessparametern x_{ij} lassen sich die Oberflächenkennwerte o_{kl} nicht direkt steuern. Der Zustand einer erzeugten Oberfläche O ist gemäß den vorangegangenen Ausführungen das Ergebnis der ausgewählten Prozessroute X , die durch die einstellbaren Prozessparameter definiert ist. Ergo besteht eine Abhängigkeit zwischen dem Fertigungsweg und den Sekundäreigenschaften $Z(O(X))$ einer ZM-Oberfläche.

Auch die Prüfgrößen der Sekundäreigenschaften können aufgrund von Schwankungen im Prüfprozess leichte Variationen aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit gilt es, diejenigen Oberflächenkennwerte o_{kl} auszumachen, deren Änderung insbesondere die Klebeignung sowie das Benetzungsverhalten maßgeblich affektieren. Liegt die resultierende Veränderung Δz_{ab} der jeweiligen Prüfgröße außerhalb der Streuung, die die Prüfung prozessbedingt mit sich bringt, so kann ein Einfluss des betrachteten Oberflächenkennwertes auf die jeweilige Sekundäreigenschaft festgehalten werden.

Um im Zuge dieser Arbeit Antworten auf die in diesem Kapitel formulierten Fragen finden zu können, werden zunächst unterschiedliche Prozessrouten definiert und die hergestellten ZM-Überzüge oberflächenanalytisch charakterisiert. Generierte Oberflächenkennwerte, also die primären Oberflächeneigenschaften von Proben, die sich hinsichtlich ihres Herstellungsprozesses im Wert eines ausgewählten Prozessparameters unterscheiden, werden miteinander verglichen. So kann der Einfluss dieses Parameters auf die Oberfläche überprüft werden. Sobald eine Änderung des Prozessparameters eine signifikante Änderung eines mittleren Oberflächenkennwerts zur Folge hat, stellt dieser Prozessparameter also eine Einflussgröße dar.

Das Hauptaugenmerk wird hierbei auf die Oberflächenkennwerte gerichtet, die sich auf die Kleb- und Benetzungseigenschaften des Überzugs auswirken könnten. Daher wird bevorzugt eine oberflächensensitive Charakterisierung der äußersten Schichten des ZM-Blechs,

insbesondere der Oxidschicht durchgeführt. Weisen zwei ZM-Oberflächen unterschiedliche Oberflächenkennwerte auf, so werden durch geeignete Prüfverfahren die sekundären Eigenschaften dieser Blechüberzüge getestet. Folglich kann festgehalten werden, welche Oberflächenkennwerte einen Einfluss auf die gemessenen Prüfgrößen und somit auf die Sekundäreigenschaften wie die Klebeignung oder das Benetzungsverhalten des Blechs ausüben. Zusätzliche Informationen über die Wechselwirkung von Klebstoff und ZM-Überzug werden zudem gesammelt, indem auch die Grenzfläche des Verbunds beider Systeme mittels oberflächenanalytischer Werkzeuge beleuchtet wird.

Die entsprechende Vorgehensweise zur Bestimmung von Prozessparametern mit Einfluss auf die primären Oberflächeneigenschaften und Oberflächenkennwerten mit Einfluss auf die sekundären Oberflächeneigenschaften ist unter Verwendung der mathematischen Definitionen der Prozessroute X , des Oberflächenzustands O und beobachteten Sekundäreigenschaften Z in der Abbildung 2 veranschaulicht.

Nach Definition einer Prozessroute X wird innerhalb eines Prozessschritts \vec{x}_i gezielt lediglich der Prozessparameter x_{ij} so variiert, dass er n unterschiedliche Ausprägungen annimmt. Die so entstehenden n Probenoberflächen werden mittels Oberflächenanalytik charakterisiert, sodass für jeden Wert des Parameters x_{ij} ein entsprechender Wert eines Oberflächenkennwerts o_{kl} generiert wird. Besteht anhand der erfassten Daten ein funktioneller Zusammenhang zwischen mindestens einem Oberflächenkennwert o_{kl} und dem Parameter x_{ij} , so stellt x_{ij} eine Einflussgröße dar.

Durch die Ermittlung von Werten der Prüfgrößen z_{ab} im Zuge der Prüfung der Sekundäreigenschaften der n Proben kann der funktionelle Zusammenhang zwischen den Ausprägungen der Prüfgrößen und der Oberflächenkennwerte geprüft werden. Weist die Funktion $z_{ab}(o_{kl})$ einen signifikanten Trend auf, so besitzt der Oberflächenkennwert einen Einfluss auf die entsprechende Prüfgröße.

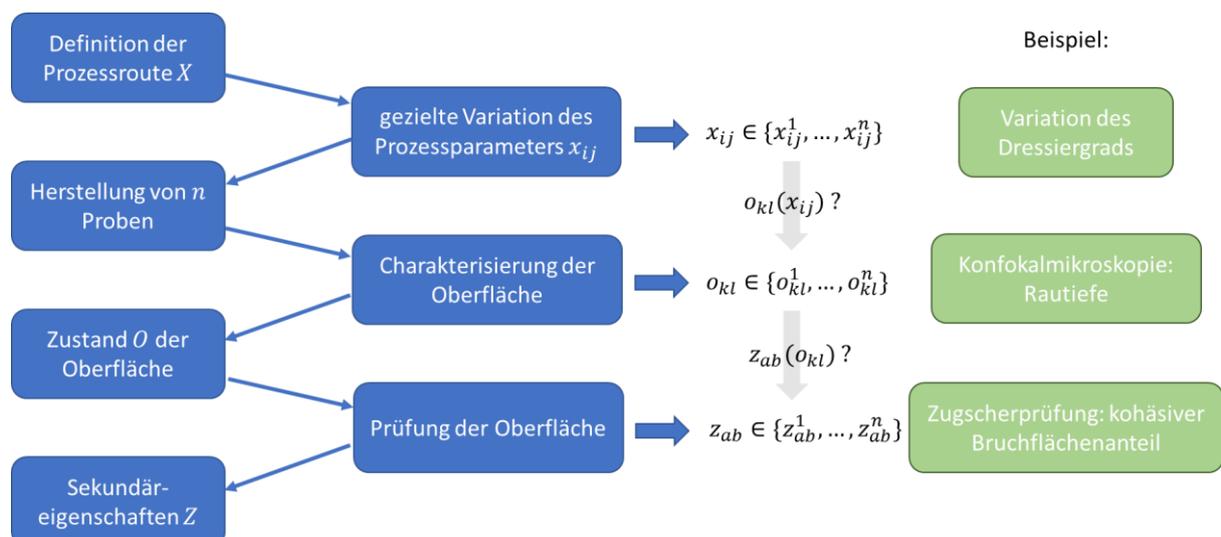


Abbildung 2: Schaubild zur methodischen Vorgehensweise, um Prozessparameter x_{ij} zu bestimmen, die den Oberflächenzustand $O(X)$ beeinflussen, und Kennwerte o_{kl} der Oberfläche zu bestimmen, welche die Sekundäreigenschaften $Z(O)$ der Oberfläche beeinflussen.

3 Theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit sollen der Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf die sich ergebenden primären sowie sekundären Eigenschaften der feuerverzinkten Oberfläche untersucht werden. Hierfür wird eine Vielzahl von oberflächenanalytischen Methoden angewandt, um die verschiedenen hergestellten ZM-Überzüge zu charakterisieren.

Dieses Kapitel beinhaltet eine Reihe von theoretischen Grundlagen, die dabei helfen sollen, Prozesse an der Oberfläche des ZM-Überzugs besser zu verstehen. Zum einen werden thermodynamische Zusammenhänge vorgestellt, mit denen der Erstarrungsprozess nach der Schmelztauchveredelung und die Ausbildung der Oxidschicht auf dem Überzug näher beleuchtet werden können. Zum anderen umfasst dieses Kapitel wesentliche Ansätze der Festkörperphysik, welche die Wechselwirkung von Elektronen und Strahlung mit Materie erklären. Für die Interpretation der Ergebnisse oberflächenanalytischer Experimente sind derartige Ausführungen notwendig. Da in dieser Arbeit zusätzlich ein Verständnis für die Wechselwirkung zwischen dem Überzug und den eingesetzten Prozessmedien in Form von Klebstoffen und Reinigern geschaffen werden soll, wird sich in einem finalen Abschnitt den Theorien der Grenzflächenphänomene wie der Adhäsion und der Korrosion gewidmet.

3.1 Thermodynamische Grundlagen

Durch die Gesetze der Thermodynamik können Systeme aus einer Vielzahl von Teilchen in Abhängigkeit von sogenannten Zustandsgrößen beschrieben werden. Die Temperatur und der Druck stellen beispielsweise solche Größen dar, mit deren Hilfe der Zustand eines Systems charakterisiert werden kann. Verändern sich die Zustandsgrößen eines Systems, so können vorhandene in neue Phasen mit anderen Eigenschaften umgewandelt werden.

Der Prozess der Phasenumwandlung findet auch im Zuge der Feuerverzinkung statt, wenn die flüssige, zinkhaltige Beschichtung nach dem Verlassen des Schmelzbades Wärme abgibt und in einen festen Überzug erstarrt. Mit der Erstarrung einhergehend wachsen kristalline Phasen, deren Ausprägung und Anordnung über die morphologischen Eigenschaften des Überzugs entscheiden. Die Phasenumwandlung eines Systems und das Wachstum von Kristallen, die sich aus einer Schmelze abscheiden, folgen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten.

Während des Abkühlprozesses des Überzugs wechselwirken die metallischen Legierungsbestandteile mit dem in der Atmosphäre vorhandenen Sauerstoff, sodass Metalloxide entstehen. Auch diese temperaturgesteuerten Reaktionen unterliegen den Regeln der Thermodynamik. Im Folgenden werden also wesentliche thermodynamische Grundprinzipien vorgestellt, die im Zusammenhang mit der Abkühlung einer metallischen Schmelze sowie der Bildung von Metalloxiden gebraucht werden.

3.1.1 Phasendiagramme

Die vollständige Beschreibung eines geschlossenen Systems, bestehend aus vielen Teilchen, ist durch die Angabe einer Mehrzahl von Zustandsgrößen möglich, wobei grundsätzlich zwei Arten von Größen unterschieden werden:

- **Intensive** Zustandsgrößen sind Variablen, die unabhängig von der Größe des thermodynamischen Systems sind. Hierzu zählen beispielsweise der Druck p , die Temperatur T und das chemische Potential μ .
- **Extensive** Zustandsgrößen wiederum richten sich nach der Größe des Systems. Zu den extensiven Zustandsvariablen gehören unter anderem das Volumen V , die Entropie S und die Teilchenzahl N_i einer Teilchensorte i .

Thermodynamische Potentiale können der Klasse der extensiven Zustandsgrößen zugeordnet werden. Jedes der Potentiale – eine Übersicht wichtiger Potentiale ist in der Tabelle 1 gegeben – wird durch ein spezifisches Triplet von Zustandsvariablen ausgedrückt und liefert zusätzliche Informationen über die Stabilität eines Systems. Ein stabiler Zustand ist im thermodynamischen Gleichgewicht gegeben, wenn das jeweilige Potential unverändert bleibt und das entsprechende totale Differential null ergibt.

Tabelle 1: Übersicht wichtiger thermodynamischer Potentiale, der dazugehörigen Zustandsgrößen und totalen Differentiale.

thermodynamisches Potential	Symbol	Zustandsvariablen	totales Differential
innere Energie	U	$S, V, \{N_i\}$	$dU = TdS - pdV + \mu dN$
freie Energie	F	$T, V, \{N_i\}$	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
Enthalpie	H	$S, p, \{N_i\}$	$dH = TdS + Vdp + \mu dN$
freie Enthalpie	G	$T, p, \{N_i\}$	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

Sowohl der Aggregatzustand eines Stoffes als auch die im thermodynamischen Gleichgewicht auftretenden Phasen, sind durch zwei voneinander unabhängige Zustandsvariablen eindeutig bestimmt [13]. Der Zustand eines Systems mit nur einer Stoffkomponente A kann zum Beispiel durch die zwei intensiven Größen des Drucks p und der Temperatur T beschrieben werden. Das dazugehörige thermodynamische Potential der freien Enthalpie $G(p, T)$ entscheidet dann über die Stabilität einer vorliegenden Phase. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird stets die Ausbildung derjenigen Phase begünstigt, welche die geringste freie Enthalpie aufweist.

Im Zustandsraum, der durch die Variablen p und T aufgespannt wird, lassen sich dann gemäß der Abbildung 3a die möglichen Phasen eines Systems in einem sogenannten Phasendiagramm darstellen. Bestehende Phasen werden im Zustandsraum durch Koexistenzlinien voneinander getrennt. Auf den Linien ist dementsprechend eine Koexistenz beider angrenzenden Phasen möglich. Im Phasendiagramm von Wasser gibt es zum Beispiel außerdem einen Tripelpunkt, an dem das Wasser sowohl einen festen, flüssigen als auch gasförmigen Aggregatzustand einnehmen kann.

Bei der Hinzunahme einer zusätzlichen Komponente B erhöht sich der Freiheitsgrad des Systems, sodass der Zustandsraum um eine Dimension – der Konzentration einer der beiden vorliegenden Komponenten A beziehungsweise B – erweitert wird. Um eine übersichtlichere

Darstellung dieses binären Phasendiagramms erhalten zu können, kann es wie in Abbildung 3b gezeigt bei einem konstanten Druck betrachtet werden und hängt dann lediglich von der Temperatur sowie der relativen Konzentration einer der vorliegenden Komponenten ab. In der Regel wird der Zustandsraum bei atmosphärischem Druck p_0 abgebildet. Mit Hilfe solcher binären Phasendiagramme können beispielsweise Zustände wässriger Lösungen oder bimetallicher Legierungen in Abhängigkeit der Zustandsgrößen visualisiert werden. Dabei wird die Temperatur auf der Ordinaten- und die Konzentration c der Komponente B, die im Vergleich zur Komponente A eine niedrigere Schmelztemperatur $T_m(B) < T_m(A)$ besitzt, auf der Abszissenachse aufgetragen.

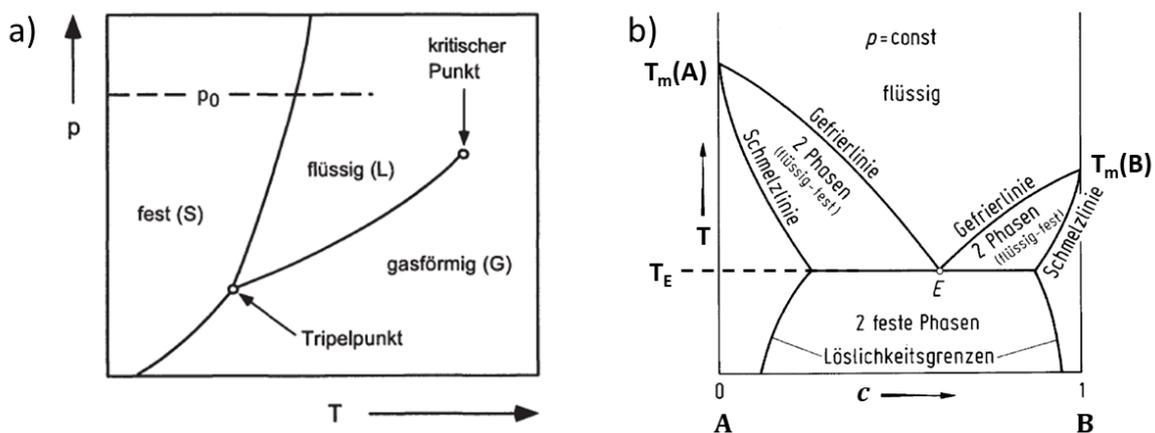


Abbildung 3: a) Phasendiagramm von Wasser im (p, T) -Zustandsraum [14]. Jenseits des kritischen Punktes kann die flüssige nicht von der gasförmigen Phase unterschieden werden. b) Binäres Phasendiagramm eines Systems bestehend aus den zwei Komponenten A und B [15].

Mit Blick auf die in einer Legierung entstehenden Phasen ist das Temperaturregime, in der die metallische Schmelze in feste Strukturen übergeht, von besonderem Interesse. Im binären Phasendiagramm trennt die Gefrierlinie, auch Liquiduslinie genannt, die flüssige Phase L von denjenigen Phasen, in denen erste Bestandteile des Systems in verfestigter Form vorliegen. Unterhalb der Schmelzlinie, ebenso als Soliduslinie bekannt, nimmt das System im thermodynamischen Gleichgewicht einen festen Aggregatzustand S ein. Ein eutektisches System zeichnet sich dadurch aus, dass im Phasendiagramm ein Punkt existiert, in dem sowohl die flüssige als auch zwei weitere kristalline Phasen koexistieren können [14]. In diesem Punkt besitzt das System mit der eutektischen Zusammensetzung c_E die kleinstmögliche Schmelztemperatur, die eutektische Temperatur T_E . Beim Unterschreiten dieser Temperatur kommt es im Bereich der eutektischen Zusammensetzung zur Ausscheidung zweier fester Phasen, die sich nicht mischen und gemeinsam das sogenannte binäre Eutektikum bilden.

Im Allgemeinen sind die Phasen komplexer Systeme mit K unabhängigen Komponenten im thermodynamischen Gleichgewicht durch $K + 1$ Zustandsgrößen klar definiert. Dabei kann der Zustandsraum durch die intensiven Größen Druck, Temperatur und die voneinander unabhängigen $K - 1$ Konzentrationen aufgespannt werden. Eine zugängliche grafische Darstellung der Phasen eines Mehrstoffsystems in Abhängigkeit aller Zustandsgrößen ist ab einer gewissen Zahl an Komponenten nicht mehr zu gewährleisten. Unter Verwendung eines trilinearen Koordinatensystems für die Konzentrationen der jeweiligen Komponenten lassen sich die

Phasen eines Dreistoffsystems wie in Abbildung 4 noch visualisieren. Bei konstantem Druck zeigt das dreidimensionale ternäre Phasendiagramm die Zustände des Systems in Abhängigkeit von der Temperatur, die auf der vertikalen Raumachse aufgetragen ist [16]. Im Gegensatz zum binären Phasendiagramm sind die unterschiedlichen Phasen nicht durch Liquidus- und Soliduslinien voneinander getrennt, sondern durch entsprechende Liquidus- und Solidusflächen. In Analogie zum binären System setzt unterhalb der Liquidusfläche die Kristallisation erster Phasen ein. Unterhalb der Solidusfläche erreicht das System einen festen Aggregatzustand. Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand können auch im ternären System eutektische Phasen auftreten. Bezogen auf den Erstarrungsvorgang einer Legierung mit drei Elementen werden bei der Entstehung ternären Eutektikums zeitgleich drei separate Phasen aus der flüssigen Schmelze ausgeschieden.

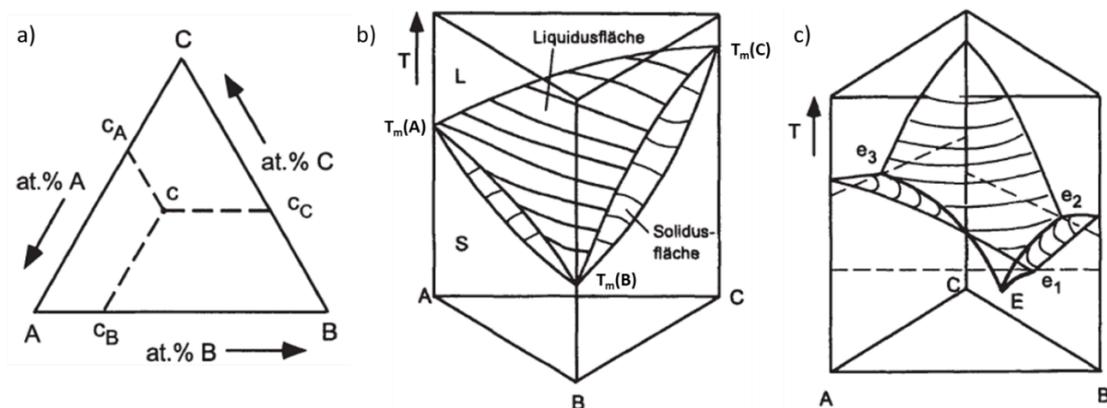


Abbildung 4: a) Trilineares Koordinatensystem der Konzentrationen im Dreistoffsystem. b) Räumliche Darstellung eines ternären Phasendiagramms mit unbegrenzter Mischkristallbildung. c) Liquidusfläche eines Systems mit einem ternären Eutektikum E und drei binären Eutektika e_1 , e_2 und e_3 [14].

3.1.2 Erstarrung und Kristallwachstum

Der Prozess der Erstarrung wird in der Physik als Übergang eines Systems vom flüssigen in den festen Aggregatzustand definiert. Die Änderung von Zustandsgrößen, wie beispielsweise das Abfallen der Temperatur, kann zum Wachstum kristalliner Strukturen in einer flüssigen Phase führen. Nach Unterschreitung der Schmelztemperatur T_m findet im thermodynamischen Gleichgewicht eine vollständige Umwandlung hin zur festen Phase statt.

Am Schmelzpunkt eines Reinetalls ist die Koexistenz flüssiger L sowie kristalliner Phasen S möglich, sodass in diesem Punkt die freie Enthalpie beider Teilsysteme G_L und G_S gleich groß ist. Durch eine Legendre-Transformation kann die freie Enthalpie eines Systems durch die Enthalpie H , die Temperatur T und die Entropie S gemäß

$$G = H - TS \quad (3.1.1)$$

ausgedrückt werden. Da thermodynamische Potentiale additive Größen darstellen und sich aus der Summe der Potentiale aller Teilsysteme zusammensetzen, lässt sich im Schmelzpunkt folgende Gleichung aufstellen [17]:

$$\Delta H = T\Delta S \quad (3.1.2)$$

Im Vergleich zu den Teilchen in der flüssigen Schmelze unterliegen die Atome im Festkörper einer gewissen Ordnung, die sich in einer Entropiedifferenz $\Delta S = S_L(T_m) - S_S(T_m)$ äußert. Der Übergang von flüssig nach fest ist demnach verbunden mit einer sprunghaften Minderung der Entropie. Auch die Enthalpien beider Teilsysteme unterscheiden sich voneinander, da im Festkörper gebundene Atome weniger Energie besitzen als ungebundene Teilchen in der Flüssigphase. Aus diesem Grund wird im Zuge der Erstarrung einer metallischen Schmelze latente Wärme $\Delta H = H_L(T_m) - H_S(T_m)$ frei. Eine grafische Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit von Enthalpie und Entropie am Schmelzübergang ist in Abbildung 5 zu finden.

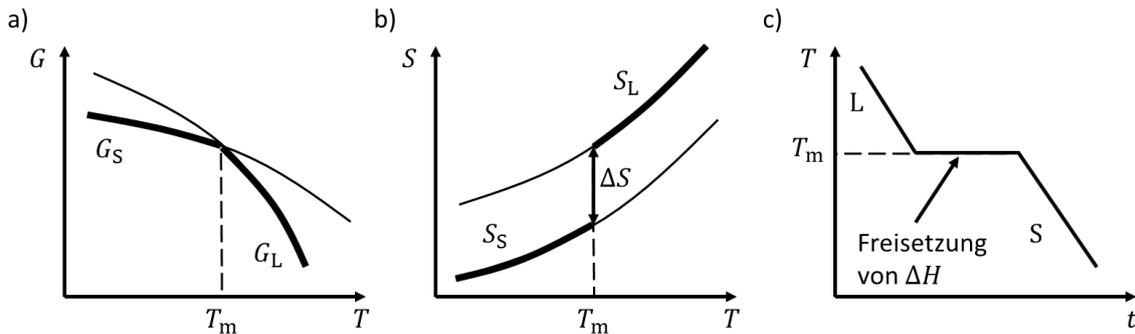


Abbildung 5: a) Darstellung der freien Enthalpie und b) der Entropie in Abhängigkeit von der Temperatur beim Übergang von der flüssigen (L) in die feste Phase (S). c) Schematischer Temperaturverlauf beim Abkühlen einer reinen metallischen Schmelze – Plateaubildung durch Freisetzung von ΔH .

Damit die Erstarrung einer Schmelze einsetzen kann, müssen Kristallisationskeime vorhanden und deren Wachstum gewährleistet sein. Maßgeblich entscheidend für das Wachstum sind die an der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase stattfindenden Prozesse. Die atomaren Wechselwirkungen an der Grenzschicht sorgen dafür, dass die auf das Volumen V_{SL} der Schicht bezogene freie Enthalpie $G_{SL}^V = G_{SL}/V_{SL}$ im Schmelzpunkt größer ist als die entsprechenden freien Enthalpien $G_L^V = G_L/V_L$ und $G_S^V = G_S/V_S$ der flüssigen Schmelze beziehungsweise des Festkörpers mit einem jeweiligen Volumen von V_L beziehungsweise V_S . Der zusätzliche Beitrag zur freien Enthalpie des gesamten Systems ist durch die Oberflächenenergie

$$\sigma(T_m) = \int_{-\infty}^{\infty} H^V(x, T_m) - T_m S^V(x, T_m) dx \quad (3.1.3)$$

gegeben, wobei die Enthalpie H^V und die Entropie S^V ebenfalls auf das Volumen bezogen werden und abhängig vom Ort x sind. Diese Ortsabhängigkeit der Größen wird nochmals in Abbildung 6 verdeutlicht.

Während der Absenkung der Temperatur der Schmelze unterhalb von T_m können sich näherungsweise kugelförmige Kristallisationskeime mit dem Volumen $V_S = \frac{4}{3}\pi r^3$ bilden und die Differenz ΔG zwischen der freien Enthalpie des Systems mit und ohne Kristallisationskeime ist bei gleichbleibendem Druck gegeben durch [18, 19]

$$\Delta G = (G_S^V - G_L^V) \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 + 4\pi\sigma r^2. \quad (3.1.4)$$

Für $T < T_m$ ist der erste Volumenterm $G_S^V - G_L^V$ aus Gleichung 3.1.4 negativ, sodass die Funktion $\Delta G(r)$, wie in Abbildung 7 dargestellt, ein Maximum bei der kritischen Keimgröße r^* besitzt, welches als Aktivierungsenergie des Kristallwachstums angesehen werden kann. Wird die kritische Größe r^* überschritten, geht die Minimierung der freien Enthalpie des Systems aus kristalliner und flüssiger Phase mit einem homogenen Kristallwachstum einher. Im sich langfristig einstellenden thermodynamischen Gleichgewicht wird demnach der feste Aggregatzustand erreicht.

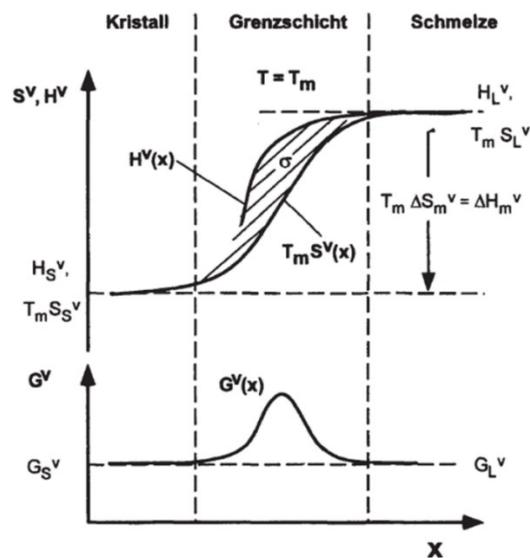


Abbildung 6: Entropie- und Enthalpiedichte $T_m S^V(x)$ bzw. $H^V(x)$ als Funktion der Ortskoordinate x senkrecht zur Phasengrenze zwischen Kristall und Schmelze bei der Schmelztemperatur T_m [19].

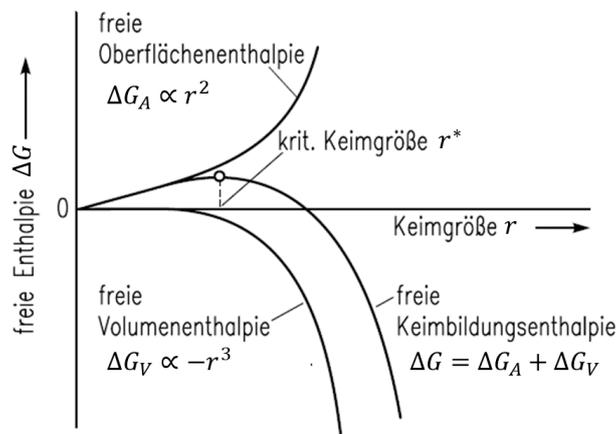


Abbildung 7: Freie Enthalpie ΔG in Abhängigkeit von der Keimgröße r [18].

In einem mehrkomponentigen System können in den kristallinen Phasen, die während der Erstarrung entstehen, die verschiedenen Komponenten in unterschiedlichen Konzentrationen vertreten sein. Im Zuge der Abkühlung wird diejenige Zusammensetzung c_S der Festphase abgeschieden, die mit der aktuellen Temperatur T des Systems korrespondiert und direkt an die höher schmelzende Mischphase grenzt. Wird die Temperatur gesenkt, bilden sich kristalline Strukturen mit einer geringeren Konzentration der höher schmelzenden Komponente.

Derartige Konzentrationsunterschiede werden als Seigerungen bezeichnet und resultieren daraus, dass die Erstarrung nicht unter Gleichgewichtsbedingungen stattfindet. Aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeiten im Festkörper können die zwischen Liquidus und Solidus hervorgerufenen Seigerungen auch im thermodynamischen Gleichgewicht erhalten bleiben. Aus der Abbildung 8 wird erkenntlich, dass so im Laufe der Erstarrung eines eutektischen Systems zwangsläufig, unabhängig von der anfänglichen Zusammensetzung, der eutektische Punkt erreicht wird.

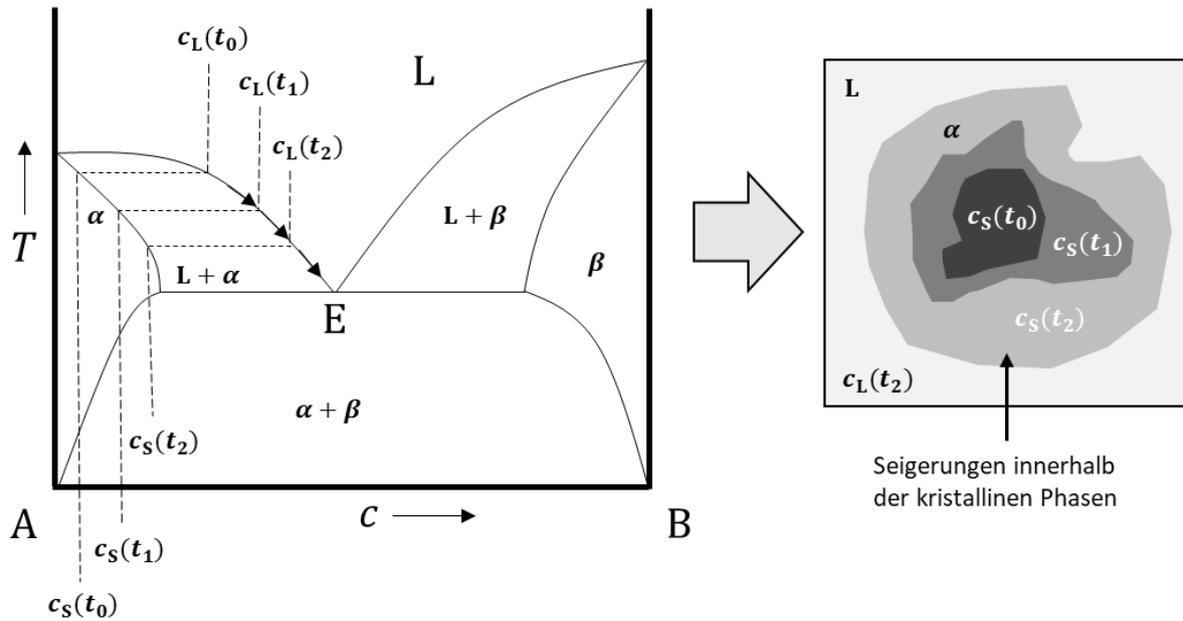


Abbildung 8: Binäres eutektisches System, dessen Schmelze im flüssigen Zustand L die Konzentration $c_L(t_0)$ besitzt. Abkühlung führt zum Zeitpunkt t_i zur Ausscheidung von kristallinen Phasen mit der Konzentration $c_S(t_i)$ mit gleichzeitiger Anpassung der Konzentration $c_L(t_i)$ von flüssiger Phase. Seigerungseffekte finden bis zur vollständigen Erstarrung im eutektischen Punkt E statt.

Die Form der entstehenden kristallinen Phasen hängt im Allgemeinen von der Abkühlrate des Systems ab. Zum einen wird die Morphologie durch den Temperaturgradienten G [K/mm], zum anderen durch die spezifische Erstarrungsgeschwindigkeit beziehungsweise der Wachstumsgeschwindigkeit der jeweiligen Kristallphase V [mm/s] beeinflusst [20]. Das Produkt dieser beiden Größen ergibt dann die Abkühlrate [K/s]. Die Abbildung 9 liefert einen groben Überblick darüber, welche Strukturen für eine gegebene Kombination der beiden Größen des Temperaturgradienten und der Wachstumsgeschwindigkeit entstehen können [21, 22]. Durch einen hohen Gradienten G wächst ein Kristall schichtweise entlang seiner bevorzugten Ausbreitungsrichtung und es ist vom ebenen Kristallwachstum die Rede. Hohe Geschwindigkeiten V wiederum begünstigen die Ausbildung von dendritischen Kristallstrukturen. Höhere Raten der Abkühlung führen während der Erstarrung einer Schmelze zu einer feineren Ausbildung der entsprechenden Strukturen, da sich mehr Kristallisationskeime ausbilden, die sich in ihrem gegenseitigen Wachstum behindern [23].

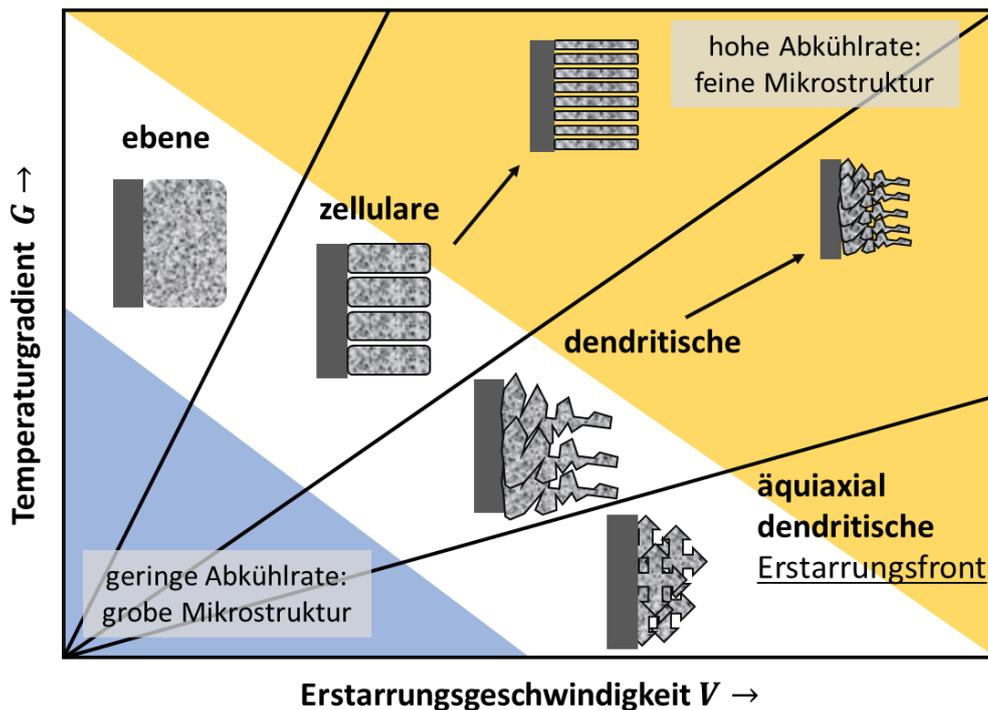


Abbildung 9: Allgemeines Schema des Kristallwachstums von gegossenen Legierungen in Abhängigkeit vom vorliegenden Temperaturgradienten G und der Erstarrungsgeschwindigkeit V . Für höhere Abkühlraten $G \cdot V$ ergeben sich feinere Kristallstrukturen.

3.1.3 Bildung von Metalloxiden

Die Wechselwirkung von Sauerstoff und einer metallischen Oberfläche (Me) geht einher mit sogenannten Redoxreaktionen, die sich aus den Teilschritten der Oxidation und der Reduktion wie folgt zusammensetzen [24]:



Unter dem Begriff der Oxidation kann die Elektronenabgabe eines chemischen Elements an einen Reaktionspartner verstanden werden. Auf Seiten des Partners, der die Elektronen aufnimmt, findet eine Reduktion statt. Bei der Entstehung von Metalloxiden erfolgt eine Oxidation des Metalls sowie eine Reduktion des beteiligten Sauerstoffes. Die bindenden Elektronenpaare einer Metalloxydverbindung verschieben sich hin zum Sauerstoff, dem Element mit der höheren Elektronegativität [25].

Ein Maß für das Bestreben eines Elementes, seine Elektronen abzugeben und zu oxidieren, stellt das elementspezifische Standardelektrodenpotenzial E^0 dar [26]. Je niedriger das gemessene Standardelektrodenpotenzial, desto unedler ist das entsprechende Element und größer die Neigung zur Oxidation. Einen Überblick über das Oxidationsverhalten verschiedener Metalle liefert die elektrochemische Spannungsreihe, die zu Teilen in Abbildung 10 dargestellt ist. Allerdings bezieht sich das dort aufgeführte Potential E^0 auf die Reduktion von H^+ -Ionen.

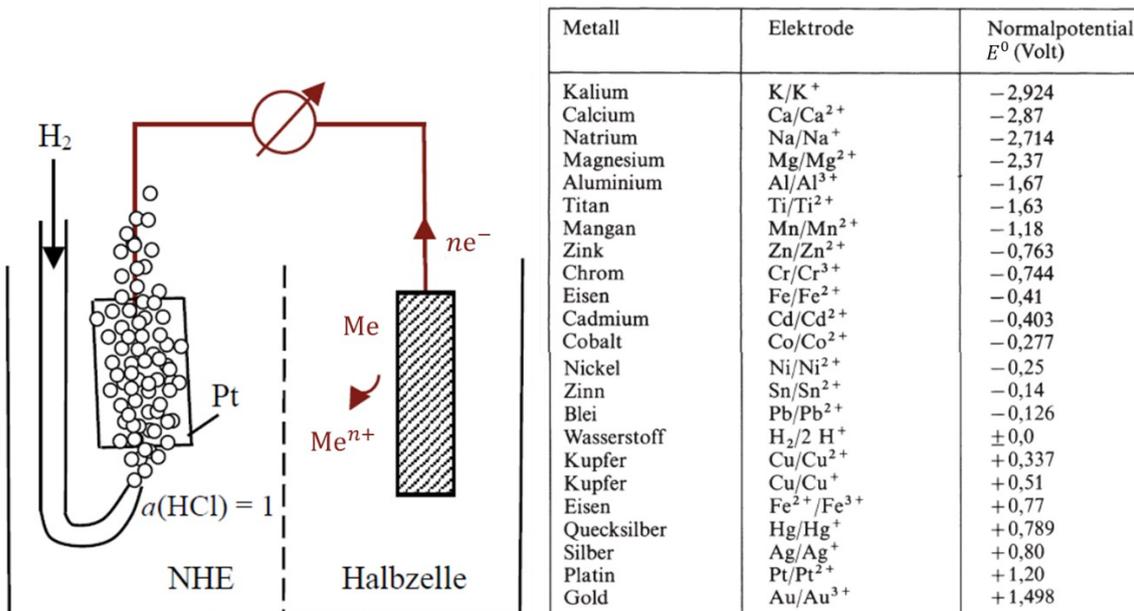
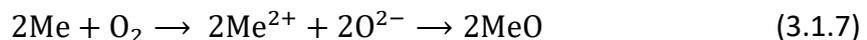
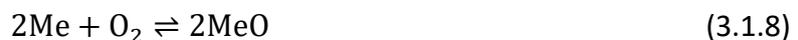


Abbildung 10: Standardelektroden-/Normalpotential E^0 eines Elements Me als Potentialdifferenz zwischen Me- und mit Wasserstoff umspülter Platinelektrode (Normalwasserstoffelektrode = NHE) in einer 1-aktiven Salzsäure bei Luftdruck von 10325 Pa und Temperatur von 25 °C [27, 28].

Die bei der Ausbildung von Metalloxiden (MeO) ablaufenden Redoxreaktionen können beispielsweise folgende Form besitzen:



Gemäß den thermodynamischen Überlegungen findet im Rahmen von Redoxreaktionen eine Phasenumwandlung des Systems statt, bei der die Phase der Edukte in diejenige der Produkte übergeht. Durch die Betrachtung der freien Enthalpien beider Seiten der Reaktionsgleichung ist eine Vorhersage der Reaktionsrichtung möglich. Metalloxide werden gebildet, solange die freie Enthalpie der Produkte G_P kleiner als die der Edukte G_E ist. Das thermodynamische Gleichgewicht impliziert ebenso ein chemisches Gleichgewicht, in dem die Umwandlung eines Metalls in seine oxidische Form als Gleichgewichtsreaktion aufgefasst werden kann:



Im Gleichgewichtszustand beträgt die Differenz der freien Enthalpie beider Teilsysteme $\Delta G = G_P - G_E$ null und die Geschwindigkeit der Hinreaktion entspricht der Geschwindigkeit der Rückreaktion. Die Konzentrationen beziehungsweise Stoffmengen der an der Redoxreaktion beteiligten Komponenten sind im Equilibrium konstant, sodass sich gemäß dem Massenwirkungsgesetz näherungsweise für die Gleichgewichtskonstante K die Beziehung

$$K = \frac{[\text{MeO}]}{[\text{Me}][\text{O}_2]} \quad (3.1.9)$$

ergibt, wobei die Ausdrücke in den eckigen Klammern die Konzentrationen beziehungsweise Stoffmengen der jeweiligen Komponenten angeben [29]. Aus der im Allgemeinen

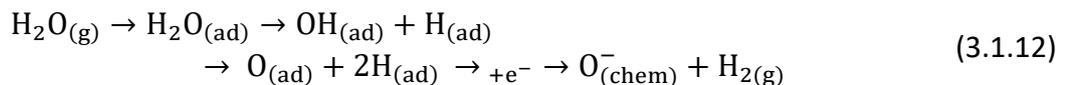
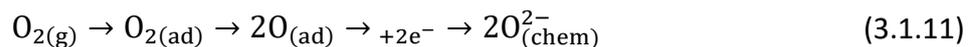
temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante K kann die freie Standardenthalpie ΔG^0 der Redoxreaktion berechnet werden zu

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = RT \ln p_{\text{O}_2} . \quad (3.1.10)$$

Dabei steht T für die Temperatur, R für die universelle Gaskonstante und p_{O_2} für den Sauerstoffpartialdruck. Die freie Standardenthalpie ist in diesem Fall als Triebkraft für die Umwandlung eines Metalls in das entsprechende Oxid zu verstehen. Eine Redoxreaktion, der ein geringerer ΔG^0 -Wert zugeordnet wird, findet im thermodynamischen Gleichgewicht mit höherer Wahrscheinlichkeit statt.

Im Jahr 1944 verfasst der britische Chemiker Harold Ellingham eine Übersicht über freie Standardenthalpien ΔG^0 einer Vielzahl von Redoxreaktionen [30]. Aus dem sogenannten Ellingham-Diagramm, welches in Abbildung 11 dargestellt ist, kann ΔG^0 in Abhängigkeit von der Temperatur abgelesen werden. Gleichzeitig kann im Diagramm der Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}^0$, bei dem sich Hin- und Rückreaktion im Equilibrium befinden, für eine beliebige Temperatur T_x abgelesen werden. Hierfür wird eine Ursprungsgerade durch den Punkt der entsprechenden Kurve $\Delta G^0(T_x)$ der betrachteten Redoxreaktion konstruiert, sodass die fortgeführte Ursprungsgerade auf der p_{O_2} -Achse den für die Temperatur T_x vorliegenden Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}^0$ markiert.

Grundvoraussetzung für das Entstehen von Metalloxiden auf einer Oberfläche ist die Adsorption von Sauerstoff beziehungsweise sauerstoffhaltigen Molekülen auf den metallischen Phasen. Dabei kann in erster Linie gasförmiger Sauerstoff, aber ebenfalls Wasser aus der Atmosphäre die metallische Oberfläche belegen. In beiden Fällen können die adsorbierten Moleküle zusammen mit den Elektronen des Metalls chemisch reaktive Sauerstoff-Ionen bilden [31, 32]:



Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck beziehungsweise steigender Feuchtigkeit in der Atmosphäre können mehr Sauerstoffmoleküle auf der metallischen Oberfläche adsorbieren. Im weiteren Verlauf reagieren die chemisch reaktiven Sauerstoff-Ionen mit den vorhandenen Metallphasen zu Oxiden. Gemäß den Ausführungen von Kofstad läuft die Oxidation beziehungsweise die Nukleation so ab, dass der adsorbierte Sauerstoff lateral entlang der Oberfläche zu den Keimen diffundiert und dort dann Metalloxide entstehen, bis sich auf der Oberfläche eine flächendeckend dünne Oxidschicht ausgebildet hat [33].

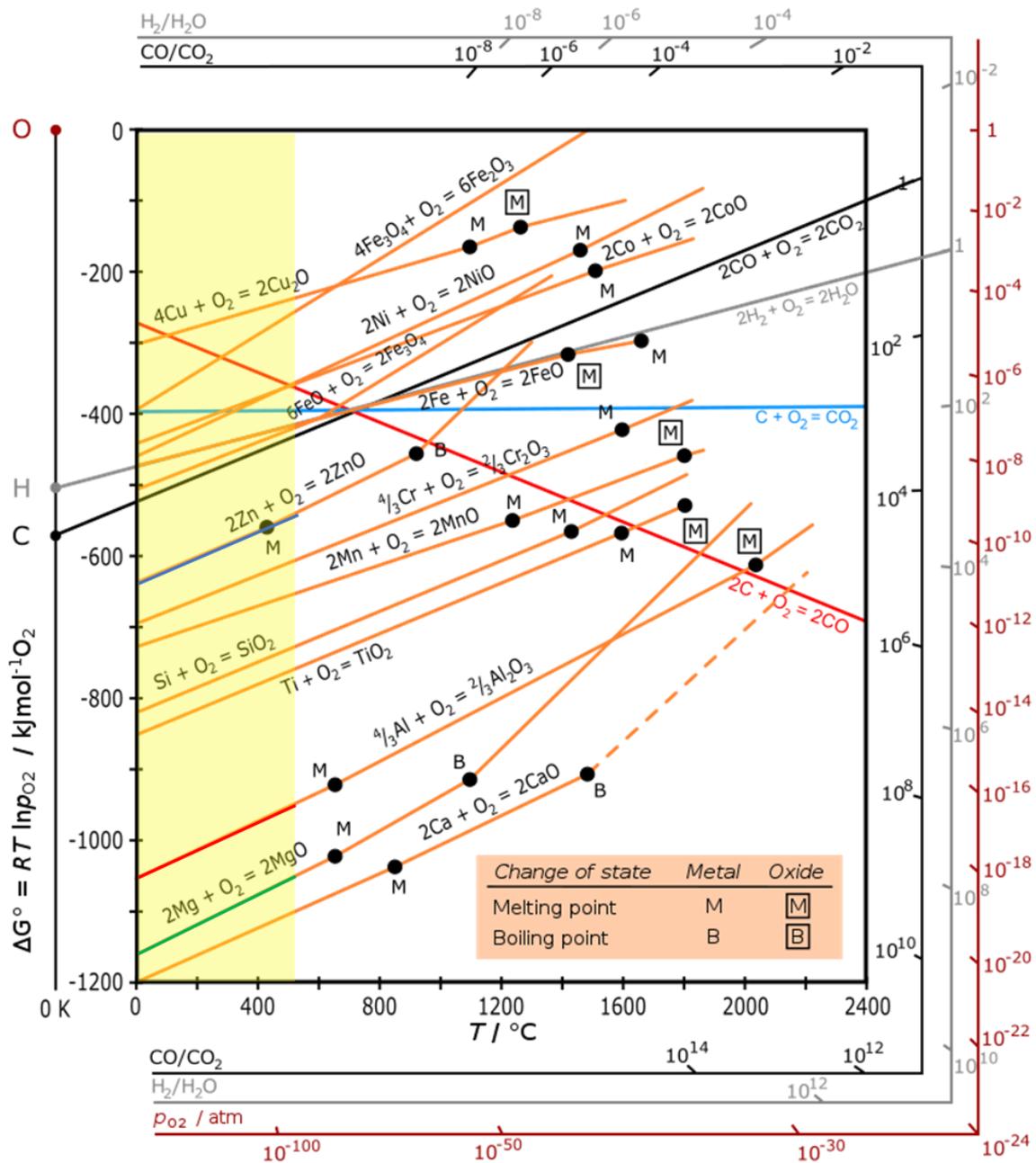


Abbildung 11: Das Ellingham-Diagramm liefert einen Überblick über die freie Standardenthalpie ΔG^0 , die zu der jeweiligen Redoxreaktion eines Metalls zum entsprechenden Metalloxid gehört. Der gelbe Bereich umfasst die während der Feuerbeschichtung herrschenden Temperaturen [30].

Das vertikale Wachstum einer Oxidschicht kann im frühen Stadium (< 20 nm) beziehungsweise bei niedrigen Temperaturen durch die Theorie von Cabrera-Mott beschrieben werden. Diese besagt, dass die Mobilität der Elektronen, Sauerstoff- sowie Metall-Ionen durch die elektrischen Felder innerhalb beziehungsweise entlang der Oxidschicht bestimmt werden und sich deshalb ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Oxidschichtdicke X und der Zeit t einstellt ($X \propto \log(t)$) [34, 35]. Bei dickeren Oxidschichten (> 100 nm) wird der Transport der Ladungsträger durch die Schicht erschwert und es kommt gemäß den Theorien von Wagner zu einem parabolischen Wachstum der Oxidschicht ($X^2 \propto t$) [36]. Eine derartige Kinetik

des Wachstums tritt insbesondere im Grenzfall hoher Temperaturen auf und wird durch thermische Diffusionsprozesse vorangetrieben, die aus dem Gradienten des chemischen Potentials, also Konzentrationsunterschieden an den Grenzflächen, resultieren.

Im Allgemeinen ist die Diffusionsrate der Metallkationen nach außen in Richtung Sauerstoff sowie die Diffusionsrate der Sauerstoff-Ionen nach innen hin zu dem metallischen Substrat ausschlaggebend für das Wachstum der Oxidschicht. Derartige Transportvorgänge sind aufgrund von Defektstrukturen innerhalb der Oxidschicht möglich. Die letztlichen Diffusionsraten können je nach Metalltyp variieren, sodass bei manchen Metallen der Transport von Sauerstoff-Ionen begünstigt wird (SiO_2 , Al_2O_3 , Zr_2O_2) und in anderen Fällen die Diffusion der Metallkationen hin zur Oberfläche dominiert (ZnO , MnO , FeO , NiO , CoO) [32]. In Bezug auf das Wagner'sche Modell des parabolischen Oxidschichtwachstums wird je nachdem, wo sich die Metalloxide bilden, dann zwischen der inneren und der äußeren Oxidation unterschieden [37]:

- **Innere Oxidation:** Bildung von Metalloxiden an der Grenzfläche zwischen Metallsubstrat und bereits vorhandenem Oxid, da Transportvorgänge von Sauerstoff-Ionen hin zu den metallischen Phasen dominieren.
- **Äußere Oxidation:** Bildung von Metalloxiden an der Grenzfläche zwischen bereits vorhandenem Oxid und Sauerstoff, da Transportvorgänge von Metallkationen hin zum gasförmigen Sauerstoff dominieren.

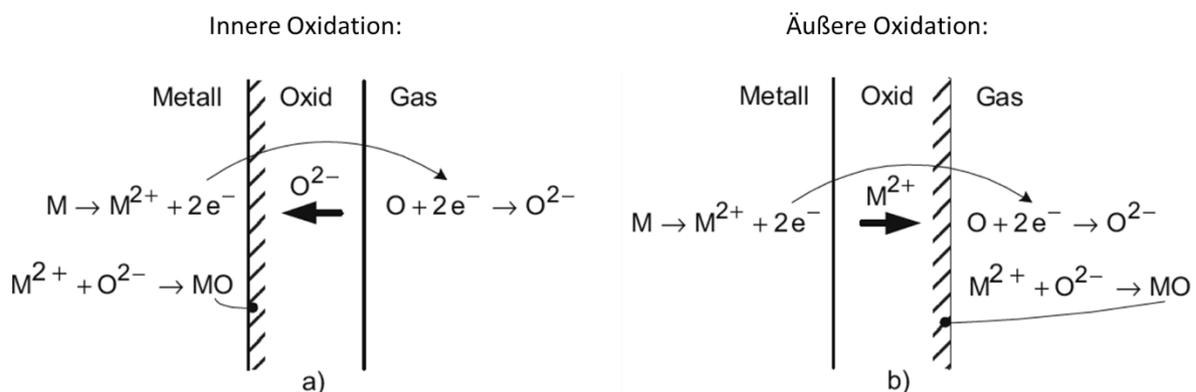


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Modells von Wagner und der damit verbundenen inneren Oxidation (a) und äußeren Oxidation (b) am Beispiel von MO-Oxiden [37].

Die Schutzwirkung von Oxidschichten auf Reinmetallen lässt sich durch den sogenannten Pilling-Bedworth-Wert (PBW) abschätzen. Dieser beschreibt das Verhältnis des Oxidvolumens und dem Metallvolumen, aus dem das Oxid entstanden ist. Ist der Wert < 1 , so stellt sich aufgrund von Zug-Wachstumsspannungen, die die Festigkeit des Oxids überschreiten können, eine poröse Oxidschicht mit Rissen ein. Bei PBWs oberhalb von 1 können prinzipiell deckende und schützende Oxidschichten entstehen. Allerdings ist bei zu hohen PBWs ein Anstieg von Druck-Wachstumsspannungen möglich, die in der Folge ein Abheben der Oxidschicht bewirken und so die Schutzwirkung herabsetzen. Eine Übersicht einiger PBWs ist in der Tabelle 2 dargestellt.

Bei der Oxidation von Legierungen können die einzelnen Legierungskomponenten in unterschiedlichen Konzentrationen vertreten sein oder verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten und Sauerstoffaffinitäten aufweisen, sodass eine sogenannte **selektive Oxidation** eines Elements stattfinden kann und dementsprechend ein Element bevorzugt oxidiert wird. In der Abbildung 13 sind vereinfachte Formen der Oxidation der Oberfläche einer binären Legierung schematisch dargestellt. In Bezug auf Legierungen können folgende Oxidformen gebildet werden [37]:

- **Reine Komponenten:** Es liegt keine gegenseitige Löslichkeit der entstandenen Oxide ineinander vor.
- **Mischoxide:** Oxide können ineinander gelöst vorliegen und Mischkristalle bilden.
- **Weitere Oxidformen:** Vorhandene Oxide bilden Formen, in denen mehrere Elemente der Legierung vertreten sind. Ein Beispiel sind Doppeloxide, die vorwiegend in Form von Spinellen vorkommen und die allgemeine Summenformel AB_2O_4 besitzen.

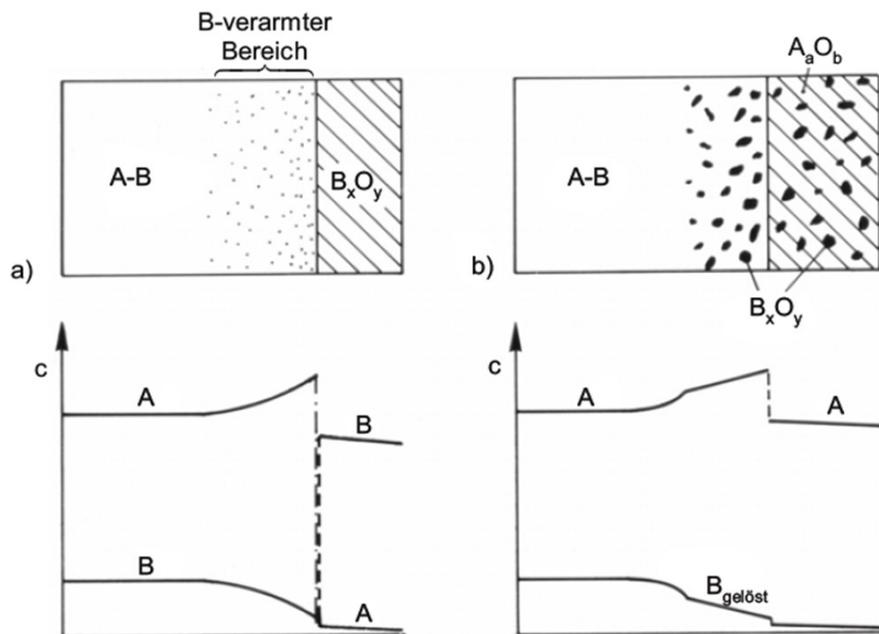


Abbildung 13: Schematische Darstellung zweier vereinfachter Formen der Oxidation einer binären A-B-Legierung. A ist jeweils das Hauptelement mit niedrigerer Sauerstoffaffinität als B. a) B bildet eine geschlossene Oxiddeckschicht aus B_xO_y (mit einer gewissen A-Dotierung). Der Legierungsbereich unterhalb der Deckschicht verarmt an B. b) Die Konzentration von B reicht nicht aus, um eine geschlossene Deckschicht zu bilden. In die A-Oxidschicht werden B-Oxide eingebaut und B erfährt innere Oxidation. Die unteren Teilbilder zeigen die Konzentrationsverläufe von A und gelöstem B. Es ist angenommen, dass auch etwas B im Oxid A_aO_b gelöst wird [37].

Tabelle 2: Pilling-Bedworth-Werte (PBW) verschiedener Oxide. Grün markiert sind die Systeme, die eine dauerhafte und stabile Oxidschicht mit Schutzwirkung ausbilden.

Oxid	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	ZnO	FeO	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
PBW	0,81	1,28	1,56	1,58	1,7	2,15	2,47	2,69

3.2 Grundlagen der Festkörperphysik

Die Festkörperphysik stellt eine Disziplin dar, mit deren Hilfe Materie im festen Aggregatzustand sowie deren Wechselwirkung mit externen Feldern adäquat beschrieben werden kann. Insbesondere kristalline Phasen zeichnen sich durch ihre periodische räumliche Ordnung aus und können daher in einer idealisierten Vorstellung mithilfe von Gitterstrukturen eindeutig definiert werden, wobei die Position eines Atoms durch einen entsprechenden Platz im Gitter gegeben ist.

Üblicherweise trifft im Rahmen eines Experimentes Strahlung auf eine Probe und es erfolgt eine Wechselwirkung dieser Strahlung mit den in der Probe befindlichen Atomen. Anhand der idealisierten Beschreibung des Festkörpers durch ein Gitter können Beugungseffekte von Teilchen oder Wellen an den Atomen besser erklärt werden. Des Weiteren kann ein Atom durch ein einstrahlendes Elektron oder Photon in einen angeregten Zustand versetzt werden. Bei der Abregung des Atoms in einen energetisch niedrigeren Zustand wird wiederum Strahlung freigesetzt. Im Experiment werden häufig die Eigenschaften der detektierbaren Ausgangsstrahlung nach Wechselwirkung untersucht, um Rückschlüsse auf die chemische Beschaffenheit oder Kristallstruktur des Festkörpers schließen zu können.

Im Folgenden werden wesentliche Aspekte der Festkörperphysik beleuchtet, die notwendig sind, um die unterschiedlichen Formen der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie verstehen zu können.

3.2.1 Kristallgitter im Festkörper

Eine kristalline Phase im Festkörper zeichnet sich dadurch aus, dass die Atome einer regelmäßigen Anordnung unterliegen. Diese lässt sich durch ein dreidimensionales Gitter beschreiben, dessen Elementarzelle durch linear unabhängige Gittervektoren \vec{a}_i ($i = 1,2,3$) aufgespannt wird. Die periodische Fortsetzung der Elementarzelle in alle Raumrichtungen bildet den Kristall im realen Raum ab [38]. Jeder Punkt des Gitters lässt sich durch den Translationsvektor

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad \text{mit } n_i \in \mathbb{Z} \quad (3.2.1)$$

erreichen, der durch eine ganzzahlige Linearkombination aus den primitiven Gittervektoren gegeben ist. Der Translationsvektor kann als mathematische Definition eines Punktgitters aufgefasst werden. In drei Dimensionen existieren insgesamt 14 unterschiedliche Punktgitter, die sogenannten Bravais-Gitter, die sich in ihren Symmetrieeigenschaften voneinander unterscheiden [39]. Die letztliche Kristallstruktur eines Festkörpers erhält man durch die Kombination von Punktgitter und Kristallbasis, die die atomare Konstellation an jedem Punkt des Gitters beschreibt (siehe Abbildung 14).

Innerhalb der Kristallstruktur treten eine Vielzahl von Wechselwirkungen auf, da ein Atomrumpf oder ein Elektron den repulsiven beziehungsweise attraktiven Potentialen der weiteren im System enthaltenen Teilchen ausgesetzt ist. Gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung ist es jedoch möglich, die Bewegung der Rümpfe losgelöst von derjenigen der Elektronen zu betrachten [40]. Grund hierfür ist die schnelle Anpassung der Elektronenkonfiguration an die Bewegung der geladenen Kerne. Sowohl die Dynamik der Elektronen als auch die der Kerne

beziehungsweise des Gitters bestehend aus Atomrümpfen sind maßgeblich entscheidend für die Materialeigenschaften des Festkörpers. Während die Elektronendynamik beispielsweise die Leitfähigkeit des Festkörpers beeinflusst, so werden mechanische Eigenschaften durch die Gitterdynamik bestimmt.

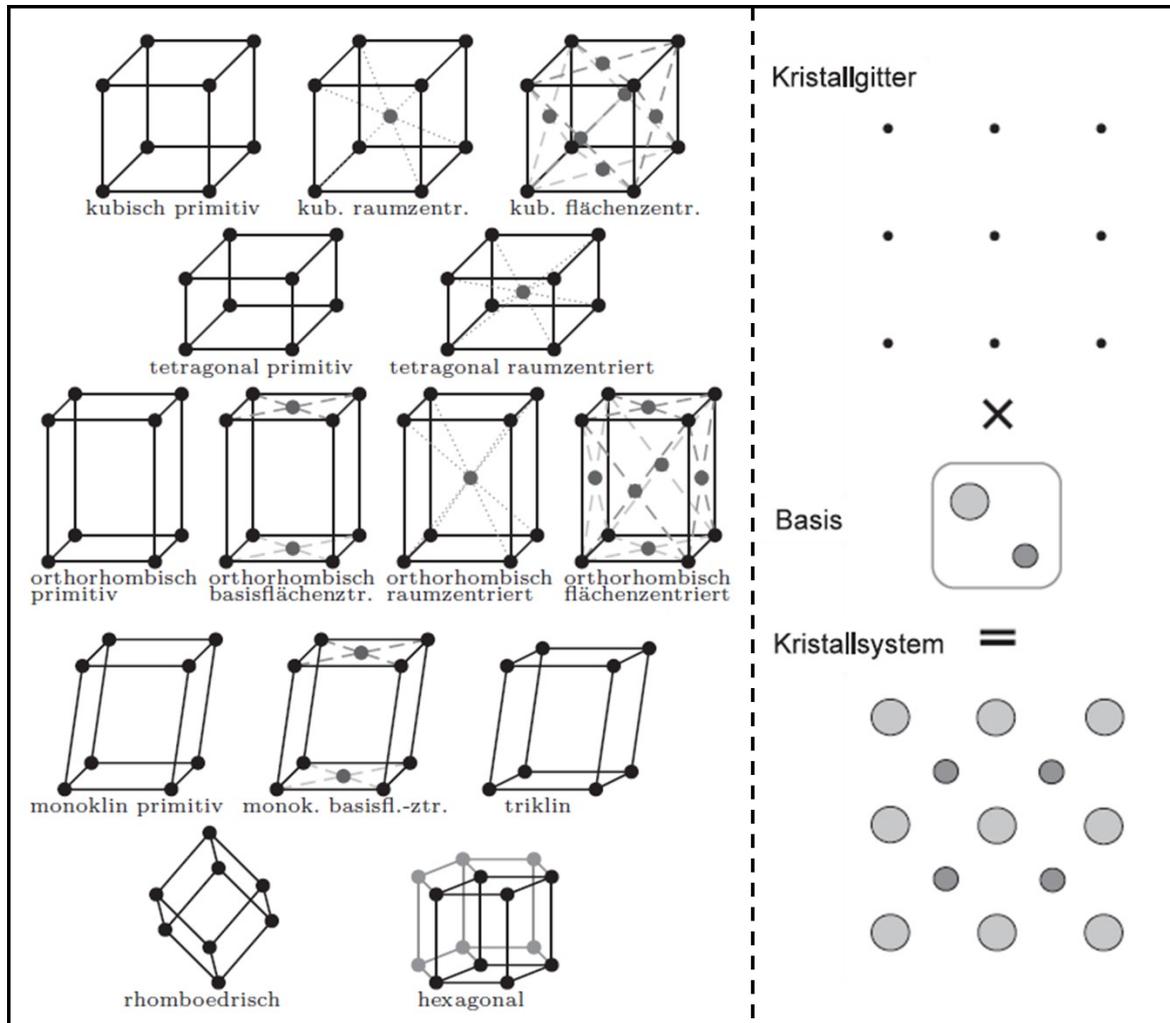


Abbildung 14: Elementarzellen der insgesamt 14 dreidimensionalen Bravais-Gitter, sowie Veranschaulichung des/der Kristallsystems/-struktur, die sich aus Gitter und Basis zusammensetzt [40].

Durch die Wechselwirkung mit externen Feldern ist das Kristallgitter in der Lage, Energie in gequantelten Portionen aufzunehmen und daraufhin Schwingungen durchzuführen. Um den Impulsübertrag auf das Gitter besser verstehen und darstellen zu können, erfolgt eine Betrachtung des Gitters im Impulsraum. Dabei wird eine Transformation des Gitters vom realen in den sogenannten reziproken Raum durchgeführt, dessen Basis durch die neuen Vektoren \vec{b}_i ($i = 1,2,3$) definiert ist. Die Basisvektoren des reziproken Gitters lassen sich durch diejenigen des realen Gitters berechnen zu:

$$\vec{b}_i = 2\pi \cdot \epsilon_{ijk} \cdot \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad (3.2.2)$$

Dabei stellt ϵ_{ijk} den Epsilon-Tensor dar, der bei geraden Permutationen der Indices i, j und k den Wert $+1$ ergibt und bei ungeraden Permutationen den Wert -1 .

Ähnlich wie im realen Raum lassen sich alle Punkte des reziproken Gitters durch den sogenannten reziproken Gittervektor erreichen, der sich gemäß

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad \text{mit } h, k, l \in \mathbb{Z}, \quad (3.2.3)$$

aus ganzzahligen Vielfachen der reziproken Basisvektoren zusammensetzt. Die Faktoren h, k und l werden auch als Millersche Indices bezeichnet [41].

3.2.2 Beugung am Kristall

Trifft Strahlung mit Wellencharakter auf periodische Strukturen, so kann diese in einer solchen Art und Weise gestreut werden, dass es durch Überlagerungseffekte zu Interferenzerscheinungen kommt. Auch bei der Ablenkung von Wellen an den Strukturen eines Kristalls können derartige Beugungseffekte auftreten. Dabei wird die Strahlung durch elektrostatische Kräfte beziehungsweise das Coulomb-Potential der vorliegenden periodisch angeordneten Atome abgelenkt.

In Bezug auf den kristallinen Festkörper können Beugungsphänomene zustande kommen, indem einfallende Materiewellen oder Röntgenquanten mit einer Wellenlänge λ einen Teil ihres Impulses $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ so auf das Gitter beziehungsweise die Atomkerne im Gitter übertragen, dass der Gangunterschied im Vergleich zu den ausfallenden Wellen einem ganzzahligen Vielfachen von λ beträgt. Die Konstante \hbar beschreibt das Plancksche Wirkungsquantum. In diesem Fall erfolgt gemäß der Bedingung von Laue eine konstruktive Überlagerung der an den Atomen gestreuten Wellenanteile, wenn gilt

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}, \quad (3.2.4)$$

wobei \vec{k}' den Wellenvektor der ausgehenden Welle darstellt [42].

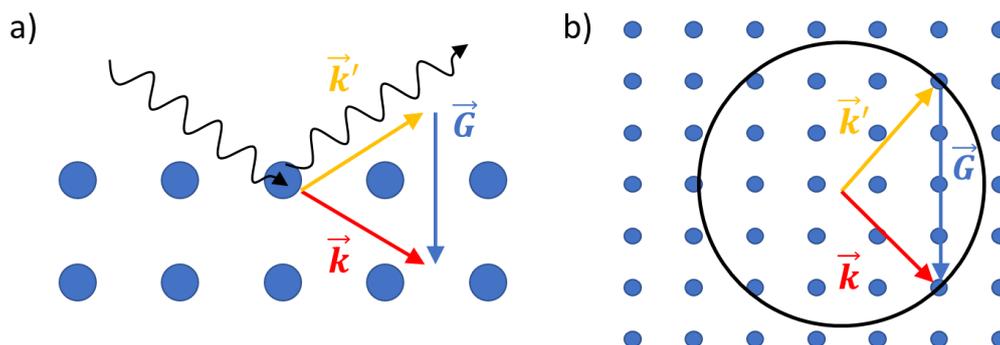


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Beugung von einfallender Strahlung an Kristallstruktur im realen Raum (a) und konstruktiver Streuprozesses im reziproken Raum, sodass die Laue-Bedingung erfüllt ist (b).

Demnach tritt konstruktive Interferenz zwischen zwei Streuzentren auf, wenn deren Abstand im reziproken Raum einem reziproken Gittervektor \vec{G} des Gitters entspricht. In einer

alternativen Betrachtung nach Bragg steht der Vektor \vec{G} senkrecht zur konstruktiv reflektierenden Netzebenenschar des Kristallgitters, sodass folgende Beziehung Geltung findet:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} \quad (3.2.5)$$

Der Parameter d_{hkl} steht dabei für den Abstand zweier benachbarter Netzebenen einer reflektierenden Schar, die durch die Millerschen Indices h , k und l eindeutig definiert sind.

Je nach räumlicher Anordnung der insgesamt n Atome innerhalb einer Elementarzelle findet eine systematische Schwächung beziehungsweise Verstärkung von Beugungsreflexen statt. Hinzu kommt der Effekt des atomaren Streufaktors, dass je nach Element der jeweilige Atomkern aufgrund seiner spezifischen Ladungskonfiguration ein unterschiedliches Streuvermögen besitzen kann [43]. Der Strukturfaktor ergibt sich zu

$$F_{hkl} = \sum_i^n f_i e^{i\vec{R}_i \cdot \vec{G}}, \quad (3.2.6)$$

wobei f_i den atomaren Streufaktor des jeweiligen Atoms an der Position \vec{R}_i angibt. Der Strukturfaktor stellt ein Maß für die Intensität I eines Beugungsreflexes dar, da $I \propto |F_{hkl}|^2$ gilt, und unterscheidet sich je nach reflektierender Schar von Netzebenen.

Je nach vorliegender Kristallstruktur sind verschiedene Beugungsmuster möglich, sodass durch die Untersuchung des Beugungsverhaltens eines Festkörpers auf die kristallinen Eigenschaften der untersuchten Materie geschlossen werden kann.

3.2.3 Wechselwirkung von Photonen und Elektronen mit Atomen

Im Zuge der Streuung wechselwirkt das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung mit dem elektrostatischen Potential der Atomrümpfe. Wie bereits durch die Einführung des atomaren Streufaktors $f_i(\vec{R}_i)$ angedeutet, besitzt jedes Element aufgrund seiner spezifischen Elektronenkonfiguration ein unterschiedliches Streuvermögen. Im Folgenden soll das Orbitalmodell vorgestellt werden, damit Wechselwirkungsprozesse mit der Beteiligung von Atomen besser verstanden werden können.

Im Allgemeinen ist der aus Protonen zusammengesetzte Kern von einer negativ geladenen Elektronenhülle umgeben. Gemäß den Theorien der Quantenmechanik kann jedes Elektron innerhalb der Hülle durch eine ortsabhängige Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ beschrieben werden, dessen Betragsquadrat $|\psi(\vec{r})|^2$ eine Dichtefunktion darstellt und Auskunft darüber gibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Elektron an dem Ort \vec{r} zu finden ist [44].

In dem Orbitalmodell kann die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen grafisch als Atomorbital dargestellt werden. Das Orbital stellt das kleinstmögliche Volumen dar, in dem sich das jeweilige Elektron beispielsweise mit einer Wahrscheinlichkeit von 90 % aufhält. Die Form eines Atomorbitals sowie dessen Größe variieren in Abhängigkeit des Bindungszustands beziehungsweise Energieniveaus des Elektrons, wobei nach dem Pauli-Prinzip keine zwei Elektronen denselben Zustand einnehmen können [45]. Im Atom besitzen

die Energieniveaus der Elektronen diskrete Abstände und eine Unterscheidung der Bindungszustände im Atom erfolgt durch sogenannte Quantenzahlen:

- Die **Hauptquantenzahl n** kennzeichnet das Haupt-Energieniveau beziehungsweise die Schale, auf dem sich das Elektron befindet, und nimmt dabei natürliche Zahlenwerte $n = 1, 2, 3 \dots$ an. Geringere Hauptquantenzahlen bedeuten, dass das Elektron stärker an das Atom gebunden ist und sich mit höherer Wahrscheinlichkeit näher am Kern aufhält. Vereinfachend werden daher die Hauptquantenzahlen mit Schalen um den Atomkern gleichgesetzt. Angefangen mit der höchsten Bindungsenergie existieren die K- ($n = 0$), die L- ($n = 1$), die M-Schale ($n = 2$) et cetera.
- Die Quantenzahl l ist ein Maß für den Bahndrehimpuls des Elektrons und entscheidet über die Form des Atomorbitals. Der Wertebereich der Größe l umfasst die natürlichen Zahlen $0, 1, 2, \dots < n$, die mit den Buchstaben s ($l = 0$), p ($l = 1$) und d ($l = 2$) korrespondieren. Innerhalb einer Schale ist ein Elektron mit höherer **Quantenzahl des Bahndrehimpulses l** schwächer an das Atom gebunden.
- Neben dem Bahndrehimpuls kann dem Elektron ein Gesamtdrehimpuls zugeordnet werden, der zusätzlich die Eigenrotation beziehungsweise Spin des Elektrons berücksichtigt. Ein Elektron besitzt zwei mögliche Spinzustände, die durch **die magnetische Spinquantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$** beschrieben werden können. Folglich ist die **Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses** gegeben durch $j = l + m_s$.
- Trotz der vorangegangenen Kategorisierung kann der Zustand eines Elektrons mit der Wellenfunktion $\psi_{nl}(\vec{r})$ entartet sein – also mehrere Elektronen den Energiewert besitzen, der der Funktion mit den Quantenzahlen n und l zugeordnet wird. Erst durch ein externes Magnetfeld wird im Zuge einer Neuorientierung des Bahndrehimpulses in $2l + 1$ Richtungen die Entartung aufgehoben. Durch die Hinzunahme der **magnetischen Quantenzahl des Bahndrehimpulses m_l** mit den Werten $[-l, -l + 1, \dots, l]$ wird der Zustand eines Elektrons mit der Wellenfunktion $\psi_{nlm_l m_s}(\vec{r})$ eindeutig definiert [46], wobei Zustände mit geringeren magnetischen Quantenzahlen mit stärkeren Bindungsenergien einhergehen.

Jedes zum Zustand $\psi_{nlm_l m_s}(\vec{r})$ zugehörige Atomorbital kann durch zwei Elektronen mit unterschiedlichen Spinquantenzahlen besetzt werden, die in der Folge ein Elektronenpaar bilden. In Mehrelektronensystemen wird diese Zuordnung von Elektronen zu den Atomorbitalen als Elektronenkonfiguration bezeichnet. Der Grundzustand eines Atoms liegt vor, sofern sich das gesamte System auf dem energetisch niedrigsten Niveau befindet. Im Allgemeinen besetzen die Elektronen im Grundzustand diejenigen Atomorbitale mit den größten Bindungsenergien. Die Valenzelektronen besetzen hierbei diejenigen Zustände des Atoms mit geringster Bindungsenergie. Eine Anregung des Atoms ist dann möglich, wenn ein Elektron beispielsweise durch die Wechselwirkung mit einem anderen Teilchen auf ein höheres Energieniveau wechselt. Bei der anschließenden Abregung des Atoms kann es dann zur Emission von Strahlung kommen.

Die Grundlagen der Experimente, in denen die Kristallstruktur oder chemische Zusammensetzung einer Oberfläche charakterisiert werden, beruhen in erster Linie auf der Wechselwirkung

zwischen einfallender Strahlung und den Atomen des betrachteten Festkörpers. Unter Strahlung werden hierbei sich ausbreitende Teilchen oder Wellen verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit werden vor allem Röntgenstrahlung sowie fokussierte Elektronenstrahlen verwendet, um die Eigenschaften von Materie zu untersuchen. Deshalb sollen im Folgenden diejenigen Prozesse erläutert werden, die auf atomarer Ebene stattfinden können, wenn elektromagnetische Strahlung oder ein Elektronenstrahl auf Materie trifft. In beiden Fällen erhält man Probeninformationen, die je nach Eingangsenergie der verwendeten Strahlung variieren können.

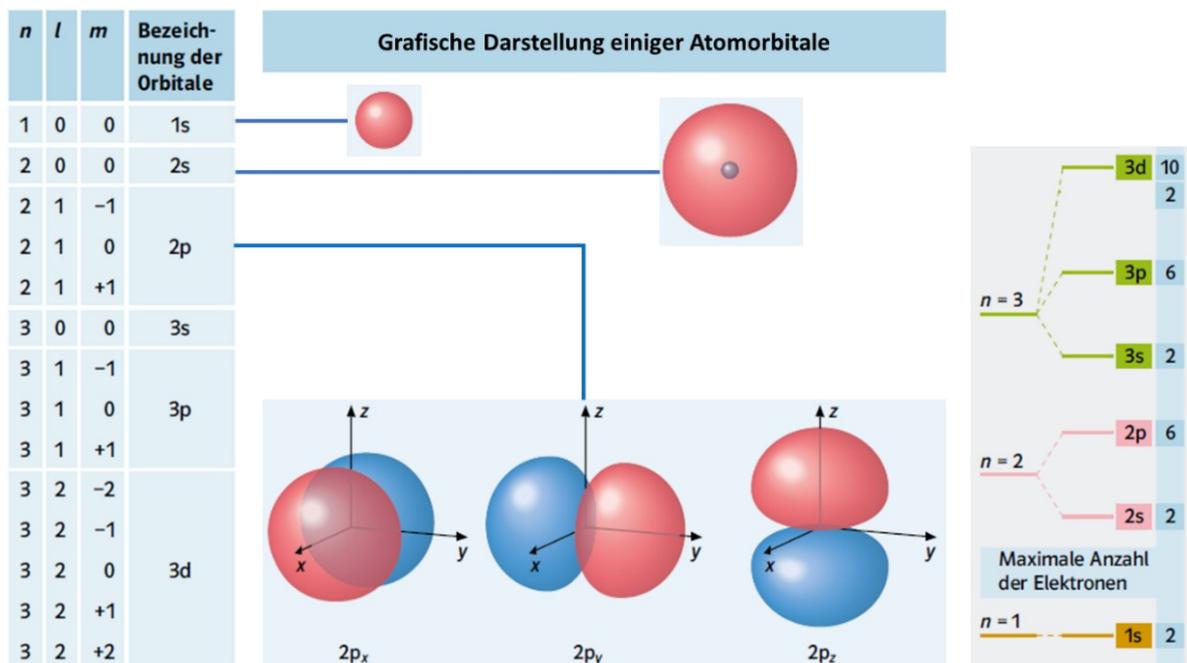


Abbildung 16: Übersicht der Quantenzahlen, zugehörige Bezeichnung der jeweiligen Atomorbitale sowie deren Visualisierung und Angabe der maximal möglichen Elektronenzustände pro Orbital [47].

Wenn Elektronen beziehungsweise geladene Teilchen im Allgemeinen auf Atome treffen, existieren zwei wesentliche Wechselwirkungsmöglichkeiten [48]:

- energieerhaltende Ablenkung der einfallenden Teilchen aufgrund der **elastischen Streuung** beziehungsweise **Coulomb-Streuung**. Negativ geladene Elektronen ändern ihre Bewegungsrichtung durch die Wechselwirkung mit elektrostatischen Feldern, die von der Elektronenhülle des Atoms sowie dem positiv geladenen Atomkern ausgehen.
- **inelastische Streuprozesse**, bei denen die primären Elektronen einen Teil ihrer Energie verlieren. Bei **weichen Stößen** wird das Atom angeregt, indem die Elektronen auf den äußeren Schalen des Atoms aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung ionisiert werden. Von **harten Stößen** hingegen ist die Rede, wenn Kollisionen mit Hüllenelektronen stattfinden und diese im Vergleich zu den weichen Stößen mit deutlich höheren kinetischen Energien emittiert werden. Eine weitere Form des Energieverlusts tritt bei der **unelastischen Kernstreuung** auf, wenn die geladenen Primärteilchen unelastisch durch das Potential nahe dem Atomkern gebremst und umgelenkt werden, sodass es zur Emission kontinuierlicher Bremsstrahlung kommt.

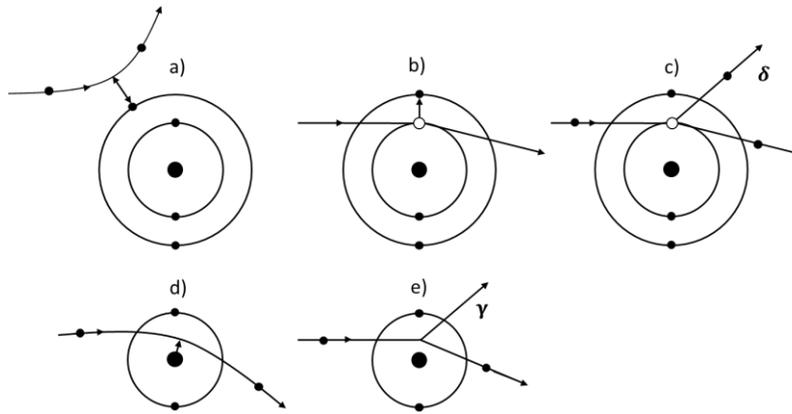


Abbildung 17: Formen der Wechselwirkung von Elektronen und Atomen: a) elastische Streuung, b) Anregung von Hüllenelektronen, c) Ionisation (Emission von δ -Elektronen), d) elastische Coulomb-Streuung am Kern, e) unelastische Kernstreuung (Emission von Bremsstrahlung γ).

Den im Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Beugungseffekten an einem Festkörper mit periodischen Strukturen liegen die elastischen Streuprozesse zugrunde. Anhand des Beugungsverhaltens können Informationen über die kristallinen Phasen ermittelt werden. Zur Bestimmung der chemischen Beschaffenheit werden in zahlreichen Experimenten Atome durch inelastische Streuprozesse angeregt, da im weiteren Verlauf durch die Abregung des Atoms in den Grundzustand elementspezifische Strahlung freigesetzt wird.

Das Zurückfallen in einen energetisch niedrigeren Zustand geht einher mit einer Änderung der Elektronenkonfiguration des Atoms. Ein freier Platz in tieferen Schalen, der im Rahmen der inelastischen Streuung entstanden ist, wird von einem Elektron aus einer höheren Schalen besetzt. Folglich kommt es zur Emission eines Photons, dessen Energie der Energiedifferenz der beiden am Übergang beteiligten Schalen entspricht. Das so emittierte Photon ist dem spektralen Bereich der Röntgenstrahlung zuzuordnen und die entsprechende Wellenlänge ist charakteristisch für das jeweilige chemische Element, sodass derartige elektromagnetische Strahlung als charakteristische Röntgenstrahlung bezeichnet wird.

Ein auf diese Weise entstandenes Photon kann seine Energie gänzlich an ein anderes Elektron im Atom abgeben, sodass dieses aus seiner bestehenden Bindung herausgeschlagen wird. Die restliche Energie steht dem gelösten Elektron in Form von kinetischer Energie zur Verfügung. Das sukzessive Nachrücken von Elektronen aus höheren Energieniveaus, die damit verbundene Emission von Photonen und das anschließende Herausschlagen weiterer Elektronen kann sich zu einem gewissen Grad wiederholen. Aus dem Atom gelöste Elektronen werden im Zuge dieses Prozesses Augerelektronen genannt [49].

Durch die Bestrahlung eines Festkörpers mittels elektromagnetischer Strahlung im Bereich von Röntgenquanten können ebenfalls Wechselwirkungsprozesse mit dem Atom hervorgerufen werden. Einer der wichtigsten Prozesse in diesem Energiebereich stellt der **Photoeffekt** dar [50]. Gemäß dem Photoeffekt wird durch die Interaktion mit dem eingehenden Photon ein Elektron, das sogenannte Photoelektron, aus der Atomhülle gelöst. Ein solcher Prozess findet statt, sofern die Energie des Photons E_γ größer als die Bindungsenergie E_B des herausgelösten Elektrons ist. Bei diesem Vorgang wird das Photon gänzlich absorbiert und die

restliche Energie vollständig an das Photoelektron abgegeben, das gemäß der Abbildung 18 in der Folge die kinetische Energie E_{kin} besitzt.

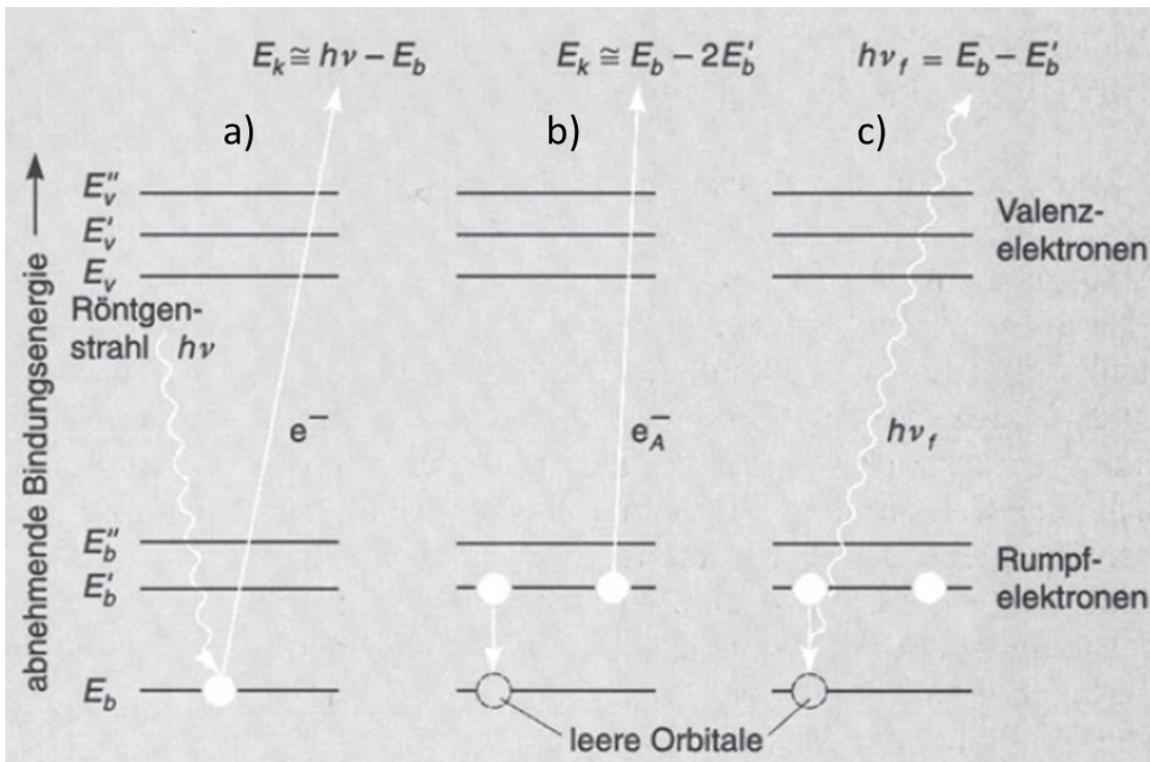


Abbildung 18: Elektronische Übergänge im Atom im Energieniveaudiagramm – a) Photoeffekt mit Emission eines Photoelektrons, b) Besetzung eines leeren Orbitals unter Aussendung eines Augerelektrons, c) Besetzung eines leeren Orbitals unter Aussendung eines Photons [51].

3.3 Grenzflächenphänomene in der Werkstofftechnik

Eine Grenzfläche beschreibt die Berührungsfläche zwischen zwei unterschiedlichen Phasen, die sich nicht vollständig mischen lassen [52]. In Bezug auf eine feuerverzinkte Beschichtung stellt die oberste Monolage des Überzugs eine Grenzfläche dar, wenn diese mit der Umgebung oder anderen Prozessmedien in Kontakt tritt. Insbesondere bei der Wechselwirkung mit korrosiven Medien aus der Atmosphäre, Klebstoffen und Reinigern finden Prozesse und Reaktionen an der jeweiligen Grenzfläche statt. Um diese besser nachvollziehen zu können, werden in diesem Abschnitt grundlegende Theorien der Adhäsion und Korrosion auf metallischen Oberflächen vorgestellt. Zudem sollen die im Zuge der Reinigung an der Grenzfläche wirkenden Prozesse näher erläutert werden.

3.3.1 Adhäsion und Topografie

Unter der Adhäsion kann die mechanische Haftung zweier verschiedener Phasen verstanden werden, die auf die molekularen Wechselwirkungen an der Grenzschicht zurückzuführen ist. Die Stärke, mit der beide Phasen aneinandergebunden sind, hängt von der Natur der zwischen den Molekülen wirkenden Adhäsionskräfte ab [53]. Diese summieren sich entlang der Grenzflächen und können so einen starken Zusammenhalt zwischen den beiden Phasen bewirken.

Dementsprechend gibt es bei der Untersuchung von Adhäsionseigenschaften von polymeren Klebstoffen auf metallischen Überzügen zwei wesentliche beidseitige Einflussfaktoren, die zu berücksichtigen sind:

- die **chemische Beschaffenheit** der obersten Atomlagen der Blechoberfläche entscheidet über die Adhäsionskräfte auf der molekularen Ebene,
- die **topografischen Eigenschaften** beziehungsweise der Inhalt der Oberfläche des Überzugs, die für die Reaktion mit dem Klebstoff zur Verfügung steht, ist maßgebend für die Stärke des makroskopischen Klebverbunds.

Eine Reihe von Arbeiten widmen sich der Beschreibung des Adhäsionsmechanismus von Polymeren auf metallischen Oberflächen und basieren größtenteils auf den Ansätzen von McBain und Hopkins [54]. Sie postulieren zwei Arten von Verbindungen: zum einen die mechanische Verzahnung von Polymeren mit rauen oder porösen Strukturen einer Oberfläche, sowie zum anderen die Anbindung von Polymeren in Form der Adsorption.

Dabei wird zwischen der Chemisorption, bei der das Polymer im Zuge einer chemischen Reaktion eine Bindung zum Substrat eingeht, und der Physisorption, die auf molekularen Wechselwirkungen zwischen Dipolmomenten beruht, wie beispielsweise den Van-der-Waals-Kräften, unterschieden [55]. Eine Veranschaulichung der mechanischen Verzahnung für unterschiedliche Benetzungsverhalten des Klebstoffes sowie eine Übersicht einiger wichtiger Bindungsarten und ihrer jeweiligen Stärke ist in Abbildung 19 zu finden.

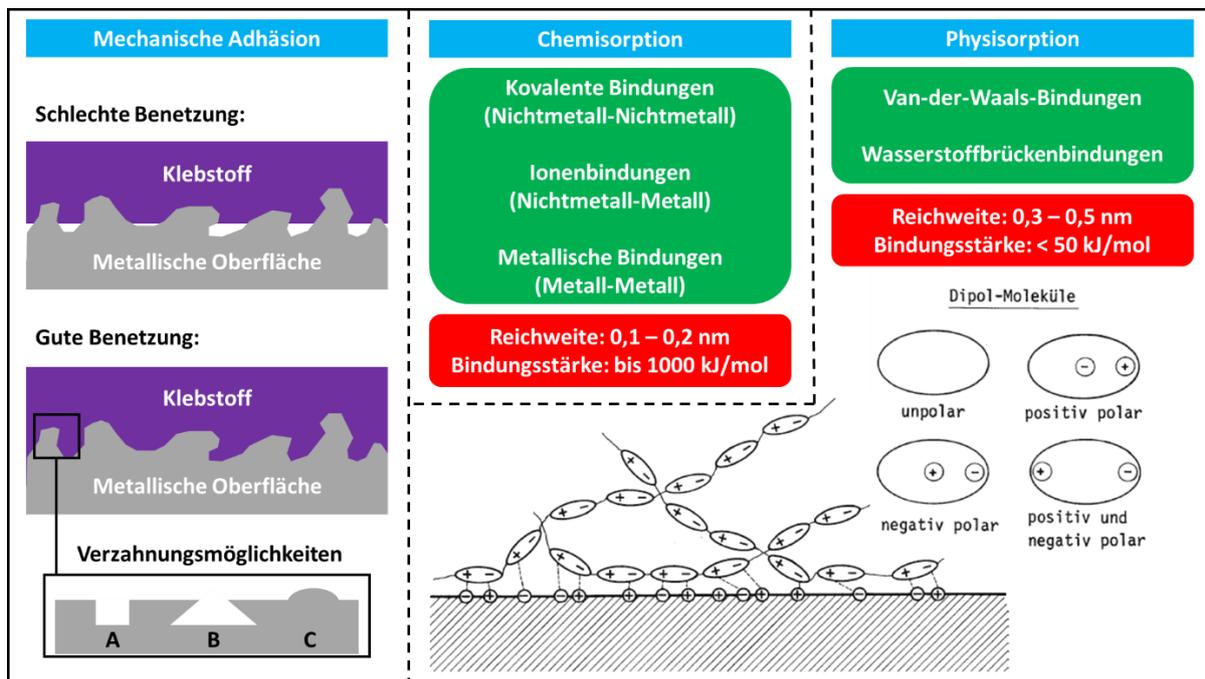


Abbildung 19: Schaubild zur Beschreibung der mechanischen Adhäsion (links); Überblick wichtiger existierender Bindungsarten und deren mittlere Reichweite und Stärke (mitte/rechts) sowie Veranschaulichung dipolarer Wechselwirkungen [56].

Um bewerten zu können, inwiefern eine chemische Bindung zwischen den Komponenten des Klebstoffes und der metallischen Oberfläche entstehen kann, wird nicht nur die chemische

Beschaffenheit des Metalls, sondern auch die der polymeren Klebstoffmatrix betrachtet. Die Zusammensetzung der verwendeten Systeme variiert je nach Anwendungsbereich. Im automobilen Sektor kommen zahlreiche Reaktionsklebstoffe zum Einsatz, die aus zwei getrennt vorliegenden Komponenten bestehen und deren Wirkung sich erst durch die Mischung beider Komponenten entfaltet. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf die in der Industrie verwendeten Epoxid-Klebstoffe, die sich im Wesentlichen aus Harzen mit einer endständigen Epoxidgruppe sowie den entsprechenden Härtern zusammensetzen. Die Härtereaktion findet bei erhöhten Temperaturen statt, bei denen der Härter im Harz gelöst wird und eine Vernetzungsreaktion gemäß der Abbildung 20 erfolgt.

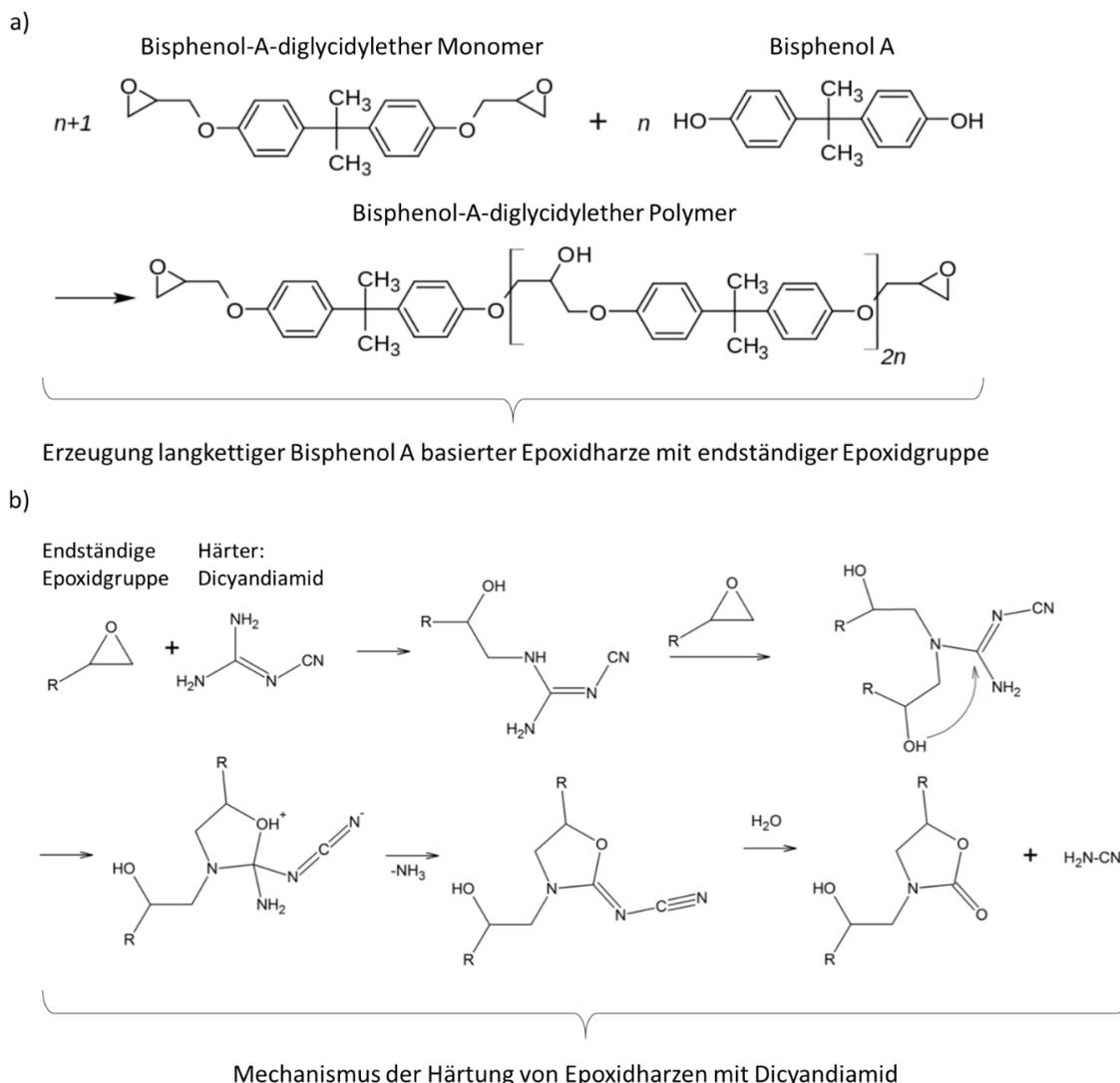


Abbildung 20: a) Schaubild zur Herstellung von Bisphenol A basierten Epoxidharzen; b) Härtereaktion von Epoxidharz und Härter (Dicyandiamid) resultiert in dichtem Netzwerk von Makromolekülen [57].

In industriellen Klebstoffen befinden sich außerdem je nach Verwendungszweck verschiedene Additivkomponenten, die zu der polymeren Matrix hinzugefügt werden können. Insbesondere der Zusatz von grenzflächenaktiven Bestandteilen, wie sie siliziumorganische Verbindungen

darstellen, sollen dem Klebstoff ein stärkeres Haftungsvermögen auf metallischen Oberflächen verleihen, indem sie kovalent an den metallischen Untergrund binden [58].

Neben der chemischen Wechselwirkung entscheiden die topografischen Eigenschaften der metallischen Oberfläche über die Verzahnungsmöglichkeiten des Klebstoffes. Makroskopisch betrachtet wirkt ein feuerverzinktes Blech aufgrund seines metallisch glänzenden Erscheinungsbildes besonders glatt, auf der mikroskopischen Skala jedoch weist die Beschichtung keine gänzlich ebene Oberflächengestalt auf.

Im Allgemeinen kann die Topografie einer Blechoberfläche durch eine Funktion $z(x, y)$ abgebildet werden, die jeder Position (x, y) eine Höhe z zuordnet. Im Zuge einer Vielzahl von Messverfahren ist es möglich, auf der technischen Blechoberfläche den z -Wert in diskreten Abständen zu ermitteln. So kann zum Beispiel entlang einer vorgegebenen Achse x ein Gesamthöhenprofil $z(x)$ der Oberfläche erstellt werden. Das erhaltene Primärprofil lässt sich gemäß der Abbildung 21 in seine beiden Bestandteile des Welligkeits- und Rauheitsprofils aufteilen.

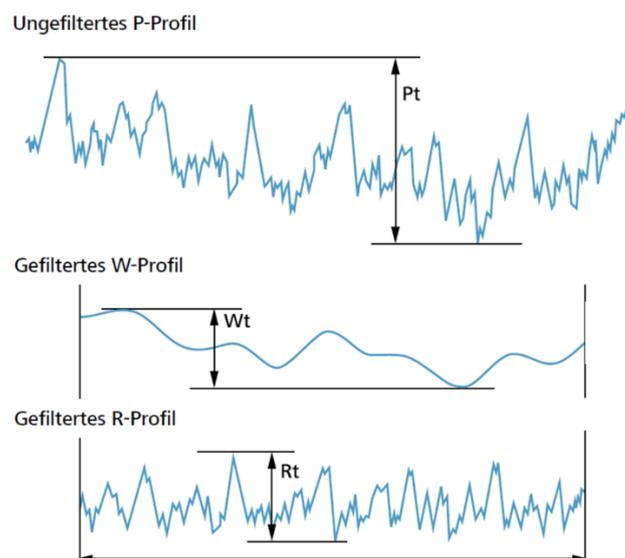


Abbildung 21: Das ungefilterte Primärprofil kann durch eine Überlagerung des gefilterten Welligkeits- und Rauheitsprofils dargestellt werden. Die Gesamthöhe P_t , W_t beziehungsweise R_t des jeweiligen Profiltyps ist die maximale Höhe zwischen der höchsten Spitze und des tiefsten Tals des Profils [59].

In Abbildung 22 werden eine Reihe von Rauheitskennwerten vorgestellt, die in dieser Arbeit zur Beschreibung der Blechtopografie verwendet werden.

Der arithmetische Mittenrauwert R_a gibt die betragsmäßige Abweichung eines Profils $z(x)$ von seiner Mittellinie an und lässt sich berechnen durch den Ausdruck

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int_{l_r} |z(x)| dx , \quad (3.3.1)$$

wobei l_r die Länge der Einzelmessstrecke darstellt. In Zusammenhang mit einer Vielzahl von Fertigungsverfahren wird die Mittenrauheit als Parameter herangezogen, der darüber entscheidet, inwiefern die Oberfläche für das jeweilige Verfahren geeignet ist – die sogenannte

Oberflächengüte [60]. Der R_a -Wert allein reicht jedoch nicht aus, um die Güte beurteilen zu können. Ebenso verwendet wird die gemittelte Rautiefe R_z entlang einer Gesamtmessstrecke l_n , die den Mittelwert der Einzelrautiefen der gleich großen Teilstrecken l_r darstellt. Die Einzelrautiefe $R_{z,i}$ gibt die Differenz zwischen dem höchsten und dem tiefsten Punkt des jeweiligen Profilabschnitts an. Mit Blick auf eine dreidimensionale Oberfläche lässt sich der R_z -Wert berechnen, indem Einzelrautiefen von entsprechenden Teilflächen bestimmt und gemittelt werden. Der Kennwert R_t kennzeichnet die Rautiefe der gesamten Fläche und ist dementsprechend gegeben durch die Höhendifferenz des tiefsten und höchsten Punktes der Fläche.

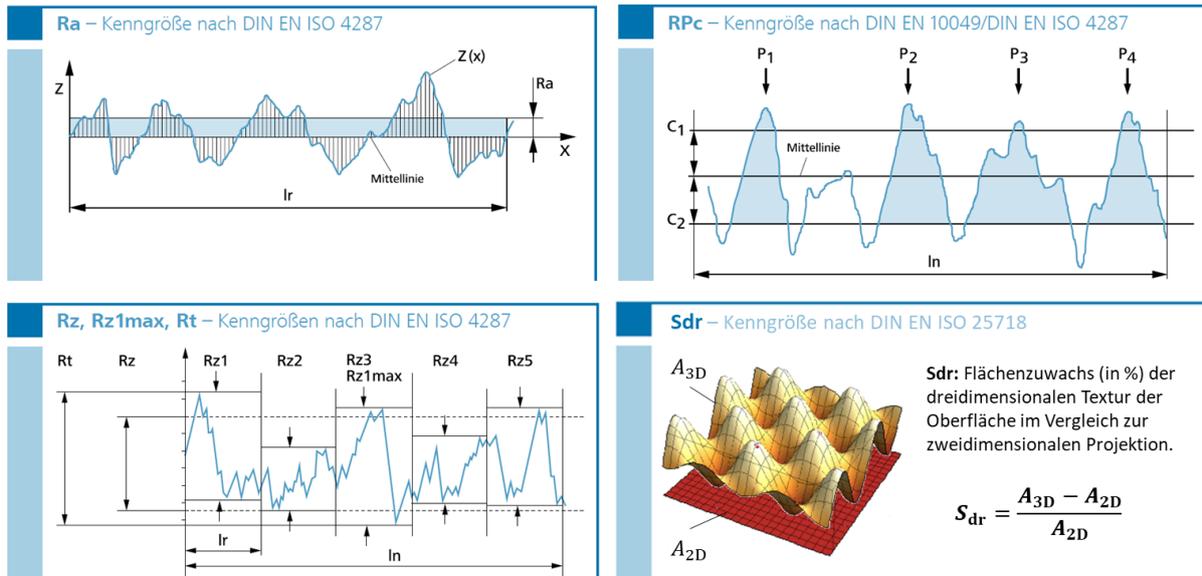


Abbildung 22: Veranschaulichung unterschiedlicher genormter Kenngrößen, welche die Rauheit der Oberfläche beschreiben. Die Messstrecken l_n und l_r sind abhängig von der Rauheit des vorliegenden Profils und liegen bei feuerverzinkten Oberflächen in der Regel zwischen 0,4 und 15 mm [59].

Ein weiteres Kriterium zur Bewertung der Oberflächengüte stellt die normierte Spitzenzahl R_{pc} dar. Diese ist gegeben durch die Anzahl lokaler Spitzen, die nacheinander eine vordefinierte obere Schnittlinie c_1 und eine untere Schnittlinie c_2 überschreiten. Die Spitzenzahl bezieht sich dabei unabhängig von der Messstrecke auf eine Länge von 10 mm.

Bei der Benetzung von metallischen Oberflächen mit flüssigen Prozessmedien beziehungsweise polymeren Substanzen wie Klebstoffe und Lacke spielt die effektive Oberfläche A_{3D} , also der Flächeninhalt der Oberfläche, eine entscheidende Rolle. Sie kann mithilfe der Funktion $z(x, y)$ berechnet werden zu

$$A_{3D} = \iint_{A_{2D}} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial y}\right)^2} dx dy, \quad (3.3.2)$$

wobei A_{2D} Projektion der Oberfläche auf die (x, y) -Ebene darstellt. Im Allgemeinen bedeutet eine größere effektive Oberfläche A_{3D} , dass mehr an der Oberfläche befindlichen Bestandteile für eine chemische Reaktion zur Verfügung stehen. Das entwickelte Grenzflächenverhältnis S_{dr} bildet die topografische Kenngröße der effektiven Oberfläche ab, indem es den

prozentualen Flächenzuwachs der dreidimensionalen Textur im Vergleich zur zweidimensionalen Projektion gemäß der Formel

$$S_{\text{dr}} = \frac{A_{3\text{D}} - A_{2\text{D}}}{A_{2\text{D}}} \quad (3.3.3)$$

angibt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die arithmetische Mittenrauheit R_a und die Spitzenzahl R_{pc} gemäß der DIN EN 10049 ermittelt, die gemittelte Rautiefe R_z und der S_{dr} -Wert werden gemäß der ISO 4287 beziehungsweise der ISO 25718 entsprechend ermittelt [61].

Die Adhäsion von Polymeren in Abhängigkeit der Rauheit des Substrats wurde von Packham untersucht. Er konnte feststellen, dass die Form sämtlicher Poren und Öffnungen sowie das Benetzungsverhalten der polymeren Matrix auf der Oberfläche eine entscheidende Rolle spielen [62]. In Abhängigkeit der Benetzung können sich Hinterschneidungen und poröse Strukturen positiv auf die Haftung auswirken, sofern die Geometrien auf der Oberfläche flächendeckend mit dem Klebstoff ausgefüllt werden. Bei einem optimierten Benetzungsverhalten des Klebstoffes entspricht die Kontaktfläche zwischen Klebstoff und Oberfläche des Festkörpers der effektiven Oberfläche $A_{3\text{D}}$. Grundsätzlich gilt also, dass die Summe aller Adhäsionskräfte durch eine größere Reaktionsfläche zwischen Klebstoff und Substratoberfläche vergrößert wird [63].

3.3.2 Korrosion

Zur Korrosion gehören gemäß der DIN 50 900/1975 diejenigen Reaktionen eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die zu einer messbaren sowie schädlichen Veränderung des Werkstoffes führen [64]. In Bezug auf die methodische Vorgehensweise dieser Arbeit liegt ein korrosiver Angriff auf den feuerverzinkten Überzug dann vor, wenn eine nachträgliche Behandlung des Überzugs zu einer Veränderung des Oberflächenzustandes O führt, die sich nachteilig auf die Prozesseigenschaften Z auswirkt. Dabei lassen sich verschiedene Arten der korrosiven Reaktionen voneinander unterscheiden [65]:

- Die **elektrochemische Korrosion** beschreibt die Metallauflösung durch die Behandlung der Oberfläche mit einem flüssigen Elektrolyten. Dabei erfolgen an der Grenzfläche Redoxreaktionen, in denen ein Oxidationsmittel im Elektrolyten reduziert sowie das Metall oxidiert wird. Dementsprechend findet ein Elektronenstrom im Metall und ein Ionenstrom im flüssigen Medium statt.
- Bei der **chemischen Korrosion** hingegen reagieren in der Regel unedle Bestandteile des Metalls mit einem nichtleitenden Medium, sodass es an der Grenzfläche zu einem Abtrag einer metallischen Komponente kommt.
- Eine weitere Reaktionsform stellt die **physikalische Korrosion** dar. Durch die Diffusion von flüssigen Medien entlang von Korngrenzen der Metalloberfläche werden interkristalline Schädigungen verursacht.

Die meisten Formen der Korrosion starten lokal an einer Stelle und breiten sich im zeitlichen Verlauf über größere Bereiche der Metalloberfläche aus. Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Angriffsformen kann der Abbildung 23 entnommen werden.

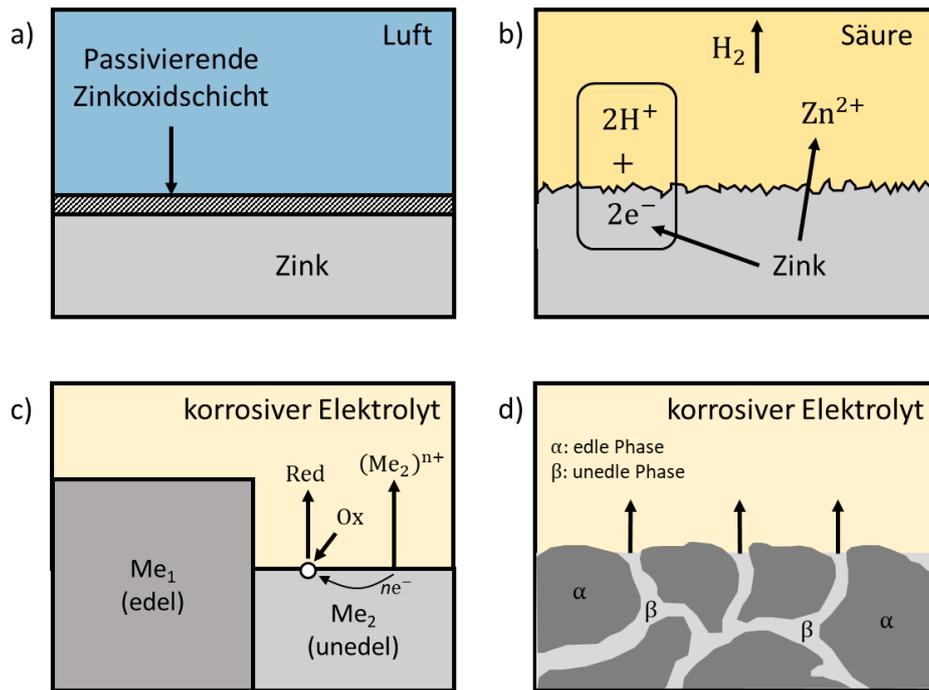
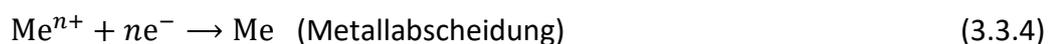


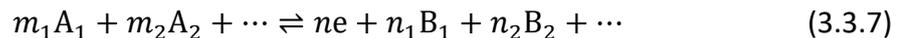
Abbildung 23: Schemata wesentlicher Formen der Korrosion: a) Sauerstoffkorrosion wird zum Beispiel im Fall von Zink durch passivierende Oxidschicht (ZnO) verhindert; b) Säurekorrosion unter Bildung von Wasserstoff am Beispiel von Zink; c) Mechanismus der Kontaktkorrosion: Ionenstrom im Elektrolyten und Elektronenstrom im Metall, Oxidation des Metalls, Reduktion eines Reduktionsmittels im Elektrolyten; d) Selektive Korrosion der unedleren Phase im Mikrogefüge mit Kornzerfall als Folge.

Im Zuge der gleichmäßigen Flächenkorrosion wird die Oxidschicht eines Metalls durch den Kontakt mit der umliegenden Atmosphäre zersetzt. In Säuren oder Laugen zum Beispiel kann ein flächendeckender Abtrag eines reinen Metalls unter der Bildung von Wasserstoff erfolgen. Neben dieser sogenannten Wasserstoffkorrosion können viele Fälle der Sauerstoffkorrosion dem Gebiet der Flächenkorrosion zugeordnet werden. Hierzu zählt unter anderem die Rostbildung an Eisenwerkstoffen, die auf eine flächige Wechselwirkung der Oberfläche mit dem Sauerstoff und Wasser beziehungsweise Feuchtigkeit aus der Luftatmosphäre zurückzuführen ist [66]. Derartige Vorgänge sind elektrochemischer Natur und die jeweiligen Reaktionen finden so lange statt, bis ein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, in dem die Hin- und Rückreaktion mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen. An der elektrochemischen Korrosion sind mindestens zwei Teilreaktionen beteiligt, die miteinander gekoppelt sind. Im Zuge des anodischen Prozesses erfolgt die Elektronenabgabe also die Oxidation des Metalls gemäß der Gleichung 3.1.5. Parallel hierzu findet der kathodische Prozess in Form der Aufnahme von Elektronen statt, wobei grundsätzlich zwischen der Metallabscheidung sowie den Typen der Wasserstoff- und Sauerstoffkorrosion unterschieden werden [67]:



An der Grenzfläche zwischen Metall und korrosivem Medium gehen demnach in Folge der Oxidation geladene Metallionen in den Elektrolyten über. Entstehende Elektronen werden abtransportiert, sodass an anderer Stelle Reduktionsprozesse unter Freisetzung von Wasserstoff beziehungsweise Hydroxidionen eintreten.

Zwischen der lokalen Anode (Stelle der Metallauflösung) und Kathode (Stelle der Reduktion) herrscht eine Potentialdifferenz, das sogenannte Redox-Potential. Dieses Potential kann den bei der Korrosion ablaufenden Teilreaktionen zugeordnet werden, die zu einer allgemeinen Redoxbeziehung wie folgt zusammengefasst werden können:



Mithilfe der Nernst-Gleichung lässt sich das Redoxpotential anhand der Konzentrationen der an der Redoxbeziehung beteiligten Stoffkomponenten bestimmen zu

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (3.3.8)$$

wobei F die Faraday- und R die universelle Gaskonstante darstellen. Die Größe E^0 entspricht dem Standardelektrodenpotential der Redoxreaktion im Gleichgewicht und a_{Ox} sowie a_{Red} stehen jeweils für das Produkt der Aktivitäten der Produkte B_i beziehungsweise der Edukte A_i . In verdünnten Lösungen kann anstelle der Aktivität auch die Stoffkonzentration angegeben werden, um das Redoxpotential zu berechnen [68].

Im Zuge der Wasserstoff- als auch der Sauerstoffkorrosion entscheidet die Konzentration von H^+ beziehungsweise OH^- über das vorliegende Redoxpotential. Gemäß der Nernst-Gleichung wird also der Ablauf der Redoxreaktion durch den pH-Wert der Umgebung beeinflusst. Für $E > E^0$ überwiegt die Konzentration der Produkte, sodass die Reaktion in Gleichung 3.3.7 von links nach rechts verlaufen würde. Je nach pH-Wert und angelegter Spannung ist ein anderes Verhalten an der Grenzfläche des Metalls möglich. Wie in Abbildung 24 am Beispiel von Zink zu sehen, kann die bevorzugte Phase in einem sogenannten Pourbaix-Diagramm illustriert werden. Anhand der Diagramme können diejenigen Bereiche ermittelt werden, in denen die Grenzfläche eine stabile Form besitzt und zum Beispiel eine passive Oxid- oder Hydroxid-schicht bildet. Wird ein Reinmetall in einem Elektrolyten aufgelöst, so entsteht gemäß der Abbildung 25 eine elektrische Doppelschicht sowie eine hydrodynamische Grenzschicht.

In Systemen mit mindestens zwei metallischen Komponenten sind vor allem die Vorgänge der Kontaktkorrosion beziehungsweise der selektiven Korrosion von großer Bedeutung. Bei der Kontaktkorrosion, auch Bimetallkorrosion genannt, sind zwei Metalle durch ihren direkten Kontakt leitend miteinander verbunden, während ein Angriff durch ein Korrosionsmedium erfolgt. Gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe übernimmt das unedlere Element die Rolle der Opferanode. Es löst sich als erstes auf und bietet daher dem edleren Metall einen temporären Korrosionsschutz [67]. Die selektive Korrosion kann als Bimetallkorrosion im Bereich der Mikrostrukturen aufgefasst werden, da sie sich auf Vorgänge im mehrphasigen, polykristallinen Legierungsgefüge bezieht, bei denen zunächst nur eine Phase der Legierung zersetzt wird. Ereignen sich derartige korrosive Angriffe entlang von Korngrenzen, spricht man

von interkristalliner Korrosion [69]. In der Folge kommt es zum Kornerfall und so zur Destabilisierung sowie Schädigung der Legierung.

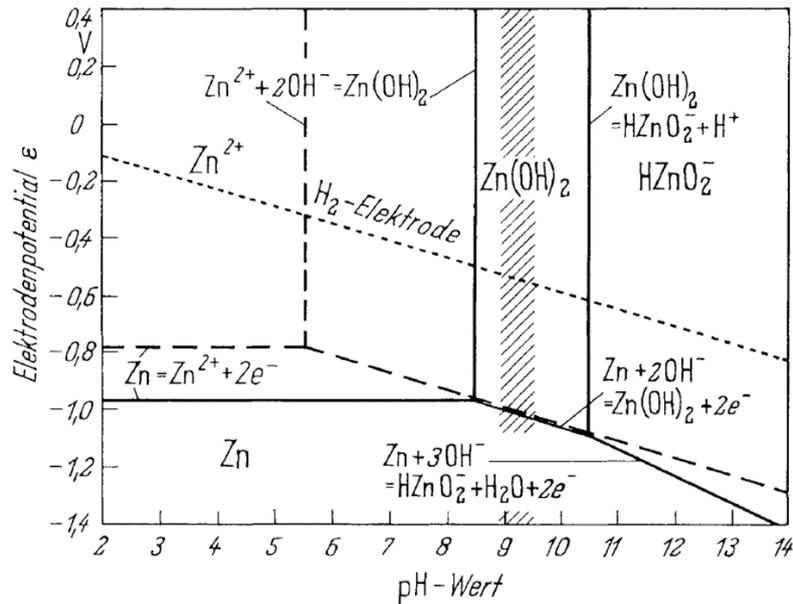


Abbildung 24: Potential-pH-Diagramm des Systems Zink/Wasser (25 °C). Gleichgewichtsgeraden für $c_{Zn^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/l}$ durchgezogen und 1 mol/l gestrichelt [70].

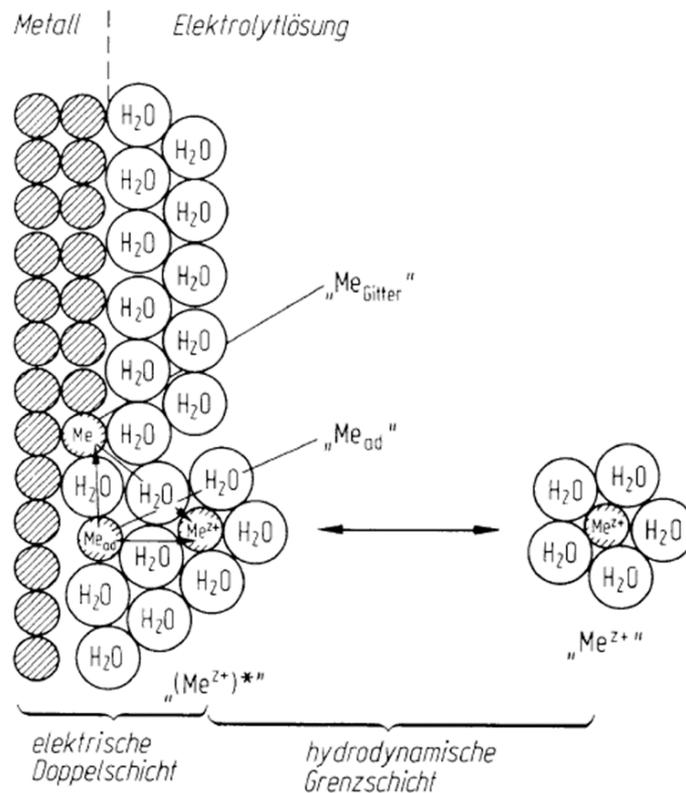


Abbildung 25: Vereinfachtes Schema des Übergangs von Metallkationen aus Halbkristalllagen einer ungestörten Oberfläche in das Innere der Elektrolytlösung mit Durchtritt durch die elektrische Doppelschicht entweder aus der Halbkristalllage oder aus der Adsorptionsschicht [71].

3.3.3 Reinigung

Gemäß der Norm DIN 8580 können Fertigungsverfahren an einem Werkstück verschiedenen Gruppen zugeordnet werden [72]. Die Reinigung wird als trennendes Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe ungewünschte Schichten von der Oberfläche des Werkstückes entfernt werden können. In Bezug auf die Weiterverarbeitung feuerverzinkter Bleche beim Automobilhersteller sollen durch die Reinigung Ölschichten von der Oberfläche entfernt werden, da diese sonst im weiteren Verlauf den Phosphatierungsprozess stören würden. Daher erfolgt zunächst eine chemische Reinigung des Blechs, die nach der Norm DIN 8591 ein Verfahren darstellt, bei dem „Verschmutzungen durch einen chemischen Prozess eine Verbindung eingehen, die leicht von der Bauteiloberfläche entfernt werden kann oder selbst flüchtig ist“ [73]. Um Ölrückstände effektiv beseitigen zu können, wird ein Reiniger in Form einer wässrigen Lösung auf das Blech appliziert. Wegen des komplexen Anforderungsprofils bestehen die Reiniger aus einer Vielzahl von Komponenten, die jeweils spezifische Rollen übernehmen und deren Zusammenspiel letztlich zu einem erfolgreichen Reinigungsprozess beiträgt. An der Grenzfläche zwischen Ölfilm und Feuerzink-Überzug finden unabhängig vom verwendeten Reiniger ähnliche Reaktionen und Mechanismen statt, die für eine Trennung des Öls von der metallischen Oberfläche sorgen. Die wesentlichen Bestandteile industrieller Reiniger von feuerverzinkten Oberflächen sowie deren Wirkungsweise soll im Folgenden näher erläutert werden.

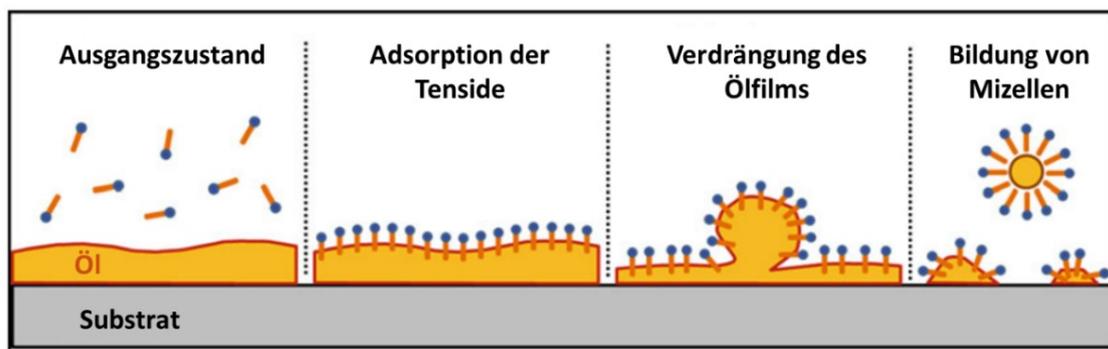


Abbildung 26: „Roll-Up“-Mechanismus im Zuge der groben Reinigung von metallischen Oberflächen: Tenside mit polarem Kopf und unpolarem Rest bilden Mizellen und binden so das Öl [74].

Im Allgemeinen besteht das Gerüst eines Reinigers, der für verzinkte Oberflächen vorgesehen ist, aus in Wasser gelösten anorganischen Salzen, sogenannten Buildern, und Tensiden. Zu den Buildern gehören in erster Linie Alkalien, wie Natrium- und Kaliumhydroxid, die für die Spaltung der Esteranteile im Öl verantwortlich sind. Weitere im Reiniger enthaltene Builder sind als Dispergator agierende Phosphate, die eine Durchmischung der Schmierstoffe und des wässrigen Systems ermöglichen, sowie Borate und Carbonate, durch die der pH-Wert des Reinigers stabilisiert werden kann [74].

Die Tenside hingegen haben die Aufgabe, die Grenzflächenspannung zwischen der Blechoberfläche und dem Ölfilm herabzusetzen. Als molekulare Verbindungen mit sowohl hydrophilen als auch hydrophoben Teilen sammeln sich die Tenside vorzugsweise an der Grenzfläche und verdrängen dort in synergetischer Zusammenarbeit mit den Buildern geringe Ölmengen [75]. Anionische Tenside stellen effiziente Emulgatoren dar, die sich aufgrund ihrer starken

Tendenz zur Schaumbildung in erster Linie für die Tauch- und nicht für die Spritzapplikation des Reinigers eignen. Im Zuge der Spritzreinigung werden schaumarme nichtionische Tenside verwendet, deren funktionelle Gruppen nicht in ionische Bestandteile dissoziieren können [76].

Im Gegensatz zu organischen Lösungsmitteln auf Basis von Kohlenwasserstoffen besteht das Ziel von industriellen Reinigern nicht nur darin, das Öl von der metallischen Oberfläche zu entfernen, sondern vielmehr die Oberfläche für Folgeprozesse zu aktivieren. Durch die Zugabe von Alkalien ist es gemäß dem Prinzip der Wasserstoffkorrosion möglich, die Oberfläche von Oxiden freizumachen und so eine reaktivere Metalloberfläche zu schaffen. Deshalb werden in der Industrie größtenteils alkalische Reiniger $\text{pH} > 10$, in manchen Fällen jedoch auch saure Reiniger mit einem $\text{pH} < 6$ eingesetzt. Aluminium sowie Zink besitzen amphotere Stoffeigenschaften, sodass sie sowohl in alkalischer als auch in saurer Umgebung oxidiert, hydratisiert und gelöst werden. Damit ein derartiger Beizprozess gestartet werden kann, muss allerdings die Entfernbareit der Oxidschicht im jeweiligen Milieu des Reinigers gewährleistet sein. Es stellt sich demnach die Frage, ob sich die Oxidschicht einer Oberfläche, wie in Abbildung 27 schematisch skizziert, durch die Behandlung mit einem Reiniger lösen lässt.

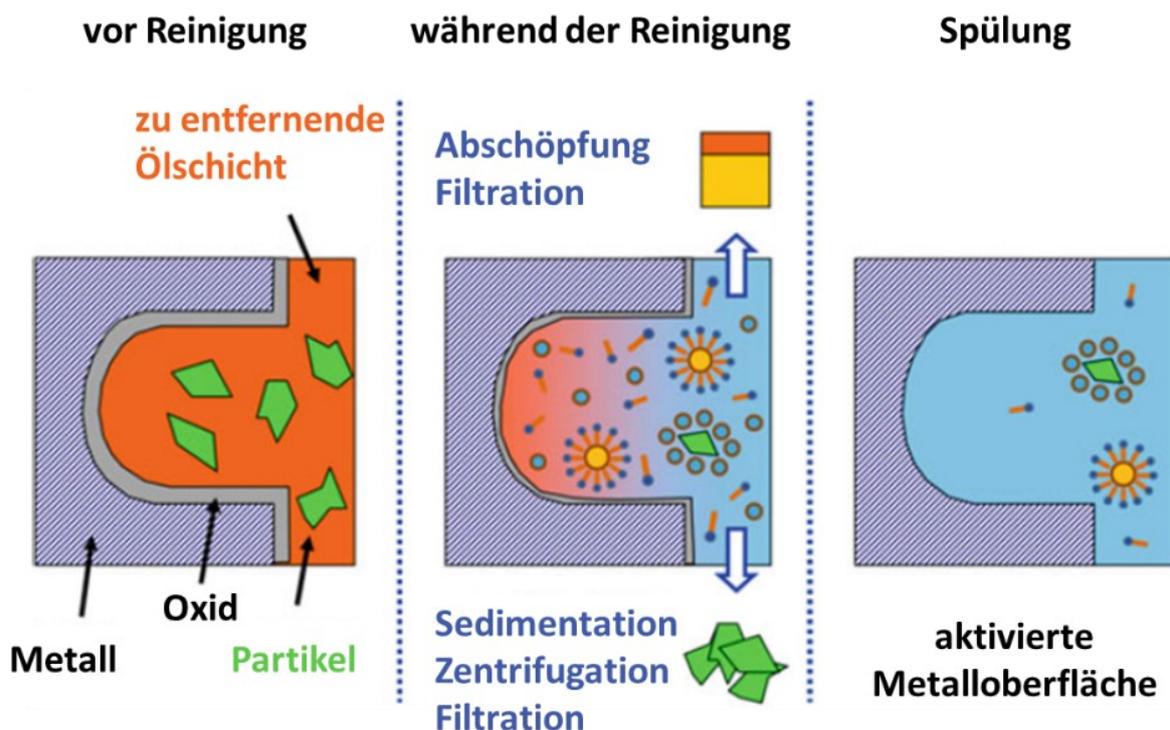
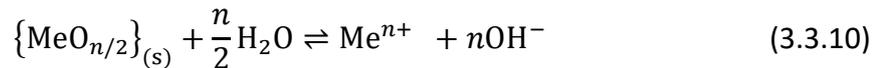
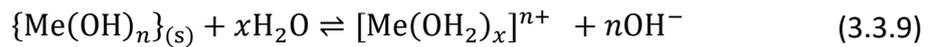


Abbildung 27: Phasen der Reinigung und ablaufende Reaktionen und Mechanismen: vor Reinigung ist die Oxidschicht des Metalls mit einem Ölfilm und darin befindlichen Partikeln bedeckt; während der Reinigung befreien Tenside die Oberfläche vom Öl und Builder beizen die Oxidschicht – Öl und Partikel werden abtransportiert; durch die Spülung werden lose Restbelegungen abgetragen [74].

Im chemischen Gleichgewicht kann die Lösereaktion eines Metallhydroxids $\text{Me}(\text{OH})_n$ beziehungsweise -oxids $\text{MeO}_{n/2}$ im Beisein von Wasser allgemein wie folgt beschrieben werden [77]:



Beide Reaktionen besitzen Gleichgewichtskonstanten, in diesem Fall Löslichkeitsprodukte, die gemäß dem Massenwirkungsgesetz durch die Aktivitäten beziehungsweise in verdünnten Systemen durch die Konzentrationen der jeweiligen Reaktionspartner ausgedrückt werden können und folgende Form annehmen [78]:

$$K_L = a_{\text{Me}^{n+}} \cdot a_{\text{OH}^-} \approx c_{\text{Me}^{n+}} \cdot c_{\text{OH}^-}^n \quad (3.3.11)$$

Den festen Phasen des Metalls als auch dem Wasser wird bei der Berechnung von K_L aufgrund der jeweiligen Reinheit der Phasen eine Molenbruchaktivität von 1 zugeordnet. Das Löslichkeitsprodukt stellt eine druck- und temperaturabhängige Größe dar, deren Größe über die Löslichkeit der Metallionen entscheidet. Wird die Sättigungskonzentration

$$S = \frac{1}{z} c_{\text{Me}^{n+}} = \frac{K_L}{z c_{\text{OH}^-}^n} \quad (3.3.12)$$

überschritten, so ist die Lösung gesättigt und es erfolgt eine Ausfällung der festen Phase, wobei z die Anzahl der Metallionen je Formeleinheit des jeweiligen Metalloxyds oder -hydroxyds darstellt. Mit Hilfe der Gleichung 3.3.12 sowie unter Berücksichtigung der Autoprotolyse von Wasser



mit der Gleichgewichtskonstanten K_W lässt sich zeigen, dass der Logarithmus der Sättigungskonzentration $\lg S$, auch als Löslichkeit bezeichnet, entsprechend der Übersicht in Tabelle 3 linear vom pH-Wert abhängt [77].

Wird ein Metalloxyd, -hydroxyd oder das Metall in Reinform in wässriger Umgebung gelöst, so entstehen zusätzlich zu den gelösten Metallionen weitere Hydroxokomplexe, die von einer spezifischen Anzahl von Wassermolekülen umgeben werden. Folglich sind bei der Berechnung der Löslichkeit eines Feststoffes ebenso die Gleichgewichtskonzentrationen der weiteren gelösten Formen zu beachten [79]. Im Allgemeinen ist dann die Sättigungskonzentration des Feststoffes durch die Summe der Konzentration $\frac{1}{z} c_i$ jeder Spezies i gegeben.

Tabelle 3: Gleichungen der Löslichkeit in Abhängigkeit des pH-Wertes für unterschiedliche Stöchiometrie der Metalloxide und -hydroxide. $K_{L,i}$ gibt das jeweilige Löslichkeitsprodukt an und pK_w besitzt bei 25 °C und 0,1 MPa den Wert 13,99 [77].

Formel	Gleichung für $\lg S$ in Abhängigkeit des pH-Werts
$\text{Me}(\text{OH})_2$	$\lg S_{\text{Me}(\text{OH})_2} = \lg K_{L,\text{Me}(\text{OH})_2} + 2pK_w - 2\text{pH}$
$\text{Me}(\text{OH})_3$	$\lg S_{\text{Me}(\text{OH})_3} = \lg K_{L,\text{Me}(\text{OH})_3} + 3pK_w - 3\text{pH}$
$\text{Me}(\text{OH})_4$	$\lg S_{\text{Me}(\text{OH})_4} = \lg K_{L,\text{Me}(\text{OH})_4} + 4pK_w - 4\text{pH}$
MeO	$\lg S_{\text{MeO}} = \lg K_{L,\text{MeO}} + 2pK_w - 2\text{pH}$
$\text{MeO}(\text{OH})$	$\lg S_{\text{MeO}(\text{OH})} = \lg K_{L,\text{MeO}(\text{OH})} + 3pK_w - 3\text{pH}$
MeO_2	$\lg S_{\text{MeO}_2} = \lg K_{L,\text{MeO}_2} + 4pK_w - 4\text{pH}$
Me_2O_3	$\lg S_{\text{Me}_2\text{O}_3} = \lg 0,5 + \lg K_{L,\text{Me}_2\text{O}_3} + 6pK_w - 6\text{pH}$

4 Experimentelle Methoden

Um den Einfluss von Prozessmedien, wie Klebstoffen und Bestandteilen von Reinigern, auf die Oberfläche des ZM-Überzugs beschreiben und Gesetzmäßigkeiten festhalten zu können, ist zunächst einmal die Charakterisierung eines Ausgangs- beziehungsweise Referenzzustands der Blechoberfläche erforderlich. Da für den Klebprozess und die Reinigung primär die obersten Atomlagen entscheidend sind, zielt eine Vielzahl der angewandten Methoden auf die Charakterisierung der Oxidschicht, insbesondere der ersten Nanometer des Feuerverzink-Überzugs. Demnach soll eine umfassende Beschreibung der Oberfläche durch die Analyse der topografischen, morphologischen, chemischen und kristallinen Eigenschaften des ZM-Blechs erfolgen. Hierfür werden eine Reihe mikroskopischer und spektroskopischer Verfahren sowie Beugungsexperimente durchgeführt, deren Funktionsweisen im Zuge dieses Kapitels näher erläutert werden. Dabei wird sowohl auf experimentelle Details als auch auf theoretische Grundlagen der jeweiligen Verfahren eingegangen.

Die Sekundäreigenschaften des feuerverzinkten Stahlsubstrats entscheiden darüber, ob die Oberfläche für die Prozessfenster beim Automobilhersteller geeignet ist. Zwecks Vergleichbarkeit werden diese Eigenschaften in der Regel durch genormte Prüfverfahren bewertet. Zu den im Rahmen dieser Arbeit berücksichtigten Sekundäreigenschaften gehören in erster Linie die Klebeeigenschaften sowie das Benetzungsverhalten durch wässrige Medien. In diesem Kapitel werden daher diese Prüfmethoden und die dazugehörigen Theorien näher erläutert.

4.1 Techniken der Mikroskopie

Mithilfe der Mikroskopie können kleine Objekte sichtbar gemacht werden. Die unterschiedlichen Phasen an der Oberfläche des ZM-Überzugs, vor allem feine eutektische Strukturen, lassen sich jedoch nicht durch herkömmliche Lichtmikroskope darstellen. Deren Auflösung ist gemäß der von Ernst Abbe entdeckten Beugungsgrenze durch die Wellenlänge λ des Lichtes begrenzt. Mit sichtbarem Licht lassen sich so in der Fokusebene demnach nur Objekte auflösen, die einen Mindestabstand von 400 bis 700 nm besitzen. Die kleineren an der ZM-Oberfläche befindlichen Strukturen können allerdings im Zuge von rasternden Verfahren, beispielsweise durch Elektronenstrahlen mit reduzierter Wellenlänge, aufgelöst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Vielzahl dieser Verfahren eingesetzt, um sowohl die Morphologie als auch die Topografie des Überzugs zu bestimmen. Im Folgenden werden die zugrundeliegenden physikalischen Prinzipien und Messaufbauten der verwendeten Mikroskope vorgestellt.

4.1.1 Konfokalmikroskopie

Gemäß dem vereinfachten Aufbau eines konventionellen Mikroskops lässt sich ein Objekt mittels zweier auf der optischen Achse befindlichen Sammellinsen, dem Objektiv und dem Okular, vergrößert darstellen. Die vom Objekt ausgehenden Lichtstrahlen durchlaufen zunächst die Objektiv- und daraufhin die Okularlinse, bevor sie das Auge oder allgemeiner die Detektoreinheit erreichen. Allerdings lässt sich mit einer derartigen Konstruktion lediglich eine Ebene des Objektes fokussieren, sodass raue Oberflächen zu Teilen unscharf abgebildet werden. Um ein

flächendeckend scharfes Abbild des Objekts zu generieren, wird die Technik der konfokalen Mikroskopie eingesetzt.

Im Zuge dieser Arbeit wird das *μsurf* Konfokalmikroskop der Firma *nanofocus* verwendet, mit dem topografische Kennwerte der untersuchten ZM-Oberflächen zerstörungsfrei untersucht werden können. Der wesentliche Aufbau des Gerätes ist in Abbildung 28 skizziert und enthält neben dem Objektiv mit Piezoversteller und der CCD-Kamera ebenso eine LED-Lichtquelle, einen Strahlteiler sowie eine rotierende Lochblende [80].

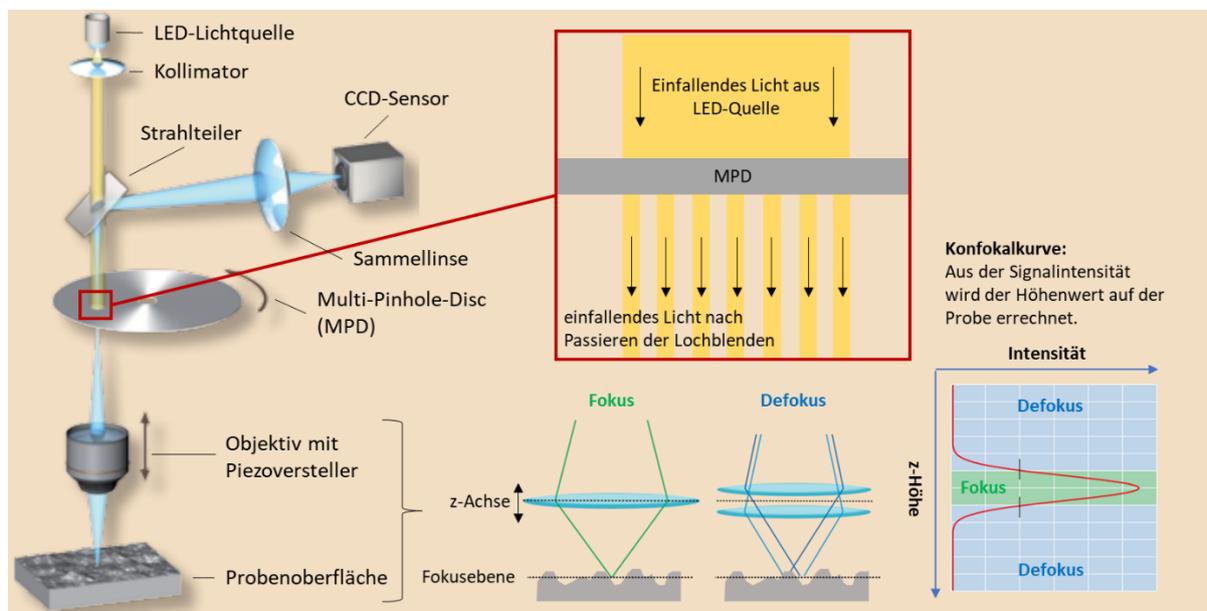


Abbildung 28: Schematischer Aufbau des *μsurf* Konfokalmikroskops. Das auf die Multi-Pinhole-Disc einfallende LED-Licht wird durch die dortigen Löcher in mehrere Strahlen geteilt. Mithilfe eines Piezokristalls wird das Objektiv entlang der z-Achse verstellt. Befindet sich die bestrahlte Probenoberfläche in der Fokusebene des Objektivs, so ist das am CCD-Sensor gemessene Signal maximal [81].

Das LED-Licht wird durch einen Kollimator auf die rotierende Lochblende gerichtet. Genau genommen handelt es sich bei der Blende um eine Multihole-Pin-Disc (MPD), auf der sich eine Vielzahl von spiralförmig angeordneten Löchern befindet. Nach Passieren der Blende wird der Lichtstrahl durch das Objektiv fokussiert und an der Probenoberfläche reflektiert. Idealerweise gelangen auf dem Rückweg des Lichts durch die Lochblende der MPD dann nur diejenigen von der Oberfläche reflektierten Anteile, die auf der Fokusebene des Objektivs liegen. Das gefilterte Licht wird im Anschluss über einen Strahlteiler ausgekoppelt und durch eine Sammellinse auf den CCD-Sensor der Kamera geworfen. Im Falle der konfokalen Bildgebung entspricht der Abstand der Lochblende zum Objektiv der Brennweite des Objektivs, sodass an der CCD-Kamera eine zweidimensionale Bildinformation eintrifft, die lediglich die im Fokus liegenden Punkte der Probe beinhaltet. Damit in kurzer Zeit eine möglichst große Fläche untersucht werden kann, wird eine MPD verwendet. Durch die Rotation der MPD werden mit der Zeit alle Bereiche beleuchtet und es kann ein flächendeckender Scan der Probe gewährleistet werden. Innerhalb einer Umdrehung einer MPD mit circa 10000 Löchern wird jeder Punkt auf der Probenoberfläche in etwa 100-Mal erfasst [81].

Das so an der Detektoreinheit erhaltene Bild spiegelt alle Punkte der untersuchten Oberfläche wider, die im Fokus des Objektivs liegen und deshalb mit einer spezifischen Höhenlinie korreliert werden können. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und Objektiv lässt sich durch einen Piezokristall kontrolliert variieren, sodass mithilfe der konfokalen Mikroskopie ein Höhenprofil der Oberfläche aufgenommen werden kann. Hierzu werden die für die unterschiedlichen Abstände erhaltenen Bildinformationen durch ein für das *μsurf*-Gerät vorgesehenes Analyseprogramm übereinandergelegt.

Die laterale Auflösung des verwendeten Konfokalmikroskops beträgt höchstens 1,5 μm. In horizontaler Richtung ist aufgrund der Nutzung eines Piezokristalles sowie der optischen Aufnahmebedingungen wie Wellenlänge des LED-Lichts, Apertur der Optik und Durchmesser der Bohrungen in der MPD eine feinere Auflösung von bis zu 5 nm möglich. Daher eignet sich das Konfokalmikroskop insbesondere für die Untersuchung der auf dem Blech befindlichen Mikrostrukturen, die beispielsweise im Zuge von mechanischen Beanspruchungen entstehen können. Mit Hilfe des *μsurf*-Analyseprogramms können dann die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Rauheitskennwerte des untersuchten Bereichs berechnet werden.

4.1.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Feinere Strukturen an der Oberfläche des ZM-Überzugs können mithilfe eines Rasterkraftmikroskops (englisch *atomic force microscope*, AFM) aufgelöst werden. Die im Zuge dieser Arbeit erfolgten Messungen wurden mithilfe eines *Veeco Dimension 3100 AFM* durchgeführt. Zur Steuerung der Einheiten des Rasterkraftmikroskops, die über einen Controller mit einem Rechner verbunden sind, wurde die *NanoScope Software Version 5* verwendet. Das grundlegende Funktionsprinzip des Rasterkraftmikroskops beruht auf der mechanischen Abtastung von Oberflächen und der Messung von Kräften im Bereich der Nahfeldwechselwirkung, indem eine feine Nadelspitze rasternd über die Probenoberfläche fährt.

Gemäß der Abbildung 29 sieht der grundlegende Aufbau des AFM so aus, dass ein fokussierter Laser über einen Spiegel auf einen mikroskopisch kleinen Biegebalken, dem sogenannten Cantilever, strahlt und der reflektierte Strahl von einer Fotodiode in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Der Cantilever ist Teil eines Siliziumchips, der am arretierbaren Messkopf befestigt wird. Die Probe befindet sich auf einer Halterplatte mit Löchern, in denen durch eine integrierte Vakuumpumpe Unterdruck erzeugt werden kann, damit die Probe fixiert bleibt.

Ein Tisch der Firma *Digital Instruments* bestehend aus einer Marmorplatte und Druckluftfüßen sorgt dafür, dass externe Vibrationen abgefedert werden. Mithilfe von Piezoelementen ist es möglich, den Probenhalter zielgerichtet entlang der (x, y) -Ebene des Tisches zu verschieben. Die Probenoberfläche kann durch eine Kamera und eine entsprechende Beleuchtung in der *NanoScope Software* dargestellt werden. Das gezielte Ansteuern der Messstelle erfolgt über die mit den Piezoelementen in der (x, y) -Ebene verstellbare Halterplatte. Im Kontaktmodus berührt die am Ende der Cantilever-Unterseite befindliche Nadelspitze die Oberfläche und erfasst so in erster Linie repulsive Wechselwirkungen mit einer Reichweite von bis zu 0,1 nm. Um laterale Krafteinwirkungen der Probenoberfläche auf die Spitze des Cantilevers zu vermeiden und so eine höhere laterale Auflösung des gescannten Bereichs zu erzielen, kann im intermittierenden Modus gemessen werden, in dem eine Oszillation des Cantilevers nahe seiner Resonanzfrequenz erfolgt, wobei entweder die Amplitude oder die Phase der Schwingung

konstant gehalten wird. Der Krümmungsradius der empfindlichen Spitze beträgt circa 10 bis 20 nm. Bei einem Scan wird die Relativbewegung zwischen Messkopf und Probe derart eingestellt, dass die Nadel die Probe zunächst entlang einer Linie parallel zur x-Achse abfährt, bevor die y-Koordinate variiert wird. Im Zuge der durchgeführten AFM-Messungen wird dabei mit einer Scan-Rate von 0,7 Hz gearbeitet – das heißt, es werden 0,7 von insgesamt 512 Linien pro Sekunde durchlaufen. Während die Nadelspitze mindestens $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und maximal $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ große quadratische Bereiche der Probe abtastet, kommt es aufgrund der topografischen Eigenschaften der Oberfläche zur Auslenkung des Cantilevers. Diese Auslenkungen während der Messung gehen einher mit einer Veränderung der Intensität des Lasersignals, die nach der Reflexion am Cantilever an der Fotodiode registriert werden. Durch die gemessene Intensität kann auf die Höhe der Position geschlossen werden, welche die Nadelspitze zu jedem Zeitpunkt der Messung innehat.

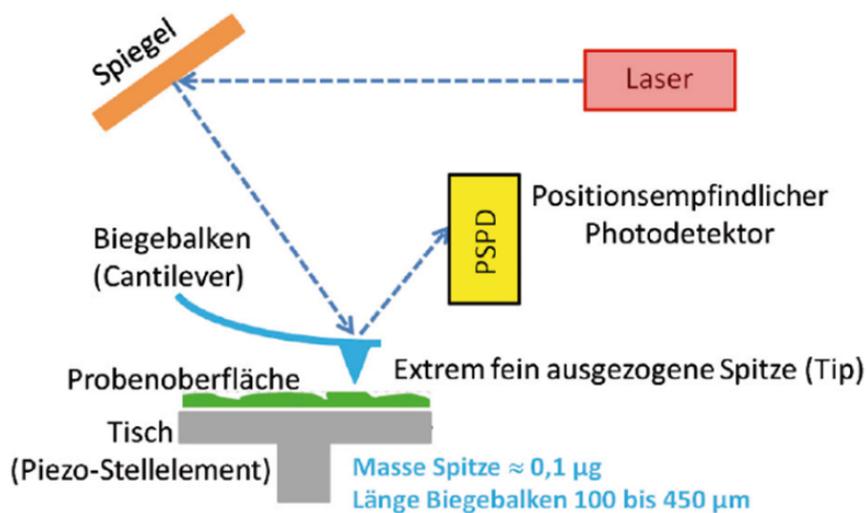


Abbildung 29: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops [82].

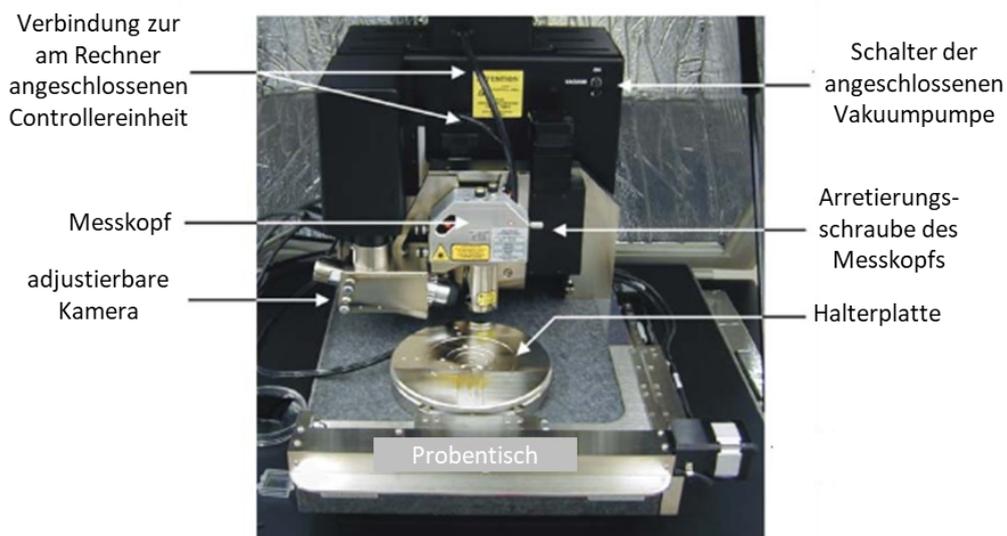


Abbildung 30: Foto des Tisches und der dazugehörigen Einheiten des Veeco Dimension 3100 AFM Rasterkraftmikroskops [83].

Um externe Temperatur-, Schall- oder Feuchtigkeitseinflüsse auf das sensible Messverfahren zu minimieren, wurde im Zuge der Scans die Messkammer stets geschlossen gehalten. Ein Foto des Probenstückes des verwendeten AFM-Modells ist in Abbildung 30 dargestellt.

Am Ende eines erfolgreichen Scans wird der Messkopf von der Probenoberfläche entfernt und eine Datei erstellt, in der jeder der 512×512 (x, y) -Positionen eine z -Koordinate zugeordnet wird. Die feine Steuerung des Probenhalters mittels der Piezokristalle und die sensiblen Auslenkungen des Cantilevers ermöglichen eine hohe (x, y) - beziehungsweise z -Auflösung im Nanometerbereich. So ist es möglich, die Topografie insbesondere feine eutektische Strukturen auf der Feuerbeschichtung hochaufgelöst abzubilden.

4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie stellt ein geeignetes Verfahren zur hochaufgelösten Darstellung von morphologischen Eigenschaften einer leitenden Oberfläche dar. Anhand der Wechselwirkung eines fokussierten Primärelektronenstrahls mit der zu untersuchenden Probe können Aussagen über die Beschaffenheit der Probenoberfläche getroffen werden. Im Rasterelektronenmikroskop (REM) können sowohl topografische Kontraste qualitativ dargestellt als auch Phasen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung beziehungsweise ihrer Kristallstruktur unterschieden werden.

Gemäß den Prinzipien der Elektronenoptik ist es möglich, im Vakuum befindliche Elektronen durch elektrische oder magnetische Felder gerichtet zu beschleunigen und zu fokussieren. Trifft ein gebündelter Elektronenstrahl auf Materie, so wird zum einen ein gewisser Anteil des Strahls wechselwirkungsfrei transmittiert, zum anderen kommt es, wie im Abschnitt 3.2 beschrieben, zu elastischen sowie unelastischen Streuvorgängen. Beide Arten der Streuung können einen Austritt von Elektronen aus der bestrahlten Oberfläche hervorrufen. Sogenannte Rückstreuielektronen (englisch *backscattered electrons*, BSE) resultieren aus der elastischen Wechselwirkung zwischen dem Coulomb-Potential der Primärelektronen und dem Coulomb-Potential der negativ geladenen Atomhülle. Je nach angelegter Beschleunigungsspannung beziehungsweise Energie der Primärelektronen und Ordnungszahl der wechselwirkenden Materie beträgt die Informationstiefe der Rückstreuielektronen $0,1$ bis $5 \mu\text{m}$ [84]. Die Streurichtung der Rückstreuielektronen wird maßgeblich durch die vorliegende Kristallstruktur und deren Orientierung beeinflusst.

Sekundärelektronen (SE) hingegen sind schwach gebundene Leitungselektronen, die im Zuge inelastischer Wechselwirkungsprozesse mit einfallenden beziehungsweise rückgestreuten Elektronen aus der Materie gelöst werden. Daher eignen sich die nahe der Oberfläche herausgelösten Sekundärelektronen mit mittleren kinetischen Energien in Höhe von 3 bis 5 eV zur Darstellung der Oberflächentopografie [85]. Zusätzlich sorgen im weiteren Verlauf inelastisch gestreute Primärelektronen für die zusätzliche Emission von Röntgenquanten. Das Energiespektrum der aus der Oberfläche emittierten Elektronen kann der Abbildung 31 entnommen werden.

In erster Linie nutzt die Rasterelektronenmikroskopie die Signale der Rückstreu- und der Sekundärelektronen, um Abbildungen der Probenoberfläche zu erzeugen. In modernen Geräten wird die Fokussierung des Primärelektronenstrahls und die Signalauswertung der emittierten Elektronen durch einen Aufbau realisiert, der dem in Abbildung 32 skizzierten Aufbau ähnelt.

Als Elektronenquelle dient eine Feldemissionskathode, aus der Elektronen mit Hilfe eines starken elektrischen Feldes wegen des quantenmechanischen Tunneleffektes austreten können. Die Feldemission (FE) hat den Vorteil, dass im Gegensatz zur Glühemission keine thermische Verbreiterung des Primärelektronenstrahls stattfindet und so eine höhere laterale Auflösung von bis zu 0,8 nm erreicht werden kann. Der Strahl wird durch das Passieren eines Systems aus zwei Kondensoren gerichtet und im Anschluss mittels einer Objektivlinse auf die Probe fokussiert [85].

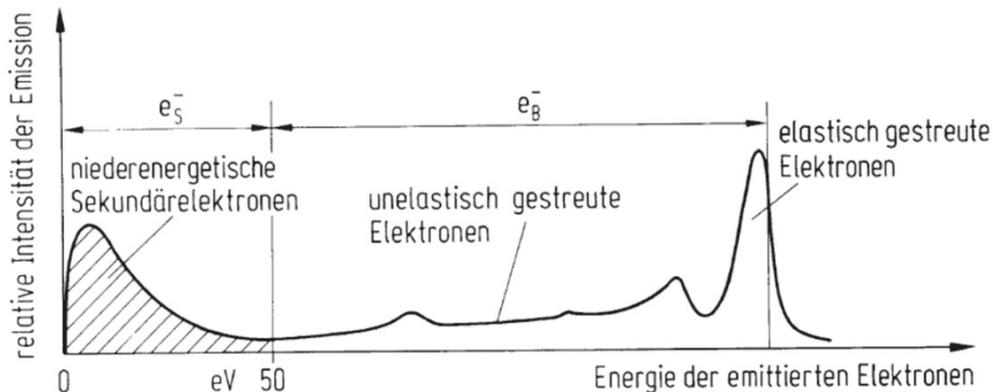


Abbildung 31: Energiespektrum der Elektronen, die nach der Bestrahlung mit Primärelektronen (e_B^-) im REM die Probenoberfläche verlassen [84].

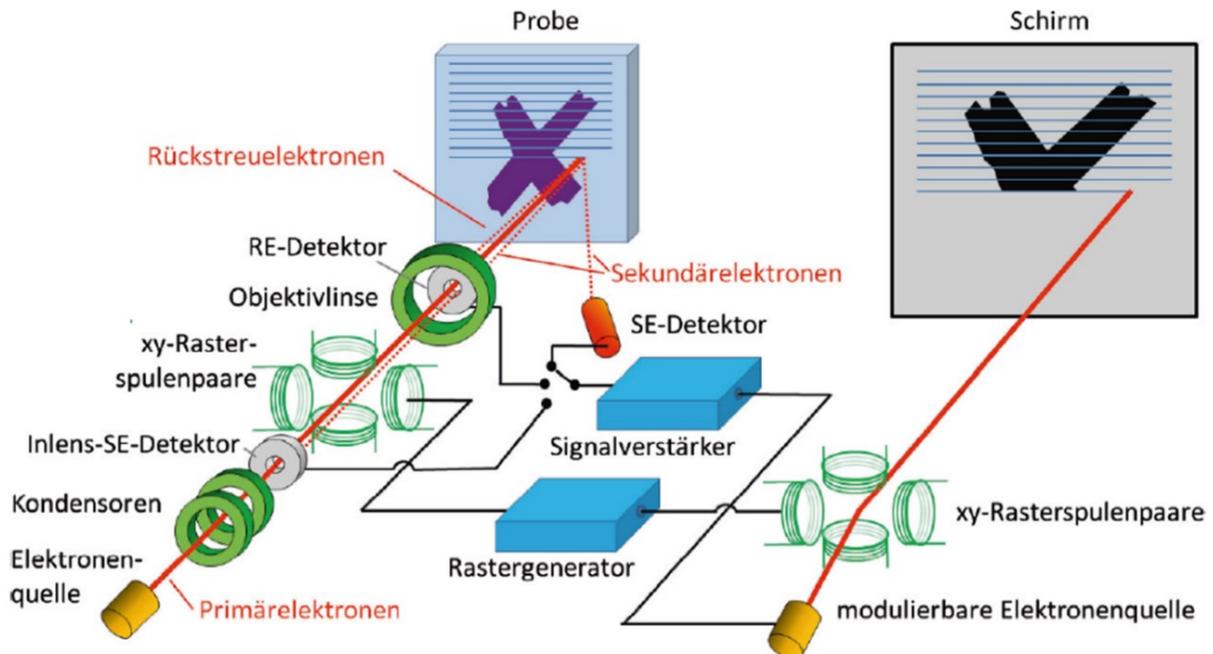


Abbildung 32: Exemplarischer Aufbau eines analogen Rasterelektronenmikroskops [86].

Durch ein erstes Raster-Spulenpaar kann der Primärelektronenstrahl in der (x, y) -Ebene verstellt werden, sodass ein zusammenhängender Bereich der Probenoberfläche gescannt werden kann.

Die Intensität der Sekundärelektronen wird am entsprechenden SE-Detektor gemessen, der seitlich vom Primärelektronenstrahl nahe der Probe gelegen ist. Durch das Anlegen einer Absaugspannung am sogenannten Kollektor können die niederenergetischen Sekundärelektronen zum am SE-Detektor eingehenden Signal beitragen. Ein weiterer Inlense-SE-Detektor sowie der Inlense-BSE-Detektor sind kreisrund um den Primärelektronenstrahl herum verbaut. In älteren REM-Modellen wird das ausgewählte Detektorsignal verwendet, um eine modulierbare Elektronenquelle anzusteuern. Die auf diese Weise emittierten Elektronen werden durch ein zweites Rasterelektronenpaar exakt wie der Primärelektronenstrahl abgelenkt, sodass der ursprünglich gescannte Bereich der Probe mit den zugehörigen Detektorsignalen auf einem Schirm abgebildet werden können. Modernere Mikroskope nutzen eine digitale Simulation dieses analogen Verfahrens, um die Detektorsignale auf einen Flachbildschirm übertragen zu können [86].

In dieser Arbeit wird das MERLIN™ FE-REM der Firma ZEISS verwendet, um hochaufgelöste Bilder der Oberfläche und von Querschliffen von feuerverzinkten Blechen zu erzeugen. Der Probentisch des Gerätes verfügt über insgesamt sechs Freiheitsgrade, um die Probe präzise positionieren und ausgewählte Bereiche scannen zu können. Mithilfe des REMs können daher sowohl morphologische Eigenschaften eines ZM-Überzugs untersucht als auch Maße in x - und y -Richtung von Strukturen sowie Phasen im oder auf dem Überzug exakt bestimmt werden. Wenn nicht näher angegeben, dann wurden die Bilder von der Draufsicht der ZM-Oberfläche oder während der FIB-Präparation mittels SE-Detektor bei einer Spannung von 5 kV aufgenommen. Bei den Aufnahmen im Querschliff wurden größere Beschleunigungsspannungen in Höhe von 20 kV eingestellt.

4.1.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Wie der Name es bereits vermuten lässt, wird im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) eine dünne Probe von einem hochenergetischen Elektronenstrahl durchleuchtet. Kontraste aufgrund des lokal variierenden Streu- und Beugungsverhaltens der Elektronen können mithilfe eines elektromagnetischen Linsensystems visualisiert werden. Gemäß den Theorien von de Broglie können die Elektronen als Materiewelle mit einer Wellenlänge

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} \quad (4.1.1)$$

aufgefasst werden, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und p_e den Impuls des Elektrons darstellt [87]. Hin zu hohen Beschleunigungsspannungen U_B gelten die Gesetze der speziellen Relativitätstheorie und für die Wellenlänge der beschleunigten Elektronen ergibt sich

$$\lambda_e = \frac{hc}{\sqrt{eU_B(2m_e c^2 + eU_B)}}, \quad (4.1.2)$$

wobei m_e die Ruhemasse des Elektrons, e die Elementarladung und c die Lichtgeschwindigkeit darstellen [88]. Das Auflösungsvermögen des TEMs liegt in der Größenordnung der Wellenlänge der Elektronen, die in der Theorie selbst bei niedrigen Beschleunigungsspannungen in Höhe von 10 bis 20 kV in einem subatomaren Bereich von ungefähr 0,1 Å liegt.

Wie bereits in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 erläutert, gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie ein primärer Elektronenstrahl mit der Probe wechselwirken kann. Analog zum REM werden die Elektronen je nach atomarer Beschaffenheit, Kristallstruktur und Orientierung des zu untersuchenden Feststoffs unterschiedlich gestreut [89]. Wenn die Zentren, an denen Elektronen elastisch gestreut werden, Teil einer sich periodisch fortsetzenden kristallinen Struktur sind, dann können an diesen Bereichen der Probe ebenso Beugungsphänomene auftreten. Der wesentliche Aufbau des TEMs ermöglicht zwei verschiedene Arbeitsweisen, die in Abbildung 34 dargestellt werden. Durch das Hintereinanderschalten der Objektiv-, der Zwischen- sowie der Projektivlinse kann ein dreistufig vergrößertes Abbild des beleuchteten Bereichs der Probe auf einen Schirm projiziert werden. Dabei wird je nach Blendeneinstellung entweder die Intensität des transmittierten oder des gestreuten Anteils des Elektronenstrahls betrachtet. Im Zuge der Hellfeldabbildung werden die transmittierten Strahlanteile gemessen und die gestreuten Strahlen durch die Aperturblende hinter der Objektivlinse absorbiert [90]. Bei der Dunkelfeldaufnahme wird die Position der Blendenöffnung so verschoben, dass die nicht abgelenkten Elektronen herausgefiltert und die gestreuten Elektronen detektiert werden. Durch eine rasternde Fahrweise des Elektronenstrahls können so Bilder zusammenhängender Bereiche der Probe erzeugt werden.

In einem zweiten Arbeitsmodus des TEMs kann das Beugungsdiagramm des Elektronenstrahls detektiert werden, indem die Öffnungen der Blenden vergrößert und Linsenstärken angepasst werden. Somit werden sowohl die wechselwirkungsfrei transmittierten Elektronen als auch die gebeugten beziehungsweise elastisch gestreuten Anteile des Strahls auf den Detektorschirm projiziert und es entsteht ein zweistufig vergrößertes Beugungsdiagramm. Gemäß der Abbildung 33 kann von dem erhaltenen Beugungsbild auf die kristallinen Eigenschaften des beleuchteten Bereichs geschlossen werden.

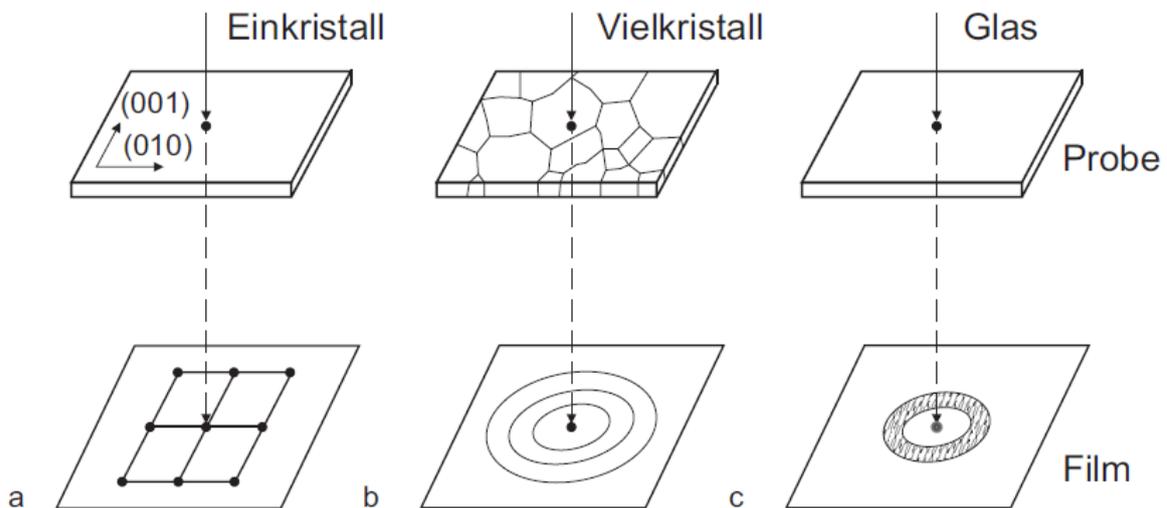


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Beugungsbilder a) Punktdiagramm = Einkristall, b) Ringdiagramm mit scharfen Ringen = Vielkristall, c) Wenige diffuse Ringe = amorpher Festkörper [91].

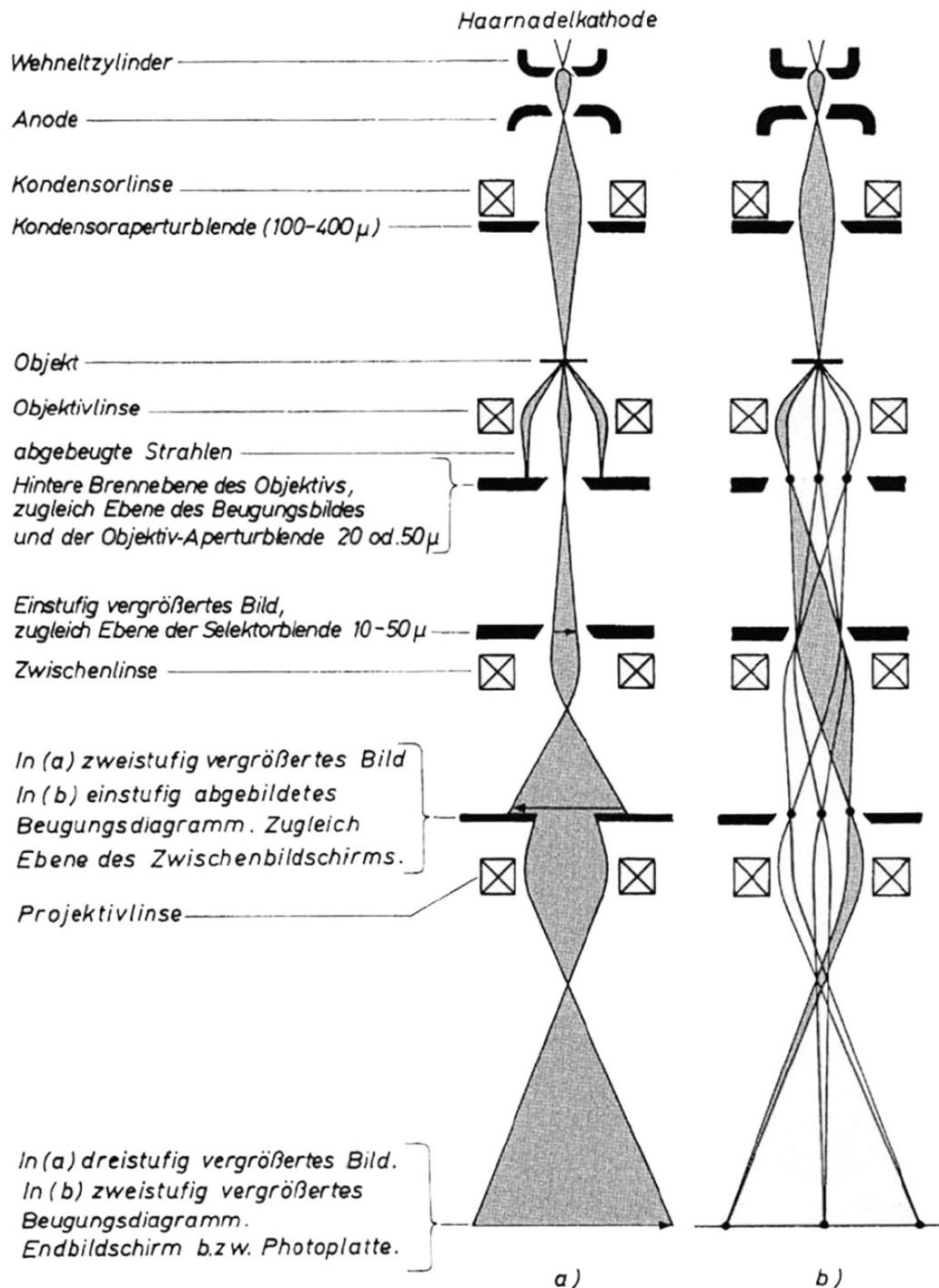


Abbildung 34: Skizzierter Aufbau der beiden Arbeitsmodi des TEMs – a) abbildendes Verfahren, b) Verfahren zur Darstellung des Beugungsdiagrammes [92].

Das Funktionsprinzip des TEMs verdeutlicht, dass streuungsbedingte Kontraste nur durch hinreichend dünne Probensysteme erreicht werden können. Um die für die Bildgenerierung notwendige Transmission der Elektronen gewährleisten zu können, sind Proben mit einer Dicke unterhalb von 100 nm wünschenswert [93].

Damit Beugungsdiagramme erfolgreich gedeutet werden können, sollten die entsprechenden Informationen aus lediglich einer Phase der Probe stammen. Hierfür ist ein geringer

Durchmesser des Primärelektronenstrahls und ein präziser Fokus des zu untersuchenden Bereichs von Vorteil.

Einige der in dieser Arbeit generierten Bildaufnahmen wurden mittels eines *JEM-2100F* Mikroskops der Firma *JEOL* erstellt. Die bildgebende Mikroskopie der Oxidschicht betrachteter Überzüge hingegen wurde an einem hochauflösendem Transmissionmikroskop (HR-TEM) am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Das entsprechende Gerät, das *FEI Titan G2 80-200 CREWLEY*, kann sowohl die Struktur als auch die chemische Zusammensetzung auf einer atomaren Skala auflösen [94]. Durch die Überlagerung von Informationen des Streu- sowie des Beugungsverhaltens ist bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV eine Punktauflösung von 2,4 Å erreichbar.

4.2 Techniken der Spektroskopie

Durch spektroskopische Messverfahren können sich ausbreitende Teilchen oder elektromagnetische Wellen hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie Energie, Masse oder Wellenlänge unterschieden und zerlegt werden. Die so entstehenden Intensitätsverteilungen, auch Spektren genannt, liefern oftmals Informationen über die chemische Beschaffenheit einer untersuchten Oberfläche. Allerdings variiert je nach experimenteller Methode die Informationstiefe, sodass eine umfassendere chemische Analyse der in dieser Arbeit behandelten ZM-Oberflächen durch eine Kombination mehrerer spektroskopischer Verfahren erzielt wird.

4.2.1 Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)

Mithilfe der optischen Glimmentladungsspektroskopie (englisch *glow discharge optical emission spectroscopy*, GD-OES) kann die chemische Zusammensetzung einer metallischen, oberflächennahen Schicht quantitativ analysiert werden. Hierfür wird die zu untersuchende Seite der Probe so in das Gerät eingesetzt, dass sie im elektrischen Kontakt mit der Kathode der Glimmentladungsquelle steht.

Wie in Abbildung 35 dargestellt, ist die als Kathode fungierende Probe durch einen O-förmigen Dichtring von der ringförmigen Anode getrennt. In der Kammer der Entladungsquelle herrscht zunächst ein Vakuum, bevor Argon-Gas eingeleitet wird und ein Basisdruck von 0,5 bis 10 hPa eingestellt wird [95]. Durch das Anlegen einer hohen Gleichspannung (zum Beispiel 700 bis 800 V) zwischen Anode und Kathode werden Leitungselektronen aus der Probenoberfläche in Richtung der Anode beschleunigt. Es findet eine Ionisation des Argon-Gases statt, sodass weitere Elektronen freigesetzt und beschleunigt werden, die auf ihrem Weg zur Anode wiederum weitere Argon-Atome ionisieren. Dieser Prozess setzt sich lawinenartig fort und die Dichte der Ladungsträger nimmt so lange zu, bis das Argon-Gas den Zustand eines Plasmas erreicht. Die im Zuge dieses Prozesses entstehenden Argon-Kationen werden zur Kathode hin beschleunigt und es kommt beim Auftreffen auf die Probenoberfläche zum Abtrag von Atomen. In einer idealisierten Vorstellung handelt es sich um einen planparallelen Abtrag der Oberfläche. In Wirklichkeit ist dieser jedoch abhängig von der Beschaffenheit der Probe, dem Anodendurchmesser, dem Abstand von Kathode und Anode sowie der elektrischen Spannung [96]. In der Folge werden die herausgeschlagenen Atome durch Zusammenstöße mit den im Plasma

befindlichen Ladungsträgern in energetisch angeregte Zustände versetzt, die unter Aussendung eines Lichtquants wieder in energetisch niedrigere Zustände zurückfallen. Die Wellenlänge des derart emittierten Lichts ist elementspezifisch, sodass die Messung des Lichtspektrums Aufschluss über die Elementzusammensetzung der abgetragenen Atome gibt [97]. Über ein Quarzfenster können die Photonen das Ende der Anodenöffnung verlassen und so in ein optisches Spektrometer gelangen, in dem eine derartige Messung ermöglicht werden kann.

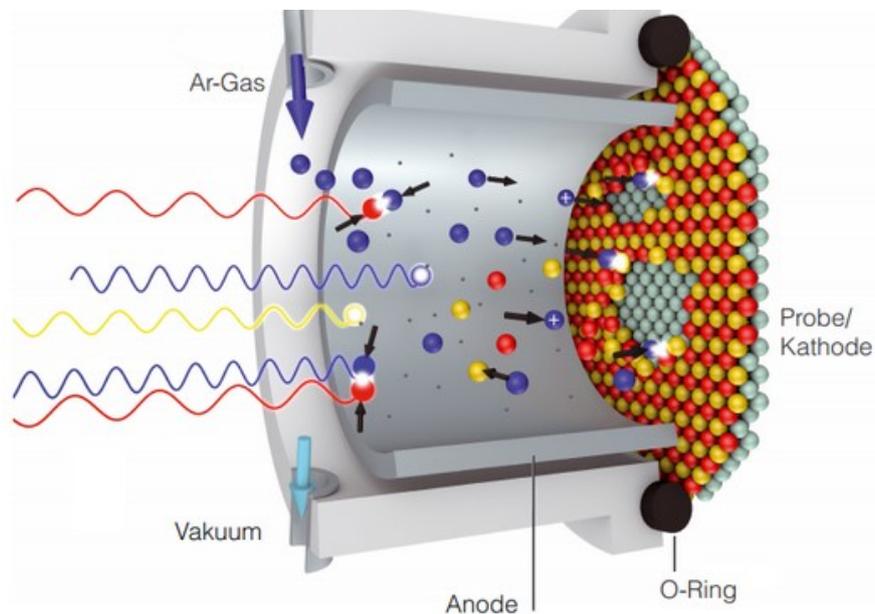


Abbildung 35: Veranschaulichung der in der Glimmentladungsquelle nach Grimm stattfindenden Prozesse – Beschleunigung der Argon-Kationen auf die Probenoberfläche, Wechselwirkung der gelösten Atome mit dem Plasma, Emission von Licht mit elementspezifischer Wellenlänge [98].

Das aus der Kammer der Glimmentladungsquelle gesendete Licht wird gemäß dem in Abbildung 36 dargestellten Aufbau durch eine Linse auf die Spaltöffnung eines Rowland-Kreises fokussiert. Nach Passieren des Eintrittsspalts trifft das weiße Licht auf ein holographisches Gitter, welches das Licht in seine spektralen Bestandteile zerlegt. An einer Vielzahl von Austrittsspalten befinden sich dann Photomultiplier, welche die Intensität der spektralen Anteile messen und schließlich zu einem Spektrum zusammenführen. Jeder Austrittsspalt erfasst dabei eine Spektrallinie, die für nur ein einziges Element spezifisch ist, sodass sich die gemessenen Intensitäten nach Kalibrierung mit Hilfe von Referenzmaterialien bekannter Zusammensetzung in quantitative Elementzusammensetzungen übersetzen lassen. Als Alternative können CCD-Zeilen eingesetzt werden, über deren Ortsauflösungsvermögen die Zuordnung zur Wellenlänge möglich ist. Da unter dem Einfluss der Gleichspannung mit der Zeit weiter Atome von der Probenoberfläche abgetragen werden, ermöglichen in zeitlichen Abständen aufgenommene Spektren die Aufnahme der chemischen Zusammensetzung im Tiefenprofil. Die letztliche Quantifizierung anhand der Signalintensitäten ist äußerst komplex und berücksichtigt unter anderem die Sputerraten von den in der Probe befindlichen Phasen [99]. Hierbei bezeichnet die Sputterrate im Allgemeinen die Menge der während des Ionenätzvorgangs abgetragenen Atome pro Zeiteinheit. In Bezug auf den Feuerzink-Überzug wird das quantitative Tiefenprofil auf Grundlage der Norm ISO 16962:2017 berechnet.

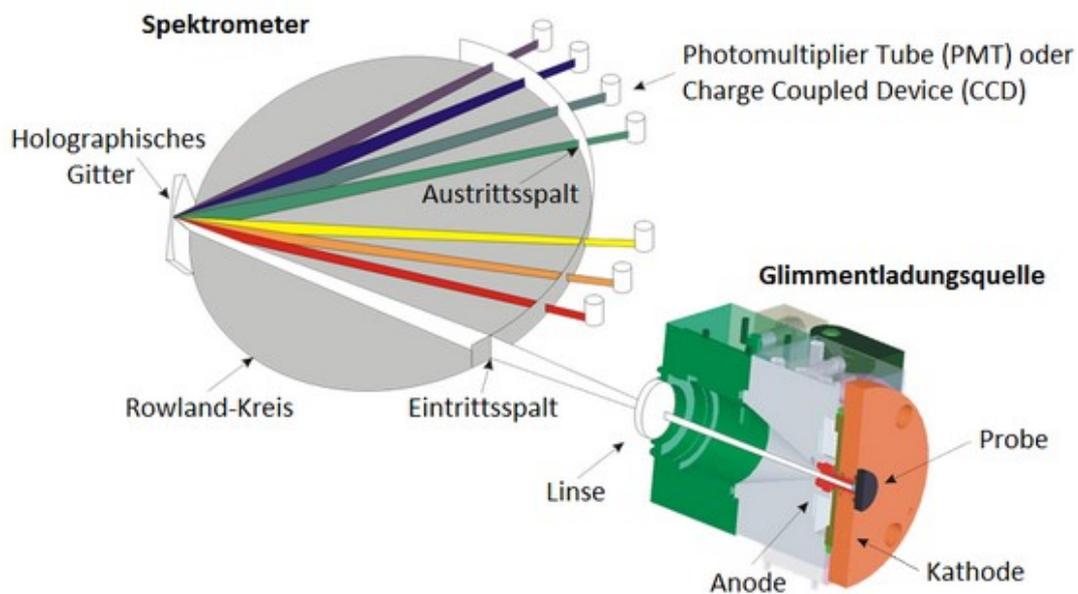


Abbildung 36: Schematischer Aufbau einer GD-OES – in der Glimmentladungsquelle wechselwirken Bestandteile der Probenoberfläche mit einem Argon-Plasma und emittieren dabei Licht, das durch ein Spektrometer in seine einzelnen Bestandteile zerlegt wird [98].

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Spektrometer ist das *GDA 750 HR* der Firma *Spektruma*. Bevor das finale Plasma mit einem Argon-Basisdruck von 2,6 hPa durch einen Anodenstrom von 20 mA gezündet wird, erfolgt eine Spülung der Kammer mit Argon-Gas (Zeit: 5 s) sowie die Zündung eines Vorplasmas (Anodenstrom: 2,5 mA, Ziel-Kammerdruck: 2 hPa), das insgesamt 25 s wirkt. Dieser Vorbehandlungsprozess dient der Beseitigung von Kontaminationen und hilft dementsprechend bei der Quantifizierung von Elementgehalten im oberflächennahen Bereich der Probe [100]. Ein aufgenommenes Tiefenprofil bezieht sich auf die Stelle der Oberfläche, die mit dem Plasma wechselwirkt. Bei jeder Messung wurde ein Anodenstück mit einer 4 mm durchmessenden Ringöffnung ausgewählt, sodass der erfasste Messfleck letztlich auch einen Durchmesser von 4 mm besitzt.

4.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Das Verfahren der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (englisch *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) steht häufig als ein zusätzliches Werkzeug in Elektronenmikroskopen zur Verfügung, mit dem die chemische Analyse von Phasen auf der Probenoberfläche gewährleistet werden kann.

In der Probe vorhandene Atome werden im Zuge inelastischer Streuvorgänge des Primärelektronenstrahls in einen angeregten Zustand versetzt, sodass gemäß dem Abschnitt 3.2.3 Röntgenquanten emittiert werden. Anhand der energieabhängigen Intensitätsverteilung der charakteristischen Röntgenstrahlung kann darauf rückgeschlossen werden, ob und in welcher Menge ein Element an der Probenoberfläche vorhanden ist. Auftretende Spektrallinien eines Elementes werden derart benannt, dass der erste Buchstabe (K, L, M etc.) die innere Schale des Atoms kennzeichnet, die am elektronischen Übergang beteiligt ist. Ein zweiter griechischer Buchstabe (α , β , γ etc.) gibt Auskunft darüber, aus welcher äußeren Schale das Elektron

in die Innere übergegangen ist. Der Buchstabe α steht dabei für einen Sprung in der Hauptquantenzahl von $\Delta n = 1$, der Buchstabe β für $\Delta n = 2$ und so weiter. Die beispielsweise bei 8,64 eV liegende $K\alpha$ -Linie des Zinks gibt die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung an, die aus dem elektronischen Übergang von der L- in die K-Schale resultiert [101]. Die Größe des durch die Primärelektronen angeregten Probenvolumens hängt unter anderem von der Beschleunigungsspannung sowie der chemischen Beschaffenheit der Probe ab. Eine höhere Spannung verleiht den Primärelektronen mehr Energie, sodass weitere unelastische Streuvorgänge in tieferen Regionen der Probe stattfinden können. Sind in der Probe Elemente mit größerer Ordnungszahl vorhanden, dann steigt die Wahrscheinlichkeit für die Rückstreuung der Primärelektronen und deren mittlere Eindringtiefe sinkt. Der Großteil der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung entstammt, wie in Abbildung 37 dargestellt, dem unteren Teil des angeregten Volumens, der sogenannten Anregungsbirne. Die dort erzeugten Röntgenphotonen strahlen in alle Raumrichtungen ab; nur ein Teil dieser Strahlung, der von der bis zum Austritt aus der Probe zurückgelegten Strecke sowie der Probenzusammensetzung abhängt, gelangt zum EDX-Detektor und wird dort registriert.

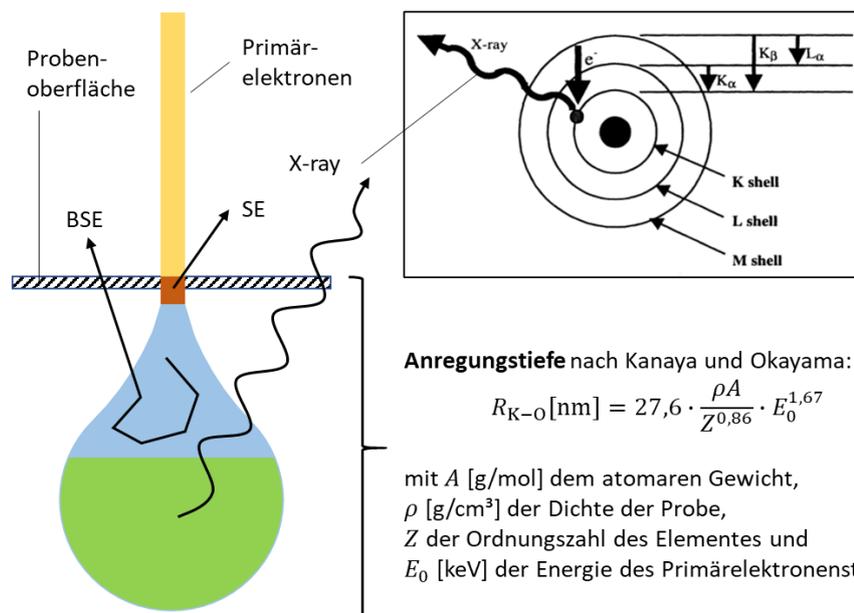


Abbildung 37: Angeregtes Probenvolumen bei Bestrahlung mit Primärelektronen inklusive Darstellung des elektronischen Übergangs im Schalenmodell [102] und der Angabe der Formel für die Anregungstiefe nach Kanaya und Okayama [103].

Anhand einer Vielzahl von Monte-Carlo Simulationen beläuft sich die Informationstiefe des EDX-Verfahrens je nach angelegter Beschleunigungsspannung, Material, sowie Auftreffwinkel des Primärelektronenstrahls auf 0,1 bis 10 μm [104, 105]. Gemäß der Anregungsbirne liegt der Ursprung der Röntgenstrahlung im Vergleich zu dem der Sekundär- und Rückstreuungselektronen wesentlich tiefer, sodass eine systematische Abweichung zwischen den mittels EDX analysierten und den im REM erkennbaren Phasen vorliegen kann [92].

EDX-Detektoren können sowohl im REM als auch im TEM verbaut sein und sind in der Lage die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten nicht nur punktwise, sondern auch rasternd zu analysieren. Das laterale Auflösungsvermögen des entsprechenden

Elementverteilungsbildes wird durch die Größe der Anregungsbirne bestimmt, wobei die Anregungsbirne im TEM aufgrund der geringen Probendicke wesentlich kleiner ist als im REM und daher kleinere Strukturen durch die EDX-Analyse im TEM besser aufgelöst werden können.

Eine quantifizierende Elementanalyse erfolgt durch die Aufnahme des Röntgenspektrums mittels Halbleiterdetektoren. Durch die regelmäßige Messung von Kalibrierstandards gemäß der DIN ISO 22309 wird die Quantifizierbarkeit des EDX-Systems sichergestellt [106]. Der in dieser Arbeit im REM verwendete EDX-Detektor ist ein *Octane Elect* der Firma *EDAX* mit einer Detektorfläche von 30 mm². Es handelt sich hier um einen Siliziumdrift-detektor, der im Winkel von 34° zur Normalen der Probenoberfläche positioniert wird. Im TEM wurden die Verteilungsbilder an dünnen Lamellen mit Hilfe eines integrierten *Oxford INCA Energy TEM 200 EDS* Detektors durchgeführt.

4.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) ermöglicht die quantitative chemische Analyse der ersten Nanometer einer Oberfläche sowie die Bestimmung der Bindungszustände von vorhandenen Elementen. Gemäß dem photoelektrischen Effekt werden bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht Photoelektronen aus dem Festkörper gelöst, deren kinetischen Energien Informationen über die vorliegenden Elemente und Bindungsformen liefern.

In der Folge von inelastischen Wechselwirkungsprozessen wird die Energie eines Röntgenphotons vollständig auf ein gebundenes Elektron übertragen. Dabei wird das Elektron derart herausgeschlagen, dass es einen Impuls in Richtung Oberfläche erfahren kann. Sofern bei der Diffusion des Elektrons hin zur Grenzfläche keine inelastische Streuung an weiteren Elektronen stattfindet, verlässt das sogenannte Photoelektron den Festkörper und gelangt mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi_{\text{Sp}} \quad (4.2.1)$$

in das Spektrometer, wobei ν die Eingangsfrequenz der Röntgenstrahlung, E_{B} die Bindungsenergie und Φ_{Sp} die Austrittsarbeit des Spektrometers angibt [107].

Der grundlegende Aufbau des Spektrometers kann der Abbildung 38 entnommen werden und besteht aus einer rasternden Elektronenquelle, einer Anode, einem Monochromator sowie einem Halbkugelanalysator mit mehrkanaligem Detektorsystem. Elektronen aus der Quelle werden auf eine Aluminiumanode beschleunigt, sodass es im Zuge der inelastischen Streuprozesse zur Freisetzung charakteristischer Röntgenstrahlung kommt. Um das aus der Anode emittierte Röntgenspektrum auf eine Wellenlänge zu reduzieren, wird die Strahlung an einem gebogenen Quarzkristallmonochromator reflektiert. Das monochromatische Röntgenlicht mit der Frequenz ν wechselwirkt mit der Probe und bewirkt die Emission von Photoelektronen, die in der Folge durch eine elektrostatische Linse fokussiert werden. Durch die gezielte Einstellung des Fokus sowie das Anlegen einer Gegenspannung können nur Photoelektronen mit entsprechenden kinetischen Energien den Eintrittsspalt des Analysators passieren. Im Analysator erfolgt eine energieabhängige Aufweitung des Elektronenstrahls und die einzelnen

Detektoren des Mehrkanalsystems registrieren die zum jeweiligen Energieintervall gehörende Intensität der emittierten Photoelektronen.

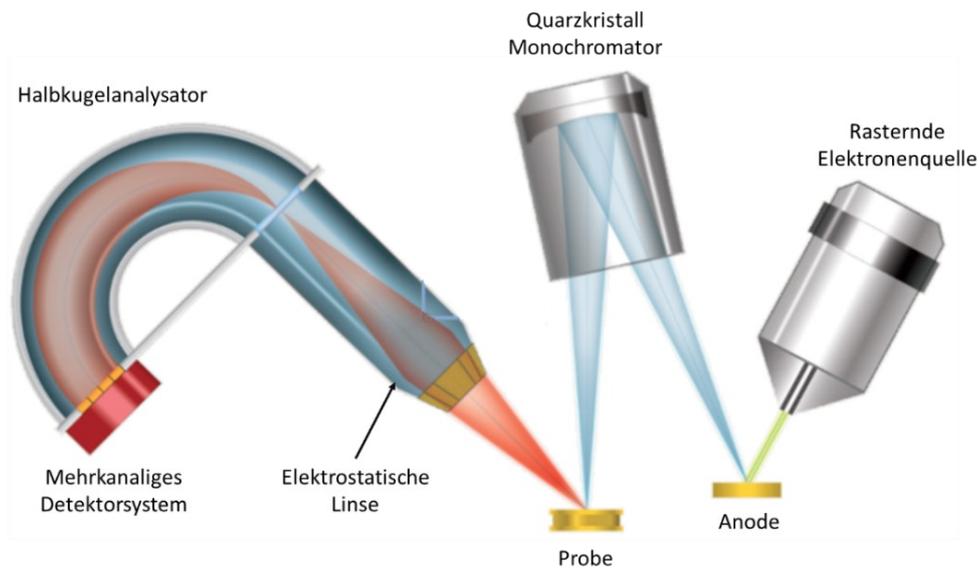


Abbildung 38: Grundlegender Aufbau eines Spektrometers für XPS [108].

Da die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{Sp} eine verhältnismäßig kleine und nahezu konstante Größe darstellt, ist die detektierte Intensität der Photoelektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} gemäß der Gleichung 3.2.1 direkt proportional zu dem Anteil der Elektronen, die im Festkörper eine Bindungsenergie E_B aufweisen und wechselwirkungsfrei an die Grenzfläche diffundieren. Die inelastische mittlere freie Weglänge λ der Elektronen im Festkörper ist deshalb ein Maß für die Informationstiefe der XPS. Wie in Abbildung 39 gezeigt, existiert ein experimenteller Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie eines Elektrons, die im XPS-Experiment durch die Anregungsenergie $h\nu$ der Röntgenphotonen gegeben ist, sowie der inelastischen mittleren freien Weglänge λ_m gemessen in atomaren Lagen. Die aus der Aluminiumanode gesendeten Röntgenquanten mit einer Energie von 1,487 keV verursachen demnach die Emission von Photoelektronen, deren Ursprung im Mittel in den ersten zehn Atomlagen liegt [109].

Eine besonders sensitive Anregung einer oberflächennahen Schicht mit einer Dicke von etwa ein bis drei Atomlagen erfolgt durch die Bestrahlung der Probe mit niederenergetischer Röntgenstrahlung im Bereich von 20 bis 200 eV [110]. Derartige Röntgenquanten können in einem Synchrotron erzeugt werden, wenn Elektronen mit relativistischen Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Die dabei entstehende Synchrotronstrahlung breitet sich tangential zur Bewegungsrichtung der Teilchen aus und zeichnet sich durch ihr breites sowie kontinuierliches Spektrum aus. In Ringbeschleunigern können gepulste Elektronenpakete ausgekoppelt und in eine lineare Magnetanordnung, einen sogenannten Undulator, eingespeist werden. Dort erfahren die Elektronen sinusförmige Auslenkungen, sodass es wie in Abbildung 40 schematisch dargestellt zu Interferenzphänomenen der emittierten Synchrotronstrahlung kommt [111]. Durch eine Anpassung der Magnetfeldstärke innerhalb des Undulators sowie die Verwendung eines Gittermonochromators kann die Wellenlänge der Strahlung gezielt eingestellt werden, bevor sie mit einer Probe in der an die Strahllinie angeschlossenen XPS-Kammer wechselwirkt.

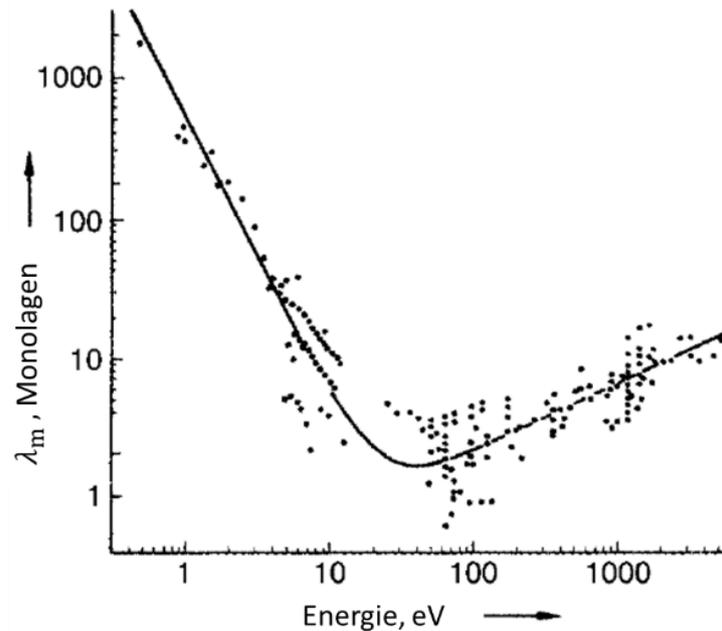


Abbildung 39: Zusammenstellung experimenteller Daten der inelastischen mittleren freien Weglänge λ_m von Elektronen im Festkörper gemessen in Monolagen als Funktion der kinetischen Energie [112].

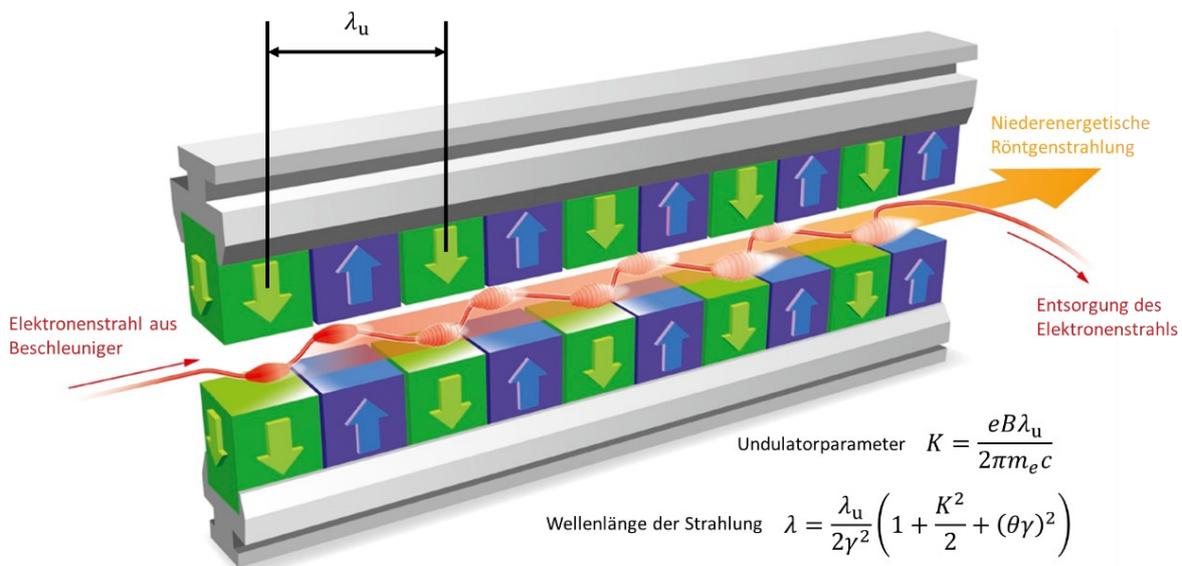


Abbildung 40: Strahlenverlauf von Elektronen im Undulator eines Teilchenbeschleunigers, in dem sich im Abstand von λ_u die alternierende Anordnung der magnetischen Pole sowie die vorliegende Magnetfeldstärke B wiederholt. Die Wellenlänge λ der emittierten Synchrotronstrahlung ist von dem Undulatorparameter K , dem Lorentzfaktor γ und dem halben Öffnungswinkel θ der Strahlkeule abhängig [113].

Durch die im Zuge der XPS bestimmten kinetischen Energien der Photoelektronen ist es gemäß der Gleichung 4.2.1 möglich, auf den Absolutwert der Bindungsenergie im Festkörper zu schließen, sofern die Austrittsarbeit des Spektrometers bekannt ist.

Zwischen der metallischen Probe sowie dem Spektrometer besteht ein elektrischer Kontakt, sodass sich die Energieniveaus der schwach gebundenen Leitungselektronen beider Systeme

angleichen. Das Fermi-Niveau beziehungsweise die Fermi-Energie E_F gibt in diesem Kontext die höchste Energie eines im Leitungsband befindlichen Elektrons an. Durch die Wechselwirkung der einfallenden Röntgenstrahlung mit diesen Elektronen des Leitungsbandes entstehen wie in Abbildung 41 dargestellt Photoelektronen mit kinetischen Energien nahe aber dennoch unterhalb der ursprünglichen Röntgenphotonenenergie. Deshalb ist in diesem Bereich des energiedispersiven Spektrums der XPS ein Signalabfall zu beobachten, die sogenannte Fermi-Kante. Anhand der Position der Fermi-Kante $E_{kin,F}$, die per Definition mit einer Bindungsenergie von $E_B = 0$ eV einhergeht, lässt sich die Austrittsarbeit des Spektrometers berechnen zu

$$\Phi_{Sp} = h\nu - E_{kin,F} \quad (4.2.2)$$

sodass für den Absolutwert der auf das Fermi-Niveau bezogenen Bindungsenergie des detektierten Photoelektrons gilt [114]:

$$E_B = E_{kin,F} - E_{kin} \quad (4.2.3)$$

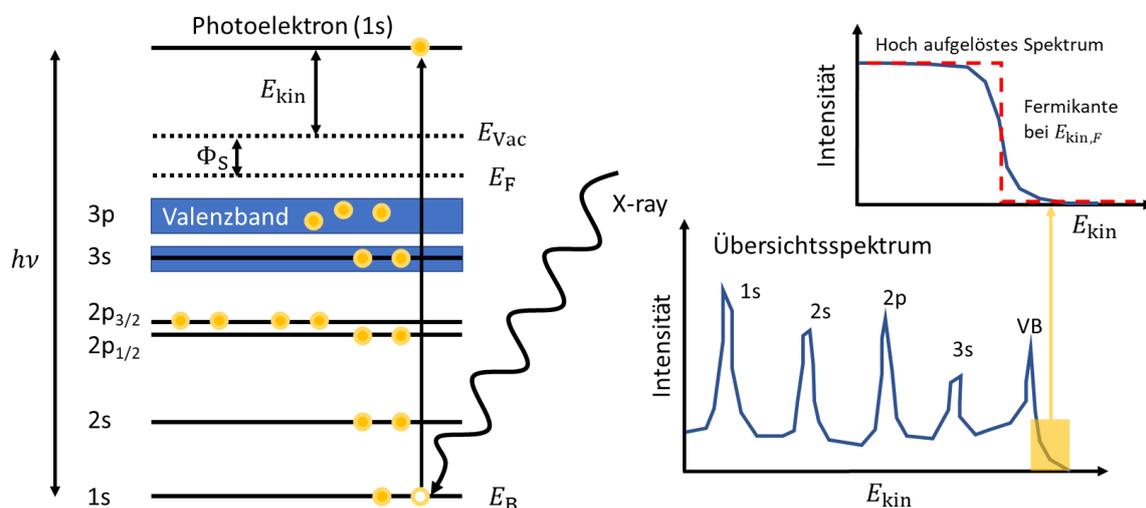


Abbildung 41: Links: Emission eines Photoelektrons dargestellt am Energieniveauschema, in dem besetzte Energiezustände durch gelb markierte Punkte gekennzeichnet sind. E_{Vac} kennzeichnet das Niveau, um ein Elektron aus dem Festkörper in das Vakuum zu überführen; Rechts: Das zugehörige skizzierte XPS-Übersichtsspektrum mit einer vergrößerten Ansicht der Fermi-Kante.

Von der Bindungsenergie eines Elektrons kann nicht nur auf das Element, sondern im Detail auf den Bindungszustand im jeweiligen Atomorbital geschlossen werden. Die Kennzeichnung der Orbitale ist gemäß den Beschreibungen im Abschnitt 3.2.3 durch die Angabe der Hauptquantenzahl n , der Bahndrehimpuls-Quantenzahl l sowie des Gesamtbahndrehimpulses $j = l \pm \frac{1}{2}$ eindeutig.

Im Rahmen der Analyse eines sogenannten Übersichtsspektrums, das die Intensitäten aller emittierten Photoelektronen erfasst, ist es möglich, die chemische Beschaffenheit der Probenoberfläche quantitativ auszudrücken. Um die relative Stoffmengenkonzentration c_i eines Elements i zu bestimmen, wird gemäß

$$c_i = \frac{A_i \cdot RSF_i}{\sum_i A_i \cdot RSF_i} \quad (4.2.4)$$

das Verhältnis des elementspezifischen integrierten Signals A_i eines ausgewählten Atomorbitals und der Summe der integrierten Signale aller auf der Probe detektierbaren Elemente gebildet. Dabei wird jedes Integral mit einem RSF-Wert (englisch *relative sensitivity factor*) gewichtet, der bei der Quantifizierung die Wahrscheinlichkeit der Photoelektronenemission des jeweiligen Elementes berücksichtigt [115]. Jeder Bindungszustand eines Elementes korrespondiert mit einer veränderten chemischen Umgebung, die wiederum einen Einfluss auf die Bindungsenergie des jeweiligen Photoelektrons hat. Durch die Signalform eines hochaufgelösten Spektrums können so detaillierte Informationen über die vorliegenden chemischen Bindungen des Elementes gesammelt werden.

Die im Zuge dieser Arbeit entstandenen Übersichtsspektren wurden an einem *PHI Quantera II* der *Physical Electronics GmbH* durchgeführt und mit Hilfe der Software *CasaXPS* ausgewertet [116]. Wenn nicht anders angegeben, ergeben sich die relativen Elementkonzentrationen als Mittelwert aus den Konzentrationen, die aus Übersichtsspektren drei Messpunkte hervorgehen. Hochaufgelöste Spektren wiederum wurden an der Strahllinie 11 des *DELTA*-Speicherrings (Dortmund Electron Accelerator) aufgenommen. Zur Auswertung wurde hier das Programm *UNIFIT* verwendet [117].

Zwecks hoher Signalintensitäten betrug der Kammerdruck während der Experimente maximal 1×10^{-8} mbar (*PHI Quantera II*) beziehungsweise 4×10^{-10} mbar (*DELTA*, Strahllinie 11). Ein Materialabtrag, um Informationen aus tieferen Schichten unterhalb der Oberfläche zu erhalten, wurde in beiden Fällen durch das Ionenätzen mit Argon realisiert, wobei sich der Abtrag beim *PHI*-Spektrometer auf eine Fläche von 2×2 mm² und beim *DELTA* auf 1×1 mm² bezieht.

4.2.4 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

Durch die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (englisch *Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS*) ist eine chemische Analyse der obersten Atomlagen einer Oberfläche möglich. Im Zuge dieses Verfahrens wird die im Ultrahochvakuum befindliche Probe mit einem primären Ionenstrahl beschossen, sodass durch die Kollision Stoßkaskaden erzeugt und Sekundärteilchen aus der Probenoberfläche herausgelöst werden. Einige dieser herausgeschlagenen Partikel liegen als geladene Ionen vor und können durch die Ablenkung in einem elektrischen oder magnetischen Feld hinsichtlich ihres Masse-Ladungs-Verhältnisses getrennt werden. Im Unterschied zu SIM-Spektrometern beispielsweise mit Sektorfeldanalysatoren wird im Fall von Flugzeitanalysatoren ein gepulster Primärionenstrahl verwendet, der eine zeitaufgelöste Detektion von geladenen Fragmenten unterschiedlicher Masse ermöglicht.

In der Abbildung 42 ist der schematische Aufbau eines ToF-SIMS-Geräts zu sehen. Der aus der primären Ionenquelle austretende Strahl durchläuft die Pulseinheit und wird daraufhin durch ein elektrostatisches Linsensystem auf die Probe fokussiert. Im Zuge inelastischer Stöße gibt ein eingedrungenes Primärion einen Teil seiner Energie an die in der Probe befindlichen Moleküle oder Atome ab, sodass diese aus ihren jeweiligen Bindungen gelöst werden und in der Folge weitere Stoßprozesse initiieren. Sekundärteilchen mit einem Impuls in Richtung Oberfläche sowie einer Energie größer als die notwendige Austrittsenergie sind in der Lage, die Probe zu verlassen. Die Sekundärionen einer festgelegten Polarität werden mit Hilfe eines

elektrischen Feldes in Richtung Flugzeitmassenanalysator beschleunigt [118]. Dort findet gemäß der Abbildung 43 eine Trennung der leichten und schweren Ionen statt, bevor diese an einem Reflektor reflektiert und anschließend in Abhängigkeit ihrer Masse zu verschiedenen Zeitpunkten den Detektor erreichen. Die am Detektor gemessene Intensität einer emittierten Sekundärteilchensorte variiert je nach Beschaffenheit der Probenoberfläche stark, sodass die ToF-SIMS vorrangig ein qualitatives Analyseverfahren ist.

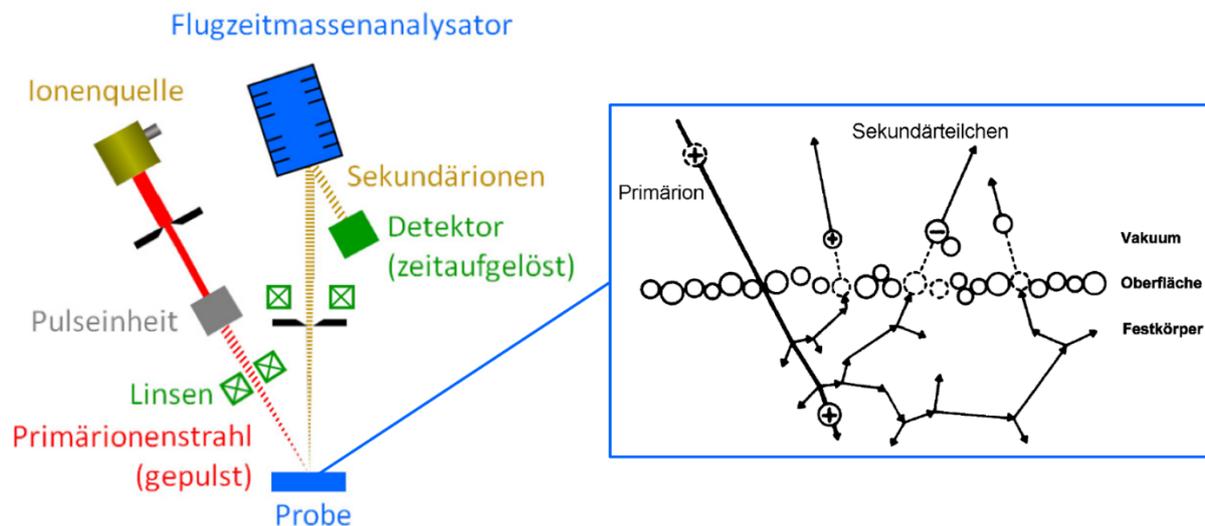


Abbildung 42: Schematischer Aufbau eines ToF-SIMS-Spektrometers [118], sowie grafische Darstellung der durch die Primärionen ausgelösten Stoßprozesse nahe der Probenoberfläche [119].

Durch die Ablenkung des gepulsten Primärionenstrahls mittels elektrischer Felder, ist eine rasternde Untersuchung der Oberfläche möglich. Um eine hohe Massenauflösung erreichen zu können, werden die Primärionen in kurze Pulse der Dauer von etwa 1 ns unterteilt. Eine derartige Bündelung sorgt für eine Verbreiterung des Primärionenstrahls und steht somit im Konflikt zu einer hohen lateralen Auflösung. Üblicherweise sind für eine laterale Auflösung von etwa 100 nm Pulslängen oberhalb von 100 nm notwendig [120]. Durch die Anpassung der Apertursystems zur Fokussierung des Primärionenstrahls kann eine Messung mittels ToF-SIMS in zwei unterschiedlichen Betriebsmodi durchgeführt werden, sodass je nach gewählter Pulslänge entweder mit hoher lateraler oder hoher Massenauflösung gemessen werden kann. Die Informationstiefe der ToF-SIMS hängt von einer Vielzahl von Parametern ab, wie unter anderem der Masse, Energie und dem Auftreffwinkel der Primärionen, als auch dem Ionisationsvermögen der Probe [119]. Kleinere Primärionen-Energien unterhalb von 1 keV zum Beispiel bewirken kleinere Stoßkaskaden, sodass das angeregte Probenvolumen, aus dem die Sekundärteilchen entstammen, reduziert wird. Atome nahe der Oberfläche werden in der Folge weniger stark durchmischt und je nach Substratbeschaffenheit können mittlere Informationstiefen von circa ein bis drei Monolagen erzielt werden [120, 121].

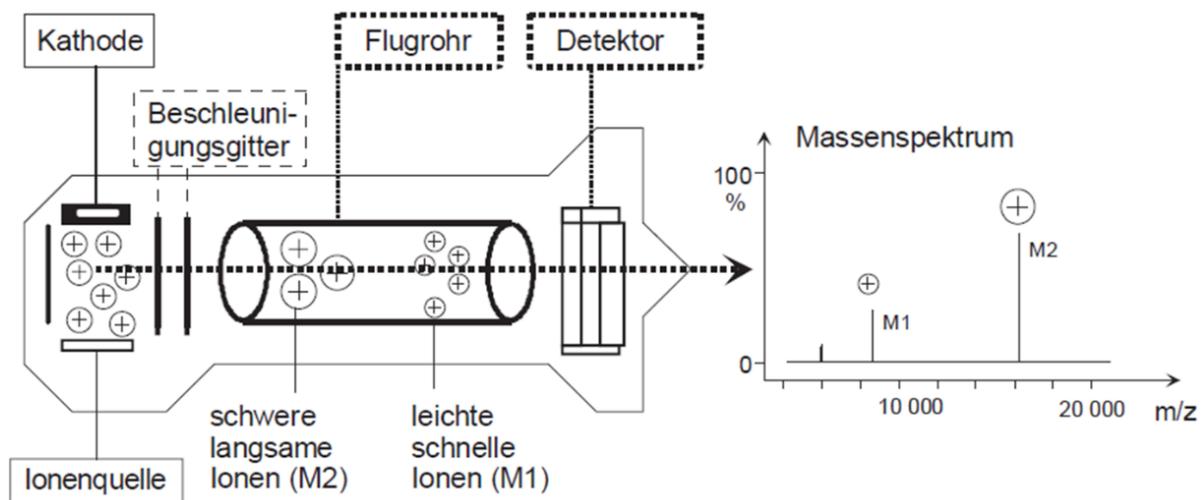


Abbildung 43: Funktionsprinzip des Flugzeitmassenanalysators – Ionen mit unterschiedlicher Masse werden beschleunigt und gelangen zeitversetzt zum Detektor [122].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zweidimensionale ToF-SIMS-Elementverteilungsbilder mit dem Instrument *TOF.SIMS 5* der Firma *IONTOF* erzeugt. Dabei wurde als Primärionenquelle Bismuth eingesetzt, wobei die Primärionen mit einer Spannung von etwa 20 kV unter einem Auftreffwinkel von 45° auf die Probenoberfläche beschleunigt worden sind. Im lateral hochaufgelösten Betriebsmodus beträgt die Auflösung weniger als 200 nm, im Modus mit hoher Massenaufklärung besitzt das Gerät ein Auflösungsvermögen kleiner als 12000. Während der Messungen wurde durchweg eine Primärionendosisdichte kleiner als 10^{12} Ionen/cm² eingestellt, sodass das Verhältnis von Primärionen zu Atomen an der Oberfläche 1 zu 10^3 entspricht und so aufgrund der geringen Wechselwirkungsdichte von einem annähernd nicht-destruktiven Verfahren ausgegangen werden kann [123].

Bei der Analyse der Ionensignale einer ZM-Oberfläche wurden im Rahmen dieser Arbeit die Signale der Mg⁺, Al⁺ und Zn⁺-Ionen ausgewertet. Andere Ionen- beziehungsweise Molekülfragmente, wie Metalloxide, wurden nicht betrachtet, da im Falle der Oxide entsprechende Signalintensitäten geladener Oxide/Hydroxid-Fragmente von Magnesium, Aluminium und Zink zu niedrig waren. Die auf der ZM-Oberfläche befindlichen Kohlenwasserstoff-signale, insbesondere Ölrückstände, werden in der Arbeit von Said thematisiert [124].

4.3 Techniken der Kristallstrukturanalyse

Neben der Erzeugung und Analyse von Elektronenbeugungsdiagrammen mit Hilfe des TEMs wurden im Rahmen dieser Arbeit noch weitere Verfahren eingesetzt, um die Kristallstruktur des ZM-Überzugs zu analysieren. Diese sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden, wobei auf die Funktionsweise der Methoden und die verwendeten Messaggregate eingegangen wird.

4.3.1 Röntgendiffraktion (XRD)

Gemäß den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 3.2.2 können monochromatische Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge λ an periodischen Strukturen gebeugt werden. Dieser Effekt

wird im Rahmen der Röntgendiffraktion (englisch *X-Ray diffractometry*, XRD) genutzt, um die kristallinen Phasen in Festkörpern zu identifizieren. Die Bragg-Gleichung

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (4.3.1)$$

ist die Bedingung für die konstruktive Interferenz von Röntgenstrahlung, die am Kristallgitter gebeugt wird, wobei d_{hkl} den Abstand zweier beugender Netzebenen, θ der Einfallswinkel der Strahlung und $n\lambda$ ein natürliches Vielfaches der Wellenlänge darstellt. Mit Hilfe der Bragg-Bedingung, die aus der Laue-Bedingung hergeleitet werden kann [125], kann durch die Messung der Intensität von Beugungsreflexen unter Variation des Einfallswinkels auf die Abstände der beugenden Netzebenen in der untersuchten Probe geschlossen werden. Das Diffraktogramm einer reinen Kristallphase, in diesem Fall die gemessene Intensität der gebeugten Strahlung in Abhängigkeit des Winkels θ beziehungsweise des Abstandes d_{hkl} , ist charakteristisch für die jeweilige Phase. Dementsprechend können anhand des Diffraktogramms einer Legierung Aussagen über darin enthaltenen Kristallphasen getätigt werden, sofern die Reflexe einer Phase nicht vollständig durch Reflexe einer anderen Phase überlagert werden.

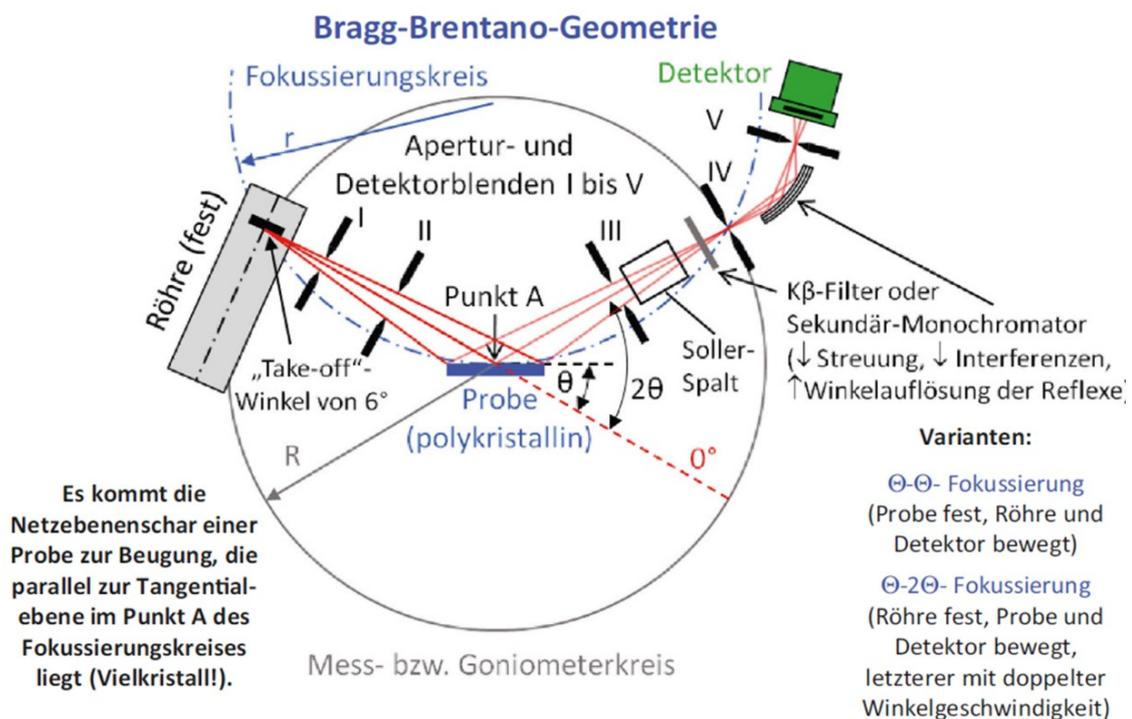


Abbildung 44: Prinzipieller Aufbau eines Diffraktometers zur Charakterisierung einer polykristallinen Probe (Bragg-Brentano-Geometrie) [126].

Für die Charakterisierung von polykristallinen Substanzen eignet sich der Messaufbau, der in Abbildung 44 zu sehen ist. Der Bragg-Brentano-Geometrie entsprechend erreicht Strahlung aus einer Röntgenröhre über ein System von Aperturblenden die Probe und wird an dieser gebeugt, wobei der Winkel α zwischen der Probenoberfläche und dem mittleren einfallenden Strahl entspricht. Stark divergente Anteile der gebeugten Röntgenstrahlung können durch einen Soller-Spalt unterdrückt werden [127]. Durch einen Göbelspiegel, einen parabolisch geformten Multischichtspiegel, wird die emittierte Strahlung gebündelt, parallelisiert und

monochromatisiert, sodass ein größerer Raumwinkelbereich genutzt und gleichzeitig eine höhere Intensität erreicht werden kann.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Röntgendiffraktometer ist das *X'Pert Pro MPD* der Firma *Philips/PanAnalytic*. Um eine oberflächennahe Charakterisierung der Kristallphasen gewährleisten zu können, wurde die Probe unter streifendem Einfall mit einem Winkel von $\alpha = 2^\circ$ bestrahlt. Als Quelle dient eine Kupferanode, die $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ emittiert. Der letztliche Messfleck auf der Probe hat einen Durchmesser von etwa 15 mm.

4.3.2 Elektronenrückstreubeugung (EBSD)

Um neben der Kristallstruktur ebenso die Orientierung von kristallinen Phasen bestimmen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Verfahren der Elektronenrückstreubeugung (englisch *electron backscatter diffraction*, EBSD) angewandt. Beim EBSD-Verfahren trifft ein gebündelter Elektronenstrahl auf die Probe und quasielastisch (zurück)gestreute Elektronen mit der Wellenlänge λ_e , die mit dem Winkel θ auf Netzebenen mit dem Abstand d_{hkl} treffen und somit die Bragg-Bedingung (Gleichung 4.3.1) erfüllen, werden gebeugt. Anhand des Beugungsverhaltens der reflektierten Elektronen und der so entstehenden Kikuchi-Pattern kann dann auf die kristallinen Eigenschaften und die Kristallorientierung des untersuchten Bereichs der Probe geschlossen werden [128]. Der schematische Aufbau des EBSD-Verfahrens ist in der Abbildung 45 dargestellt.

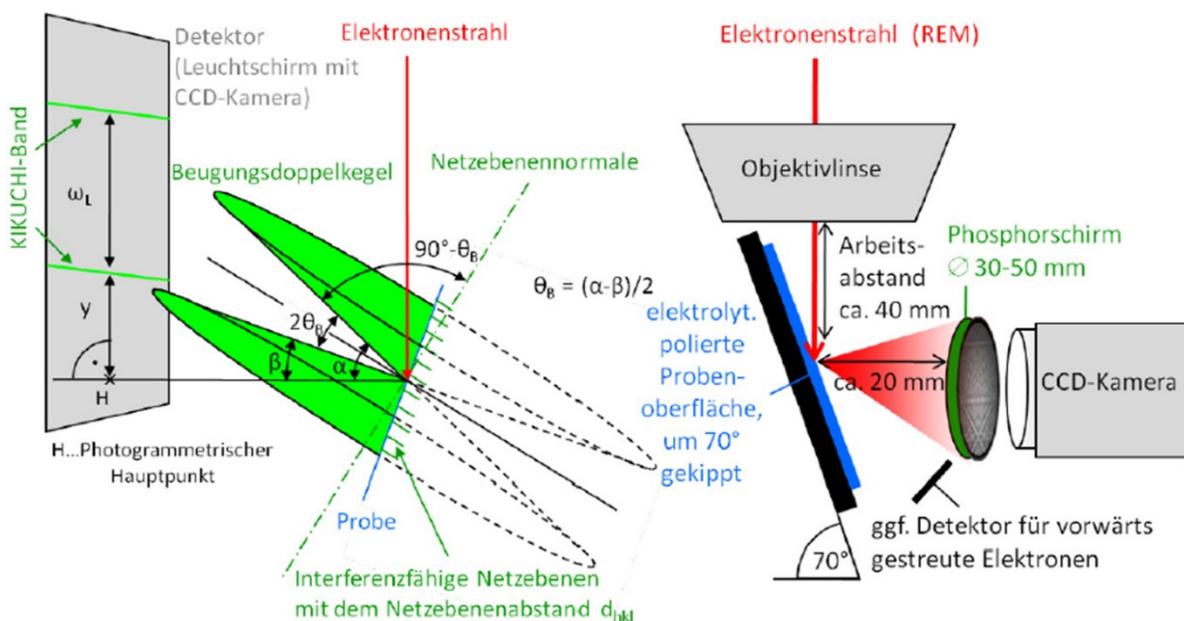


Abbildung 45: Skizze zur Entstehung von Kikuchi-Bändern (links) sowie schematischer Aufbau des EBSD-Verfahrens im REM [129].

Da für das Prinzip der Elektronenrückstreubeugung ein Elektronenstrahl notwendig ist, ist der Messaufbau für das EBSD-Verfahren üblicherweise im REM integriert. Der fokussierte Primärstrahl trifft in einem Winkel von 70° auf die polierte Probenoberfläche. Die

Sekundärelektronen werden in der Form eines Kegels an den periodischen Strukturen der Probenoberfläche gebeugt und treffen dann auf einen Phosphorschirm, dessen Flächennormale senkrecht zum Primärelektronenstrahl orientiert ist. Die projizierten Kegel, die aus der Bragg-Beugung an verschiedenen Netzebenen resultieren und einen Öffnungswinkel von $90^\circ - \theta$ besitzen, erscheinen auf dem Detektorschirm als sogenannte Kikuchi-Bänder. Ein Abgleich der als Geraden approximierten Bänder mit kristallografischen Vergleichswerten erfolgt automatisiert durch eine Auswertesoftware.

Für die durchgeführten Messungen wurde ein Detektorsystem der *Hikari Series* der Firma *Ametek* verwendet. Die Einstellung der EBSD-Untersuchungen erfolgt durch die Software *Team V4.5* der Firma *EDAX*. Eine Analyse der Kikuchi-Patterns wurde durch die Software *OIM Analysis v8*, ebenfalls von der Firma *EDAX*, bewerkstelligt. Bei den in dieser Arbeit getätigten EBSD-Messungen wurde eine Schrittweite von $0,08 \mu\text{m}$ gewählt. Die Körner wurden aus den Messpunkten konstruiert unter den Bedingungen, dass ein Korn aus mindestens fünf zusammenhängenden Messpunkten und zwischen benachbarten Punkten innerhalb dieses Kornes eine Missorientierung von höchstens 5° besteht. Der EBSD-Datensatz wurde zur Schärfung von Zellstrukturen und Verbesserung der Indizierung mit dem Software-Tool *NPAR* nachbehandelt. Die Probe wurde vor der Untersuchung in nichtleitende Einbettmasse eingebettet, wasserfrei mit Diamantpaste poliert und anschließend Kohlenstoff bedampft.

4.4 Tropfenkonturanalyse

Um die Benetzbarkeit einer metallischen Oberfläche quantitativ bewerten zu können, kann die Größe der Oberflächenenergie herangezogen werden. Ein Mittel zur Bestimmung der Oberflächenenergie stellt die Tropfenkonturanalyse dar, indem Prüfflüssigkeiten in Tropfenform auf die Probenoberfläche appliziert werden. Durch die Messung des sogenannten Kontaktwinkels θ zwischen der Konturlinie eines liegenden Tropfens und der Oberfläche ist dann gemäß der DIN EN ISO 19403-2 die Berechnung der Oberflächenenergie möglich [130].

Innerhalb einer flüssigen Phase wirken kohäsive Kräfte zwischen den Teilchen, welche die Phase zusammenhalten. Gemäß der Abbildung 46 fehlen an der Grenzfläche zu einer Gasphase Bindungspartner und die Moleküle an der Oberfläche des Fluids ordnen sich so an, dass eine Minimierung der freien Enthalpie des Systems stattfindet. Dies ist gleichbedeutend mit einer Minimierung der Oberfläche der Flüssigkeit und in der Folge nehmen Flüssigkeiten unter Nichtberücksichtigung der Gravitation Kugelformen an [131]. Diese tangential zur Oberfläche des Fluids gerichtete Grenzflächenspannung wird als Oberflächenspannung bezeichnet.

Wenn ein Tropfen an eine feste Phase angrenzt, so liegen andere zwischenmolekulare Kräfte vor. Mit den kohäsiven Kräften im Innern des Tropfens konkurrieren nun die adhäsiven Wechselwirkungen zwischen den Atomen an der Oberfläche des Festkörpers und den Teilchen der Flüssigphase. Je größer die adhäsiven Kräfte an der Grenzfläche, desto größer ist die benetzte Fläche des Festkörpers und dementsprechend stellt sich ein kleinerer Kontaktwinkel ein [132]. Gemäß der Beziehung von Young bildet sich im Schnittpunkt der Konturlinie des Tropfens und einer benetzten und planen Oberfläche ein Spannungsgleichgewicht [133]

$$\sigma_{g,s} = \sigma_{l,s} + \sigma_{g,l} \cos(\theta) , \quad (4.4.1)$$

wobei der Kontaktwinkel θ im Zuge der Tropfenkonturanalyse ermittelt werden kann, und $\sigma_{g,l}$ für die Oberflächenspannung der jeweiligen Prüfflüssigkeit steht. Die Größe $\sigma_{g,s}$ bezeichnet die zu bestimmende Oberflächenenergie der benetzten Oberfläche und $\sigma_{l,s}$ ist ein Term für die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff. Sämtliche Spannungen stellen eine Energie pro Fläche dar und besitzen somit die Einheit $\frac{J}{m^2} = \frac{N}{m}$.

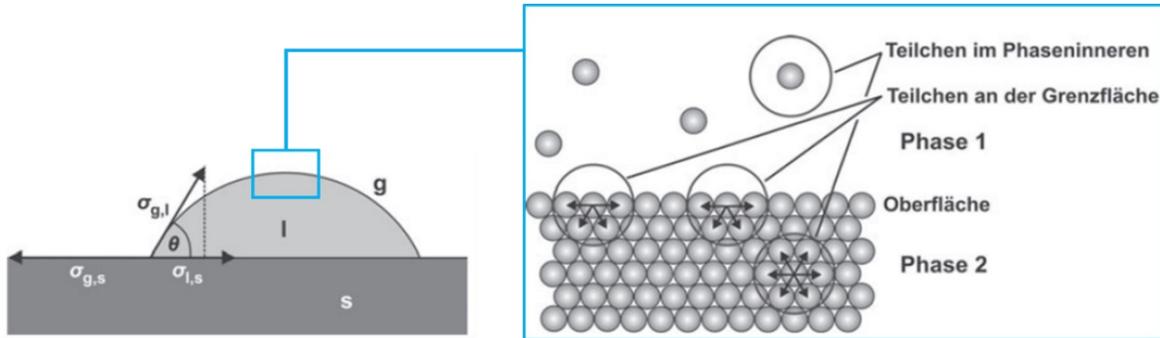


Abbildung 46: Grenzflächenspannungen und entstehender Randwinkel θ , wenn ein Tropfen eine plane feste Oberfläche benetzt, sowie modellhafte Darstellung von Teilchen an der Phasengrenze [134].

Die Oberflächenenergie eines Festkörpers ist äquivalent zu der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und ein Maß für die Energie, die nötig ist, um neue chemische Bindungen an der Oberfläche zu erzeugen [135]. Im OWRK-Modell, das von Owen, Wendt, Rabel und Kaeble entwickelt worden ist, wird davon ausgegangen, dass sich die Oberflächenenergie aus einem polaren und einem dispersen Anteil zusammensetzt [136, 137]. Aufbauend auf die Methode von Fowkes lässt sich die Grenzflächenspannung $\sigma_{l,s}$ formulieren zu [138]

$$\sigma_{l,s} = \sigma_{g,s} + \sigma_{g,l} - 2 \left(\sqrt{\sigma_{g,s}^D \sigma_{g,l}^D} + \sqrt{\sigma_{g,s}^P \sigma_{g,l}^P} \right), \quad (4.4.2)$$

wobei die Indices D und P jeweils den dispersen beziehungsweise polaren Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\sigma_{g,l}$ und der Oberflächenenergie der Festkörperoberfläche $\sigma_{g,s}$ angeben. Durch das Einsetzen der Gleichung 4.3.2 in die Beziehung von Young ergibt sich ein linearer Ausdruck, der die Form $y = mx + b$ annimmt:

$$\frac{\sigma_{g,l}(1 + \cos \theta)}{2 \sqrt{\sigma_{g,l}^D}} = \sqrt{\sigma_{g,s}^P} \sqrt{\frac{\sigma_{g,l}^P}{\sigma_{g,l}^D}} + \sqrt{\sigma_{g,s}^D} \quad (4.4.3)$$

Gemäß dem OWRK-Modell können nun die Kontaktwinkel einer Vielzahl von Prüfflüssigkeiten mit bekanntem dispersen und polarem Anteil der Oberflächenspannung auf einer Oberfläche mit unbekannter Oberflächenenergie ermittelt werden. Unter Verwendung der Gleichung 4.3.3 kann eine lineare Regression der einzelnen Messpunkte durchgeführt werden, sodass die Steigung $m = \sqrt{\sigma_{g,s}^P}$ und der Achsenabschnitt $b = \sqrt{\sigma_{g,s}^D}$ Informationen über den polaren und den dispersen Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers liefern. Die Gesamtoberflächenenergie $\sigma_{g,s}$ ergibt sich folglich aus der Summe der jeweiligen Anteile.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die statische Tropfenkonturanalyse mit dem *KRÜSS DSA 100* der Firma *KRÜSS GmbH* und der dazugehörigen Analysesoftware *KRÜSS DSA 4* vorgenommen. Die Nadel, durch die der Tropfen auf die Oberfläche appliziert worden ist, hat einen Durchmesser von 0,5 mm. Pro Prüfflüssigkeit wurden fünf Tropfenkonturen analysiert, wobei die Tropfen eine Größe von 2 μl besitzen und mit einer Dosiergeschwindigkeit von 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ auf die Oberfläche gebracht werden. Die Kontaktwinkelmessung erfolgt, indem wie in Abbildung 47 die Kontur des Tropfens durch ein Polynom gefittet und eine Basislinie manuell festgelegt wird. Als Prüfflüssigkeiten wurden Wasser, Ethylenglykol und Diiodmethan verwendet, deren Oberflächenspannungen in Tabelle 4 zu finden sind.

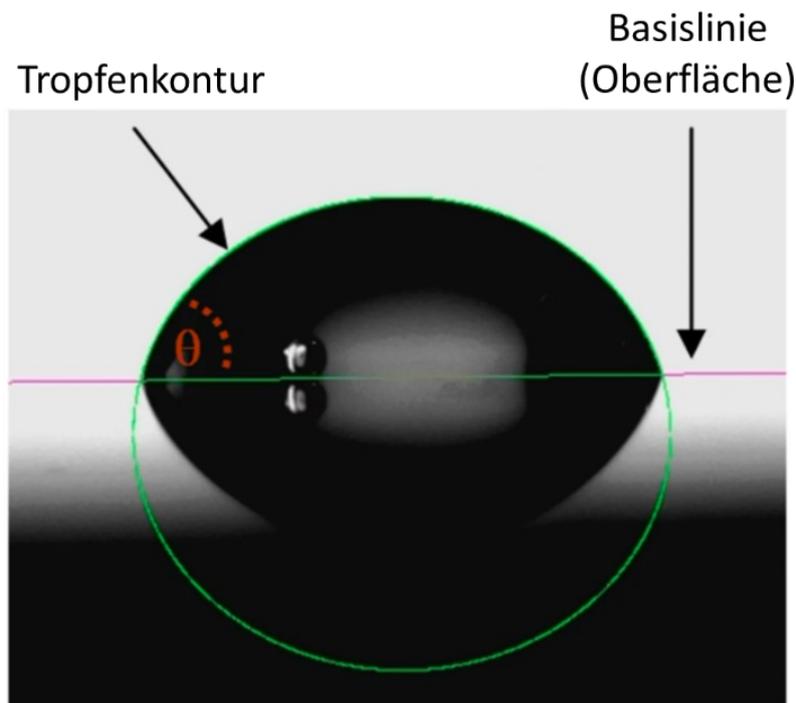


Abbildung 47: Bild eines Tropfens auf einer metallischen Oberfläche während der Tropfenkonturanalyse nach manueller Festlegung der Basislinie und Software-Fit der Tropfenkontur [139].

Zusätzlich wurde das mobile Kontaktwinkelmessgerät *MSA One-Click SFE* eingesetzt, wenn die Benetzbarkeit von Oberflächen unmittelbar nach deren Herstellung untersucht worden ist. In diesem Fall erfolgt die Bestimmung der Oberflächenenergie mittels linearer Regression unter Verwendung der zwei Prüfflüssigkeiten Wasser und Diiodmethan.

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten Prüfflüssigkeiten und ihren polaren sowie dispersen Anteilen der Oberflächenspannung. Die gesamte Oberflächenspannung ergibt sich aus der Summe der Anteile. Alle angegebenen Spannungswerte beziehen sich auf eine Temperatur von $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [130].

Prüfflüssigkeit	Oberflächenspannung $\sigma_{g,l}$ [mN/m]	polarer Anteil $\sigma_{g,l}^P$ [mN/m]	disperser Anteil $\sigma_{g,l}^D$ [mN/m]
Wasser	72,8	51,0	21,8
Ethylenglykol	47,7	16,8	30,9
Diiodmethan	50,8	0	50,8

4.5 Zugscherprüfung

Es gibt eine Vielzahl von Testverfahren, mit deren Hilfe die Zugscherfestigkeit eines geklebten Verbundes aus zwei beschichteten Feinblechen oder die Haftung eines Klebstoffes auf einer solchen Oberfläche geprüft werden kann. Eine Möglichkeit, um eine quantitative Aussage über die Klebeignung eines Werkstoffes zu erhalten, bietet die Zugscherprüfung gemäß DIN EN 1465 [140].

Der allgemeine Aufbau der Zugscherprüfung kann der Abbildung 48 entnommen werden. Zwei Füge­teile mit genormter Probengeometrie von 100 mm x 25 mm x 1,6 mm werden so geklebt, dass die sich überlappende Fläche der Klebung 12,5 mm x 25 mm beträgt, und zwischen zwei Spannbacken befestigt wird. Bevor die Applikation des Klebstoffs auf dem Blechabschnitt erfolgt, wird der Bereich des Füge­teils nach DIN EN 13887 mit organischem Lösemittel entfettet und im Anschluss in eine Emulsion getaucht [141]. Vor dem Einspannen wird der Füge­teilverbund wie in den Angaben des Klebstoffherstellers so wärmebehandelt, dass eine erfolgreiche Aushärtereaktion von Harz und Härter stattfinden kann. Während der Prüfung kommt es zu einer Scherbeanspruchung des Verbunds, da sich die Krafteinwirkung in Richtung der Spannbacken vollzieht. Die Belastung beziehungsweise Geschwindigkeit der Prüfmaschine ist so zu wählen, dass ein Bruch nach kontinuierlicher Erhöhung der Scherkraft innerhalb von 65 ± 20 s eintritt. Aus dem Versuch lässt sich eine Zugscherfestigkeit des Verbundes, also die Kraft pro beanspruchte Fläche, berechnen zu

$$\tau = \frac{F_{\max}}{A_K} , \quad (4.4.2)$$

wobei F_{\max} die maximal wirkende Kraft während der Scherbeanspruchung und A_K die geklebte Fläche darstellen.

Im Zuge dieser Arbeit werden die Oberflächen nach Entfettung mittels n-Heptan mit einer Emulsion (in der Regel Schichtgewicht von 3 g/mm²) beschichtet. Der in dieser Arbeit verwendete Industrieklebstoff ist der *Betamate 120 EU* mit Glasperlen der Firma *DuPont*. Der Klebstoff wird stets mit einer Schichtdicke in Höhe von 0,2 mm auf die Prüfbleche aufgetragen. Geprüft werden die bei 175 °C für 20 min ausgehärteten Zugscherproben dann bei Raumtemperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Alterung des Klebverbunds simuliert, indem der Verbund kathodisch tauchlackiert wird und im Anschluss einen zehnwöchigen VDA-Klimawechseltest gemäß der DIN EN ISO 11997-B durchläuft [142]. Nach der Auslagerung in der Korrosionskammer erfolgt dann die letztliche Zugscherprüfung, um die Klebeignung des gealterten Systems zu prüfen.

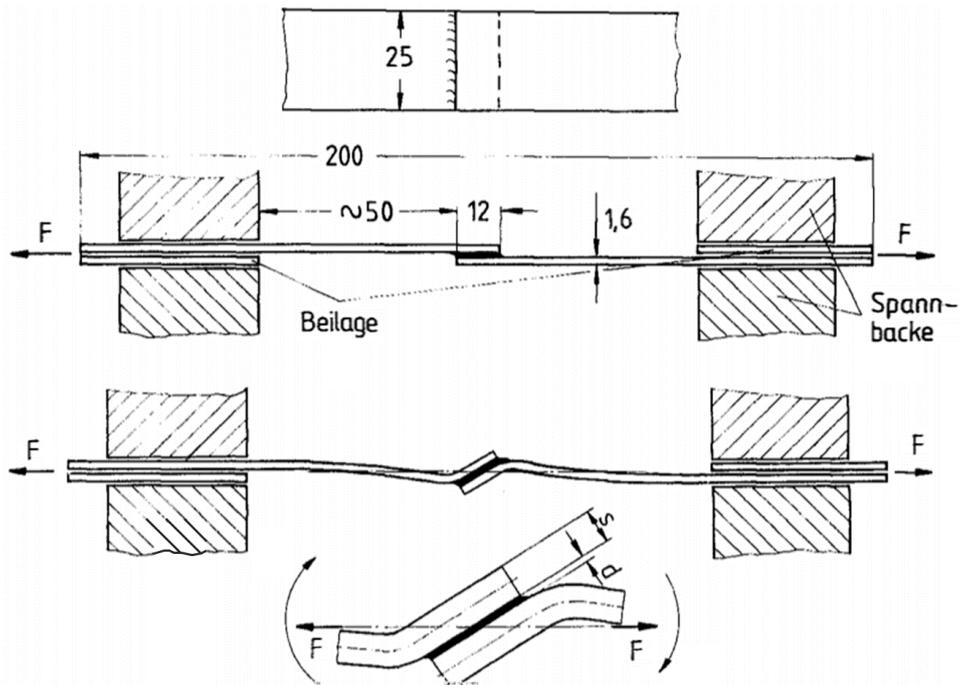


Abbildung 48: Versuchsaufbau während der Zugscherprüfung: Eine Klebschicht der Dicke d verbindet die Fügeteile mit der Dicke s , der Verbund wird eingespannt und es wirkt so lange eine kontinuierlich größer werdende Scherkraft F , bis sich der Bruch ereignet [143].

Das Prüfergebnis der Zugscherprüfung hängt unter anderem von dem getesteten Material, dem verwendeten Klebstoff, der Blech- sowie der Klebstoffdicke als auch den Bedingungen der Alterung ab. Die Abbildung 49 verdeutlicht den Einfluss der Klebstoffdicke bei sonst gleichbleibenden Bedingungen. Somit ist eine Abweichung zur Norm, beispielsweise hinsichtlich der Blechdicke, zulässig, solange veränderte Versuchsparameter ordnungsgemäß dokumentiert werden.

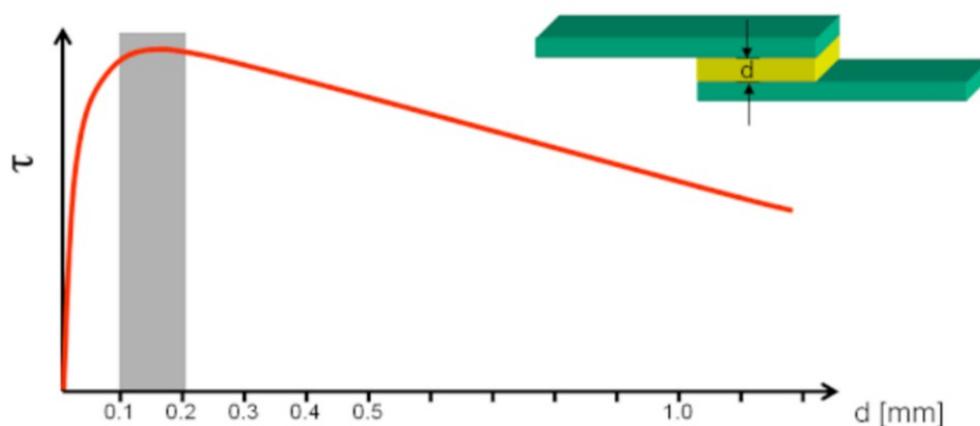
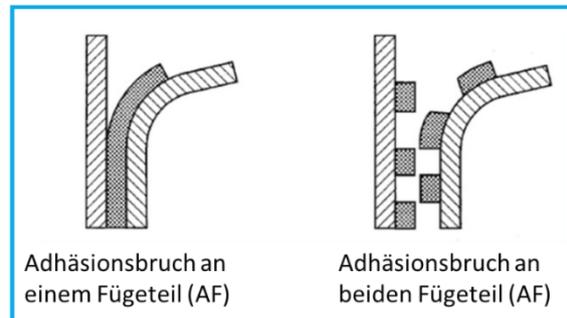
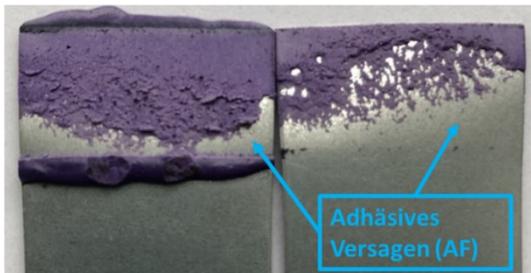


Abbildung 49: Allgemeiner Einfluss der Klebstoffschichtdicke auf die Zugscherfestigkeit [144].

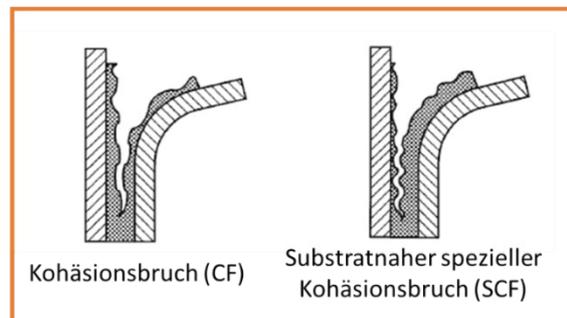
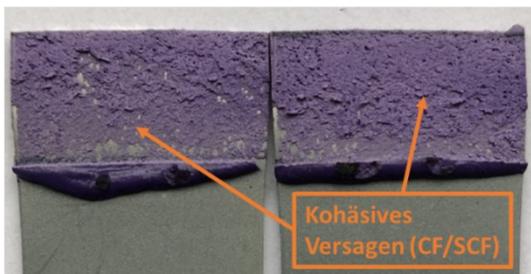
Neben der Zugscherfestigkeit kann im Rahmen der Zugscherprüfung auch die Haftung des Klebstoffes auf dem jeweiligen Blechabschnitt beurteilt werden, indem eine Bewertung der Bruchfläche durchgeführt wird. In Anlehnung an die DIN EN ISO 10365 kann eine Analyse des

Bruchbildes vorgenommen werden, in der unter anderem zwischen kohäsivem, adhäsivem und korrosivem Bruch unterschieden werden kann [145]. Der jeweilige Anteil des Bruchtyps an der gesamten Bruchfläche wird mit Hilfe einer digitalen Bildauswertung von *IMAGIC IMS* bestimmt [146]. Eine Übersicht der verschiedenen Bruchtypen sowie Beispiele aus der Praxis finden sich in der Abbildung 50.

1.) Hoher AF-Anteil nach Zugscherprüfung:



2.) Hoher CF/SCF-Anteil nach Zugscherprüfung:



3.) Bruchflächen nach Alterung mit COR-Anteil:

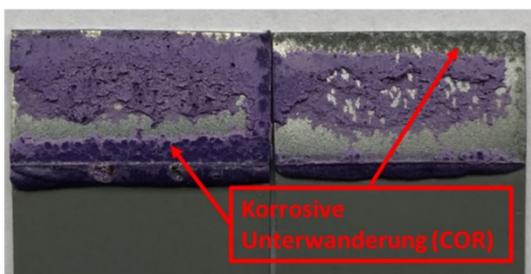


Abbildung 50: Beispielhafte Bruchflächen nach Zugscherprüfung aus der Praxis (links) mit 1.) hohem adhäsivem Anteil, 2.) hohem kohäsivem Anteil und 3.) mit teilweise korrosiver Unterwanderung des Klebstoffs sowie schematisch dargestellte Brucharten von Klebungen (rechts) [147].

5 Stand der Forschung

Da die Oberfläche des ZM-Überzugs im Rahmen eines komplexen Fertigungsprozesses in einer Feuerbeschichtungsanlage erzeugt wird, stellt sie eine technische Oberfläche dar. Schwankungen bezogen auf die primären Oberflächeneigenschaften des Überzugs können aus einer prozessbedingten Variation von Produktionsparametern und Umgebungseinflüssen während der Feuerverzinkung resultieren. Ebenso gut ist es denkbar, dass durch den Bandverzinker Änderungen des bestehenden Beschichtungsprozesses vorgenommen werden, indem Beschichtungsparametern gezielt angepasst werden, um einen entsprechenden Effekt auf die Oberflächeneigenschaften des ZM-Blechs zu bewirken. Der Massenanteil von Magnesium und Aluminium im ZM-Überzug sind beispielsweise Größen, die zielgerichtet eingestellt werden, sich jedoch aufgrund der bestehenden Patentsituation von Hersteller zu Hersteller unterscheiden können. Bevor also die Oberfläche eines ZM-Überzugs beschrieben wird, sollte zunächst erörtert werden, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit die produzierte Feuerbeschichtung als ZM-Überzug klassifiziert werden kann. In diesem Kapitel wird daher die Weiterentwicklung von Feuerbeschichtungen bis hin zur Generation des ZM-Überzugs beschrieben und auf die Differenzierungsmerkmale eingegangen, die das ZM-System von seinen Vorgängern unterscheidet.

Um eine Diskussionsgrundlage für die im Zuge dieser Arbeit entstandenen Ergebnisse bieten zu können, werden in diesem Kapitel zusätzlich die Erkenntnisse aus bestehenden Arbeiten zusammengeführt, in denen die Oberfläche des ZM-Überzugs charakterisiert wurde. Dabei werden aktuelle Forschungsergebnisse bezogen auf die Morphologie, Topografie sowie die oberflächennahe chemische Zusammensetzung des ZM-Systems berücksichtigt. Außerdem werden Hypothesen vorgestellt, die gemäß dem derzeitigen Stand der Technik Ansätze darstellen, um die Entstehung der vorliegenden primären Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs zu erklären.

Des Weiteren wird auf Literatur eingegangen, die den Einfluss von Produktionsparametern auf die Oberflächeneigenschaften des Überzugs thematisiert. In diesem Zusammenhang wird ein Überblick über Größen geschaffen, die während der Produktion einen Einfluss auf die Eigenschaften der ZM-Oberfläche ausüben können, indem eine detaillierte Beschreibung des herkömmlichen Feuerbeschichtungsprozesses erfolgt. Dabei wird nicht nur auf die Produktion in der eigentlichen Anlage, also im industriellen Maßstab, sondern ebenso auf die Erzeugung von Feuerbeschichtungen im Labormaßstab verwiesen. Die Probenherstellung im Labor zeichnet sich durch geringere prozessbedingte Schwankungen aus, sodass an diesen Systemen Gesetzmäßigkeiten zwischen den Produktionsparametern und Oberflächeneigenschaften des Überzugs besser untersucht werden können.

5.1 Entwicklung von Feuerzink-Überzügen

Mitte des 18. Jahrhunderts wird durch den französischen Chemiker Melouin erstmals ein Verfahren vorgestellt, durch das eine Zinkschicht auf Eisen aufgebracht werden kann, indem das Eisen in das geschmolzene Zink getaucht wird [148, 149]. Seit jeher ist die Schutzwirkung der Feuerverzinkung für stählerne Oberflächen bekannt und kann heute durch die Anfang des 20.

Jahrhunderts entwickelte Theorie der Elektrochemie besser verstanden werden [150]. Zum einen bietet die Zinkbeschichtung durch die bloße Abschirmung des Stahls vor korrosiven Medien einen passiven Korrosionsschutz, zum anderen schützt das unedlere Zink den Stahl kathodisch, indem es als Opferanode fungiert [151]. Somit können verzinkte Stahloberflächen deutlich länger eingesetzt werden, bevor im Zuge der Rotrostbildung ein korrosiver Angriff auf den Werkstoff stattfindet.

Bei der heutigen Stückverzinkung werden fertig geformte oder besonders große Bauteile in eine flüssige Zinkschmelze getaucht und gemäß der DIN EN ISO 1461 mit einer mindestens 55 µm dicken Zinkschicht überzogen [152]. Ein effizienteres Verfahren zur Verzinkung von Stahl stellt die Beschichtung in einer kontinuierlichen Bandverzinkungsanlage dar, da einerseits größere Mengen an Stahl in kürzerer Zeit verzinkt und andererseits dünnere Zinkschichten von 5 bis 15 µm mit ausreichendem Korrosionsschutz eingestellt werden können.

5.1.1 Z-Überzüge

Im Jahr 1936 erfindet der polnische Ingenieur Sendzimir das erste Verfahren der Bandverzinkung, welche die kontinuierliche Verzinkung von abgewickelten kaltgewalzten Stahlbändern ermöglicht [153]. Insgesamt 23 Jahre später kommt es in Europa zur industriellen Herstellung von Zink-Überzügen mit geringfügigen Aluminiumanteilen in Höhe von 0,2 Gew.% [154]. Diese sogenannten Z-Überzüge werden zunächst im Konstruktions- und Fassadenbau eingesetzt und überzeugen in diesen Bereichen durch ihre gute Korrosionsbeständigkeit. Die geringen Mengen an Aluminium im Schmelzbad reagieren unmittelbar mit dem Eisen auf dem eingetauchten Stahlblech und in der Folge bildet sich eine weniger als 1 µm dünne intermetallische Eisen-Aluminium-Schicht an der Grenze zum Stahlsubstrat [155–158]. Diese verhindert die weitere Diffusion des Eisens aus dem Grundwerkstoff in die Zinkschicht und so die Entstehung von spröden intermetallischen Zink-Eisen-Phasen. Ohne die Hinzugabe des Aluminiums bilden sich an der Grenzfläche zum Stahl eben diese unvorteilhaften Phasen, die nach Umformung reißen würden, sodass der Werkstoff dementsprechend unzureichend gegen Korrosionsangriffe geschützt wäre [159]. Trotz des geringen Aluminiumanteils besitzt der Z-Überzug eine aluminiumreiche Oxidschicht, welche die darunter befindlichen Zinkkörner überdeckt [160, 161].

Als Reaktion auf die steigende Nachfrage nach korrosionsbeständigeren Automobilen werden in den 1970er Jahren weltweit Techniken und Prozesse entwickelt, mit denen das Phosphatieren und Lackieren von Z-Überzügen im industriellen Maßstab umgesetzt werden kann [162, 163]. Der Verbund aus Z-Überzug und Phosphatschicht erweist sich in den Folgejahren für die Automobilhersteller als gute Lösung, da die Phosphatschicht der Karosserie zusätzlichen Korrosionsschutz bietet, als Umformhilfe dienen kann und zugleich eine erfolgreiche Anbindung vieler Lacksysteme gewährleistet [164, 11]. Die Oberfläche des Z-Überzugs lässt sich insbesondere durch eine alkalische Reinigung insofern aktivieren, als dass die ursprüngliche aluminiumreiche Oxidschicht zu Teilen abgetragen wird und das darunter befindliche Zink an die Oberfläche gelangt [165, 166]. In Bezug auf den heutigen Phosphatierungsprozess ist ein derartiger Abtrag der Oxidschicht vorteilhaft, da eine solche reaktivere Oberfläche durch das Aktivierungsmedium gleichmäßiger benetzt wird und in der Folge eine dichtere und homogenere Schicht von Zinkphosphat-Kristallen wächst [11, 167, 168]. Zum anderen ist eine zinkreichere Oberfläche förderlich für den Mechanismus des Phosphatierens, da im Zuge des Prozesses

durch den Säureanteil in der Phosphatierungslösung Zinkanteile des Überzugs in Lösung gehen sollen, bevor sie dort mit dem Phosphat und weiteren Metallkationen reagieren und sich anschließend auf der Oberfläche als Zinkphosphat-Kristalle abscheiden [169].

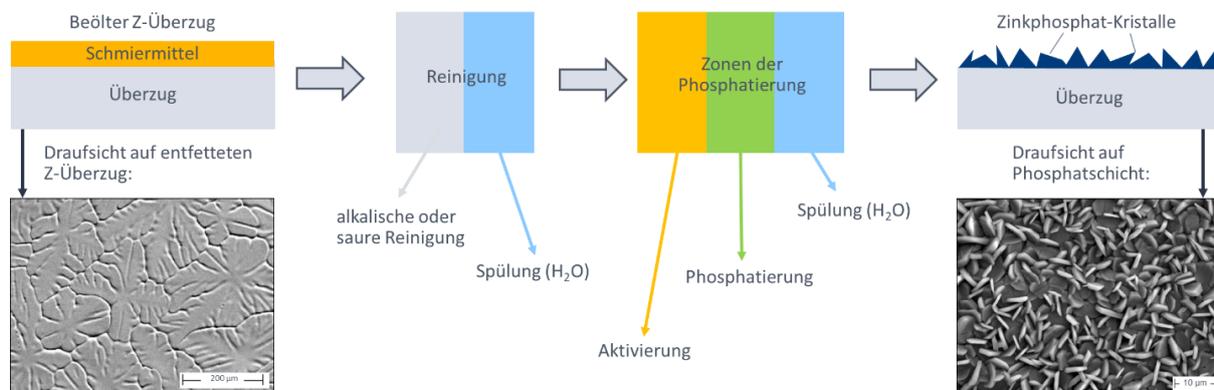


Abbildung 51: Schematische Veranschaulichung der Prozessschritte des Phosphatierens. Elektronenmikroskopie-Aufnahme der Oberfläche eines Z-Überzugs (links) und der sich auf dem Überzug bildenden Phosphatschicht (rechts) [170].

5.1.2 ZA- und ZF-Überzüge

Als Alternative zum Z-Überzug folgt im Jahr 1984 die Entwicklung des Zink-Aluminium-Überzugs (ZA), auch Galfan genannt, mit einem erhöhten Aluminiumanteil von fünf Prozent und geringen Mengen Cerium und Lanthan (0,05 Gew.%) [171, 172]. Im Vergleich zum Z-Überzug besitzt das Galfan ebenfalls eine aluminiumreiche Oxidschicht, jedoch bilden sich im Überzug neben den primär ausgeschiedenen Zinkkörnern auch sogenannte eutektische Mischphasen bestehend aus Aluminium und Zink. Diese sorgen für eine höhere Duktilität und somit für verbesserte Umformeigenschaften, sodass ZA-Überzüge im Automobilbereich in geringen Mengen zu Leitungen unterschiedlicher Art verarbeitet werden [173, 174].

Wenig später wird der Zink-Eisen-Überzug (ZF), der unmittelbar nach dem Prozess der Schmelztauchveredelung eine Wärmebehandlung erfährt, in den europäischen Markt eingeführt. Durch das Aufheizen auf Temperaturen bis zu 550 °C diffundiert Eisen aus dem Werkstoff in den Überzug und es bildet sich ein Schichtaufbau mit verschiedenen intermetallischen Zink-Eisen-Phasen. Die ZF-Überzüge umfassen 8 bis 12 Gew.% Eisen, wobei die Konzentration hin zur Oberfläche abfällt und an diesen Stellen der Zinkgehalt entsprechend höher ist [159, 175]. Der Aluminium-Gehalt der Schmelze zur Herstellung des ZF-Überzugs ist gegenüber der Schmelze zur Herstellung von Z leicht abgesenkt, da sonst die gewollte Diffusion von Eisen in die Zinkschicht durch eine zu starke Ausbildung von Fe-Al-Phasen an der Grenzfläche zum Stahlsubstrat behindert würde. Dennoch entsteht auf dem ZF-Überzug eine zum Z-Überzug vergleichbare Oxidschicht, die neben dem Zink größtenteils Aluminium beinhaltet [160]. Der ZF-Überzug zeichnet sich weniger durch seinen Korrosionsschutz, sondern mehr durch seine gute Schweißbarkeit und hohe Oberflächenrauheit aus [176, 177]. Die durch die Wärmebehandlung hervorgerufenen rauen Strukturen begünstigen die Anbindung von polymeren Beschichtungen. Aufgrund der erhöhten Rauheit muss die ZF-Oberfläche allerdings mit

zusätzlichem Schmiermittel oder einer Umformhilfe beschichtet werden, um den Abrieb beim Umformprozess möglichst gering zu halten [178].

5.1.3 ZM-Überzüge

Die Hinzugabe von Magnesium in die Schmelztauchbeschichtung erfolgt erstmals in den 1980er Jahren durch den asiatischen Stahlhersteller *Nippon Steel Corporation*. Die ersten Untersuchungen an Überzügen, die zusätzlich zum Zink 4,5 Gew.% Aluminium sowie 0,1 Gew.% Magnesium enthalten, attestieren bereits die im Vergleich zu anderen feuerverzinkten Schichten verbesserte Korrosionsbeständigkeit in verschiedenen korrosiven Atmosphären und eine vorteilhaftere Umformbarkeit mit vermindertem Werkzeugabrieb. Da auch an lackierten Überzügen die Rostbildung vergleichsweise später auftritt, zielt dieses unter dem Namen *Super Zinc* eingeführte Produkt auf den Einsatz im industriellen Fassadenbau ab [179]. Durch die Anpassung der Massenanteile von Aluminium und Magnesium kann *Nippon Steel Corporation* in den Folgejahren noch weitere Überzugsvarianten wie *DYMAZINC* (0,2 Gew.% Al, 0,5 Gew.% Mg) und *Super Dyma* (11 Gew.% Al, 3 Gew.%, 0,2 Gew.% Si) auf dem Markt etablieren, die ebenfalls positive Korrosions- und Umformeigenschaften bei geringeren Schichtauflagen aufweisen und sich deshalb für Anwendungsbereiche in der Bau- und Konstruktionsbranche eignen [180–182].

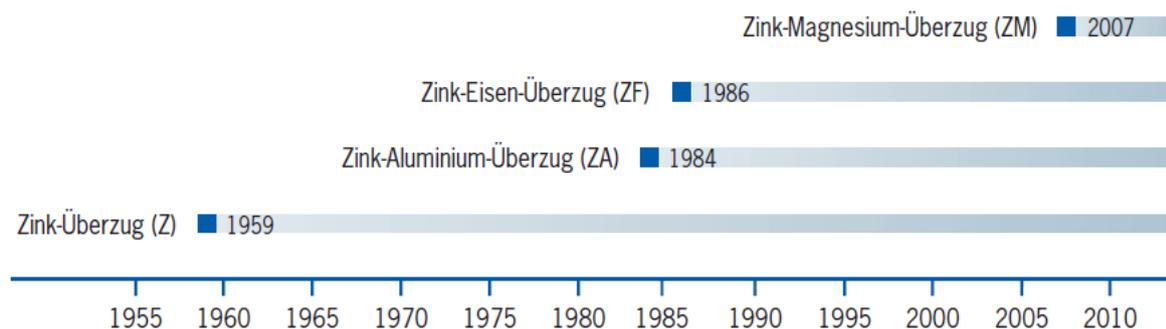


Abbildung 52: Markteinführung der gängigsten Feuerzink-Überzüge in Europa, die im Karosseriebau verwendet werden [154].

Im Zuge der Einführung von sogenannten ZAM-Überzügen (6 Gew.% Al, 3 Gew.% Mg) durch den Stahlhersteller *Nisshin Steel Cooperation* wird im Jahr 2005 die Punktschweißbarkeit der Oberfläche als derart gut eingestuft, dass erstmalig der Einsatz von Feuerzink-Überzügen mit Magnesiumzusätzen im Automobilbereich erwägt wird [183]. Zeitgleich arbeitet eine Vielzahl von europäischen Stahlherstellern an der Entwicklung von Feuerzinkbeschichtungen mit Magnesiumanteilen und die erste europaweite großindustrielle Umsetzung derartiger Beschichtungen erfolgt Ende der 2000er Jahre [4, 184, 185]. Angesichts der vielversprechenden Prozesseigenschaften durch die Hinzugabe von Magnesium nimmt der Verband der Automobilindustrie die neuartigen Überzüge in das Werkstoffblatt VDA 239-100 für Flacherzeugnisse aus Stahl zur Kaltumformung auf, um eine Einheitlichkeit der Produktion in Europa zu forcieren [4]. Demzufolge werden Erzeugnisse, die in ihrer zinkbasierten Schmelztauchlegierung 1 bis 2 Gew.% Magnesium und 1 bis 3 Gew.% Aluminium enthalten, als ZM-Überzüge klassifiziert und für die weitere Verarbeitung beim Automobilhersteller freigegeben. Durch die Vorgabe dieses

Prozessfensters erhofft sich der Verband der Automobilindustrie einheitliche Prozesseigenschaften bei der Verarbeitung verschiedener ZM-Überzüge europäischer Stahlhersteller.

5.1.4 Anforderungen der Automobilbranche

Bei der Wahl des Überzugs auf dem Stahlsubstrat hat der Automobilhersteller nicht nur die Prozesseigenschaften, wie beispielsweise Korrosionsbeständigkeit, Umformbarkeit, Klebeignung und Lackierbarkeit, sondern auch deren Stabilität zu berücksichtigen. Stabile Prozesseigenschaften sind an die Bedingung geknüpft, dass der Stahlhersteller über lange Zeiträume Überzüge produzieren kann, die dauerhaft allen Anforderungen des Automobilkunden genügen. Des Weiteren spielen neben der Qualität ebenso die Preise der zu verarbeitenden Stahlbleche sowie das Gewicht des Überzugs eine entscheidende Rolle bei der Wahl der Beschichtung.

Feuerverzinkte Oberflächen sind aufgrund der effizienten Produktionsweise im unteren Preissegment anzusiedeln und für den Autohersteller günstiger zu erwerben als beispielsweise elektrolytisch verzinkte Bleche. Bei der elektrolytischen Verzinkung wird das Stahlband in einen Zinkelektrolyten getaucht und durch Stromzufuhr eine Zinkschicht auf den Stahl abgeschieden. Zwar sind derart applizierte Schichten sehr homogen und prozesssicher, jedoch ist das elektrolytische Verzinken mit einem hohen Energieaufwand verbunden, sodass die Herstellung derartiger Stahlüberzüge höhere Kosten verursacht und dementsprechend teurer angeboten werden. Aus der Perspektive des Automobilherstellers liegt der Kostenvorteil also bei den feuerverzinkten Oberflächen [186].

Durch Einsparungen im Gewicht der Karosserie sinkt der Kraftstoffverbrauch des Fahrzeugs und es können entsprechend umweltfreundlichere Autos hergestellt werden. In diesem Zusammenhang wünscht sich der Automobilhersteller möglichst dünne vor Korrosion schützende Überzüge auf dem Stahlblech, die dennoch die weiteren Anforderungen an die Prozesseigenschaften der Oberfläche erfüllen. Daher stellen ZM-Überzüge perspektivisch eine lukrative Lösung für den Karosseriebau dar. Bei Überzugsdicken von 5 bis 7 μm schneiden sie in eine Vielzahl von Korrosionstests besser ab als Z-Überzüge mit doppelter Schichtstärke [187]. Trotz der parallelen Entwicklungen von alternativen Feuerzink-Überzügen wird in erster Linie der Z-Überzug von den europäischen und nordamerikanischen Automobilherstellern für die Weiterverarbeitung zu Karosserieteilen verwendet [188]. Durch Innovationen im Bereich der Feuerbeschichtung und des Dressierprozesses, einem finalen Walzvorgang des Blechs nach der Schmelztauchveredelung, kann die Welligkeit und Rauheit des Z-Überzugs so konditioniert werden, dass eine bessere Lackanmutung der Oberfläche erzielt wird [189–192]. Aufgrund der hochwertigeren und fehlerfreien Lackierung werden die Z-Überzüge häufiger als Außenteile der Karosserie eingesetzt. Der schematische Aufbau eines lackierten Stahlblechs ist in Abbildung 53 dargestellt. Automobiltypische Prozesse, wie das Kleben und Phosphatieren, sowie die dazugehörigen Prozessmedien, wie Klebstoffe und Reiniger, werden gezielt auf die Oberfläche des im Einsatz befindlichen Z-Überzugs abgestimmt. Damit sich ein neues Produkt wie der ZM-Überzug auf dem Markt etablieren kann, muss der Überzug mindestens ebenso gute und vor allem stabile Prozesseigenschaften aufweisen wie das derzeitige Referenzsystem des Z-Überzugs. Eine Umstellung auf das ZM-System kann nur dann erfolgen, wenn die dafür

erforderlichen Änderungen im Fertigungsprozess erfolgreich umgesetzt werden können, ohne die Wirtschaftlichkeit des Produktes zu gefährden.

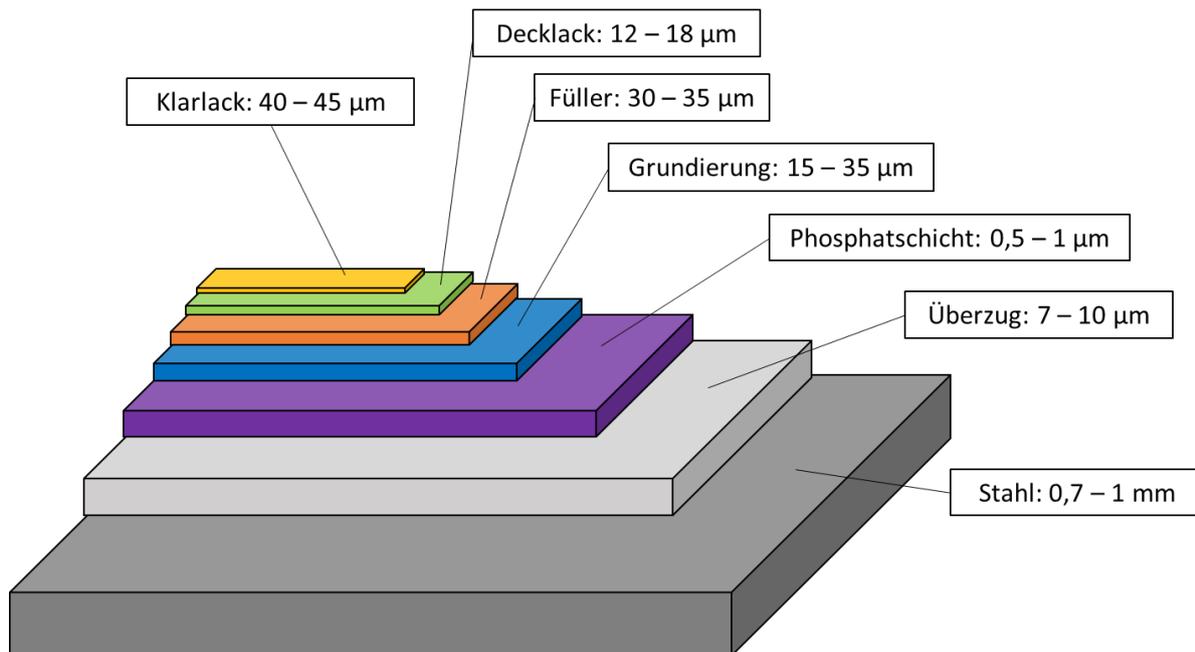


Abbildung 53: Darstellung eines beispielhaften Schichtaufbaus einer im Automobilprozess lackierten Stahloberfläche. Ein Feuerzink-Überzug schützt die Stahloberfläche und dient als Untergrund für die Phosphatschicht, an die das Lacksystem anbindet [193]. In den heutigen Lackierstraßen der Automobilhersteller wird aus Kostengründen füllerlos lackiert.

5.2 Morphologie und Korrosionseigenschaften von ZM-Überzügen

Der Begriff der Morphologie entstammt dem Griechischen und kann als Lehre der Gestalt übersetzt werden. Die morphologischen Eigenschaften eines Überzugs beschreiben dessen Wesen, das durch die im Überzug enthaltenen Phasen sowie deren örtliche Verteilung charakterisiert wird. Entsprechende Phasen sind nicht allein durch ihre chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur, sondern ebenso durch ihre Form und Größe definiert. Um die Morphologie eines ZM-Überzugs vollständig beschreiben zu können, ist eine entsprechende Analyse der Phasen in der oberflächennahen Schicht sowie im Querschnitt erforderlich. Neben der chemischen Zusammensetzung der Schmelze haben der Druck sowie der Temperaturverlauf während des Abkühlprozesses einen entscheidenden Einfluss auf die sich ausbildenden Phasen und deren Anordnung im Überzug. Diese thermodynamischen Zustandsgrößen unterliegen während der Herstellung prozessbedingten Schwankungen und können weder in Laufrichtung des Bandes noch quer dazu absolut konstant gehalten werden. Aus diesem Grund stellt der Feuerzink-Überzug eine technische Oberfläche dar, auf der zwei unterschiedliche Stellen zwar ähnliche jedoch niemals identische morphologische Eigenschaften aufweisen. Nichtsdestotrotz lassen sich die während der Erstarrung der Feuerbeschichtung entstehenden Phasen und deren Volumenanteile im Überzug durch entsprechende Phasendiagramme abschätzen. Das Phasendiagramm gibt gemäß dem Abschnitt 3.1.1 die Zustände im thermodynamischen Equilibrium des Systems an, sodass daraus abgeleitete Aussagen sich stets auf ein

thermisches, mechanisches als auch chemisches Gleichgewicht beziehen. In den folgenden Abschnitten werden die für den ZM-Überzug relevanten Phasendiagramme vorgestellt und diskutiert.

Während sich die morphologischen Eigenschaften im Allgemeinen auf den gesamten Überzug beziehen, wird die Oberflächenmorphologie durch die an der Blechoberfläche befindlichen Phasen beschrieben, die bei einer Draufsicht auf das Blech zu erkennen sind. Es sei festzuhalten, dass je nach Informationstiefe des Messinstrumentes, mit dem die oberflächennahe Schicht betrachtet wird, die Oberflächenmorphologie eine unterschiedliche Gestalt annehmen kann. Aus dem aktuellen Stand der Forschung geht hervor, dass die Phasen unmittelbar an der Oberfläche einen großen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften des Überzugs ausüben. Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Phasen im ZM-Überzug und den sich bildenden Korrosionsprodukten wird daher im weiteren Verlauf ebenfalls behandelt.

5.2.1 Binäre Al-Zn- und Mg-Zn-Phasendiagramme

Auch wenn metallische Legierungen nicht unter Gleichgewichtsbedingungen erstarren, wird in wissenschaftlichen Arbeiten häufig dennoch der Bezug zum jeweiligen Phasendiagramm hergestellt. Mit Blick auf den Z-Überzug eignet sich das binäre Phasendiagramm von Zink und Aluminium, um die im Überzug entstehenden Phasen mit den Zuständen im thermodynamischen Gleichgewicht zu vergleichen. In der Abbildung 54 ist ein auf der Grundlage von experimentellen Daten berechnetes Diagramm des Al-Zn-Systems dargestellt. Das binäre Al-Zn-Phasendiagramm zeigt die möglichen Phasen in Abhängigkeit von der Zn-Konzentration, die auf der Abszisse, und der Temperatur, die auf der Ordinatenachse dargestellt ist. Die minimale Schmelztemperatur von $T_E = 381 \text{ °C}$ wird in dem eutektischen Punkt erreicht, bei dem der Zinkanteil des Systems 88,7 At.% beträgt.

Da der atomare Zinkanteil im Z-Überzug sehr hoch ist und ungefähr 99,52 At.% beträgt, wird gemäß des Phasendiagrammes im Zuge der Erstarrung als erstes die (Zn)-Phase ausgebildet. Sie stellt eine zinkreiche Mischkristallphase im hexagonal dichtest gepackten (hcp) Kristallgitter dar, in der das restliche Aluminium gelöst vorzufinden ist [194, 195]. Bei Zink-Konzentrationen oberhalb von 88,7 At.% in der flüssigen Schmelze L kommt es nach Unterschreiten der Liquiduslinie zur Abscheidung der (Zn)-Phasen, bei niedrigeren Zinkkonzentrationen entstehen (Al)-Phasen. Die (Al)-Phase entspricht reinem kristallinem Aluminium in kubisch flächenzentrierter Anordnung. Die entsprechenden (Zn)- oder (Al)-Phasen werden während des Temperaturabfalls so lange abgeschieden, bis die verbleibende Schmelze die eutektische Zusammensetzung von 88,7 At.% Zink bei $T_E = 381 \text{ °C}$ erreicht. Unterhalb dieser Temperatur erstarrt die Schmelze gänzlich und es kommt zur Ausbildung des Eutektikums, indem im Wechsel lamellare oder globulare Strukturen der (α' Al)- sowie der (Zn)-Phase aus der Schmelze abgeschieden werden. Im weiteren Verlauf der Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt eine Phasenumwandlung im festen Zustand vom Eutektikums zum Eutektoid, das aus der (α Al) und der (Zn)-Phase besteht. Hierbei kennzeichnet α die (Al)-Phase mit geringeren und α' diejenige mit höherem Zinkanteil [194].

Der ZA-Überzug mit einem Zinkanteil von 95 Gew.% und einem Aluminiumanteil von 5 Gew.% – somit atomaren Anteilen von 88,7 At.% und 11,3 At.% – ist ein Beispiel für das Erstarren einer Schmelze nahe der eutektischen Zusammensetzung. Aus diesem Grund besteht der

Überzug primär aus harten eutektischen Phasen, die zu den bereits in Abschnitt 5.1.2 erwähnten, positiven Umformeigenschaften des Überzugs beitragen.

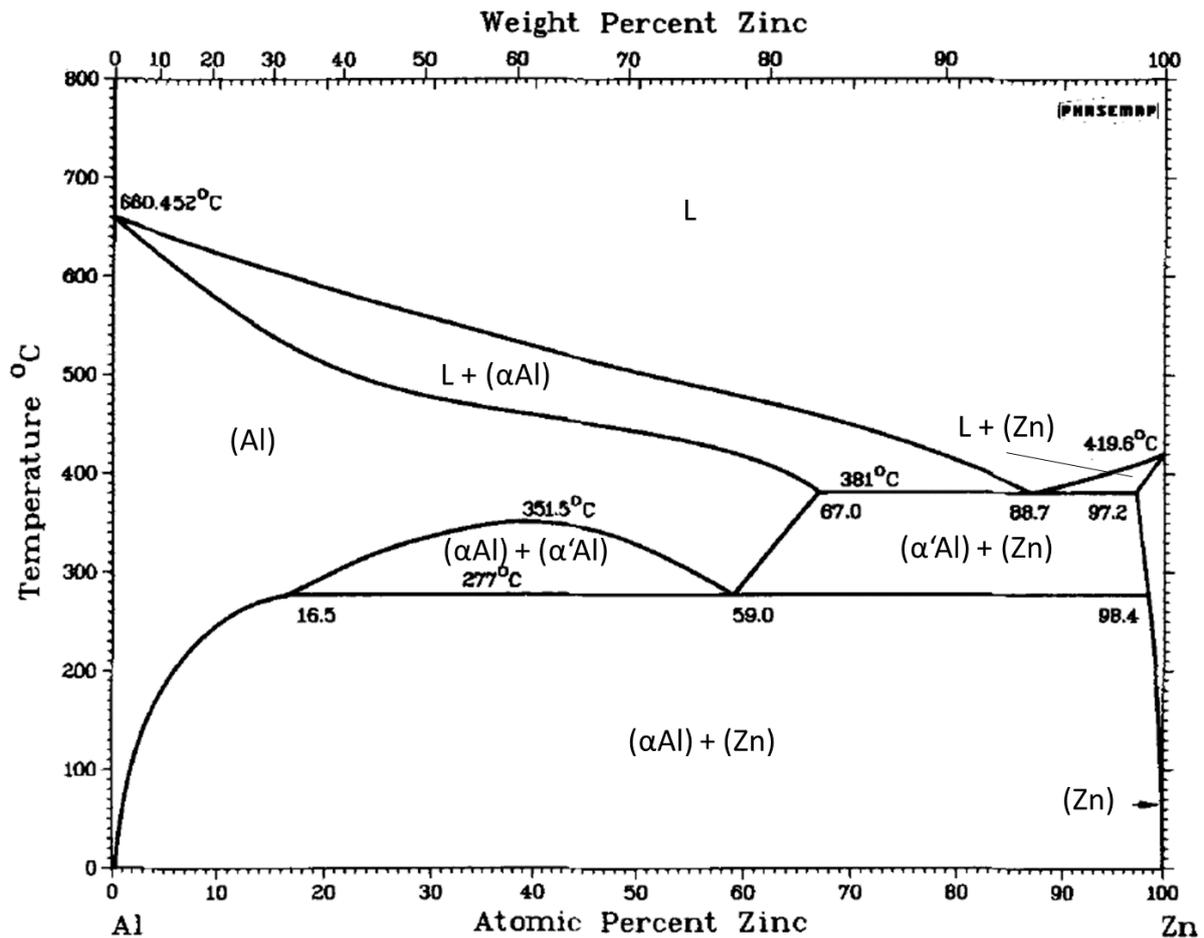


Abbildung 54: Binäres Phasendiagramm von Aluminium und Zink bei Atmosphärendruck [194].

Mit Blick auf die chemische Zusammensetzung des ZM-Überzugs erscheint es sinnvoll, nicht nur die möglichen Phasen in einem System mit viel Zink und wenig Aluminium zu diskutieren. Ebenso soll der Einfluss von geringen Magnesiumzusätzen in einer Zinkschmelze auf die sich bildenden Phasen erörtert werden. Bei Betrachtung des binären Mg-Zn-Phasendiagramms in Abbildung 55, das anhand von experimentell bestimmten Enthalpien, Entropien sowie Gibbs-Energien berechnet worden ist [196], ist bereits erkennbar, dass sich im thermodynamischen Gleichgewicht der eutektische Punkt der zinkreichen Schmelze bei einem Zinkanteil von 93 At.% und einer Temperatur von $T_E = 369^\circ\text{C}$ befindet. Es bildet sich ein Eutektikum aus $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ und Zink in hexagonal dichtest gepackter Form. Bei Zinkanteilen von 66 bis 84 At.% scheidet sich von der flüssigen Schmelze so lange intermetallisches MgZn_2 ab, bis eine Temperatur von 380°C und ein Zinkanteil von 91 At.% erreicht werden. Hinsichtlich hoher Zinkgehalte beträgt die Löslichkeit von Magnesium 0,3 At.% [196–198].

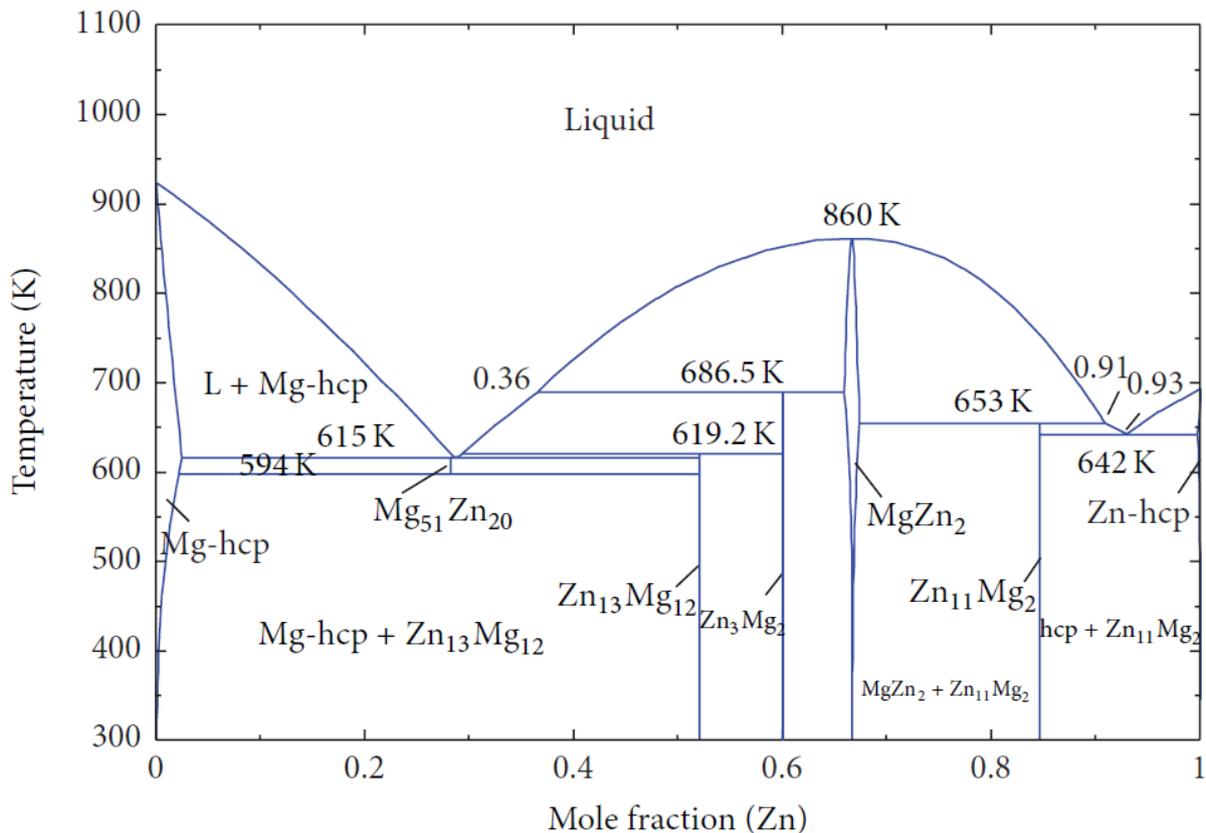


Abbildung 55: Binäres Phasendiagramm von Magnesium und Zink bei Atmosphärendruck [196].

5.2.2 Ternäres Al-Mg-Zn-Phasendiagramm

Der ZM-Überzug stellt ein zinkreiches Mehrstoffsystem mit geringfügigen Aluminium- und Magnesiumanteilen dar, dessen mögliche Zustände in einem ternären Phasendiagramm abgebildet werden können. Aufgrund des zusätzlichen Freiheitsgrads im Vergleich zu binären Phasendiagrammen werden in bestehenden Arbeiten häufig entweder eine isotherme oder die Darstellung der Zustände an der Liquidusoberfläche des Al-Mg-Zn-Systems gewählt [199–204].

Die Zinkschmelze, in die das Stahlband bei der Herstellung eines ZM-Überzugs getaucht wird, besitzt im Allgemeinen zusätzliche Aluminium- und Magnesiummengen in Höhe von jeweils 1 bis 3 Gew.%. Umgewandelt in Intervalle der atomaren Konzentration entspricht dies 86 bis 95 At.% Zink, 2,4 bis 6,6 At.% Aluminium und 2,6 bis 7,4 At.% Magnesium. Gemäß der Liquidusprojektion des Al-Mg-Zn-Phasendiagramms in Abbildung 56, das ähnlich wie das binäre Phasendiagramm aus experimentell ermittelten Enthalpie-, Entropie- sowie Gibbs-Energiewerten berechnet worden ist, wären bei diesen zinkreichen Zusammensetzungen der Schmelze L die in Tabelle 5 dargestellten Reaktionen während des Erstarrens zu erwarten [202].

Ausgehend vom ternären Phasendiagramm wird im thermodynamischen Gleichgewicht aus der zinkreichen Schmelze zunächst kristallines Zink beziehungsweise intermetallisches Mg_2Zn_{11} oder $MgZn_2$ ausgeschieden, bis die für das ternäre Eutektikum spezifische Zusammensetzung erreicht wird. Erst nachdem eine Temperatur von $T_E = 344\text{ °C}$ unterschritten

wird, kommt es zur Ausbildung eines ternären Eutektikums, das eine zinkreiche Phase (Zn), intermetallisches Mg_2Zn_{11} sowie eine Mischphase aus Aluminium und Zink (Al,Zn) enthält. Dem Phasendiagramm zufolge besitzt die Schmelze am eutektischen Punkt einen Zinkanteil von 85,3 At.%, einen Aluminiumanteil von 8,7 At.% und eine Magnesiumkonzentration von 6,0 At.% [202].

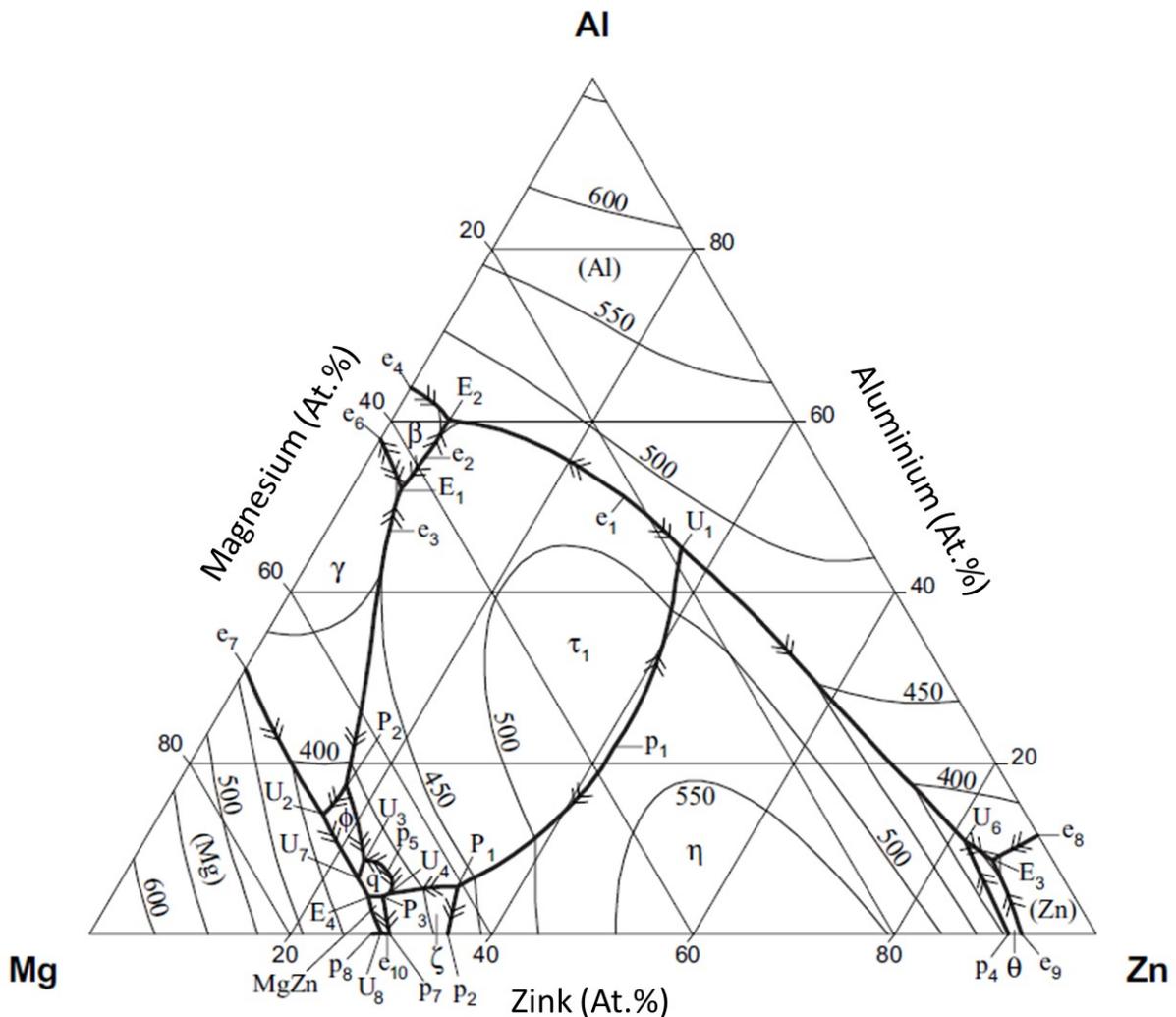


Abbildung 56: Berechnete Liquidusprojektion des Phasendiagramms des Al-Mg-Zn-Systems [202]. Die Beschreibung der Phasen und Reaktionen, die für die zinkreichen Regionen relevant sind, finden sich in Tabelle 5.

Tabelle 5: Phasen und Gleichgewichtsreaktionen, die in den zinkreichen Regionen des ternären Al-Mg-Zn-Phasendiagramms vorliegen [202].

Phase	Temperatur [°C]	Raumgruppe
α , (Al)	< 660,45	Fm3m
(Mg)	< 650	P6 ₃ /mmc
η , MgZn ₂	< 590	P6 ₃ /mmc
(Zn)	< 419,58	P6 ₃ /mmc
θ , Mg ₂ Zn ₁₁	< 381	Pm3

Reaktion im Gleichgewicht	Temperatur [°C]	Phase	Zusammensetzung [At.%]		
			Al	Mg	Zn
$L + MgZn_2 \rightleftharpoons Mg_2Zn_{11} + (Al)$	355	L	10,9	7,6	81,5
		MgZn ₂	2	33	65
		Mg ₂ Zn ₁₁	3,1	15,4	81,5
		(Al)	45	0,3	54,7
$L \rightleftharpoons Mg_2Zn_{11} + (Al, Zn) + (Zn)$	344	L	8,7	6	85,3
		(Al,Zn)	34,8	0,1	65,1
		Mg ₂ Zn ₁₁	2,4	15,4	82,2
		(Zn)	2,5	0,2	97,3

5.2.3 Mikrostruktur und Korrosionseigenschaften des ZM-Überzugs

Aufgrund der Erhöhung des Aluminium- und Magnesiumgehalts unterscheidet sich die Beschaffenheit und der Aufbau der Phasen des ZM-Überzugs signifikant von den entsprechenden Eigenschaften des Z-Überzugs. Beim Aushärten des Z-Überzugs bildet das Zink blumenartige Zinkmischkristalle, auch Zinkblumen genannt, deren Größe von der Abkühlrate des Systems und der Topografie des Werkstoffes abhängt [205]. Der Großteil des Aluminiums, das zu 0,2 Gew.% im Z-Überzug enthalten ist, befindet sich in der intermetallischen Fe₂Al₅-Phase an der Grenzfläche zum Stahlsubstrat [155, 156, 158]. Außerdem diffundiert ein Teil des Aluminiums während der Erstarrung des Überzugs an die Oberfläche, sodass es dort zur Ausbildung einer wenigen Nanometer dünnen aluminiumreichen Oxidschicht kommt [160, 165]. In modernen Feuerbeschichtungsanlagen werden Z-Überzüge mit einer Schichtdicke von 7 bis 10 µm hergestellt, in denen die Zinkblumen Durchmesser von mehreren 100 µm besitzen [206]. Die Zinkmischkristalle beginnen bei einer Temperatur unterhalb von 419,6 °C in unterschiedlicher Ausrichtung zu erstarren und sind durch Korngrenzen, die mit der Zeit oxidieren, räumlich voneinander getrennt [207].

Im Gegensatz hierzu hat der ZM-Überzug einen komplexeren Phasenaufbau vorzuweisen. Häufig kommt es zur Ausbildung kleinerer primärer Zinkblumen beziehungsweise Zinkkörner mit einem Durchmesser von bis zu 100 µm, die während des Erstarrungsprozesses als erste Phasen aus der Schmelze abgeschieden werden. Im Zuge der Abkühlung wachsen die Zinkblumen so lange, bis die chemische Beschaffenheit der verbleibenden Schmelze einer eutektischen Zusammensetzung entspricht. Unterhalb der mit der Zusammensetzung einhergehenden eutektischen Temperatur setzt die Erstarrung des Eutektikums ein, das folglich die Zinkkörner umgibt. Die Aluminium- und Magnesiumkonzentrationen im Überzug in Höhe von jeweils 1 bis 3 Gew.% führen zur Ausbildung von binärem und ternärem Eutektikum. Während das binäre Eutektikum aus einer zinkreichen sowie einer intermetallischen MgZn₂ Phase besteht, enthält das ternäre Eutektikum zusätzlich eine aluminiumreiche Phase [208–210]. Entgegen den Vorhersagen des ternären Phasendiagrammes ist in den meisten ZM-Beschichtungen keine Mg₂Zn₁₁ Phase zu finden. Gemäß bisherigen Forschungsergebnissen bilden sich derartige Mg₂Zn₁₁ Phasen lediglich unter Bedingungen, wie sie bei der Herstellung von ZM-Überzügen nur selten vorkommen – zum einen unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen, das heißt bei entsprechend geringen Abkühlraten, zum anderen durch ein Quenchen der Feuerbeschichtung in Wasser, also bei äußerst hohen Abkühlraten [211–214].

Die geometrische Anordnung der Phasen im Eutektikum hängt in erster Linie von den thermischen Bedingungen während der Erstarrung ab. Untersuchungen an Feuerzink-Überzügen mit einem Magnesiumanteil von 5 Gew.% haben gezeigt, dass insbesondere durch die Abkühlrate die eutektischen Strukturen beeinflusst werden können [215–217]. Bei der Ausbildung des binären Eutektikums im ZM-Überzug werden die zinkreichen sowie die intermetallischen $MgZn_2$ Phasen lamellenartig, das heißt in alternierenden Schichten, aus der Schmelze abgeschieden. Im Falle des ternären Eutektikums wird zusätzlich die aluminiumreiche Phase in den lamellenartigen Schichtaufbau integriert. Die im Eutektikum enthaltenen Zinkphasen werden auch als sekundäre Zinkkörner bezeichnet. Höhere Abkühlraten des Überzugs verringern die Dicken der abgeschiedenen Lamellen, sodass sich gemäß den Theorien im Abschnitt 3.1.2 insgesamt feinere Mikrostrukturen auf der Oberfläche bilden.

Die an den Stahl anbindende intermetallische Eisen-Aluminium-Grenzschicht ist im ZM- dünner als im Z-Überzug. Allerdings ist die Grenzfläche des Systems noch nicht ausreichend erforscht worden, um Aussagen über die genaue chemische Zusammensetzung treffen zu können. Bisherige Arbeiten lassen jedoch eine Formation von $FeAl_3$ - beziehungsweise Fe_4Al_{13} -Phasen vermuten, wenn das Stahlsubstrat mit einer magnesium- und aluminiumhaltigen Zinkschmelze beschichtet wird [218–220].

Ein schematischer Überblick über alle im ZM-Überzug enthaltenen Phasen und deren Anordnung sowohl im Querschnitt als auch auf der Oberfläche kann der Abbildung 57 entnommen werden. Es sollte jedoch betont werden, dass insbesondere der Volumenanteil der einzelnen Phasen im Überzug und an der Oberfläche signifikant von den enthaltenen Aluminium- und Magnesiummengen abhängt. Bei steigender Konzentration dieser Elemente vergrößert sich der Flächenanteil des Eutektikums. Selbst verhältnismäßig kleine Änderungen im Rahmen des vom Verband der Automobilindustrie vorgegebenen Fensters zwischen 1 und 3 Gew.% können einen großen Einfluss auf die Morphologie des Überzugs haben. Wird die Oberfläche eines Überzugs mit einer Zusammensetzung von jeweils 1,5 Gew.% Aluminium und Magnesium im Rasterelektronenmikroskop untersucht, so ähneln die sich ergebenden morphologischen Eigenschaften der Oberfläche den in Abbildung 57 skizzierten Eigenschaften. Es finden sich eine Vielzahl von Zinkblumen, also Zinkmischkristallen, auf der Oberfläche, die von Eutektikum umgeben sind. Bei einer chemischen Zusammensetzung von 3,0 Gew.% Magnesium und 3,7 Gew.% Aluminium sind die primär abgeschiedenen Zinkphasen mittels Rasterelektronenmikroskop nicht mehr zu sehen, da die gesamte Oberfläche aus Eutektikum besteht [221].

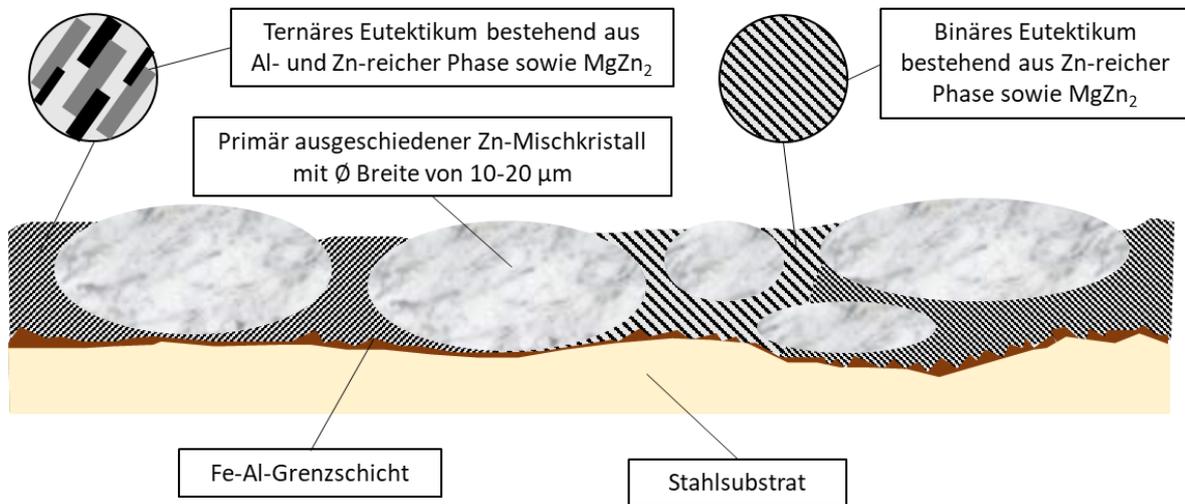
Die morphologischen Eigenschaften von Feuerzink-Überzügen mit Magnesiumzusätzen werden in einer Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten mithilfe der Elektronenmikroskopie untersucht, um einen Zusammenhang zwischen der jeweiligen Mikrostruktur des ZM-Überzugs und seinen Korrosionseigenschaften herzustellen [222, 223, 7, 224–228, 213, 229, 230].

Bei einer schrittweisen Erhöhung der Magnesiumkonzentration in der Schmelze auf bis zu 3 Gew. % steigt der Anteil des sich ausbildenden Eutektikums im Überzug und gleichzeitig wird eine tendenzielle Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielt [222, 231, 214, 229].

In beschleunigten Korrosionsprüfungen wird das natürliche Korrosionsverhalten eines Blechs simuliert, indem es gezielt alternierenden klimatischen Bedingungen mit unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlich feuchten Atmosphären ausgesetzt wird. Im Zuge des

Salzsprühnebeltests beispielsweise wird eine salzhaltige Atmosphäre durch das Besprühen des Blechs mit einer NaCl-haltigen Lösung simuliert [232].

Querschnitt:



Oberfläche:

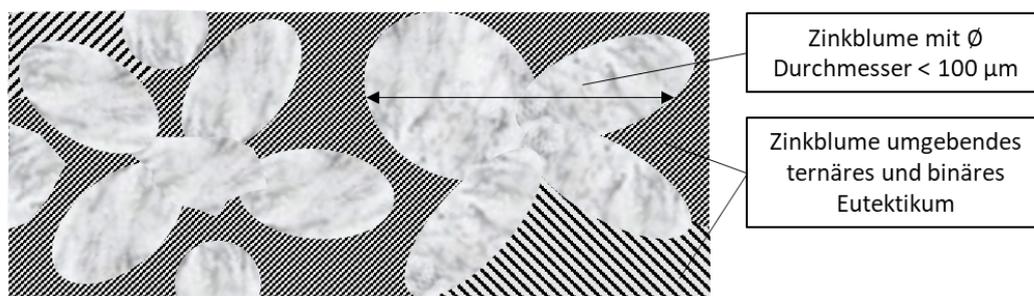


Abbildung 57: Schematische Darstellungen des Querschnittes (oben) und der Oberfläche (unten) eines ZM-Überzugs mit einem Aluminium- und Magnesiumgehalt von jeweils 1-2 Gew.% samt Bezeichnungen der enthaltenen Phasen.

Zahlreiche elektrochemische sowie zeitabhängige Untersuchungen von Korrosionsprodukten mittels oberflächenanalytischer Verfahren haben dazu beigetragen, den Korrosionsmechanismus der ZM-Überzüge besser nachvollziehen zu können [233–240]. Dabei läuft die Korrosion im Wechseltest unter atmosphärischen Bedingungen anders ab als im Salzsprühnebeltest oder im freien Feld [241, 6, 242–245]. Insbesondere der CO_2 - sowie der Cl-Anteil der korrosiven Atmosphäre zeigen einen bedeutenden Einfluss auf die sich bildenden Korrosionsprodukte. Obwohl die Stärke des Korrosionsbefalls maßgeblich von den Testbedingungen als auch der chemischen Zusammensetzung des Überzugs abhängt, können durch in zeitlichen Abständen abgehaltene Analysen der Korrosionsprodukte Hypothesen für den Ablauf der Korrosion aufgestellt werden.

Initiiert wird der in Abbildung 58 schematisch dargestellte Korrosionsmechanismus durch Feuchtigkeit auf der metallischen Oberfläche des Überzugs. Aufgrund der Löslichkeit von Zink und Magnesium in pH-neutraler Umgebung stehen dem Wasser und dem Sauerstoff aus der Umgebungsluft Elektronen als Reaktionspartner zur Verfügung und es entstehen Hydroxid-

Ionen, die lokal eine Erhöhung des pH-Wertes an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Überzug bewirken können. In der Regel weisen Z-Überzüge Korrosionsprodukte wie Hydrozinkit ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), Zinkcarbonate (ZnCO_3), Zinkoxide (ZnO) und -hydroxide ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) sowie in chlorhaltiger Atmosphäre Simonkolleit ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) auf [233–235].

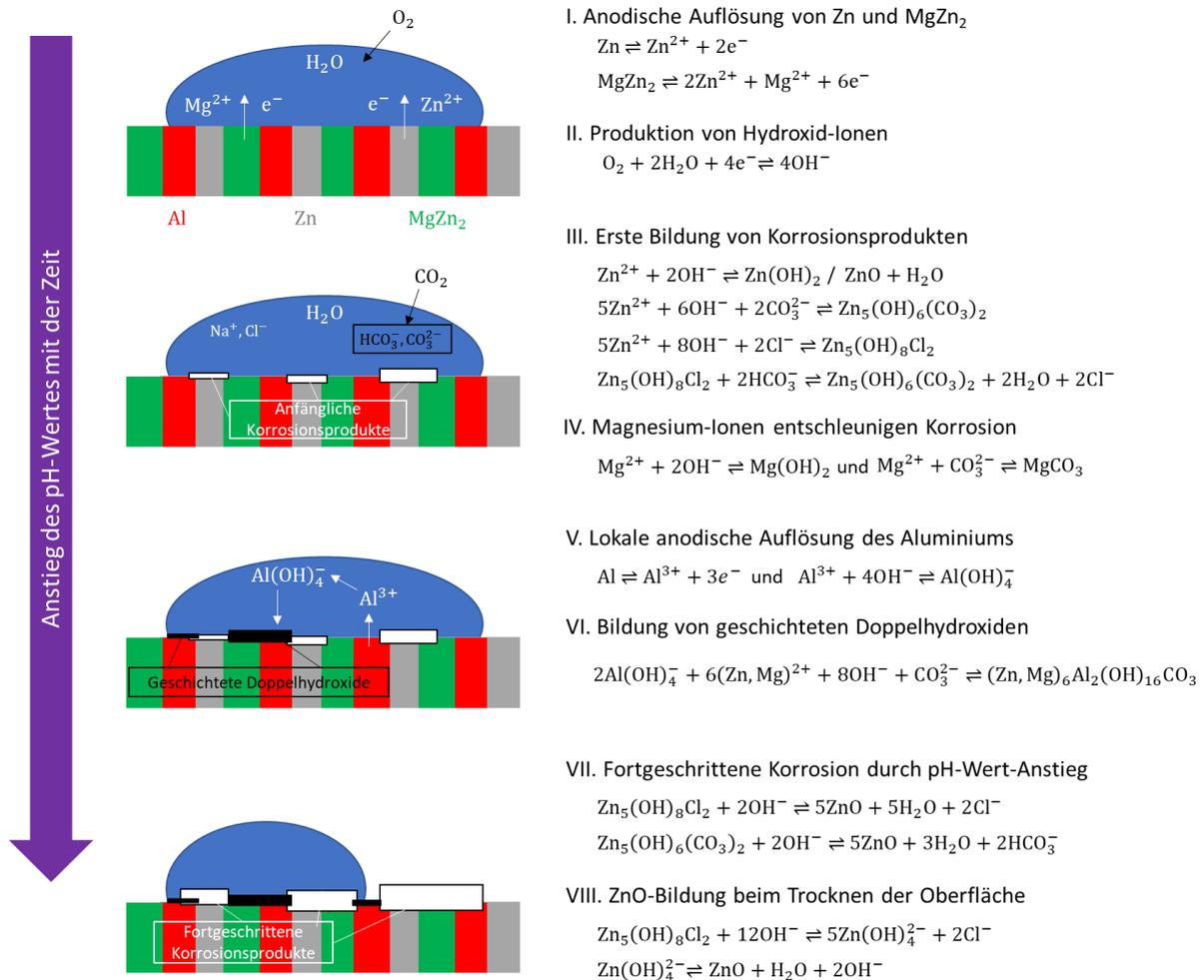


Abbildung 58: Modellhafte Beschreibung des Korrosionsmechanismus auf ZM-Überzügen, insbesondere dem Eutektikum. Die ablaufenden Reaktionen beziehen sich auf eine chlor- und CO_2 -haltige Atmosphäre [243].

Insbesondere die Kristalle des Simonkolleits bilden eine derart dichte Schicht auf dem Zink, dass der weitere Zerfall in die restlichen zinkhaltigen Korrosionsprodukte kurzzeitig verlangsamt wird [242]. Gemäß dem aktuellen Stand der Forschung sind es zwei Effekte, die zu einer besseren Korrosionsbeständigkeit von ZM-Überzügen führen. Zum einen können die Magnesium-Ionen durch die Reaktion zu MgCO_3 oder zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ umliegende Carbonat- beziehungsweise Hydroxid-Ionen aus der Atmosphäre binden und so das Simonkolleit länger stabilisieren [233–235]. Zum anderen kommt es aufgrund der Erhöhung des pH-Wertes und der dadurch in Lösung gehenden Aluminium-Ionen zur lokalen Ausbildung von geschichteten Doppelhydroxiden ($(\text{Zn}, \text{Mg})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$), die sehr stabile Korrosionsprodukte darstellen und dementsprechend das Fortschreiten der Korrosion verlangsamen [243, 240, 244]. Die gute Korrosionsbeständigkeit setzt also das Vorhandensein von anodischen Stellen voraus, an denen

Aluminium und Magnesium in Lösung gehen können, und ist im ZM-Überzug in Form des ternären Eutektikums gegeben. Bezogen auf die zinkreichen Überzüge mit 5 Gew.% Magnesium sorgt eine feinere Mikrostruktur durch eine schnellere Abkühlung während der Erstarrung der Schicht für eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit [216, 217]. Ein derartiger Zusammenhang zwischen morphologischen und Korrosionseigenschaften ist für den ZM-Überzug gut denkbar, jedoch bisher noch nicht durch publizierte Forschungsergebnisse bestätigt worden. Vermutet wird ebenso ein Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und den Umformeigenschaften des ZM-Überzugs. Untersuchungen haben ergeben, dass die Oberfläche von ZM-Überzügen im Mittel härter ist als die von Z-Überzügen und dies in einer größeren Kratzbeständigkeit resultiert [208]. Ebenso konnte eine geringere Gleitreibung auf dem ZM-Überzug sowie ein reduzierter Werkzeugverschleiß bei dessen Umformung nachgewiesen werden [246, 247]. Messungen an einer Zinklegierung mit Magnesiumzusätzen in Höhe von 1,6 Gew.% konnten zeigen, dass vor allem die intermetallischen Zink-Magnesium-Verbindungen im Eutektikum größere Härtewerte aufweisen [248]. Nach aktuellem Stand der Technik könnte sich eine Vielzahl von derartigen intermetallischen Phasen an der Oberfläche demnach positiv auf die Umformeigenschaften auswirken.

5.3 Chemische Zusammensetzung oberflächennaher Schichten des ZM-Überzugs

Wie im vorangegangenen Abschnitt 5.2.3 erläutert, wird auf Grundlage bisheriger Arbeiten davon ausgegangen, dass die morphologischen Eigenschaften des feuerverzinkten Überzugs die Korrosions- und Umformeigenschaften beeinflussen können. Gemäß den automobiltypischen Produktionsprozessen muss eine ZM-Oberfläche nicht nur Korrosionsbeständigkeit und Umformbarkeit gewährleisten, sondern ebenfalls gute Klebe- sowie Benetzungseigenschaften aufweisen. Eine starke Anbindung von Klebstoffen auf der Oberfläche ist notwendig, damit spezifische Bauteile der Karosserie sicher und stabil zusammengefügt werden können. Im Zuge der Phosphatierung ist eine gleichmäßige Benetzung der Prozessmedien erforderlich, um eine homogene Ausbildung der Phosphatschicht und so ein defektfreies Lackerscheinungsbild zu erzielen. Die Adhäsions- als auch die Benetzungseigenschaften einer Oberfläche hängen stark von der vorliegenden Topografie und der chemischen Zusammensetzung ab. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3.3.1 entscheiden insbesondere die chemischen Bindungen der obersten Atomlagen und deren Polarität darüber, ob ein Klebstoff gut oder schlecht auf die Oberfläche anbinden kann.

Bei der Produktion von ZM-Überzügen betreiben die Stahlhersteller einen hohen Aufwand, um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche so zu ändern, dass eine verbesserte Klebstoffanbindung erreicht werden kann. Häufig wird die sich einstellende Oxidschicht des ZM-Überzugs nach der Schmelztauchveredelung als störend für das Kleben erachtet und durch zusätzliche Behandlungsschritte chemisch modifiziert [249–252]. Es existieren bislang nur wenige Veröffentlichungen, in denen die Oxidschicht des ZM-Überzugs charakterisiert wird [221, 253–256]. Allerdings wurden in diesen Fällen nicht die Klebeeigenschaften des Überzugs mit der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche korreliert. Auch der Einfluss von derartigen zusätzlichen Behandlungsschritten, welche die Adhäsion von industriellen Klebstoffen auf

dem Überzug verbessern, auf die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten wurde bis dato kaum untersucht. Ein seltenes Beispiel ist die Untersuchung der chemischen Bindungen an der Oberfläche des ZM-Überzugs nach Behandlung mit unterschiedlichen Argon-Plasma-Atmosphären, die zu einer besseren Benetzbarkeit und Haftung von Klebstoffen auf der Oberfläche führt [257]. Im Folgenden soll der aktuelle Stand der Forschung mit Blick auf die Beschreibung der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs, vor allem der Oxidschicht, diskutiert und mit der Zusammensetzung der Schichten des Z-Überzugs verglichen werden. Des Weiteren werden Theorien zur Entstehung der Oxidschicht des Überzugs vorgestellt.

5.3.1 Chemische Zusammensetzung der Oxidschicht des ZM-Überzugs

Durch Untersuchungen mittels Photo- und Augerelektrovenspektroskopie (AES) ist es möglich, Aussagen über die chemische Zusammensetzung des ZM-Überzugs bezogen auf die ersten Atomlagen zu treffen. Die bisherigen Arbeiten deuten auf eine magnesium- und aluminiumreiche Oxidschicht hin, die sich unmittelbar nach der Schmelztauchveredelung an der Oberfläche des Überzugs bildet [221, 253–256]. Die Schicht besitzt eine Dicke von etwa 10 bis 20 nm und der Anteil des Magnesiums ist gemessen an der Informationstiefe der XPS nahezu doppelt so hoch wie der des Aluminiums [254, 255]. Ein Großteil der Analysen der Oxidschicht lassen die Präsenz von MgO, Al₂O₃ sowie des Spinells MgAl₂O₄ vermuten. Anhand von Tiefenprofilanalysen gemessen mithilfe der AES und TEM-EDX an Lamellen wird geschlussfolgert, dass der dünne oxidreiche Film einen schichtartigen Aufbau besitzt, der dem in der modellhaften Skizze in Abbildung 59 ähnelt [253, 256]. Auf der Oxidschicht können in der Regel signifikante Mengen an Kohlenstoff nachgewiesen werden, die als atmosphärische Verunreinigungen der Oberfläche eingestuft werden [254]. In Abhängigkeit von der Tiefe sind die Legierungselemente in der Oxidschicht unterschiedlich stark vertreten [253]. Dabei ist unmittelbar unterhalb des Kohlenstoffs die Konzentration von Magnesiumoxiden in der Schicht am größten. Mit zunehmender Tiefe steigt die relative Menge von Aluminiumoxid und dementsprechend sinkt der Anteil des oxidischen Magnesiums. Es wird davon ausgegangen, dass sich im Zuge der Abkühlung des Überzugs zunächst die Oxidschicht und dann die darunter befindlichen in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Phasen ausbilden; denn gemäß den charakterisierenden Untersuchungen ist phasenübergreifend auf der gesamten Oberfläche des ZM-Überzugs die gleiche chemische Zusammensetzung der Oxidschicht zu finden [253, 254]. Aus diesen Erkenntnissen wird der schichtartige Aufbau der Oxide abgeleitet mit MgO an der Spitze und einer Mischung von MgO, Al₂O₃ sowie Spinellen (MgAl₂O₄) im intermediären Bereich der Schicht. In tieferen Lagen der Oxidschicht überwiegt der Anteil von Aluminiumoxiden, unterhalb derer sich dann die Zinkmischkristalle sowie das binäre oder ternäre Eutektikum befinden. Bemerkenswerterweise können in allen XPS-Untersuchungen nur geringe Spuren von Zink in Höhe von 2 bis 5 At.% in der Oxidschicht nachgewiesen werden, obwohl das Element reichlich im ZM-Überzug vorhanden ist [254, 255]. Ein ähnliches Phänomen kann bei der Ausbildung der Oxidschicht des Z-Überzugs beobachtet werden. Trotz des sehr geringen Aluminiumgehalts von 0,2 Gew.% im Z-Überzug, bildet sich überproportional viel Al₂O₃ an der Oberfläche [160, 165].

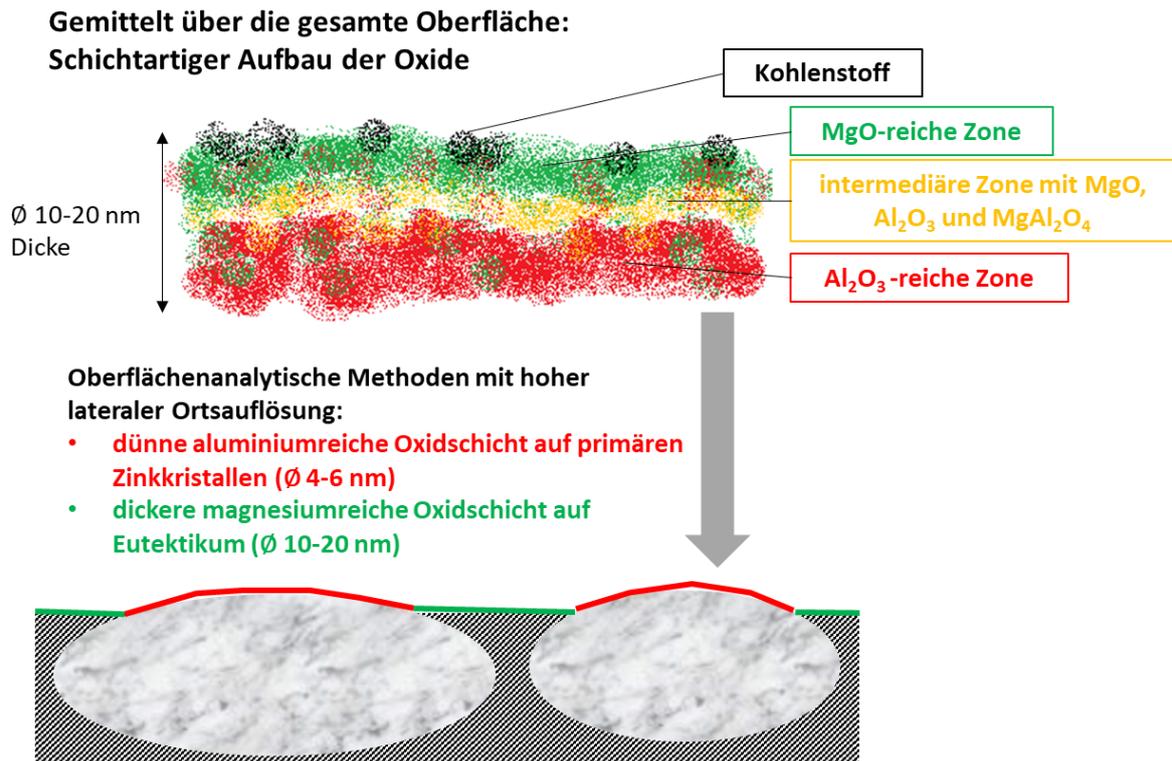


Abbildung 59: Modellhafte Skizze des schichtartigen Aufbaus der Oxide auf der Oberfläche eines ZM-Überzugs mit jeweils 1-2 Gew.% Aluminium und Magnesium sowie Beschreibung der Oxidschicht, die gemäß dem Stand der Forschung aus oberflächenanalytischen Untersuchungen mit höherer lateraler Ortsauflösung resultieren.

Eine aktuelle Untersuchung von Oxiden an der ZM-Oberfläche deutet darauf hin, dass sowohl die Dicke als auch chemische Beschaffenheit der Oxidschicht wohl von der darunterliegenden metallischen Mikrostruktur abhängig sind [221]. Duchoslav et al. haben an einem Überzug mit verhältnismäßig geringen Aluminium- und Magnesiumgehalten in Höhe von jeweils 1,5 Gew.% durch AES und EDX an Lamellen im TEM festgestellt, dass sich unter atmosphärischen Bedingungen auf dem Eutektikum tendenziell eine dickere Oxidschicht bildet als auf den primären Zinkblumen. Die Oxide auf den Zinkkristallen weisen eine erhöhte Aluminiumkonzentration, auf dem Eutektikum ein relatives Übergewicht von Magnesium auf. Erstmals wird experimentell gezeigt, dass nicht nur die Dicke, sondern auch die chemische Zusammensetzung der Oxidschicht lokal in Abhängigkeit von der darunter befindlichen Phase variiert. Begünstigt wird der Fund dieser Erkenntnisse vor allem durch die höhere laterale Auflösung von den angewandten bildgebenden Verfahren der Augerelektronen- und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie im Vergleich zu vorangegangenen Untersuchungen. Weitere Ergebnisse von Duchoslav et al. verweisen darauf, dass durch eine gleichzeitige Erhöhung der Aluminium- und Magnesiumkonzentration im Überzug sich die jeweiligen Anteile in der Oxidschicht ändern. Auf den ZM-Überzügen mit den erhöhten Al- und Mg-Gehalten bildet sich tendenziell mehr eutektische Anteile an der Oberfläche aus. Die sich auf dem Eutektikum bildende Oxidschicht wird mit mehr Aluminium und Magnesium im Überzug zunehmend aluminiumreicher. Gleichzeitig bedeckt sie den Großteil der Oberfläche des Überzugs gleichmäßig und eine Korrelation der

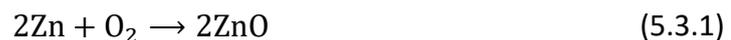
chemischen Zusammensetzung der Schicht mit der Mikrostruktur des Überzugs ist nicht mehr möglich [221].

Durch die wenigen Arbeiten, die sich mit der Charakterisierung der ZM-Oxidschicht auseinandersetzen, werden insbesondere zwei Dinge deutlich. Mithilfe von höher aufgelösten bildgebenden Verfahren können sämtliche Eigenschaften der dünnen Oxidschicht detaillierter untersucht werden, sodass Zusammenhänge zwischen den Produktionsparametern und den sich ergebenden Oxiden klarer bestimmt werden können. Um fundierte Erkenntnisse zur Entstehung und Verteilung der Oxidschicht auf der Oberfläche des ZM-Überzugs zu erlangen, ist eine Kombination einer Vielzahl hoch aufgelöster oberflächenanalytischer Charakterisierungsmethoden erforderlich.

Des Weiteren zeigen die Untersuchungen, dass die Oxidschicht auf einem gemäß dem Verband der Automobilindustrie definierten ZM-Überzug mit jeweils 1-3 Gew.% Aluminium beziehungsweise 1-2 Gew.% Magnesium variieren kann. Die Korrelation zwischen der chemischen Beschaffenheit der Oxidschicht und der chemischen Zusammensetzung des Überzugs ist ein Beispiel dafür, dass durch die Änderung eines Prozessparameters die Eigenschaften der Oxidschicht beeinflusst werden können. Weitere potentielle Einflussgrößen x_{ij} des Herstellungsprozesses einer ZM-Oberfläche werden in dem Abschnitt 5.4 vorgestellt. Im Zuge dieser Arbeit sollen derartige Größen, die sich auf die Ausbildung der Oxidschicht des ZM-Überzugs auswirken, identifiziert und deren Einfluss auf die Klebeeigenschaften des Überzugs untersucht werden.

5.3.2 Entstehung der Oxidschicht des ZM-Überzugs

Bei der Betrachtung des Ellingham-Diagramms aus dem Abschnitt 3.1.3 werden die bestehenden Unterschiede in der Sauerstoffaffinität einzelner Elemente auf Anhieb offenbart. Hinsichtlich der chemischen Beschaffenheit des ZM-Überzugs rücken insbesondere folgende Reaktionen in den Vordergrund:



Bei der Herstellung von ZM-Überzügen besitzt das Stahlband unmittelbar nach Schmelztauchveredelung in der Regel eine Temperatur von maximal 500 °C [258]. Im weiteren Verlauf wird das Band abgekühlt und es kommt durch die Wechselwirkung mit der umliegenden Atmosphäre zur Bildung der Oxide auf der Oberfläche des Überzugs. Wenn die freie Enthalpie ΔG^0 als Triebkraft oder Wahrscheinlichkeit interpretiert wird, mit der die obigen Reaktionen 5.3.1 bis 5.3.3 stattfinden, dann lassen sich für diesen Temperaturbereich unterhalb von 500 °C folgende zwei Aussagen formulieren:

- Die Steigung der Kurven $\Delta G^0(T)$ von Aluminium, Magnesium und Zink sind nahezu gleich. Unter den idealisierten Bedingungen, dass flüssige und feste Reinphasen eine Aktivität von 1 aufweisen, hängen die jeweiligen Funktionen der freien

Standardenthalpie lediglich vom Sauerstoffpartialdruck ab. Dieser ist unabhängig vom jeweiligen Metall gleich.

- Alle Reaktionen zu Metalloxiden weisen eine negative freie Enthalpie auf, wobei Magnesium das Element mit der größten Sauerstoffaffinität darstellt, gefolgt von Aluminium und dann Zink.

Die Oxidationsprozesse wären erst bei herrschenden Sauerstoffpartialdrücken unterhalb von 10^{-30} bar im Gleichgewicht, sodass unter atmosphärischen Bedingungen fernab von diesem Gleichgewicht die Bildung von Oxiden an der Oberfläche bevorzugt wird. Gemessen an der freien Enthalpie pro 1 Mol Sauerstoff ist in dem Temperaturbereich unterhalb von 500 °C die Sauerstoffaffinität des Magnesiums um etwa 100 kJ größer als die des Aluminiums und im Vergleich zum Zink um etwa 500 kJ größer. Die erhöhte Sauerstoffaffinität wird nach dem aktuellen Stand der Forschung als Grund dafür angeführt, dass das Magnesium so stark in der Oxidschicht des ZM-Überzugs vertreten ist [253, 256].

5.4 Größen mit Einfluss auf die feuerverzinkte Oberfläche

Im Zuge der Herstellung, Verarbeitung und Behandlung von feuerverzinkten Oberflächen gibt es eine Menge Prozessgrößen x_{ij} , deren Umstellung einen signifikanten Einfluss auf die primären Oberflächeneigenschaften des Überzugs ausüben können.

Bei den feuerbeschichteten Überzügen handelt es sich um technische Oberflächen, deren Herstellungsbedingungen und Prozessgrößen im Laufe der Produktion nicht gänzlich konstant gehalten werden können. Unkontrollierbare Prozessschwankungen befinden sich jedoch auf einem derart niedrigen Niveau, dass in einer Vielzahl von Veröffentlichungen Größen identifiziert werden konnten, deren Umstellung einen signifikanten Einfluss auf die sich ergebenden Eigenschaften der feuerverzinkten Oberfläche besitzen. In diesem Abschnitt sollen insbesondere diejenigen Prozessgrößen vorgestellt werden, die gemäß aktuellen Forschungsergebnissen die Morphologie oder chemische Beschaffenheit der oberflächennahen Schichten des Überzugs beeinflussen. Des Weiteren werden zusätzliche Produktionsparameter aufgeführt, deren Wirkung auf die Oberfläche des ZM-Überzugs laut dem derzeitigen Stand der Wissenschaft noch unerforscht sind. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit zielt darauf ab, den jeweiligen Effekt der vorgestellten Parameter auf die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten von ZM-Überzügen darzulegen.

Der Fokus liegt primär auf den einstellbaren Prozessgrößen der Feuerbeschichtung, die während oder nach der Schmelztauchveredelung einen Einfluss auf die Oberfläche des feuerverzinkten Überzugs nehmen können. Hierzu werden die einzelnen Stationen einer Feuerbeschichtungsanlage und bekannte Wirkungen der jeweiligen Größen auf die Eigenschaften von entweder Z- oder ZM-Überzügen näher beschrieben.

Des Weiteren werden mögliche Parameter aufgeführt, die während des Klebens oder der Reinigung der feuerverzinkten Oberfläche auf Seiten des Automobilherstellers die Eigenschaften der Oxidschicht eines Überzugs verändern können.

5.4.1 Der Feuerbeschichtungsprozess

Ausgangsmaterial für die Bandverzinkung ist das zu einem Bund aufgewickelte kaltgewalzte Stahlband, auf das im Zuge des Prozesses eine zinkhaltige Beschichtung appliziert werden soll. Stahlbänder werden in Deutschland seit Ende der 1950er Jahre in kontinuierlichen Feuerbeschichtungsanlagen verzinkt [259]. Die Funktionsweise heutiger Anlagen soll anhand der Abbildung 60 erläutert werden, in der die einzelnen Zonen, die das Band durchläuft, schematisch dargestellt sind.

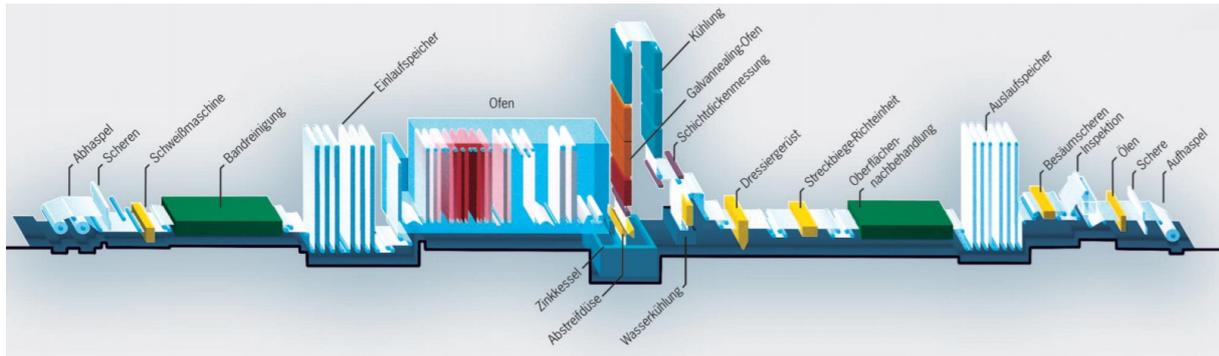


Abbildung 60: Schema einer kontinuierlichen Feuerbeschichtungsanlage [259].

Im Einlaufteil wird das aufgewickelte Stahlband durch einen Haspel abgewickelt, bevor es an das Ende des noch im Prozess befindlichen Bandes geschweißt wird. Nach der Schweißmaschine durchläuft das Stahlband eine Reinigungszone und gelangt daraufhin in den Einlaufspeicher, der sich beim für den Schweißvorgang notwendigen Stillstand füllt, sodass ein kontinuierlicher Prozess gewährleistet werden kann.

Daraufhin folgt eine zweiteilige Wärmebehandlung des Stahlbandes im Ofen. In der Oxidationszone wird das Band auf Temperaturen von 450 bis 650 °C erwärmt und oxidativ gereinigt, um organische Rückstände von der kaltgewalzten Stahloberfläche zu entfernen. In der folgenden Reduktions- und Haltezone wird das Band in einer reduzierenden Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff und Wasserstoff auf bis zu 800 °C geglüht, damit einerseits an der Oberfläche befindliche Oxide reduziert werden, andererseits eine Rekristallisation des Stahlgefüges hervorgerufen wird und so die mechanischen Kennwerte des Blechs gezielt eingestellt werden können. Die reduzierte Oberfläche verlässt den Ofen über einen mit Schutzgas gefluteten Rüssel und wird im Anschluss in den Zinkkessel mit der flüssigen Schmelze, die in der Regel eine Temperatur von 440 bis 460 °C besitzt, getaucht [260]. Notwendig für die fehlerfreie Benetzung und Anbindung der Zinkschicht auf das Stahlband ist eine metallische Oberfläche frei von Oxiden und anderen nichtmetallischen Oberflächenbelegungen.

Sobald das Band in die Zinkschmelze eintaucht, reagiert das Eisen aus dem Werkstoff mit den Aluminiumanteilen aus dem Schmelzbad zu intermetallischen Fe-Al-Phasen [159]. Die Reaktionskinetik, die für die Bildung derartiger intermetallischer Phasen sorgt, hängt zum einen von der Temperatur, zum anderen von der Verfügbarkeit des Eisens ab. Somit können in diesem Zusammenhang die Temperatur des Bandes sowie der Zinkschmelze als auch die chemische Beschaffenheit des beschichteten Stahls als Einflussgrößen auf die Morphologie des Überzugs betrachtet werden. Die Einflüsse dieser Prozessparameter auf die Eigenschaften von

feuerverzinkten Oberflächen wurden dahingehend untersucht, dass die Feuerverzinkung mit Magnesiumzusätzen auch für geringere Temperaturen der Zinkschmelze in Höhe von 420° C realisiert worden ist und der Überzug in Abhängigkeit dieses Parameters unterschiedliche Korrosionsraten aufweist [208]. Des Weiteren bewirkt eine höhere Bandtemperatur des Stahls vorm Eintauchen eine kompaktere Formation der Fe-Al-Grenzschicht [157]. In beiden Fällen ist die genaue chemische Zusammensetzung der Blechoberfläche jedoch unbekannt.

Über eine Umlenkrolle am Boden des Kessels verlässt das Band wie in Abbildung 61 dargestellt das Schmelzbad wieder. Wie bereits in den Abschnitten 5.2 und 5.3 thematisiert, können die jeweiligen Konzentrationen der in der Schmelze vorhandenen Legierungselemente einen Einfluss auf die morphologischen Eigenschaften des Überzugs sowie auf die Oxidschicht ausüben. Bezogen auf den ZM-Überzug sorgt eine Erhöhung der Aluminium- und Magnesiumanteile für eine Modifikation der Oberflächenmorphologie, sodass an der Oberfläche mehr eutektische Phasen entstehen, auf denen sich eine magnesiumreichere Oxidschicht ausbildet [221].

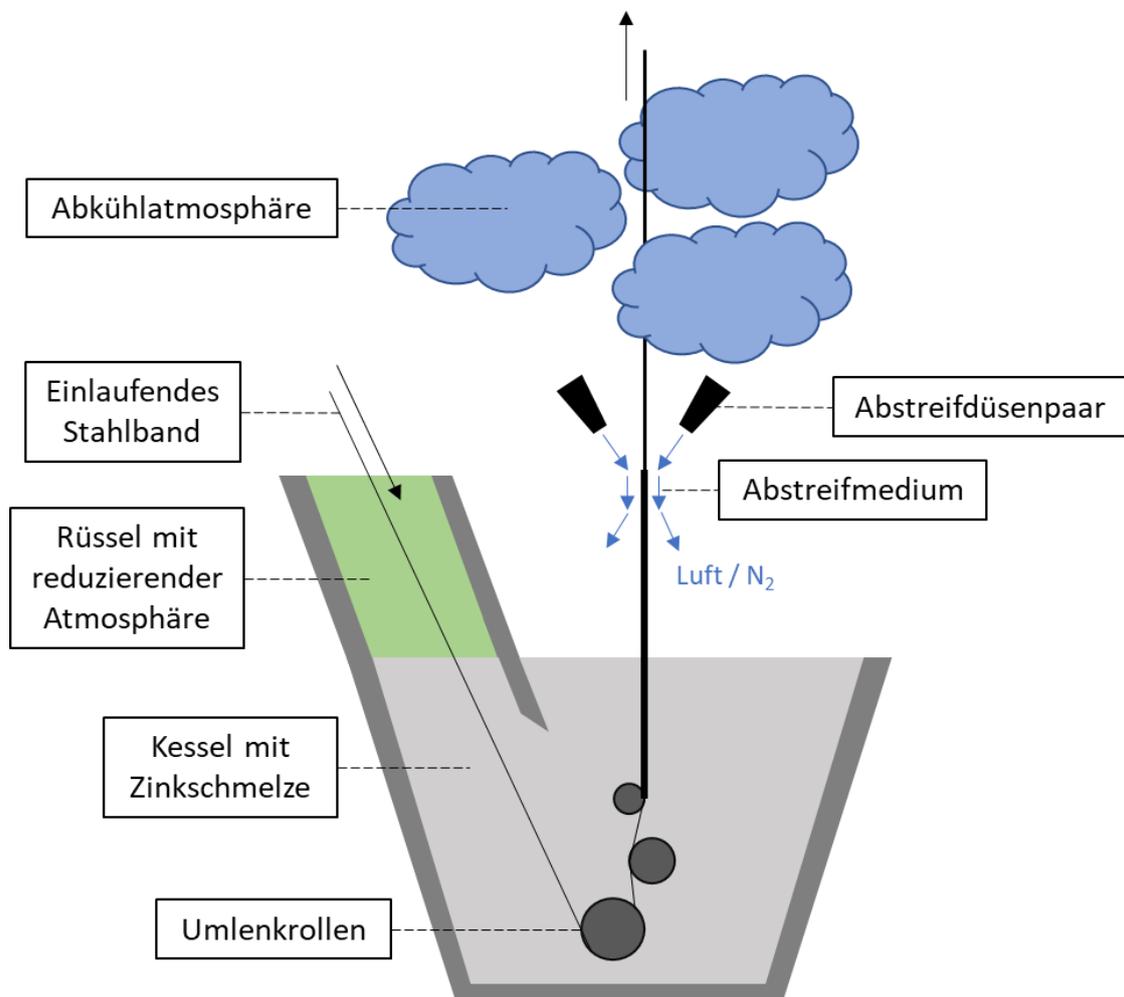


Abbildung 61: Schematisch dargestellter Prozess der Schmelztauchverzinkung in einer Feuerbeschichtungsanlage. Das Stahlband taucht über den Rüssel mit reduzierender Gasatmosphäre in den Zinkkessel ein. Beim Verlassen der Schmelze wird durch Abstreifdüsen Luft oder Stickstoff auf das Band geblasen und so die gewünschte Schichtdicke des Überzugs eingestellt.

Beim Auftauchen aus dem Bad ist die auf dem Band befindliche flüssige Metallschicht noch zu dick, sodass durch Abstreifdüsen komprimierte Luft oder Stickstoff auf die Oberfläche treffen, überschüssige noch flüssige Schmelze abgeblasen wird und die Schichtdicke je nach Überzugsart auf 5 bis 15 μm eingestellt werden kann. Durch das Abstreifmedium scheinen weniger die morphologischen Eigenschaften beeinflusst zu werden als vielmehr die Oxidschicht des feuerverzinkten Überzugs. So weisen mit Stickstoff abgeblasene Überzüge geringere Oxidschichtdicken im Vergleich zu mit Luft abgeblasenen Oberflächen auf [254]. Gleichzeitig sorgt die Verwendung von Stickstoff als Abstreifmedium für geringere Korrosionsraten und eine verbesserte Klebeignung bezogen auf sowohl Z- als auch ZM-Überzüge [255]. Gemäß dem Stand der Technik ist bekannt, dass aus der Umstellung des Abstreifmediums eine Änderung der Überzugseigenschaften resultiert, sodass das Medium eine Einflussgröße darstellt. Welchen Einfluss das Abstreifen mit Luft oder Stickstoff auf die chemische Beschaffenheit der sich bildenden Oxidschicht hat, konnte in diesem Zusammenhang jedoch noch nicht im Detail geklärt werden.

In der Feuerbeschichtungsanlage erfolgt nach dem Schmelztauchprozess die Kühlung des Bandes im sogenannten Kühlturm. Lediglich im Falle der Produktion von ZF-Überzügen wird noch eine Wärmebehandlungszone vorgeschaltet. Der Kühlturm umfasst Aggregate, durch welche die Umgebungsluft eingeblasen und auf das Band geblasen wird. An dieser Stelle kann zum Beispiel durch eine Variation der Stärke und der Temperatur des Luftstroms gezielt die Abkühlrate des Bandes eingestellt werden. Bei der Erstarrung von Schmelzen übt gemäß den Ausführungen im Abschnitt 3.1.2 die Rate, mit der das System abgekühlt wird, einen maßgeblichen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie aus. Untersuchungen zum Erstarrungsmechanismus von Z-Überzügen haben zum Beispiel ergeben, dass es unter Abgabe der latenten Wärme zu einem planaren Wachstum der primären Zinkkörner kommt, bis die verbleibende Schmelze eine eutektische Zusammensetzung aufweist [206]. Nach Abkühlprozess muss spätestens vor dem Erreichen der nächsten Ablenkrolle am höchsten Punkt des Kühlturms der Überzug eine feste Form angenommen haben.

Die Temperatur des Blechs kann im Anschluss durch das Durchlaufen einer Wasserkühlung, durch die das beschichtete Stahlband mit Wasser in Kontakt kommt, noch weiter gesenkt werden. Bestehende Untersuchungen zeigen, dass durch den Wasserkontakt bestehende Magnesiumoxide an der Oberfläche von metallischem Magnesium in Hydroxide umgewandelt werden können [261, 262]. Konkrete Untersuchungen zur Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche von ZM-Überzügen durch eine Behandlung mit Wasser sind in der bestehenden Literatur nicht zu finden.

Bevor das Stahlband am Ende des Prozesses wieder zu einem Bund aufgehaspelt wird, erfolgen möglicherweise noch die Schritte des Dressierens, der chemischen Nachbehandlung sowie der Beölung. Während des Dressierprozesses wird das Band im sogenannten Dressiergerüst derart kaltgewalzt, dass je nach eingestellten Walzkräften und Bandzügen eine Blechdickenabnahme von 0,75 bis 1,5 % eintritt. Inwiefern die Abnahme der Dicke, auch Dressiergrad genannt, die chemischen Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs beeinflusst, wurde bislang noch nicht untersucht. Neben der Einstellung von mechanischen Kennwerten wie der Härte und Streckfestigkeit kann im Zuge des Dressierens durch den Einsatz von texturierten Walzen Einfluss auf die Topografie des Blechs genommen werden. So lassen sich die für ein

zufriedenstellendes Lackerscheinungsbild notwendigen Rauheiten des Blechs einstellen. Formgebende Elemente auf der Walze prägen wie in Abbildung 62 schematisch dargestellt die Blechoberfläche und es entstehen sogenannte Dressierabdrücke, in denen es zu einer mechanischen Beanspruchung und gegebenenfalls zu einer Änderung der chemischen Oberflächenzusammensetzung kommt. Für sowohl Z- als auch ZM-Überzüge konnte beim Dressieren der Oberfläche eine Änderung der chemischen Zusammensetzung nachgewiesen werden [253, 254, 161, 263, 256]. In beiden Fällen werden durch den Kontakt mit den formgebenden Elementen der Walze tiefer liegende Regionen der Überzüge freigelegt und dadurch die ursprüngliche Oxidschicht modifiziert. In den Dressierabdrücken eines Z-Überzugs ist eine Erhöhung des Zink- und eine Reduktion des Aluminiumanteils zu beobachten [161, 263]. Ein ähnliches Verhalten weist der ZM-Überzug auf, dessen mechanisch beanspruchte Bereiche nach dem Dressieren weniger Magnesium sowie mehr Aluminium und Zink beinhalten. Untersuchungen mittels Augerelektronenspektroskopie legen nahe, dass die vorher flächendeckende magnesiumreiche Oxidschicht im Zuge des Dressierens entfernt wird und die darunter befindlichen Zinkkörner und eutektischen Phasen zum Vorschein kommt [253]. Weitere Analysen lassen vermuten, dass der Magnesiumanteil der ursprünglichen Oxidschicht in das darunter befindliche Aluminiumoxid hineingedrückt werden kann [256]. Final festzuhalten ist die Tatsache, dass bisher noch keine Einigkeit über den exakten Einfluss von Dressierparametern auf die oberflächennahe chemische Beschaffenheit von ZM-Überzügen herrscht.

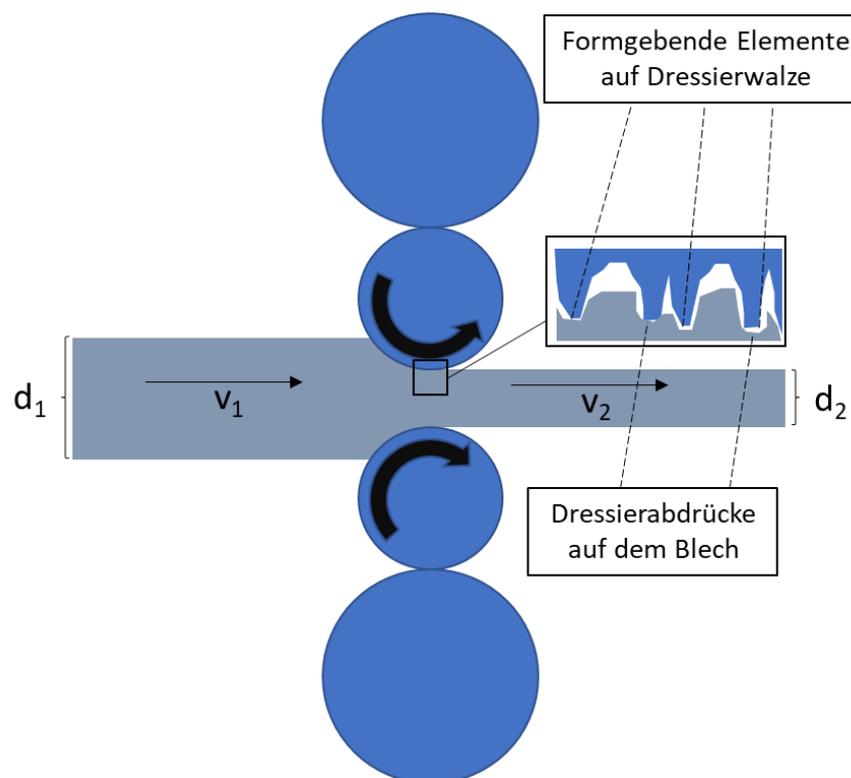


Abbildung 62: Schematische Darstellung des Dressierens, bei dem das Band mit einer Einlaufgeschwindigkeit von v_1 und einer Ausgangsdicke von d_1 auf eine Dicke von d_2 gewalzt wird und das Dressiergerüst mit einer Geschwindigkeit v_2 verlässt. Durch die Volumenkonstanz gilt $v_1 d_1 = v_2 d_2$. Die formgebenden Elemente auf der Walze werden durch den Anpressdruck in den Überzug gedrückt.

In der optionalen Zone der Oberflächennachbehandlung kann das Band mit chemischen Lösungen, wie zum Beispiel einem Haftvermittler oder einer Umformhilfe, behandelt werden. Dabei kommt es zu Veränderungen der Oberfläche und ihrer Eigenschaften, da die Behandlungslösungen in der Regel mit dem metallischen Untergrund so reagieren, dass dort Konversionsschichten anbinden und wachsen können. Der Fokus dieser Arbeit liegt jedoch auf der Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von ZM-Überzügen, die nicht mit einer Nachbehandlung in Kontakt gekommen sind.

Der finale Prozessschritt sieht in der Regel die Beschichtung des Stahlbandes mit einer Beölung vor, welche während der Lagerung als Korrosionsschutz und in Umformprozessen beim Automobilhersteller als Schmiermittel fungiert. Typische Ölauf lagen der Bleche, die in der Automobilbranche weiterverarbeitet werden, betragen je nach Überzug 1-3 g/m². Untersuchungen, die die Wirkung einer spezifischen Beölung auf den Oberflächenzustand eines Überzugs untersuchen, sind nicht bekannt. Das Öl bestehend aus Basisöl sowie einer Vielzahl von Additiven stellt ein derart komplexes System dar, dass der Einfluss einzelner Additive im Verlauf dieser Arbeit nicht beschrieben werden kann. Stattdessen soll der Effekt einer typischen industriellen Beölung als Ganzes auf die Oberfläche, insbesondere die Oxidschicht eines ZM-Überzugs untersucht werden.

Zusammengefasst gibt es beim Durchlaufen der Feuerbeschichtungsanlage zahlreiche Stellen, an denen Wechselwirkungen mit der Bandoberfläche stattfinden, welche die Oberflächeneigenschaften insbesondere die Oxidschicht des produzierten Überzugs beeinflussen können. Im Rahmen dieser Arbeit sollen primär eine Reihe der Einflussgrößen während des Schmelztauchprozesses sowie die Wirkung des Dressiervorgangs und der Beölung auf die Oberfläche des ZM-Überzugs untersucht werden. Eine Übersicht dieser Prozessparameter ist in Abbildung 63 zu finden.

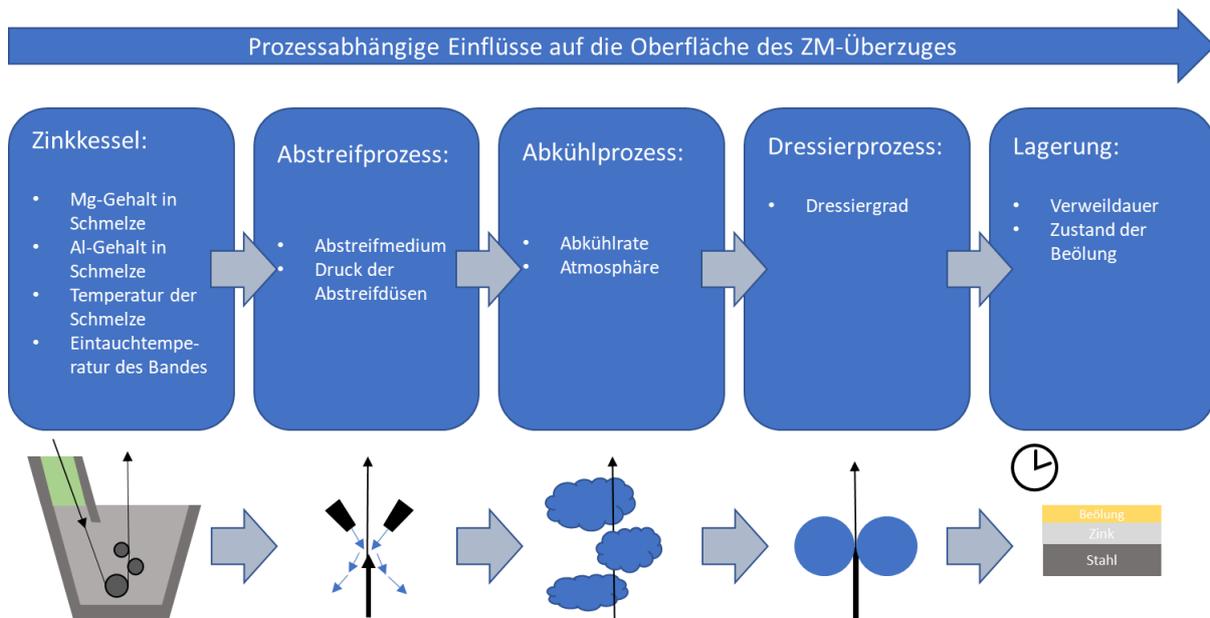


Abbildung 63: Übersicht der Prozessgrößen des Feuerbeschichtungsprozesses, deren jeweiliger Einfluss auf die Oberfläche des ZM-Überzugs im Zuge dieser Arbeit untersucht werden soll.

verzinkte Überzüge kann die Beschichtung des Bandes mit einem Haftvermittler eine vorteilhafte Änderung der Oberflächeneigenschaften hervorrufen. Dabei werden die haftvermittelnden Bestandteile durch das Applizieren einer wässrigen Lösung auf das Blech abgeschieden und bilden dort eine dünne Konversionsschicht aus [265, 266]. Häufig kommen auf ZM-Oberflächen silizium- oder zirconiumhaltige Haftvermittler zum Einsatz, die zusätzlich die Korrosionsbeständigkeit des Überzugs erhöhen [267–269]. Eine Alternative zum Auftragen eines Haftvermittlers stellt die Behandlung der ZM-Überzüge mit einem Plasma basierend auf Argon dar, durch das die Benetzbarkeit, als auch die Anbindung eines industriellen Epoxy-Klebstoffes oder von Organophosphaten erhöht wird [257, 270]. Gemäß den Ergebnissen von Knust et al. werden durch das Plasma aliphatische Kohlenwasserstoffe von der Oberfläche entfernt, absorbierte Carboxylgruppen in Carbonate umgewandelt sowie Migrationsprozesse der Zn- und Mg-Atome im Überzug induziert. Des Weiteren wird die Oxidschichtdicke des Überzugs vergrößert und die Oberflächenenergie entlang der Blechoberfläche homogenisiert [257]. Duchoslav et al. haben erstmals den Einfluss eines Plasmagemischs bestehend aus Luft, Stickstoff und Wasser, das bei Atmosphärendruck auf die ZM-Oberfläche angewandt worden ist, untersucht und dabei festgestellt, dass die chemische Zusammensetzung durch die Behandlung mit Plasma grundlegend verändert wird [271]. Es werden sowohl kohlenstoffhaltige Verunreinigungen als auch die ursprüngliche magnesiumreiche Oxidschicht eines ZM-Überzugs mit 1,5 Gew.% Magnesium und 2,5 Gew.% Aluminium durch die Plasmabehandlung bei Atmosphärendruck abgetragen. Die daraus resultierenden Klebeeigenschaften des Überzugs wurden in diesem Fall nicht untersucht. Dennoch ist gemäß aktuellen Forschungsergebnissen festzuhalten, dass die Natur der ersten Atomlagen des ZM-Überzugs einen großen Einfluss auf das Adhäsionsvermögen von Klebstoffen besitzt und in vielen Fällen eine Aktivierung der Oberfläche zu einer Verbesserung der Klebeeigenschaften führt [272].

Hinderlich für die Haftung von polymeren Systemen auf metallischen Oberflächen sind im Allgemeinen feuchte und nasse Bedingungen an der Grenzfläche. Dringen Wassermoleküle sowie Sauerstoff an die Grenzfläche, so kann durch das Wachstum von Korrosionsprodukten die kathodische Delamination der Polymere in Gang gesetzt werden, sodass die polymere Beschichtung in Form des Lackes oder Klebstoffes sich löst [273]. Zwar ist der Einfluss einer korrosiven Atmosphäre auf den ZM-Überzug ohne Klebstoff, wie im Abschnitt 5.2.3 beschrieben, in zahlreichen Arbeiten untersucht worden, jedoch noch nicht die Korrosion an der Grenzfläche einer geklebten ZM-Oberfläche.

Entscheidend für das Haftungsvermögen eines industriellen Klebstoffes auf einem feuerverzinkten Überzug ist demnach nicht nur die anfängliche Wechselwirkung zwischen den Klebstoffbestandteilen und der Oxidschicht, sondern auch das Verhalten des Verbundes während der Alterung. In dieser Arbeit soll in erster Linie der Einfluss einer definierten korrosiven Atmosphäre auf die Grenzflächenchemie sowie Haftung zwischen Klebstoff und ZM-Überzug analysiert werden. Hierfür wird der Zustand der Grenzfläche vor und nach Alterung mit oberflächenanalytischen Mitteln bewertet.

Die Parameter des Klebeprozesses werden häufig auf den verwendeten Klebstoff abgestimmt und bleiben daher bei Anwendung dieses einen Klebstoffs unverändert, sodass der Effekt dieser Größen auf die sich ergebende Grenzflächenchemie und das Haftungsvermögen nicht eingehender untersucht werden.

5.4.3 Der Reinigungsprozess

Nachdem die Karosserieteile durch unterschiedliche Fügeverfahren des Automobilherstellers miteinander verbunden werden, durchlaufen sie die einzelnen Behandlungsschritte des Phosphatierungsprozesses. Feuerverzinkte Oberflächen werden im Zuge der Phosphatierung zunächst mit einem alkalischen industriellen Reiniger behandelt und dann mit Wasser gespült. Im Anschluss wird eine Aktivierungslösung aufgetragen, bevor der Überzug mit der sauren Phosphatierungslösung in Kontakt kommt und in einem finalen Schritt wieder mit Wasser gespült wird. Das Ziel der Phosphatierung in der automobilen Fertigung ist eine flächendeckende Ausbildung einer in etwa 0,5 bis 1 µm dicken Konversionsschicht bestehend aus Zinkphosphatkristallen.

Durch die Behandlung mit der Aktivierungsdispersion scheiden sich Zinkphosphate auf der Oberfläche ab, die Keime für den folgenden Kristallisationsprozess darstellen [274]. Denn aufgrund der Wechselwirkung mit der sauren Phosphatierungslösung wird die Oberfläche geätzt, sodass Zink-Ionen in Lösung gehen und mit den dort befindlichen Phosphaten sowie weiteren Metallkationen zu Zinkphosphaten reagieren. In der Folge fällt das Zinkphosphat an den Aktivierungspartikeln aus und die Zinkphosphatkristalle wachsen so lange, bis sie auf benachbarte Kristalle stoßen. In der Abbildung 64 sind die an der Grenzfläche stattfindenden Prozesse während der Behandlung einer zinkreichen Oberfläche mit Aktivierungsdispersion und Phosphatierungslösung schematisch dargestellt. Die Behandlung mit dem Aktivierungsmedium stellt dahingehend eine Aktivierung für den Phosphatierungsprozess dar, da die flächenbezogene Zahl der Kristallkeime erhöht und so das Wachstum der Phosphatschicht beschleunigt wird.

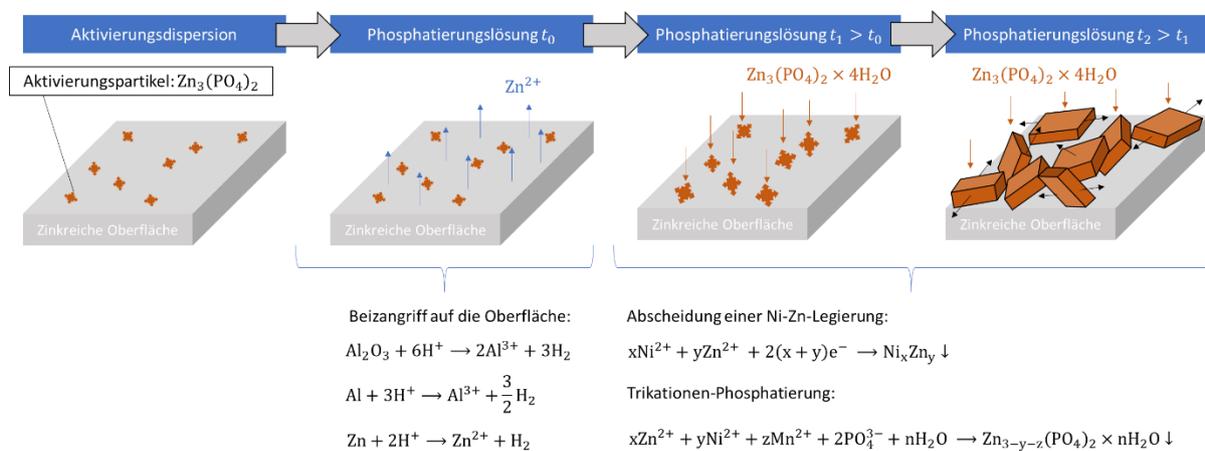


Abbildung 64: Schematische Darstellung des Kristallwachstums nach der Behandlung eines Z-Überzugs mit Aktivierungsdispersion und mangan- und nickelhaltiger Phosphatierungslösung sowie zugehörige Gleichungen der ablaufenden chemischen Reaktionen [275].

Insbesondere der vorgeschaltete Reinigungsprozess trägt entscheidend dazu bei, dass die Ausbildung der Konversionsschicht ungestört stattfinden kann. Wie im Abschnitt 3.3.3 erläutert, besteht die primäre Funktion des Reinigers darin, Öle und Schmierstoffe gänzlich von der Oberfläche der verarbeiteten Bleche zu entfernen. Lokale Ölrückstände stellen ein Risiko für einen erfolgreichen Phosphatierungsprozess dar, da sie die Benetzung der

Aktivierungsdispersion derart stören können, dass sich die Aktivierungspartikel ungleichmäßig auf der Oberfläche verteilen. Außerdem beeinträchtigen Restbelegungen das Wachstum der Zinkphosphatkristalle während der Behandlung mit der Phosphatierungslösung. Zusätzlich ist es im Zuge der Phosphatierung sinnvoll, wenn der Reiniger die Oberfläche für den Folgeprozess chemisch aktiviert. In diesem Zusammenhang ist eine Aktivierung derart zu verstehen, dass die chemische Zusammensetzung infolge eines Beizangriffs des Reinigers modifiziert wird. Mit Blick auf die Behandlung verzinkter Überzüge sollen dabei Oxide abgetragen werden, sodass metallische Oberflächen mit erhöhten Oberflächenenergien entstehen. Eine chemisch aktivierte Oberfläche lässt sich homogen durch wässrige Prozessmedien wie die Aktivierungsdispersion benetzen und ist daher förderlich, um am Ende der Phosphatierung eine gleichmäßige Konversionsschicht zu erhalten.

Neben der Beseitigung des Ölfilms sowie der chemischen Aktivierung der Blechoberfläche muss ebenso die Effizienz und zu gewissen Teilen die Nachhaltigkeit des industriellen Reinigers gewährleistet sein. In der automobilen Fertigung werden in der Regel spritzende Verfahren eingesetzt, in denen der Reiniger über verschiedene Düsen auf unterschiedliche Stellen der Karosserien trifft. Die zusätzliche kinetische Energie, die durch das Spritzen auf den Ölfilm übertragen wird, kompensiert das verminderte Emulgiervermögen im Vergleich zu Tauchreinigern. Dementsprechend kann durch einen höheren Düsendruck eine gründlichere Reinigung erzielt werden.

In vorangegangenen Arbeiten wird die Oberfläche von Feuerzink-Überzügen nach der Reinigung untersucht, um zu prüfen, inwiefern eine Änderung der Blecheigenschaften stattgefunden hat. Berger erforscht den Einfluss eines industriellen alkalischen Reinigers, der auf Kaliumhydroxid basiert und einen pH-Wert von 12,8 besitzt, auf die chemische Zusammensetzung eines Z-Überzugs [165]. Mit zunehmender Dauer oder Temperatur der alkalischen Behandlung wird das mittels Augerelektrovenspektroskopie gemessene Al:Zn Verhältnis an der Oberfläche des Überzugs nachweislich verringert. Demnach wird das dort befindliche Aluminiumoxid im Zuge des Reinigungsprozesses gelöst und das darunterliegende Zink kommt zum Vorschein. Durch den Reiniger wird die Z-Oberfläche also dahingehend aktiviert, dass eine Änderung der chemischen Zusammensetzung hervorgerufen wird. Weitere Untersuchungen konnten bestätigen, dass eine derartige Aktivierung des Z-Überzugs auch durch alkalische Reiniger auf Basis von Natriumhydroxid erfolgen kann [276].

Über die Wirkung von Reinigern auf die Oberfläche des ZM-Überzugs, der im Gegensatz zum Z-Überzug wie bereits in Abschnitt 5.3.1 erläutert eine magnesiumreiche Oxidschicht aufweist, ist nur wenig bekannt. Aufgrund der Ergebnisse von Pohl ist anzunehmen, dass auch die chemische Zusammensetzung in den oberflächennahen Schichten des ZM-Blechs durch die Reinigung verändert werden kann [277]. Im Zuge einer alkalischen Behandlung durch einen industriellen Reiniger wird der mittels XPS gemessene Magnesium- sowie Aluminiumanteil an der Oberfläche reduziert und dementsprechend der Zinkgehalt erhöht. Wird der ZM-Überzug mit einer verdünnten Salpetersäurelösung behandelt, so ändert sich lediglich das Verhältnis von Oxiden zu Hydroxiden an der Oberfläche, jedoch nicht das Al:Mg:Zn-Verhältnis. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Haftung der polymeren Matrix, bestehend aus Epoxidharz und einem Amin als Härter, auf der sauer behandelten Oberfläche größer ist. In diesem

Fall bewirkt also die Änderung in der Relation von Oxiden zu Hydroxiden eine Aktivierung für den Klebeprozess.

Dennoch ist festzuhalten, dass die Löslichkeit der chemischen Bestandteile des ZM-Überzugs, wie im Abschnitt 3.3.3 beschrieben, von dem pH-Wert des jeweiligen Behandlungsmedium abhängt. Einen Überblick über die Löslichkeiten von Zink, Magnesium und Aluminium bietet die Abbildung 65. Während Magnesium in stark alkalischen Regionen passivierende Hydroxide bildet und Aluminium im neutralen Bereich eine schlechte Löslichkeit aufweist, kann das Zink unabhängig vom pH-Wert im wässrigen Medium Hydroxokomplexe bilden [170].

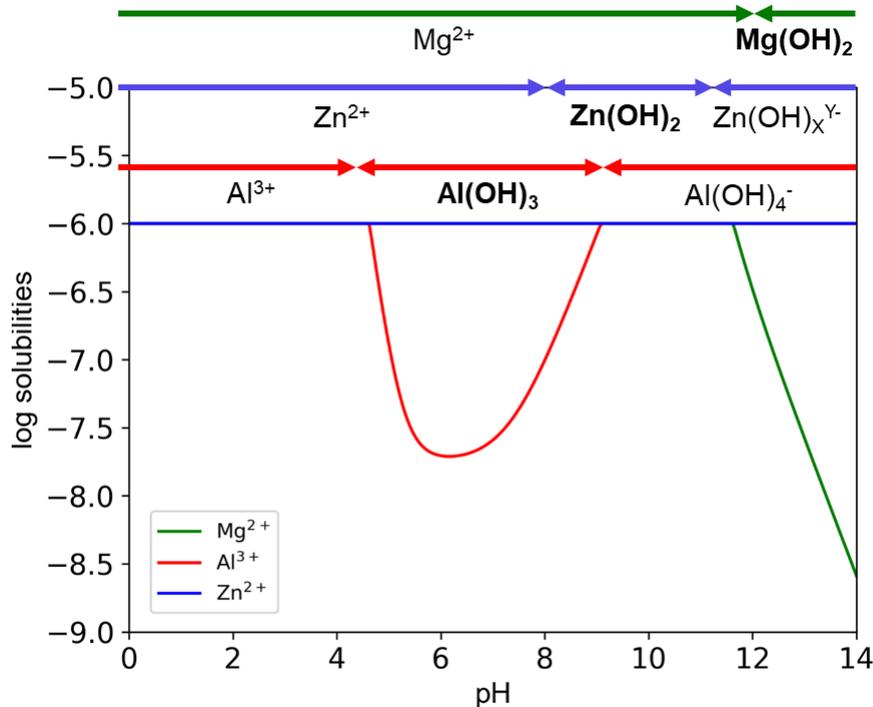


Abbildung 65: pH-abhängige Löslichkeiten von Magnesium-, Aluminium- und Zink-Ionen in wässriger Lösung bei 25 °C ($M = 1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$) berechnet mit Hilfe von Spana [278].

Um den Einfluss des Reinigungsverfahrens auf den ZM-Überzug besser erfassen zu können, sollen im Rahmen dieser Arbeit einige Parameter der Reinigung gezielt geändert und im Anschluss der Oberflächenzustand hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung bewertet werden. Ebenso soll die Oberflächenenergie als Maß für die Reinheit und das Benetzungsverhalten zur Bewertung der Oberfläche hinzugezogen werden. Zum Einsatz kommen hierbei sowohl industrielle Reiniger als auch vereinfachte Systeme, die lediglich entweder die alkalische oder saure Komponente des Reinigers enthalten. Nach einer Variation von Parametern wie der Temperatur sowie der Konzentration beziehungsweise des pH-Werts des Reinigers, soll untersucht werden, inwiefern eine Änderung des Oberflächenzustandes erfolgt ist.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist zudem, herauszufinden, ob durch die saure oder alkalische Form der Nachbehandlung, wie sie am Ende des Feuerbeschichtungsprozess zugeschaltet werden kann, ein Effekt auf die Klebeeigenschaften des ZM-Überzugs beobachtet werden kann.

6 Ergebnisse

In diesem Kapitel erfolgt die Präsentation der in dieser Arbeit generierten Ergebnisse in drei Teilschritten. Als erstes werden die unterschiedlich gefertigten Varianten des ZM-Überzugs vorgestellt, die untersucht werden, um potentielle Einflussgrößen des Herstellungsprozesses zu ermitteln. Im weiteren Verlauf wird der Einfluss dieser Prozessparameter auf die primären Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs geprüft. Dabei werden die hergestellten Probenoberflächen mit Hilfe einer Vielzahl von oberflächenanalytischen Methoden charakterisiert, um Einflüsse auf die chemische Beschaffenheit, Kristallstruktur sowie Topografie des Überzugs festzuhalten. In einem letzten Schritt wird der Zustand der Oberfläche mit den sekundären Oberflächeneigenschaften korreliert. Hier werden das Benetzungsverhalten gemessen an der Oberflächenenergie und die Klebeignung anhand der Ergebnisse des Zugscherversuchs bewertet.

6.1 Versuchsplanung

Dieses Unterkapitel liefert Informationen über die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Proben. Zunächst wird die Herstellung von ZM-Oberflächen im Schmelztauchsimulator erläutert und mit dem Herstellungsprozess in der Feuerbeschichtungsanlage verglichen. Im Anschluss wird eine Übersicht der gewählten Prozessrouten präsentiert, wobei sich gemäß der methodischen Vorgehensweise aus Kapitel 2 zwei Prozessrouten X_1 und X_2 unterscheiden, sofern bei der Herstellung der Überzüge mindestens zwei Prozesse \vec{x}_i verschieden sind beziehungsweise die Prozessparameter x_{ij} verschiedene Werte aufweisen. Im letzten Abschnitt wird beschrieben, wie die betrachteten ZM-Überzüge für die jeweiligen oberflächenanalytischen Experimente präpariert werden.

6.1.1 Probenherstellung

Die Gesamtheit der untersuchten feuerverzinkten Bleche wurde durch die *thyssenkrupp Steel Europe AG* zur Verfügung gestellt. Dabei wurden zum einen Blechmuster aus der laufenden Produktion entnommen, die gemäß des Feuerbeschichtungsprozesses in Abschnitt 5.4.1 gefertigt worden sind. Zum anderen wurden Oberflächen unter kontrollierbaren Bedingungen in einem Schmelztauchsimulator erzeugt. Im Folgenden werden die Funktionsweise des verwendeten Simulators als auch die bei der Probenherstellung regulierbaren Prozessparameter erläutert.

Verwendet wurde der HDPS (*hot dip process simulator*) der Firma *Iwatani Surtec* aus der Modellreihe EU-A-V, durch den Schmelztauchbeschichtungen in unterschiedlichen Atmosphären auf ein Stahlsubstrat appliziert werden können. Das zu beschichtende Stahlblech wird hierfür in die Probenkammer eingeführt, die zugleich die Kühlkammer darstellt. Die Proben besitzen eine Abmessung von $120 \times 250 \text{ mm}^2$, wobei der beschichtete Bereich einer Fläche von etwa $120 \times 190 \text{ mm}^2$ entspricht.

Der gesamte Prozess der Beschichtung ist computergesteuert und findet automatisiert statt anhand von Messgrößen, die an verschiedenen Stellen des Simulators aufgenommen werden. Dabei werden durch die interne Software *Falk* unter anderem Taupunkte, Gasdurchflüsse und

Abkühl- sowie Heizraten gemessen. Zudem ermöglicht ein an der Probe angeschweißtes Ni/CrNi-Thermoelement die kontinuierliche Überwachung der Temperatur während des Programmablaufs.

Zu Beginn des Prozesses wird die Proben- beziehungsweise Kühlkammer mit einem Gas geflutet. Die Zufuhr von temperiertem Stickstoff oder Wasserstoff ist möglich, wobei in der Theorie Kühlraten von bis zu 200 K/s erreicht werden können. Über das Probenverfahrssystem mit einer maximalen Geschwindigkeit von 1000 mm/s wird, wie durch den schematischen Aufbau in Abbildung 66 angedeutet, das Stahlblech in einen Infrarot-Ofen geführt. Dort findet eine Erhitzung auf bis zu 1150 °C statt, sodass Verunreinigungen entfernt und Oxide an der Stahloberfläche reduziert werden können. In Anlehnung an den Prozess in der Feuerbeschichtungsanlage beträgt die Aufheizrate für Bleche mit einer Dicke von 0,8 mm etwa 10 K/s. Die anschließende Multifunktionskammer erlaubt die Implementierung von Pyrometermessungen oder Laserbehandlungen, die im Zuge dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt worden sind. Mithilfe einer Gasmischstation kann der Wasserstoffgehalt der Stickstoffatmosphäre in den Kammern und dem Ofen so reguliert werden, dass sich Taupunkte zwischen -70 bis +20 °C einstellen lassen. Ein pneumatischer Absperrschieber trennt die Atmosphäre des Schmelzbads von der restlichen Atmosphäre des Simulators. Maximal erreichbare Badtemperaturen belaufen sich auf circa 800 K und der lasierte Graphit-Tiegel besitzt ein Fassungsvermögen von 38 kg flüssigem Zink. Unmittelbar vor sowie nach dem Eintauchen der Probe in das Schmelzbad wird die Schlacke an der Badoberfläche durch ein automatisches Abstreifsystem entfernt. Nachdem die Probe durch das Verfahrenssystem vertikal aus der Schmelze gezogen wird, wird die Schichtdicke des Schmelztauchüberzugs durch ein Düsenabstreifsystem mit variablem Düsenabstand und -druck eingestellt, wobei als Abstreifmedium Stickstoff verwendet wird.

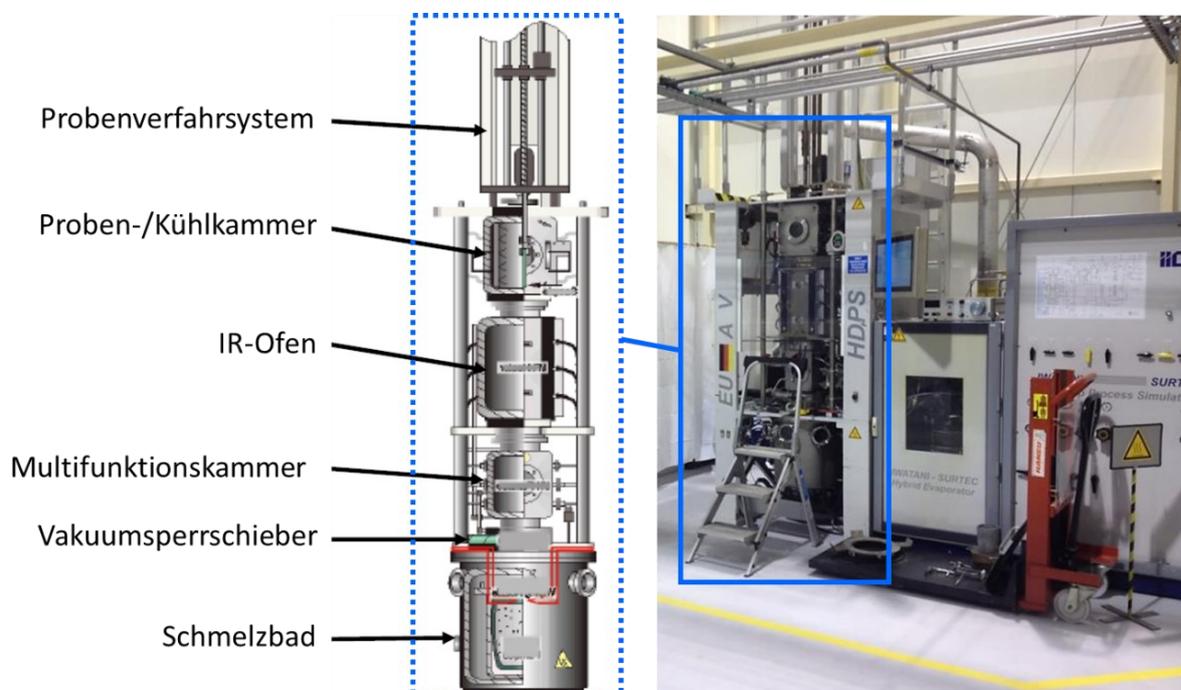


Abbildung 66: Schematischer Aufbau und Bild des verwendeten Schmelztauchsimulators.

Im Gegensatz zum Abkühlprozess in der Feuerbeschichtungsanlage, bei der das Band fortwährend der Luft ausgesetzt wird, findet die Feuerbeschichtung im Simulator in einer sauerstoffarmen Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff statt, deren Feuchtigkeit gezielt durch die Variation des Wasserstoffgehalts eingestellt werden kann. Ein weiterer Unterschied ist die inhomogene Wechselwirkungszeit der Stahloberfläche im Schmelzbad des Simulators. Während in der Anlage jeder Punkt der Bandoberfläche die gleiche Verweildauer in der Schmelze hat, ist im Bad des Simulators die Kontaktzeit der Punkte, die sich am unteren Ende des Blechs befinden, größer.

6.1.2 Übersicht gewählter Prozessrouten

Sowohl bei der Herstellung von Proben im Schmelztauchsimulator als auch bei der Produktion in der Feuerbeschichtungsanlage können verschiedene Parameter x_{ij} angepasst werden, die die letztliche Ausgestaltung der Oberfläche beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von Blechen mit jeweiligen Prozessrouten hergestellt, die sich voneinander in mindestens einem Prozessparameter unterscheiden. Um den Einfluss eines Parameters x_{ij} bestimmen zu können, der Teil des Prozesses \vec{x}_i ist, werden die restlichen Parameter konstant gehalten.

Eine Übersicht der gewählten Prozessrouten beziehungsweise der im Simulator variierten Parameter ist in der Tabelle 6 zu sehen. Hinter jedem Tupel aus Prozessvariablen x_{ij} steckt demnach ein Probensatz, der sich dadurch auszeichnet, dass eine der Variablen einen modifizierten Wert annimmt und die anderen Prozessgrößen bei der Herstellung des Blechs konstant gehalten werden.

Zur Beschichtung wurde ein IF-Stahl (englisch *interstitial free*) verwendet, der sich durch die Reinheit seiner kristallinen Phasen auszeichnet und eine geringe Konzentration an interstitiell eingelagerten Legierungselementen wie Kohlenstoff und Sauerstoff aufweist [279]. Die jeweiligen Anteile der enthaltenen Legierungselemente der verwendeten Stahlmarke M3A32 sind in der Tabelle 7 zu finden.

In dem Ofen, der Kühl- und der Multifunktionskammer des Schmelztauchsimulators beträgt der Anteil von Sauerstoff 95 % und der von Wasserstoff 5 % in der Atmosphäre, wobei ein Taupunkt in Höhe von -20 °C vorliegt. Der Glühzyklus des Stahlsubstrats vor Beschichtung ist für alle Probensysteme gleich gewählt. Zunächst erfährt das Blech eine Aufheizrate in Höhe von 10 K/s bis es eine Temperatur von 800 °C erreicht und im Anschluss wird es mit einer Soll-Rate von 10 K/s auf eine Temperatur von 475 °C abgekühlt. Im Simulator wurden die Prozesse \vec{x}_i nach dem Glühen hinsichtlich folgender Prozessparameter x_{ij} angepasst:

- **i = Schmelztauchprozess** mit den einstellbaren Prozessparametern der Eintauchtemperatur des Stahlsubstrats, der chemischen Zusammensetzung und Temperatur der Schmelze;
- **i = Abstreifprozess** mit den einstellbaren Prozessparametern der anvisierten Schichtdicke des Überzugs, die durch die Verfahrensgeschwindigkeit und den Düsendruck beeinflusst wird;
- **i = Abkühlprozess** mit dem Prozessparameter der anvisierten Abkühlrate;

Tabelle 6: Verschiedene Ausprägungen der Prozessparameter x_{ij} der Prozesse \vec{x}_i im Simulator führen zu verschiedenen Prozessrouten X . Fettgedruckt sind die Prozessparameter, die zur Referenz-Probe des Programms gehören. Abweichende Prozessparameter sind rosa gekennzeichnet. *Die Ist-Schichtdicken wurden mittels GD-OES gemessen (Mittel aus drei Messpunkten).

X	Prozessroute (HDPS)							
	Schmelzbad			Abstreifprozess			Abkühlprozess	
\vec{x}_i	Zusammensetzung [Gew. % Mg; Gew. % Al]	Eintauchtemp. [°C]	Temp. [°C]	Soll-Schichtdicke [µm]	Ist-Schichtdicke* [µm]	Std.-Abw. [µm]	Soll-Abkühlrate [K/s]	Ist-Abkühlrate [K/s]
x_{ij}	(0,4 ; 1,6)	470	465	7	7,3	3,0	15	12
(0,8 ; 1,6)	470	465	7	7,7	2,0	15	12	
(1,1 ; 1,6)	470	465	7	7,7	1,3	15	12	
(1,4 ; 1,6)	470	465	7	7,8	1,1	15	12	
(1,1 ; 0,5)	470	465	7	7,7	2,7	15	12	
(1,1 ; 1,0)	470	465	7	6,5	2,0	15	12	
(1,1 ; 2,0)	470	465	7	6,2	0,8	15	12	
(1,1 ; 1,6)	445	465	7	7,9	1,7	15	12	
(1,1 ; 1,6)	485	465	7	7,6	1,0	15	12	
(1,1 ; 1,6)	470	440	7	7,7	2,5	15	12	
(1,1 ; 1,6)	470	480	7	7,6	1,2	15	12	
(1,1 ; 1,6)	470	465	5	5,7	0,8	15	12	
(1,1 ; 1,6)	470	465	12	12,7	2,1	15	12	
(1,1 ; 1,6)	470	465	7	6,7	1,4	3	3	
(1,1 ; 1,6)	470	465	7	8,4	1,5	50	46	
(1,1 ; 1,6)	470	465	7	6,2	1,0	200	64	

Tabelle 7: Anteile der im IF-Stahl enthaltenen Legierungselemente. Die Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozente gemessen mittels GD-OES, die restlichen Anteile sind dem Eisen zuzordnen.

Element	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Cu	Mo	N	Ni	Nb	Ti	B	Sn
Anteil in 1000 x Gew. %	< 4	< 50	< 16	< 12	< 13	< 60	< 60	< 90	< 15	< 5	< 80	< 5	< 100	< 0,4	< 15

Die ZM-Varianten aus der Feuerbeschichtungsanlage samt der zugehörigen Prozessparameter können in der Tabelle 8 eingesehen werden. Sie entstammen demnach Coils, dessen Parameter prozessbedingt schwanken. Im Gegensatz zum Schmelztauchsimulator ist jedoch die Atmosphäre, die das Stahlband umgibt, nicht einstellbar. Es ist festzuhalten, dass in den Anlagen eine durchaus feuchtere Luftatmosphäre vorliegt. Zusätzlich zum Schmelztauch-, Abstreif- und Abkühlprozess besteht in der Feuerbeschichtungsanlage die Möglichkeit, die Parameter des Dressierprozesses zu variieren.

Die Menge der in der Feuerbeschichtungsanlage betrachteten Prozesse \vec{x}_i samt der jeweiligen veränderbaren Prozessparameter x_{ij} lauten:

- i = **Abstreifprozess** mit dem Abstreifgas als einstellbaren Prozessparametern (Luft oder Stickstoff möglich).
- i = **Dressierprozess** mit dem Parameter des Walzendrucks, der sich letztlich im Dressiergrad äußert.
- i = **Beölung**, wobei lediglich zwischen beöltem und unbeöltem Zustand des Blechs unterschieden wird. Das in diesem Fall verwendete Öl ist das *PL3802/395* der Firma *Fuchs*.

Tabelle 8: Verschiedene Ausprägungen der Prozessparameter x_{ij} der Prozesse \vec{x}_i in der Feuerbeschichtungsanlage führen zu verschiedenen Prozessrouten X . Fettgedruckt sind die Prozessparameter, die zur Referenz-Probe des Programms gehören. Variiert wurden das Abblasmedium, der Dressiergrad sowie der Beölungszustand des Blechs.

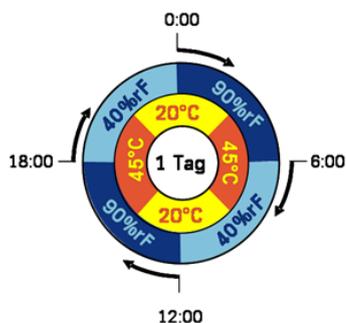
X	Prozessroute (Feuerbeschichtungsanlage)							
	Schmelzbad			Abstreifprozess		Abkühlprozess	Dressierprozess	Beölung
\vec{x}_i	Rüsseltemp. [°C]	Zusammensetzung des Überzugs [Gew. % Mg; Gew. % Al]	Temp. [°C]	Schichtdicke [µm]	Abstreifgas [°C]	Abkühlrate [K/s]	Dressiergrad [%]	ja/nein
x_{ij}	425	(1,1 ; 1,6)	465	5-7	Stickstoff	mittel	1,0	ja
	425	(1,1 ; 1,6)	465	5-7	Luft	mittel	1,0	ja
	425	(1,1 ; 1,6)	465	5-7	Stickstoff	mittel	0,0	ja
	425	(1,1 ; 1,6)	465	5-7	Stickstoff	mittel	0,7	ja
	425	(1,1 ; 1,6)	465	5-7	Stickstoff	mittel	1,5	ja
	425	(1,1 ; 1,6)	465	5-7	Stickstoff	mittel	1,0	nein

Für beide Prozessrouten, der des Simulators als auch der der Anlage, existiert gemäß der Tabelle 6 sowie der Tabelle 8 ein jeweiliger Referenzzustand des ZM-Blechs. Diese Referenz zeichnet sich dadurch aus, dass keiner der Prozessparameter gezielt verändert worden ist.

In den Matrizen nicht aufgeführt sind diejenigen Prozesse, die nach der Herstellung der Proben vollzogen werden. Dazu gehört der naturgemäße Prozess der Alterung, der entweder in einem Exsikkator oder in einem Klimaschrank stattfinden kann. Bei der Lagerung im Schrank wird, der Abbildung 67 entsprechend, innerhalb eines zwölfstündigen Prüfzyklus die relative Feuchtigkeit als auch die Temperatur der Atmosphäre variiert. Neben der Atmosphäre, in der die ZM-Oberfläche verweilt, wird im Zuge der Alterung ebenfalls die Lagerdauer als Prozessparameter herangezogen.

Als weiterer optionaler Prozessschritt wird im Rahmen dieser Arbeit noch die nachträgliche Behandlung des Blechs mit Hauptbestandteilen von industriellen Reinigern betrachtet. Dabei stellen das verwendete Prozessmedium, die Konzentration sowie Temperatur der Lösung und die Behandlungsdauer variable Prozessgrößen dar. Der Behandlungsprozess beinhaltet in chronologischer Reihenfolge die Schritte der Probenentfettung, der Trocknung mit warmem Luftstrom, das Tauchen der Proben in das Prozessmedium, das Spülen mit demineralisiertem Wasser gefolgt von einem zusätzlichen Trocknungsschritt. Die verwendeten Säuren stammen von der Firma *Merck* und lagen in den entsprechenden kommerziell verfügbaren Anfangskonzentrationen vor (H_3PO_4 (85%ig), H_2SO_4 (96%ig), HNO_3 (65%ig) und HCl (37%ig) - prozentuale

Angaben in Massenkonzentration). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lösungen wurden so hergestellt, dass 0,1 bis 5 ml der jeweiligen Säure in der Ausgangskonzentration auf 1 l deionisiertes Wasser (VE-Wasser) beigemischt werden. Der Tabelle 9 können die sich ergebenden Stoffmengenkonzentrationen (mol/l) der jeweiligen Lösungen (ml/l) entnommen werden. Das verwendete Natrium-Hydroxid lag in Pellets (97%ig) der Firma *Sigma-Aldrich* vor und entsprechende Lösungen enthielten 1 bis 40 g/l der Pellets. Bei der Behandlung der ZM-Oberflächen mit den sauren und alkalischen Lösungen betrug, wenn nicht anders angegeben, die Behandlungszeit 30 s und die Temperatur der Lösung Raumtemperatur (20 bis 25 °C). Die industriellen Reiniger selbst wurden über Spritzverfahren im Labormaßstab auf das Blech appliziert und im Anschluss mit demineralisiertem Wasser (VE-Wasser) gespült. Bei den sauren Reinigern handelte es sich um *Ridoline 124N* der Firma *Henkel* (Reinigung 1) und *Gardoclean S5240/2* der Firma *Chemetall* (Reinigung 2). Als alkalischer Reiniger wurde das ebenfalls von *Henkel* hergestellte System *Bonderite C-AK C72* verwendet. In Bezug auf die Konzentration und Temperatur der verwendeten Lösung hat man sich an den Angaben in den zugehörigen technischen Datenblättern orientiert.



Prüfzyklus über 12 Stunden umfasst:

- 3 h bei 20°C ± 2 °C und 90 ± 5 % rel. Feuchte
- 3 h bei 45°C ± 2 °C und 90 ± 5 % rel. Feuchte
- 3 h bei 45°C ± 2 °C und 40 ± 5 % rel. Feuchte
- 3 h bei 20°C ± 2 °C und 40 ± 5 % rel. Feuchte

Abbildung 67: Veranschaulichung der eingestellten Zyklen im Klimaschrank.

Tabelle 9: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten sauren Lösungen zur Behandlung von ZM-Oberflächen unter Angabe des Volumens der Ausgangskonzentration auf 1 l (ml/l) und der entsprechenden Stoffmengenkonzentration (mmol/l).

Säure (Gew.%)	Dichte [g/cm ³]	Molare Masse [g/mol]	Mischverhältnis [ml/l]			
			0,1	0,5	1	5
			Entsprechende Stoffmengenkonzentration [mmol/l]			
HNO ₃ (65%)	1,51	63,01	1,6	7,8	15,6	77,9
H ₃ PO ₄ (85%)	1,88	97,99	1,6	8,2	16,3	81,5
HCl (37%)	1,19	36,46	1,2	6,0	12,1	60,4
H ₂ SO ₄ (96%)	1,83	98,08	1,8	9,0	17,9	89,6

6.1.3 Präparation der Proben

In einer spezifischen Feuerbeschichtungsanlage werden durch eine automatisierte Vorrichtung Proben der Größe 500 mm × 1365 mm aus dem laufenden Band entnommen. Derartige Bandabschnitte werden dann mit Hilfe einer motorisierten Tafelschere in kleinere und damit

handhabbarere Muster geschnitten. Der dabei entstehende Grat an den Blechkanten wird durch einen Hobel entfernt.

Unmittelbar vor einer oberflächenanalytischen Untersuchung werden sämtliche Muster in einem weiterführenden Schritt an einer Handhebelschere so zugeschnitten, dass sie die für die entsprechende Analyse erforderlichen Abmessungen aufweisen. Werden, wie im REM oder bei der XPS, besonders kleine Formate benötigt, so werden die Proben als Ronden mit einem Durchmesser von etwa 1,3 mm aus dem jeweiligen Blech gestanzt. Einen Überblick über die erforderlichen Probenformate je nach Untersuchungsmethode kann in der Tabelle 10 gefunden werden. Schliffe der ZM-Überzüge werden angefertigt, indem eine Kalteinbettung in nichtleitender Einbettmasse und dann sukzessive Polierschritte mit alkoholbasierten Diamantsuspensionen der Rauheit 3 µm und 1 µm sowie einer Oxidpoliersuspension bestehend aus Siliziumdioxid (Rauheit 0,05 µm) erfolgen. Im Anschluss muss der Schliff zwecks Kontrasts mit einer schwach konzentrierten Säurelösung geätzt und unverzüglich in das REM eingeschleust werden, da sonst die eutektischen Phasen des Überzugs anlaufen und im REM nicht mehr aufzulösen sind.

Ein Teilziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die primären Eigenschaften der ZM-Oberfläche zu prüfen. Dabei wird das Blech durch oberflächensensitive Methoden charakterisiert, deren Aussagekraft durch Ölrückstände auf der Oberfläche abgeschwächt würde. Muster aus der Anlage liegen in der Regel im beölten Zustand vor, Proben aus dem Schmelztauchsimulator wiederum können prozessbedingte Verunreinigungen auf der Oberfläche aufweisen. Ebenso können beim Handling nach der Herstellung, beispielsweise beim Zuschnitt oder Entgraten der Proben organische Kontaminationen auf die Oberfläche gelangen. Um den Anteil derartiger Belegungen vor der Oberflächenanalyse klein zu halten, wird jede ZM-Probe durch ein organisches Lösemittel gereinigt. Während der Reinigung wird das Blechstück oder die Ronde durchgehend mittels Pinzette am Probenrand gehalten. Der chronologische Prozessablauf der Reinigung sieht dabei wie folgt aus:

1. **Spritzentfettung** des Blechstücks mittels 2-Propanol der Firma *Honeywell* ($\geq 99,8\%$)
2. **Trocknung** des Blechstücks mit einem Warmlufttrockner
3. **Spritzentfettung** des Blechstücks mittels n-Heptan der Firma *Honeywell* ($\geq 99\%$)
4. **Trocknung** des Blechstücks mit einem Warmlufttrockner

Eine derartige Konditionierung der Blechstücke ist notwendig, sofern die Probenoberfläche untersucht wird. Um den Überzug zusätzlich im Querschnitt analysieren zu können, wird im Rahmen dieser Arbeit das Verfahren der FIB-Präparation angewandt (englisch *focused ion beam*, FIB). Hierbei wird die Ionenfeinstrahlanlage *FEI Helios NanoLab 461F1* verwendet, um durchstrahlbare Lamellen herzustellen, die dann im TEM untersucht werden können. Bevor die Lamelle mit einem fokussierten Gallium-Ionenstrahl aus der Probe herausgeschnitten wird, erfolgt die Gasphasenabscheidung eines 40 nm dünnen Kohlenstofffilms sowie einer 1 bis 2 µm dicken Schicht, die zum größten Teil aus Platin besteht. Die beiden Beschichtungen schützen die unmittelbare Oberfläche vor Schäden durch den Gallium-Ionenstrahl [280]. Nach Freilegung der etwa 2 µm dicken Lamelle wird diese über aufgedampfte Platinverbindungen an eine steuerbare Wolframspitze befestigt, um sie dann wieder über abgeschiedenes Platin

an ein Kupfernetz anzubringen. Im Anschluss wird durch den Beschuss mit Gallium-Ionen die Lamelle so weit ausgedünnt, bis sie eine Dicke unterhalb von 100 nm aufweist. Für eine Untersuchung im HR-TEM sind besonders dünne Lamellen erforderlich, sodass eine zusätzliche Ausdünnung durch Argon-Ionen mit dem Präparationssystem *NanoMill – Model 1040* der Firma *EDEN Instruments* bewerkstelligt werden kann. Beim Ausdünnen der Lamelle kann sich diese biegen, sodass in der Folge tiefere Bereiche der Probe bevorzugt abgetragen werden. Im Querformat ist die letztliche Lamelle prozessbedingt bis zu 10 µm hoch und 20 µm breit.

Tabelle 10: Abmessungen der Proben für die jeweiligen oberflächenanalytischen Untersuchungen.

Methode:	Konfokal- mikroskopie	AFM	REM	TEM	GD-OES
gewähltes Probenformat:	Blechstück 50 × 50 mm ²	Blechstück 50 × 50 mm ²	Ronde mit Durchmesser 1,3 mm	FIB-Lamelle mit Dicke < 100 nm	Blechstück 50 × 50 mm ²
Methode:	XPS	ToF-SIMS	XRD	Tropfenkontur- analyse	Zugscher- versuch
gewähltes Probenformat:	Ronde mit Durchmesser 1,3 mm	Blechstück 50 × 50 mm ²	Blechstück 50 × 50 mm ²	Blechstück 100 × 100 mm ²	Blechstreifen 100 × 25 mm ²

Im Abschnitt 6.3.2 wird die Grenzfläche zwischen einer metallischen Oberfläche und dem Klebstoff mittels TEM-EDX untersucht. Um derartige Grenzflächen für die FIB-Präparation zugänglich zu machen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode entwickelt. Zunächst wird die Klebstoffschicht auf dem metallischen Überzug auf eine Dicke von 20 bis 40 µm abgeschliffen. Anschließend wird die verbliebene Schicht mithilfe der GD-OES und dem damit verbundenen Ätzen durch Argon-Ionen weiter abgetragen, bis das Zinksignal, das für den Überzug repräsentative Elementsignal, eine spezifische Mindesthöhe erreicht. Der Materialabtrag mit der GD-OES ist je nach lokaler Beschaffenheit unterschiedlich, sodass zu diesem Zeitpunkt manche Bereiche noch mit Klebstoff bedeckt sind und andere wiederum nicht. Gemäß der Abbildung 68 weisen die Übergänge zwischen mit Klebstoff bedeckter und metallischer Oberfläche geringe Schichtdicken des Klebstoffes auf. Um eine erfolgreiche FIB-Präparation gewährleisten zu können, sollte die verbliebene Schichtdicke nicht größer als 4 µm sein. Zur Reduktion von Aufladungseffekten wird vor der Untersuchung im REM auf solche nichtleitenden Oberflächen mit Klebstoffresten Kohlenstoff aufgedampft.

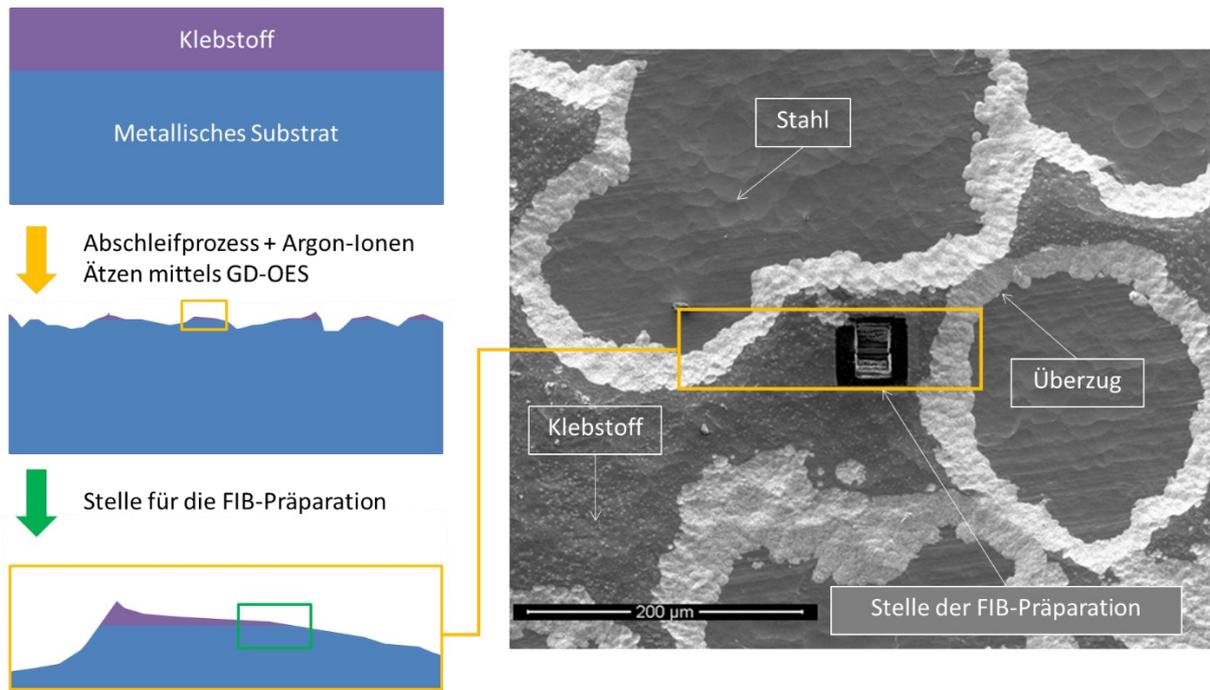


Abbildung 68: Schematische Quersicht eines mit Klebstoff beschichteten Überzugs vor und nach dem Abschleifen und Ätzen mit Argon-Ionen (links); Draufsicht im REM auf eine geklebte ZM-Probe nach dem Ätzen mittels GD-OES während der FIB-Präparation (rechts).

6.2 Primäre Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs

In diesem Abschnitt wird der ZM-Überzug hinsichtlich seiner primären Oberflächeneigenschaften charakterisiert. Zu diesen gehören die morphologischen Eigenschaften des Überzugs im Allgemeinen beziehungsweise im Detail die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, die Kristallstruktur der unterschiedlichen Phasen sowie die Topografie des Überzugs. Zunächst erfolgt die Charakterisierung des im Schmelztauchsimulator hergestellten Referenzmusters sowie der undressierten Variante des ZM-Blechs aus der Feuerbeschichtungsanlage. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Charakterisierung der Oxidschicht gelegt. Im weiteren Verlauf wird auf die Einflussgrößen der einzelnen Prozessstufen eingegangen, indem die primären Eigenschaften der produzierten und unterschiedlich behandelten ZM-Oberflächen verglichen werden.

6.2.1 Charakterisierung der undressierten ZM-Oberfläche

Um die morphologischen Eigenschaften der ZM-Oberfläche zu untersuchen, wurde zunächst das im Schmelztauchsimulator hergestellte Referenzmuster sowohl in der Draufsicht als auch im Querschliff im REM betrachtet. Wie in Abbildung 69 zu sehen, bilden sich an der Oberfläche verschiedene Phasen. Neben den primären blumenförmigen Zinkmischkristallen und den eutektischen Phasen können wenige zusammenhängende intermetallische $MgZn_2$ -Phasen beobachtet werden. Zwischen den primären Zinkkörnern, die im Querschliff eine durchschnittliche Breite in der Größenordnung von $40\ \mu m$ aufweisen, kann sowohl ternäres als auch binäres Eutektikum gefunden werden. Im Gegensatz zum binären Eutektikum weist das ternäre Eutektikum eine feinere Mikrostruktur auf.

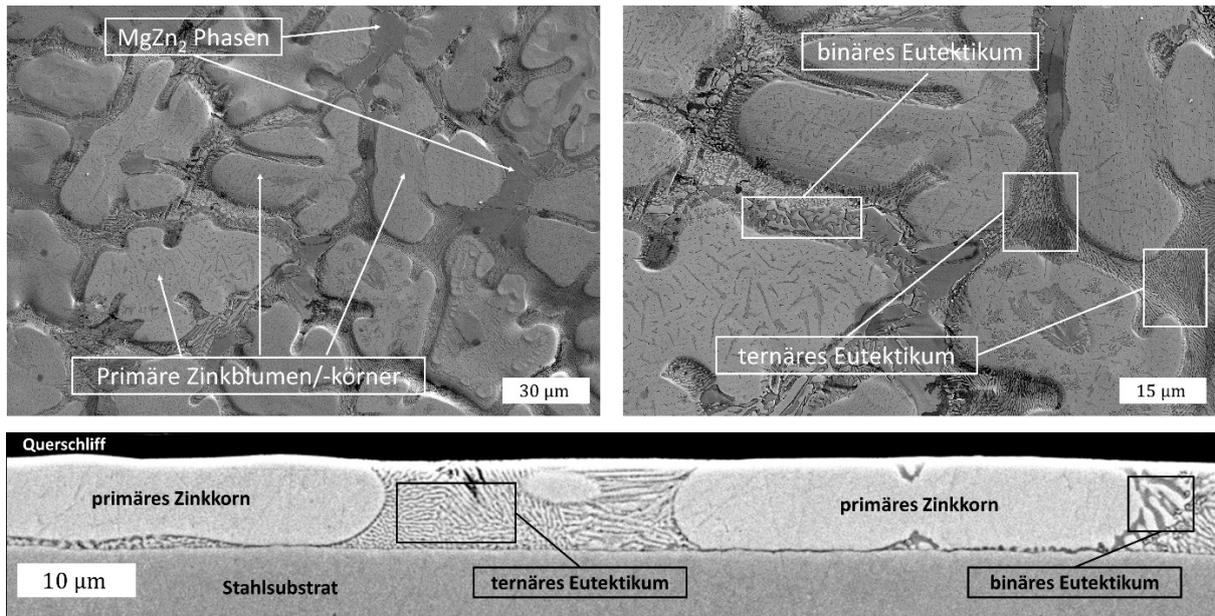


Abbildung 69: REM-Aufnahmen der Oberfläche und des senkrechten Anschliffs eines im Schmelztauchsimulator hergestellten ZM-Überzugs. Zu sehen sind primäre Zinkmischkristallen (Körner) sowie ternäres und binäres Eutektikum als auch wenige zwischen den Zinkkörnern befindliche zusammenhängende intermetallische $MgZn_2$ -Phasen.

Anhand der Diffraktogramme, die in Abbildung 70 dargestellt sind, kann die Kristallstruktur der im Überzug befindlichen Phasen bestimmt werden. Dabei wurde zusätzlich zur Referenz aus dem Schmelztauchsimulator ein undressierter ZM-Überzug, hergestellt in einer Feuerbeschichtungsanlage, charakterisiert. Ein Abgleich mit der kristallografischen Datenbank [281, 282] zeigt, dass in beiden Überzügen Zink in hexagonal dichtester Packung, Aluminium kubisch flächenzentriert und das $MgZn_2$ in typischer Laves-Phase vorliegen. Die phasenspezifischen Intensitätsverhältnisse der Beugungsreflexe von der Probe aus dem HDPS und der Probe aus einer FBA unterscheiden sich, sodass von einer ungleichen Orientierung der im Überzug befindlichen Phasen ausgegangen werden kann.

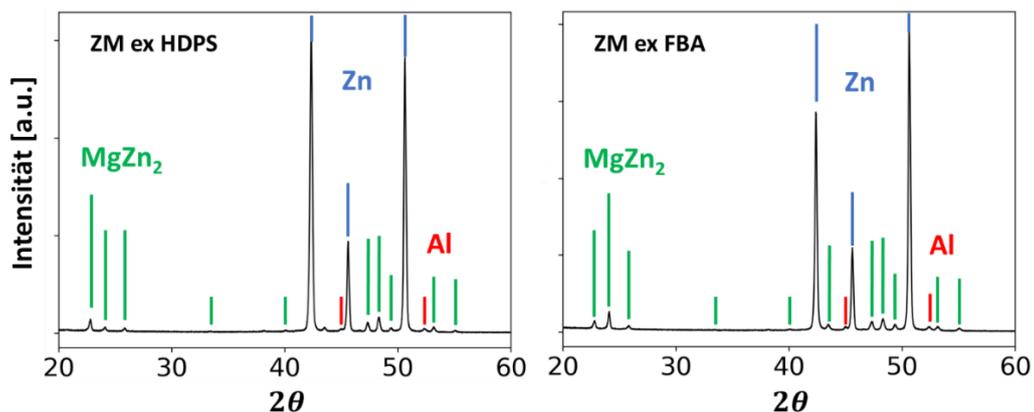


Abbildung 70: Diffraktogramme aufgenommen mittels XRD unter streifendem Einfall einer ZM-Oberfläche aus dem Schmelztauchsimulator (links) und aus einer Feuerbeschichtungsanlage (rechts).

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Phasen des ZM-Überzugs wurden dem Referenzmuster aus dem Schmelztauchsimulator zwei FIB-Lamellen entnommen. Bereiche dieser Lamellen wurden, wie in den Abbildung 71 und Abbildung 72 zu sehen, im TEM mittels EDX analysiert. Hierbei wurden die chemischen Eigenschaften eines Zinkkorns, einer eutektischen sowie einer intermetallischen $MgZn_2$ -Phase eingehend untersucht.

In den Elementverteilungsbildern in Abbildung 71 ist zu erkennen, dass sich auf dem primären Zinkkorn eine etwa 20 bis 60 nm dünne aluminiumreiche Schicht ausgebildet hat, auf der sich ein noch dünnerer Magnesiumfilm befindet. Einzelne Aluminiumausscheidungen mit Abmessungen in der Größenordnung von 150 nm sind im Zinkmischkristall ab einer Tiefe von circa 0,5 μm zu finden. Auf dem ternären Eutektikum können keine aluminium- oder magnesiumreichen Schichten entdeckt werden. Die eutektische Phase ist so aufgebaut, dass Aluminiumkörner von sekundären Zinkkörnern und intermetallischen $MgZn_2$ -Phasen umgeben sind.

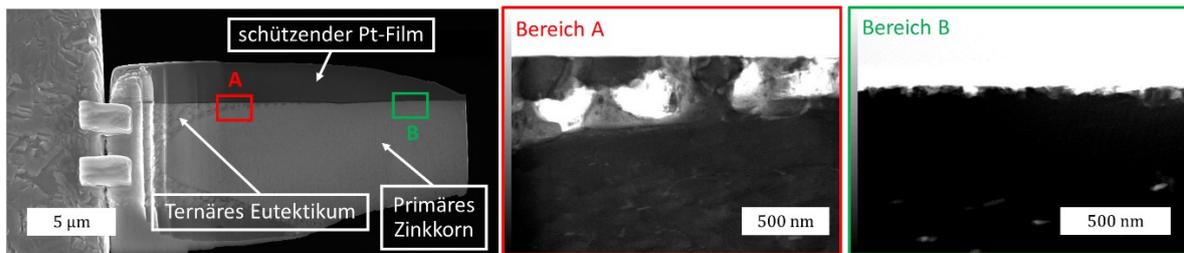
Die FIB-Lamelle, dargestellt in Abbildung 72, deckt den Bereich einer zusammenhängenden intermetallischen Phase ab. Gemäß der EDX-Analyse kann in dieser Phase ein Magnesiumgehalt von 11,4 Gew.% und ein Zinkgehalt von 88,0 Gew.% nachgewiesen werden. Eine derartige Zusammensetzung deutet auf eine $MgZn_2$ -Phase hin, die in diesem Fall als eine 250 bis 300 nm dicke Schicht oberhalb eines primären Zinkmischkristalls vorliegt.

Die Elementverteilungsbilder von Sauerstoff wurden in den Abbildung 71 und Abbildung 72 nicht mit aufgeführt, da für alle mittels TEM-EDX gerasterten Bereiche der im Schmelztauchsimulator hergestellten ZM-Überzüge das Signal des Sauerstoffes einem flächendeckenden Rauschen auf sehr niedrigem Niveau entspricht.

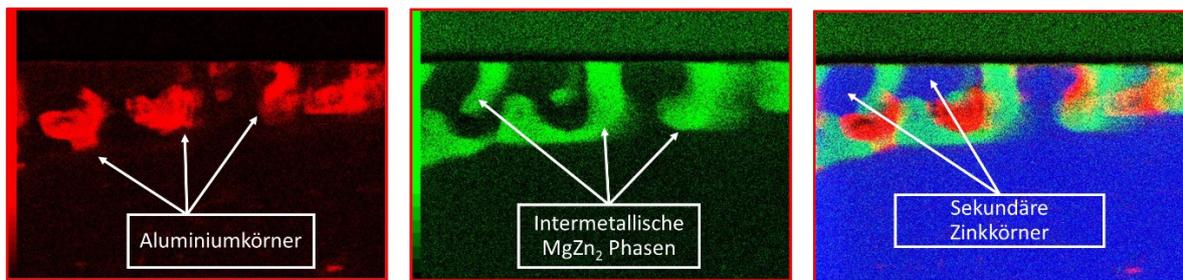
Eine REM-Aufnahme einer undressierten in einer FBA produzierten ZM-Oberfläche sowie einer daraus präparierten FIB-Lamelle ist in Abbildung 73 dargestellt. Im Zuge des Ausdünnens der Lamelle kann es prozessbedingt dazu kommen, dass Phasen am unteren Ende der Lamelle durch den Gallium-Ionenstrahl entfernt werden. Nichtsdestotrotz bleibt die Grenzfläche des Überzugs und des schützenden Kohlenstofffilms intakt für weitere Analysen.

Ähnlich wie die im HDPS hergestellte Probe prägen Zinkblumen umgeben von eutektischen Phasen das Bild der Oberfläche. Allerdings erscheinen aufgrund des Materialkontrast des verwendeten SE-Detektors vereinzelt Bereiche innerhalb des Eutektikums dunkler. Die entnommene Lamelle erstreckt sich über diesen verdunkelten Bereich sowie einem Teil eines primären Zinkkorns. Um die chemischen Informationen der Phasen im Querschnitt in hoher Auflösung abbilden zu können, wurde die präparierte Lamelle der undressierten ZM-Oberfläche aus einer FBA mittels EDX im TEM analysiert. Die zugehörigen Elementverteilungsbilder der drei betrachteten Bereiche der Lamelle – das primäre Zinkkorn, das verdunkelte Eutektikum und der Übergang dieser beiden Phasen – sind in der Abbildung 74 zu finden.

Auch auf dem betrachteten primären Zinkkorn der in einer FBA hergestellten ZM-Referenz gibt es eine dünne Aluminiumschicht, auf der sich ein dünnerer Magnesiumfilm gebildet hat. Im Gegensatz zur Probe aus dem Schmelztauchsimulator kann an der Oberfläche des Überzugs eine Oxidschicht mit einer Dicke unterhalb von 100 nm nachgewiesen werden. Im Bereich des erhöhten Sauerstoffsignals wird neben Aluminium und Magnesium auch Zink detektiert. Des Weiteren können innerhalb des Zinkkorns wieder Ausscheidungen kleiner Aluminiumkörner beobachtet werden.



Bereich A:



Bereich B:

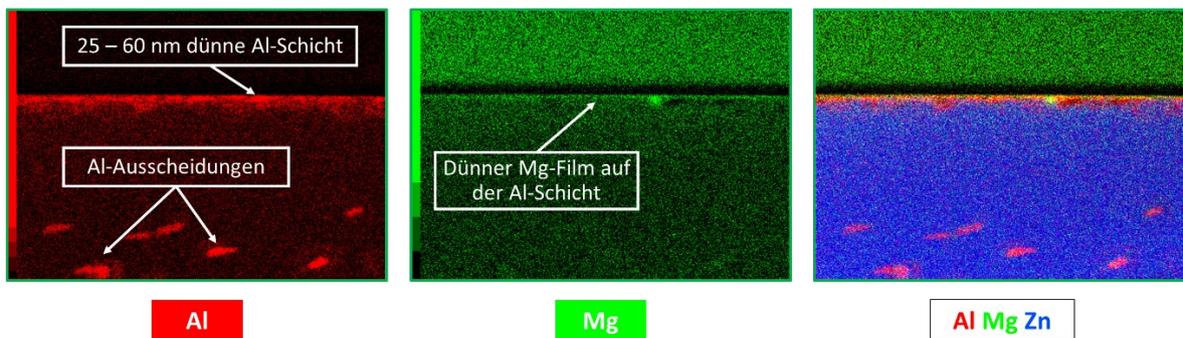


Abbildung 71: Verteilungsbilder der Elemente Al (rot) und Mg (grün) sowie RGB-Darstellung unter Hinzunahme von Zn (blau) der Bereiche A und B gemessen mittels TEM-EDX an einer FIB-Lamelle, die aus dem im Schmelztauchsimulator hergestellten ZM-Referenzmuster entnommen wurde [170].

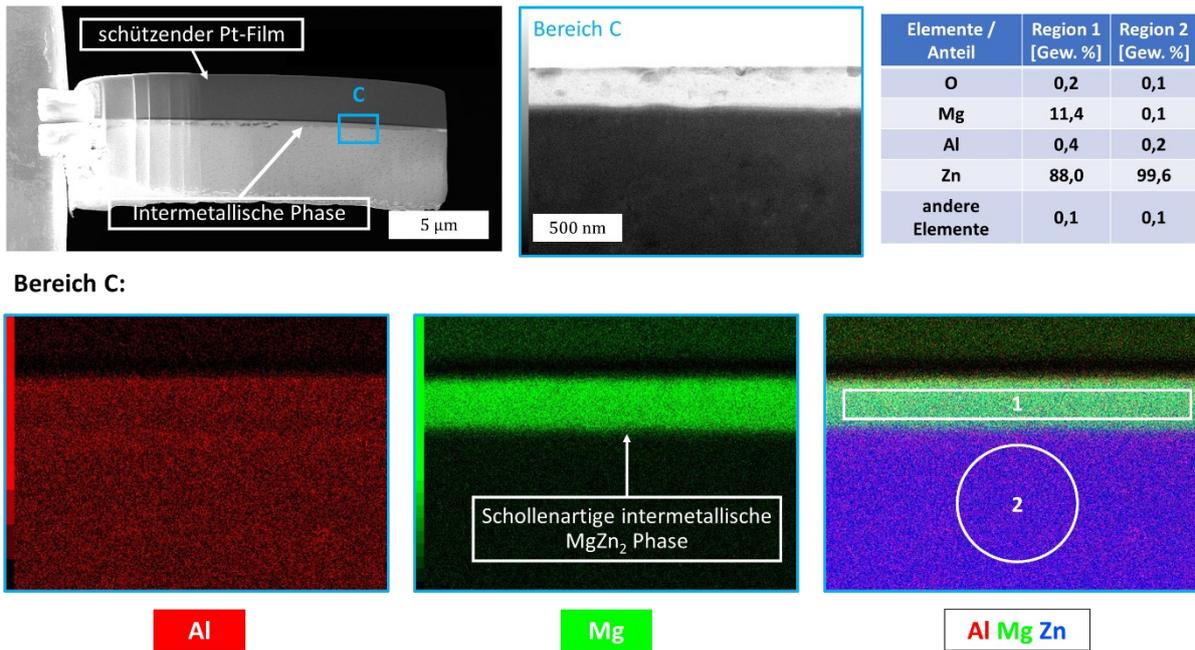


Abbildung 72: Verteilungsbilder der Elemente Al (rot) und Mg (grün) sowie RGB-Darstellung unter Hinzunahme von Zn (blau) des Bereiches C gemessen mittels TEM-EDX an einer FIB-Lamelle, die aus dem im Schmelztauchsimulator hergestellten ZM-Referenzmuster entnommen wurde [170].

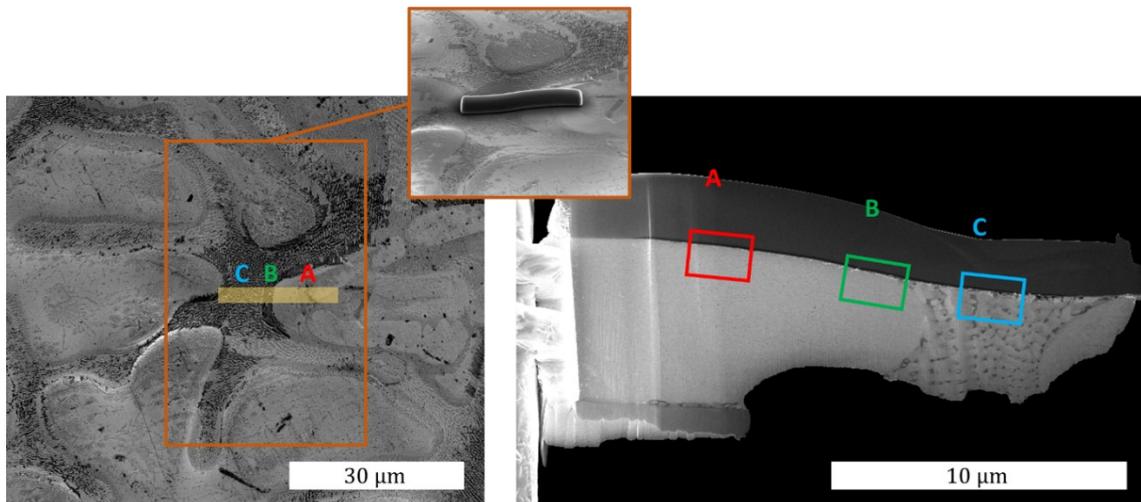


Abbildung 73: REM-Aufnahme der undressierten ZM-Oberfläche vor (links) und nach Aufbringen der Pt-Schutzschicht (Kippwinkel von 52°) (Mitte), die in einer Feuerbeschichtungsanlage hergestellt und aus der eine FIB-Lamelle (rechts) präpariert worden ist.

Im Bereich des verdunkelten Eutektikums wird mittels EDX eine signifikant dickere Oxidschicht gemessen. Anhand der Überlagerung des Aluminium-, Magnesium- und Sauerstoffsignals in Abbildung 74 mittels RGB-Darstellung kann davon ausgegangen werden, dass oberflächennahe Bestandteile des Eutektikums in oxidischer Form vorliegen. Die Anordnung und Größe der einzelnen Phasen des ternären Eutektikums sind allerdings vergleichbar mit denjenigen, die sich im Simulator unter Stickstoffatmosphäre bilden (vergleiche Abbildung 69). Demnach entsteht ebenfalls eine feine Mikrostruktur, hier jedoch aus oxidierten Aluminium- und Zinkkörnern sowie $MgZn_2$ -Phasen.

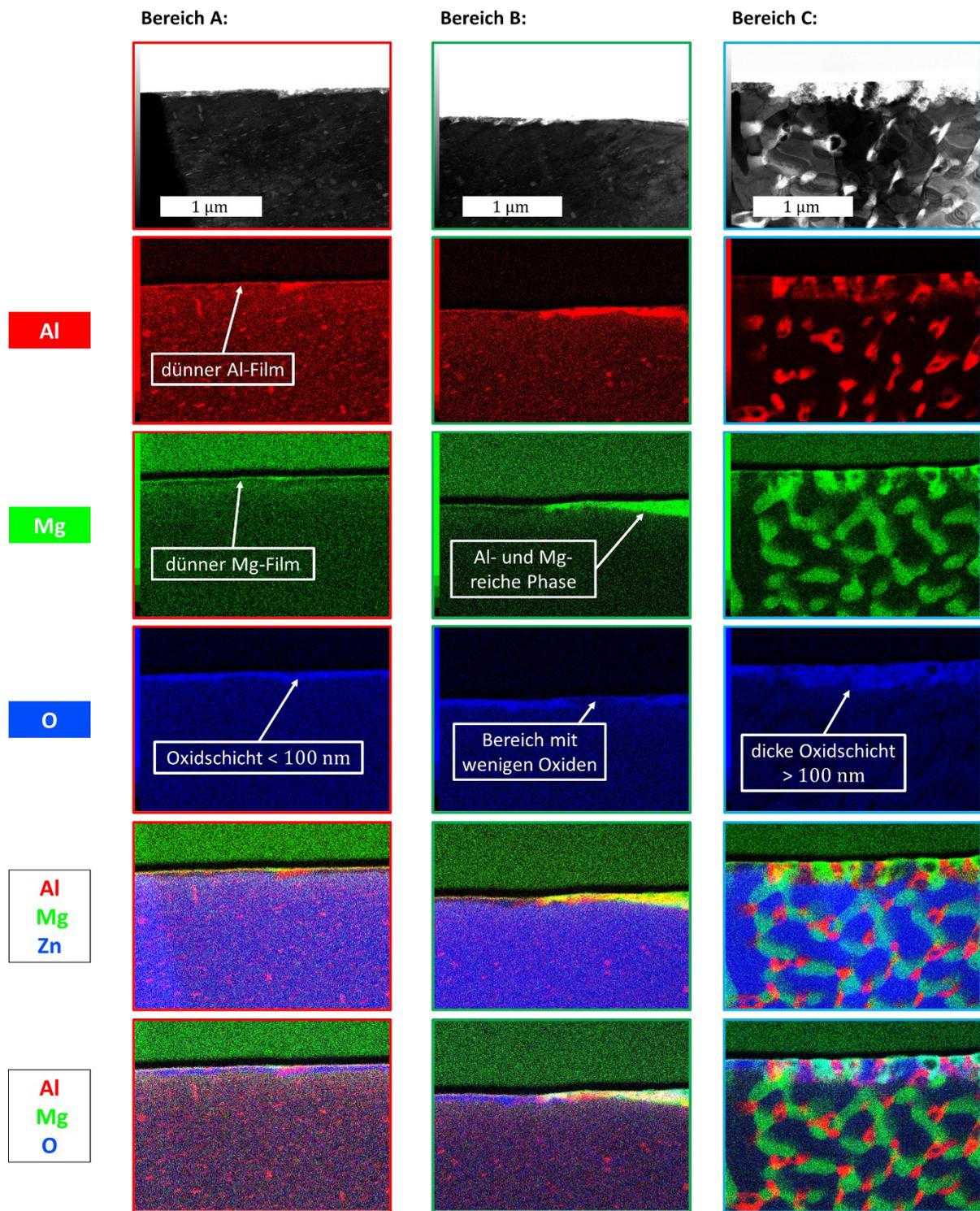


Abbildung 74: Verteilungsbilder der Elemente Al (rot), Mg (grün) und O (blau) sowie entsprechende RGB-Darstellungen unter Hinzunahme von Zn (blau) der Bereiche A, B und C aus Abbildung 73 gemessen mittels EDX an einer FIB-Lamelle im TEM, die aus dem in einer Feuerbeschichtungsanlage hergestellten ZM-Referenzmuster entnommen wurde.

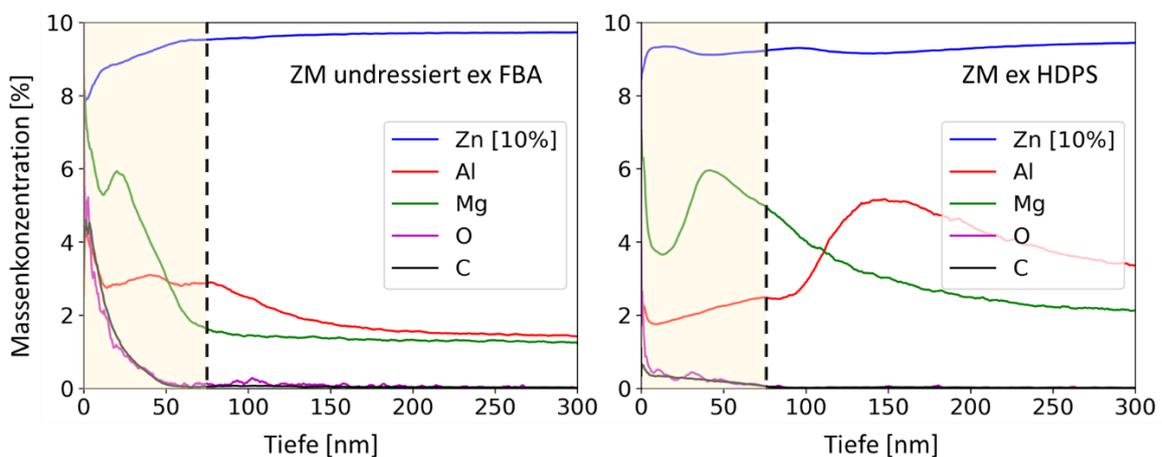
Im Bereich des Übergangs von Eutektikum und primärer Zinkphase kann eine oxidierte aluminium- und magnesiumreiche Phase nachgewiesen werden. Diese weist dort verhältnismäßig wenig Sauerstoff auf, wo das Aluminium in reiner Form vorkommt. Bei Betrachtung der

zugehörigen REM-Aufnahme in Abbildung 73 fällt auf, dass die Phasengrenzen von Eutektikum und primärer Zinkphase durch den SE-Detektor besonders dunkel dargestellt werden.

Komplementär zu den EDX-Analysen an den FIB-Lamellen, durch die qualitativ die chemische Zusammensetzung eines kleinen Bereichs der Probe untersucht werden kann, wurden Tiefenprofile mittels GD-OES durchgeführt. Durch den verhältnismäßig großen Messfleck mit 4 mm Durchmesser und das integrierte Signal der GD-OES können repräsentativere Ergebnisse bezüglich der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche erzielt werden. Insbesondere quantitative Unterschiede zwischen den chemischen Eigenschaften des Materials aus dem Simulator und aus der großtechnischen Anlage können auf diese Weise aufgedeckt werden.

In der Abbildung 75 ist ein Vergleich der GD-OES-Tiefenprofile der ersten 300 nm des undressierten ZM-Materials aus einer FBA und dem Überzug hergestellt im Schmelztauchsimulator dargestellt. In den ersten Nanometern beider Überzüge kann ein verhältnismäßig hohes Magnesiumsignal detektiert werden, das im weiteren Verlauf des Profils ein zweites lokales Maximum durchläuft. Hierbei könnte das erste Maximum im Einklang mit den vorangegangenen EDX-Analysen die dünnen Magnesiumfilme auf den primären Zinkkörnern kennzeichnen und das zweite Maximum für die oberflächennahen eutektischen Phasen stehen.

Quantitativere Aussagen lassen sich treffen, indem die Signalintensitäten entlang einer definierten Schicht integriert und die jeweiligen Integralwerte zueinander ins Verhältnis gesetzt werden. So können Atomkonzentrationen der Elemente angegeben werden, die während des Ätzvorgangs mittels Argon-Ionen aus der Oberfläche gelöst werden. Die Signifikanz derart generierter Werte wird im Anhang (Kapitel 9.1) nachgewiesen. Bezogen auf die ersten 75 nm kann auf der in der FBA produzierten ZM-Oberfläche mehr Kohlenstoff und, wie durch die EDX-Analysen in Abbildung 74 bereits angedeutet, mehr Sauerstoff detektiert werden.



Elementkonzentration der ersten 75 nm [at. %]	Zn	Al	Mg	O	C
ex FBA	76,2	6,1	9,4	3,4	4,8
ex HDPS	81,2	4,5	11,9	1,2	1,1

Abbildung 75: GD-OES Sputterprofile der ersten 300 nm des undressierten ZM-Überzugs hergestellt in der Feuerbeschichtungsanlage (FBA) und im Schmelztauchsimulator (HDPS) sowie Tabelle mit relativen atomaren Anteilen der Elemente Zn, Al, Mg, O und C (Integration des Signals von 0 bis 75 nm).

Genauere quantitative Aussagen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der ersten Nanometer können durch XPS-Messungen getroffen werden. In Abbildung 76 ist ein exemplarisches Übersichtsspektrum der ZM-Referenz aus dem Schmelztauchsimulator samt der aus den Peak-Intensitäten berechneten Atomkonzentrationen zu sehen. Auf der lediglich mit organischem Lösemittel entfetteten Probe befinden sich erhebliche Mengen von Kohlenstoff, dem insgesamt etwa 37 At.% der Signalintensität zugeordnet werden kann. Sauerstoff ist am häufigsten vertreten mit einem atomaren Anteil von fast 40 At.%. Von den im ZM-Überzug vorhandenen Legierungselementen ist Zink mit einem Anteil unterhalb von 1 At.% kaum zu detektieren, während Aluminium und Magnesium mit circa 10 At.% beziehungsweise 13 At.% nachgewiesen werden können. Diese Ergebnisse deuten bereits daraufhin, dass in den ersten etwa zehn Atomlagen des Überzugs Magnesium und Aluminium als Oxide vorliegen und die Oxidschicht der ZM-Oberfläche durch Carbonate beziehungsweise kohlenstoffhaltige Verunreinigungen bedeckt ist.

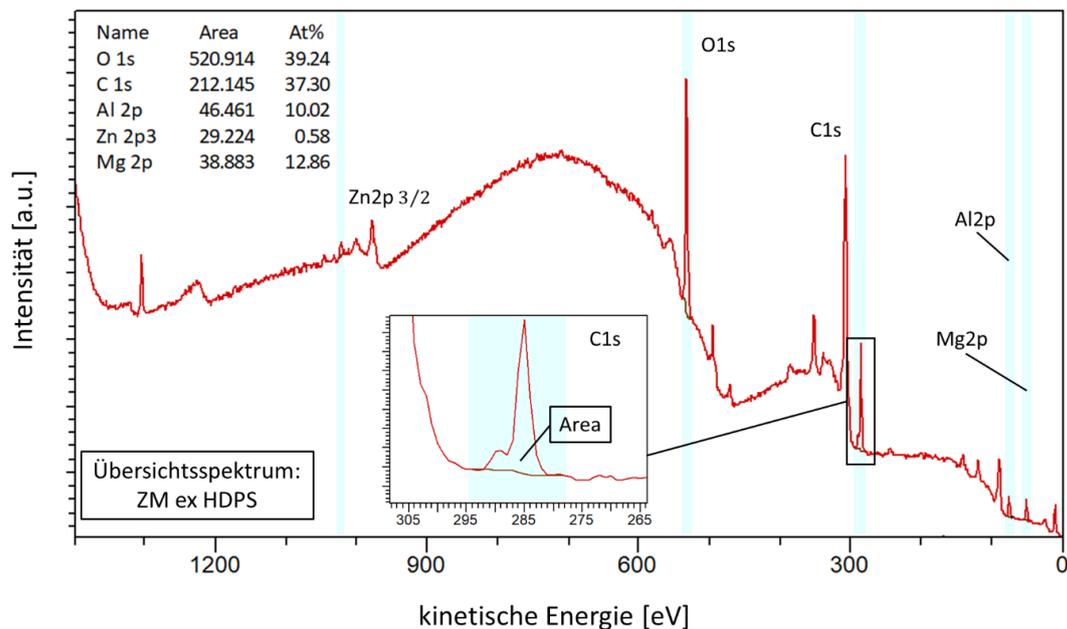


Abbildung 76: XPS-Übersichtsspektrum aufgenommen mit einer Photonenenergie von ($h\nu = 650 \text{ eV}$) von einer im Schmelztauchsimulator hergestellten ZM-Oberfläche. Anhand der Signalintensitäten der jeweiligen Orbitale kann auf die chemische Zusammensetzung geschlossen werden.

Durch das Aufnehmen von Übersichtsspektren, die Bestimmung von atomaren Anteilen an der Oberfläche, das Ätzen mit Argon-Ionen und die sukzessive Wiederholung dieser Schritte ist es mit Hilfe der XPS ebenfalls möglich, Tiefenprofile zu untersuchen. Derartige Tiefenprofile der ZM-Überzüge aus dem HDPS und der FBA sind der Abbildung 77 zu entnehmen. Dort sind für jeden Sputterzyklus die zueinander ins Verhältnis gesetzten Relativkonzentrationen von Zink, Aluminium, Magnesium und Sauerstoff aufgelistet. Da das Kohlenstoffsignal beider Überzugsvarianten nach dem ersten Sputterzyklus nicht mehr zu detektieren war, wurde dieses nicht mit aufgeführt. Jeder der Zyklen bewirkt auf einer SiO_2 -Oberfläche einen Abtrag von etwa 10 \AA . Die XPS-Ergebnisse zeigen, dass auf der Variante aus dem Simulator nach etwa zehn Sputterzyklen keine signifikanten Mengen von Sauerstoff mehr nachgewiesen werden

können, während auf der Variante aus der FBA auch noch nach 20 Zyklen Sauerstoff detektiert wird. Ebenso geht aus den Tiefenprofilen hervor, dass die obersten Lagen der Oberfläche magnesium- und aluminiumreich sind und erst nach zwei Sputterzyklen der relative Zinkanteil auf über 5 At.% wächst. Durch diese Form der Tiefenprofile können im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf Oxidschichtdicken der untersuchten ZM-Überzüge geschlossen werden. Das Ende der Oxidschicht auf ZM-Überzügen wird hierbei als der Punkt definiert, bei dem eine Halbierung des Sauerstoffsignals, verglichen mit dem Signal gemessen vor dem Ätzvorgang, eintritt. Die Dickenwerte beziehen sich dann stets auf einen SiO₂/Si-Standard mit genormter Oxidschichtdicke, die mit den entsprechenden Sputter-Parametern abgetragen wird. Gemäß den Tiefenprofilen in Abbildung 77 kann auf dem ZM-Überzug, der im HDPS hergestellt worden ist, eine Oxidschichtdicke von etwa 5 nm, und auf der in einer FBA produzierten undressierten ZM-Oberfläche eine Oxidschichtdicke oberhalb von 20 nm gemessen werden (bezogen auf den Abtrag SiO₂/Si).

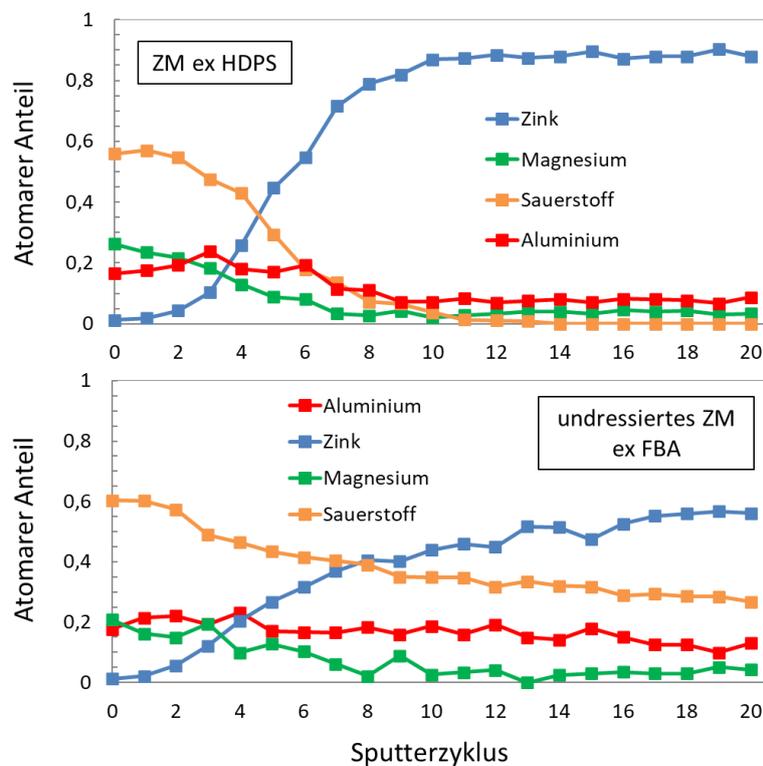


Abbildung 77: XPS-Tiefenprofil (relative Elementkonzentration in At.%) von ZM-Oberflächen ex HDPS und ex FBA, berechnet aus den Signalen der jeweiligen Übersichtsspektren. Die Parameter des Sputterzyklus sind in diesem Fall die Zeit $t = 16$ s, die Spannung $U = 2$ kV, die Stromstärke $I = 1,5$ μ A und die Sputterfläche $A = 2 \times 2$ mm². Dies entspricht pro Zyklus einem Abtrag von 10 Å auf SiO₂.

Mittels XPS kann nicht nur auf Oxidschichtdicken und Atomkonzentrationen an der Oberfläche geblickt werden, vielmehr ist es möglich, durch hochaufgelöste Spektren Bindungszustände vorhandener Elemente zu bestimmen. Um chemische Bindungen in unterschiedlichen Tiefen der Oxidschicht charakterisieren zu können, wurde die Oberfläche eines undressierten in der FBA hergestellten ZM-Überzugs verschieden lange mit Argon-Ionen geätzt, bevor hochaufgelöste Spektren mittels Synchrotron-XPS bei einer Photonenenergie von $h\nu = 180$ eV

aufgenommen werden konnten. Die Spektren des Al2p- und Mg2p-Orbitals für unterschiedliche lange Sputterzeiten sind in der Abbildung 78 dargestellt.

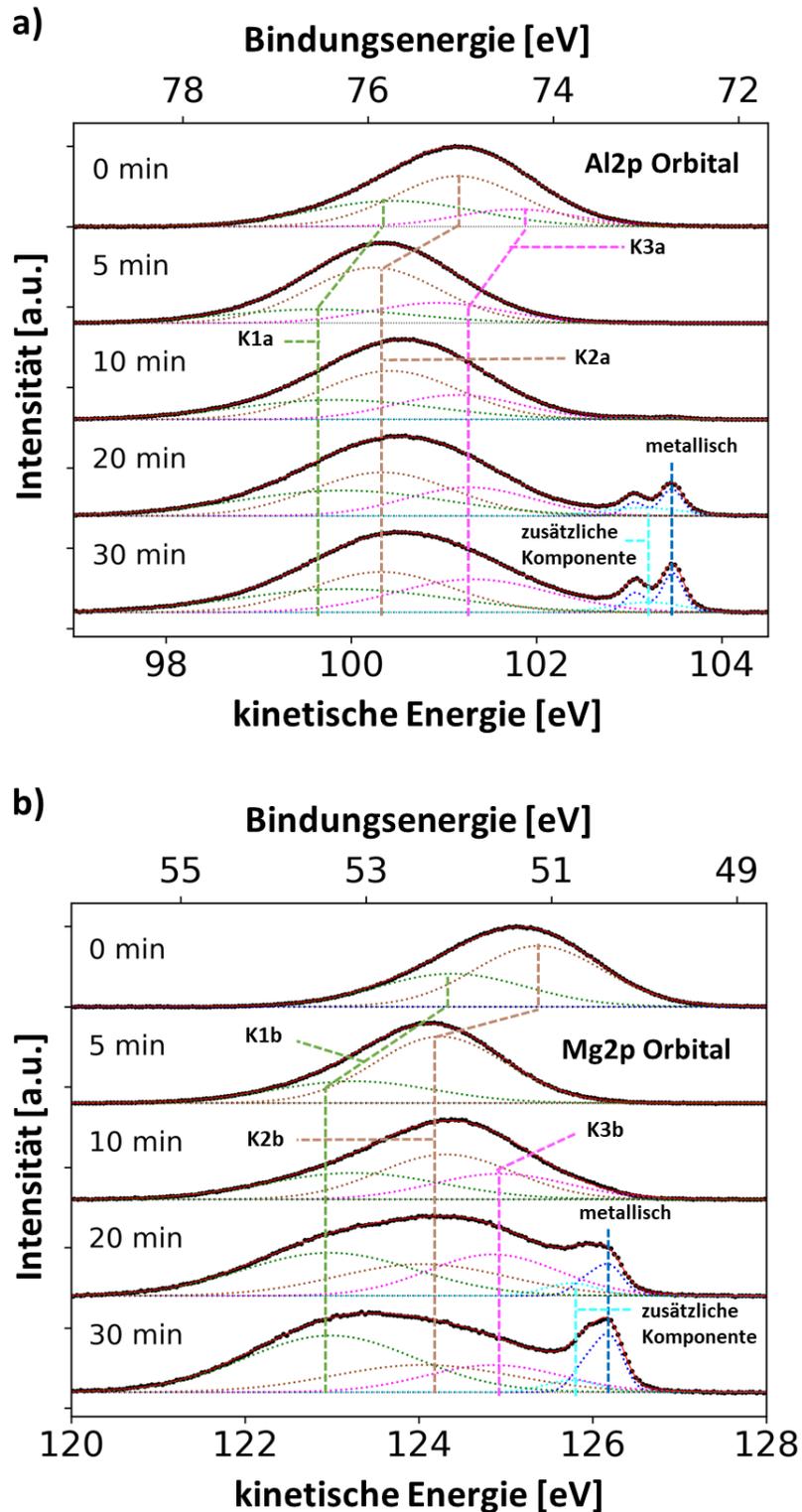


Abbildung 78: Hochaufgelöste Synchrotron-XPS-Spektren ($h\nu = 180 \text{ eV}$) einer undressierten ZM-Oberfläche ex FBA nach unterschiedlichen Argon-Ionen-Sputterzeiten (2 kV, 58 μA) – a) aufgenommene Al2p-Orbitale, b) aufgenommene Mg2p-Orbitale.

Aus den Al2p- und Mg2p-Orbitalen geht hervor, dass Aluminium und Magnesium innerhalb der Oxidschicht des ZM-Überzugs in einer Vielzahl von Bindungsformen vorkommen. Gemäß den Spektren und den daraus berechneten Bindungsenergien in Tabelle 11 können für beide Elemente sowohl Oxide, Hydroxide sowie eine dritte Komponente mit verhältnismäßig hoher Bindungsenergie nachgewiesen werden. Diese Komponente könnte möglichen Spinellen der Form MgAl_2O_4 zugewiesen werden. Bei längeren Sputterzeiten in Höhe von 20 Minuten bilden sich hin zu niedrigeren Bindungsenergien metallische Komponenten, die mit zunehmender Zeit größer werden. Um einen verbesserten Fit der metallischen Schulter gewährleisten zu können, musste sowohl für das Aluminium- als auch das Magnesiumsignal jeweils eine Zusatzkomponente hinzugefügt werden, die durch sputterinduzierte Endzustandseffekte erklärt werden kann. Zur Berechnung der Bindungsenergien gemäß der Gleichung 4.2.3 wurde die Position der Fermi-Kante nach einer Argon-Ionen-Sputterzeit von 30 Minuten verwendet. Das hochaufgelöste Spektrum der Fermi-Kante, die bei einer kinetischen Energie von $E_{kin,F} = 176,18 \text{ eV}$ lokalisiert werden kann, ist in Abbildung 79a zu sehen. Die Verschiebung der hochaufgelösten Al2p- und Mg2p-Spektren, die nicht mit Argon-Ionen geätzt worden sind, könnte also auf eine sputterinduzierte Verschiebung der Fermi-Energie zurückzuführen sein, da die Abstände zwischen den Peaks im Al2p- und Mg2p-Orbital vor und nach dem Sputtern vergleichbar sind. Alternativ könnte der bei hohen kinetischen Energien detektierte Peak vor dem Argon-Ionen-Ätzen den Carbonaten zugeordnet werden.

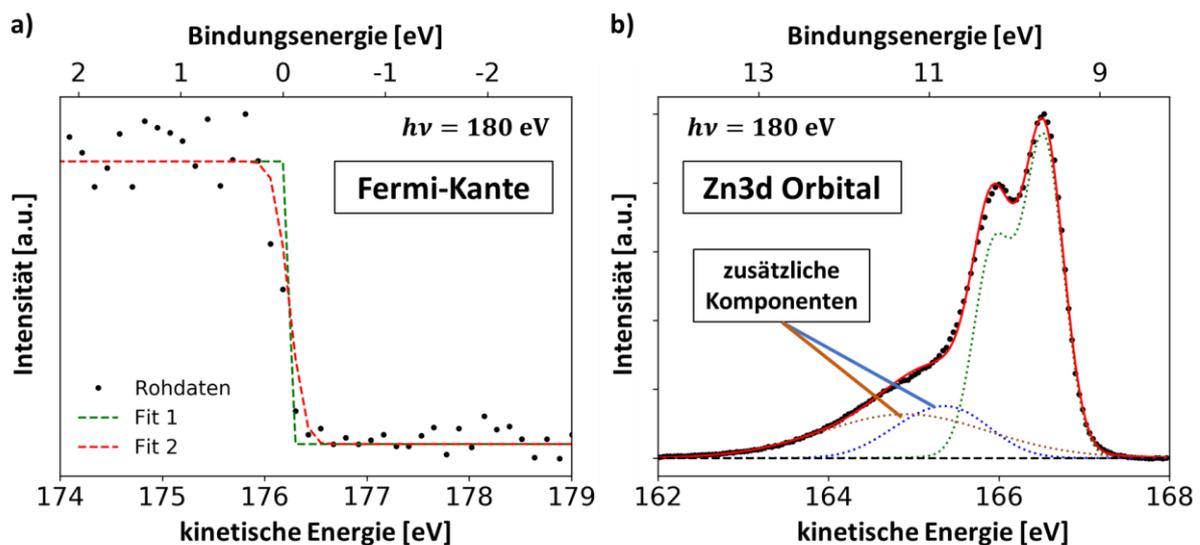


Abbildung 79: Hochaufgelöste Synchrotron-XPS-Spektren ($h\nu = 180 \text{ eV}$) einer undressierten ZM-Oberfläche ex FBA nach einer Argon-Ionen-Sputterzeit von 30 min (2 kV, 58 μA) – a) Aufnahme der Fermi-Kante, die gemäß Fit bei $E_{kin,F} = 176,18 \text{ eV}$ (Fit 1) liegt und eine Gaußbreite von $\sigma_G = 0,28 \text{ eV}$ aufweist, b) aufgenommenes Zn3d-Orbital.

Zusätzlich zur Fermi-Kante wurde ein hochaufgelöstes Spektrum des Zn3d-Orbitals aufgenommen, das erst nach einer Sputterzeit von 30 Minuten mit ausreichend hoher Intensität detektiert werden konnte und in Abbildung 79b dargestellt ist. Wieder ist die Hinzunahme weiterer Komponenten notwendig, damit der resultierende Fit und die Messdaten gut übereinstimmen. Auch hier ist davon auszugehen, dass eine der Komponenten bedingt durch das Ätzen

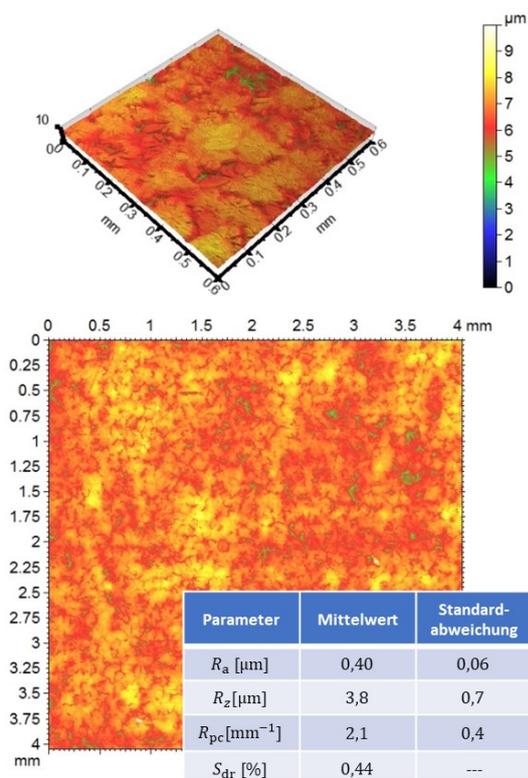
mit Argon-Ionen zustande kommt. Die breitere Komponente jedoch könnte auf eine sauerstoffhaltige Bindungsform wie Zinkoxid oder -hydroxid hindeuten, wie sie auch in den vorangegangenen EDX-Analysen im TEM in Abbildung 74 vorhanden zu sein scheint.

*Tabelle 11: Mittels Unifit berechnete Fit-Parameter der einzelnen Komponenten aus den hochauflösten Synchrotron-XPS-Spektren in Abbildung 78 und Abbildung 79 angegeben in eV. Angegeben ist die Bindungsenergie E_B , die Halbwertsbreite der Gaußfunktion σ_G , die Halbwertsbreite der Lorentz-funktion σ_L , sowie die Energie der Spin-Bahn-Aufspaltung. *Vor dem Argon-Ionen-Ätzen ist die Zuordnung der Komponenten nicht eindeutig (siehe Text).*

Orbital		Mg2p									
Komponente	K1a		K2a		K3a		Zusatz		metallisch		
	E_B	σ_G	E_B	σ_G	E_B	σ_G	E_B	σ_G	E_B	σ_G	
0 min	51,7*	2,0	50,7*	1,7	-	-	-	-	-	-	
5 min	52,8	2,1	51,8	1,7	-	-	-	-	-	-	
10 min	52,8	2,3	51,8	1,8	51,2	1,8	-	-	-	-	
20 min	53,1	2,3	52,0	2,3	51,2	1,7	50,3	0,6	50,0	0,4	
30 min	53,1	2,2	52,0	2,4	51,2	1,8	50,3	0,6	50,0	0,4	
σ_L	0,03		0,03		0,03		0,03		0,03		
Spin-Bahn-Aufspaltung	0,28		0,28		0,28		0,28		0,28		
Orbital		Al2p									
Komponente	K1b		K2b		K3b		Zusatz		metallisch		
	E_B	σ_G	E_B	σ_G	E_B	σ_G	E_B	σ_G	E_B	σ_G	
0 min	75,6*	2,0	74,9*	1,5	74,3*	1,4	-	-	-	-	
5 min	76,4	2,3	75,8	1,6	75,1	1,6	-	-	-	-	
10 min	76,2	2,4	75,6	1,7	74,9	1,5	73,0	1,4	72,7	0,3	
20 min	76,1	2,6	75,7	1,7	74,8	1,5	72,9	0,9	72,7	0,3	
30 min	76,1	2,6	75,7	1,7	74,7	1,9	72,9	0,8	72,7	0,3	
σ_L	0,01		0,01		0,01		0,01		0,01		
Spin-Bahn-Aufspaltung	0,41		0,41		0,41		0,41		0,41		
Orbital		Zn3d									
Komponente	Oxid		Zusatz		Metall						
	E_B	σ_G	E_B	σ_G	E_B	σ_G					
0 min	-	-	-	-	-	-					
5 min	-	-	-	-	-	-					
10 min	-	-	-	-	-	-					
20 min	-	-	-	-	-	-					
30 min	11,0	2,2	10,6	1,0	9,7	0,5					
σ_L	0,01		0,01		0,01						
Spin-Bahn-Aufspaltung	0,59		0,59		0,59						

Neben den morphologischen Eigenschaften, der Kristallstruktur und der chemischen Beschaffenheit der ZM-Oberfläche wurden auch topografische Kennwerte mittels Konfokal- und Rasterkraftmikroskopie untersucht. Aus den Ergebnissen in Abbildung 80 geht hervor, dass das entwickelte Grenzflächenverhältnis einer undressierten ZM-Oberfläche aus einer Feuerbeschichtungsanlage lediglich $S_{dr} = 0,44 \%$ und die arithmetische Mittenrauheit $R_a = 0,40 \mu\text{m}$ beträgt. Die Rauheit ist gemäß den AFM-Scans auf die primären Zinkkörner zurückzuführen, die aus der Oberfläche hervorstechen und durch tiefer gelegene eutektische Phasen voneinander getrennt werden. Dabei wurden Höhenabstände von bis zu $0,8 \mu\text{m}$ zwischen der höchsten Stelle des Zinkkorns und der tiefsten des Eutektikums gemessen.

Konfokalmikroskopie:



Rasterkraftmikroskopie:

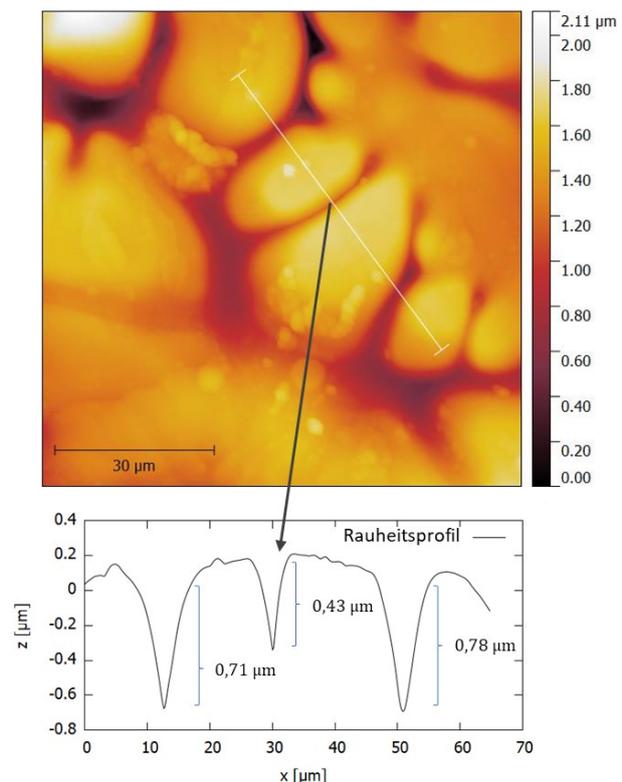


Abbildung 80: Oberflächentopografie einer undressierten ZM-Oberfläche aus einer Feuerbeschichtungsanlage aufgenommen mittels Konfokal- (links) und Rasterkraftmikroskopie (rechts).

6.2.2 Einfluss der Größen des Schmelztauch- und Abkühlprozesses auf primäre Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs

Wie im Abschnitt 5.4.1 bereits beschrieben, können im Zuge des Schmelztauch- und Abkühlprozesses eine Vielzahl von Produktionsparametern angepasst werden. Ob eine derartige Anpassung der Parameter einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie oder die chemische Zusammensetzung hat, soll in diesem Abschnitt geprüft werden, indem die chemische Zusammensetzung und die Temperatur des Schmelzbads, die Eintauchtemperatur des Bandes, die Schichtdicke des Überzugs, die Abkühlrate nach Schmelztauchveredelung sowie die Art des Abstreifmediums gezielt variiert und die hergestellten Oberflächen im Anschluss

oberflächenanalytisch untersucht werden. Um den separaten Einfluss der jeweiligen Größen bestimmen zu können, werden die zugehörigen Bleche im Schmelztauchsimulator unter Beibehaltung der restlichen Parameter hergestellt. Einzig allein der Einfluss des Abstreifmediums wurde an Blechen untersucht, die in einer Feuerbeschichtungsanlage produziert wurden, da ein Abblasen mit Luft im HDPS nicht möglich ist.

Bei der Variation der chemischen Zusammensetzung des Schmelzbads wurden gemäß der Tabelle 6 in Abschnitt 6.1.2 die Aluminium- beziehungsweise Magnesiumgehalte in der Schmelze des HDPS graduell verändert. Ausgehend vom Referenzwert von 1,1 Gew.% Magnesium und 1,6 Gew.% Aluminium wurden dabei entweder nur der Magnesiumgehalt im Bereich von 0,4 bis 1,4 Gew.% oder der Aluminiumgehalt im Bereich von 0,5 bis 2,0 Gew.% variiert.

Mittels GD-OES wurden von diesen Überzügen die jeweilige Schichtdicke und chemische Zusammensetzung bestimmt. Gemäß der Tabelle 12 ist festzuhalten, dass sich die Zielzusammensetzung der Schmelze von der analytisch bestimmten Zusammensetzung des Überzugsystems unterscheidet. Dass die gemessenen Legierungsgehalte von Aluminium und Magnesium im Überzug kleiner sind als die Gehalte in der Schmelze, kann prozessbedingte Ursachen haben. Ein Teil des Aluminiums wird beispielsweise verbraucht, indem es innerhalb der Schmelze mit gelösten Eisenbestandteilen zu intermetallischen Phasen reagiert. Außerdem sind sowohl Magnesium als auch Aluminium überproportional in der Schlacke enthalten, die an der Oberfläche des Schmelzbads entsteht, und sind daher zu geringeren Teilen im Überzug vertreten.

Tabelle 12: Übersicht der mittels GD-OES ermittelten Kenndaten der im Schmelztauchsimulator hergestellten ZM-Überzüge mit variablen Al- und Mg-Anteilen. Die gemessenen Anteile im Überzug stellen Mittelwerte aus zwei Messungen dar. Die Standardabweichungen der Anteile betragen jeweils bis zu 0,1 Gew.%, die Standardabweichung der Schichtdicke ist angegeben.

Anteile in Schmelze [Gew. %]		Anteile in Überzug [Gew. %]		Anteile in den ersten 75 nm [Gew.%]		Schichtdicke [µm]
Al	Mg	Al	Mg	Al	Mg	
0,5	1,1	0,6	0,9	0,6	3,2	7,7 ± 2,7
1,0	1,1	0,9	0,9	1,8	5,5	6,5 ± 2,0
1,6	1,1	1,5	0,9	2,2	3,5	7,7 ± 1,3
2,0	1,1	1,8	0,9	2,5	3,1	6,2 ± 0,8
1,6	0,4	1,5	0,4	3,0	1,3	7,3 ± 3,0
1,6	0,8	1,4	0,8	2,6	4,3	7,7 ± 2,0
1,6	1,1	1,5	0,9	2,2	3,5	7,7 ± 1,3
1,6	1,4	1,4	1,3	2,2	6,9	7,8 ± 1,1

Bei Betrachtung der Tiefenprofile der ersten 150 nm in Abbildung 81 wird deutlich, dass mit zunehmendem Aluminium- beziehungsweise Magnesiumgehalt im Überzug das entsprechende Element auch in höheren Konzentrationen an der Oberfläche nachgewiesen werden kann. Hinsichtlich der Variation der Magnesiumkonzentration in Abbildung 81b, lässt sich ein inverser Zusammenhang zwischen dem Magnesium- und dem Aluminium- beziehungsweise dem Zinksignal an der Oberfläche beobachten. Ein erhöhter Magnesiumgehalt korreliert dabei

mit einem geringeren Aluminium- beziehungsweise Zinkanteil in der entsprechenden Überzugstiefe. Wird der Aluminiumgehalt geändert, so ist ein derartiger Zusammenhang zwischen dem Aluminium- und dem Zink- oder Magnesiumsignal nicht gegeben. Dies spiegelt sich ebenso in den von 0 bis 75 nm integrierten und zueinander ins Verhältnis gesetzten Messsignalen der Legierungselemente in Tabelle 12 wieder.

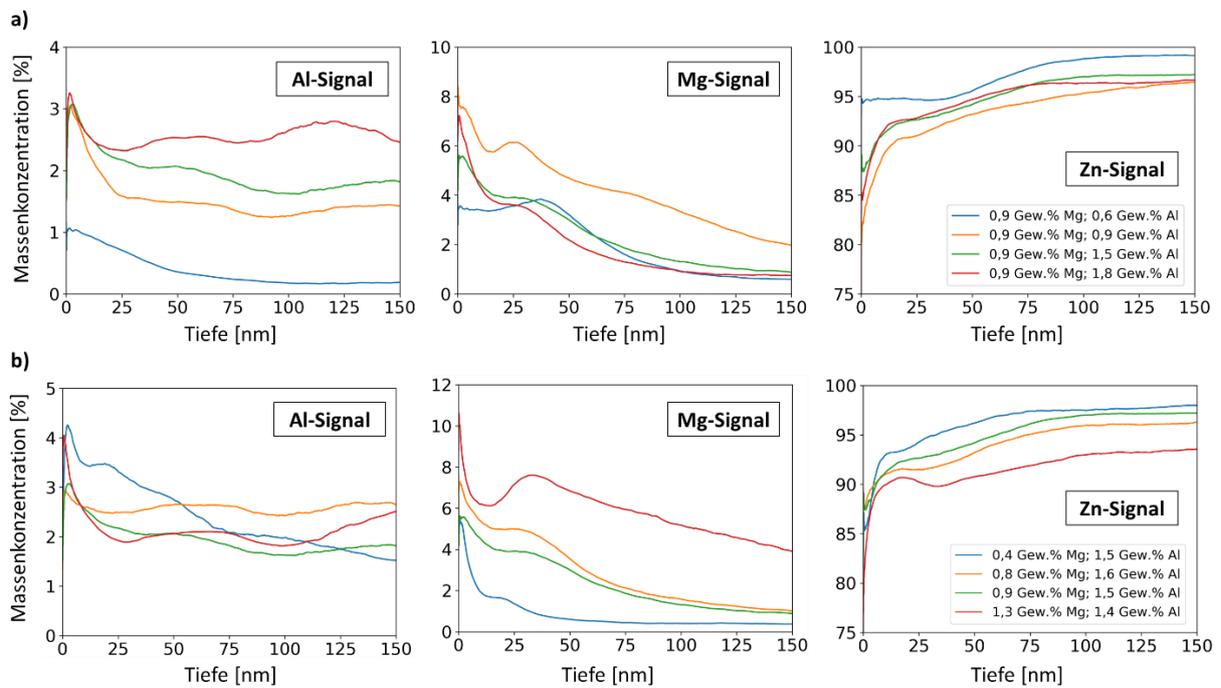


Abbildung 81: GD-OES Tiefenprofile (0 bis 150 nm) von im Schmelztauchsimulator hergestellten ZM-Oberflächen – Profile mit a) konstant gehaltenem Mg-Anteil und variablem Al-Anteil und b) nahezu konstantem Al-Anteil und variablem Mg-Anteil in Schmelze.

Durch XPS-Untersuchungen kann überprüft werden, ob die Variation der Elementgehalte in der Schmelze einen Einfluss auf die oberflächennahe chemische Zusammensetzung oder die Dicke der sich bildenden Oxidschicht des Überzugs hat. Der Tabelle 13 können die aus den Übersichtsspektren gewonnenen Informationen über die oberflächennahe Beschaffenheit sowie die durch Tiefenprofile bestimmten Oxidschichtdicken entnommen werden.

Ein Großteil der mittels XPS an der Oberfläche detektierten Elemente sind Kohlenstoff und Sauerstoff, die in Bezug auf jede Überzugsvariante zusammengerechnet zu einem atomaren Anteil von mindestens 80 % vorhanden sind. Mit zunehmendem Magnesium- oder Aluminiumgehalt kann keine signifikante Änderung in der chemischen Zusammensetzung des Überzugs nachgewiesen werden. Durchweg sind Aluminium sowie Magnesium häufiger vertreten als Zink, wobei tendenziell mehr Aluminium als Magnesium an der Oberfläche detektiert werden kann. Dies wird insbesondere für den magnesiumarmen Überzug mit einem Anteil von 0,4 Gew.% Magnesium deutlich.

Hinsichtlich der Oxidschichtdicke scheint es ebenfalls keinen eindeutigen Trend zu geben, da diese in der Regel zwischen 6 und 7 nm liegt. Allerdings weisen Überzüge mit höheren Legierungsgehalten dickere Oxidschichtdicken in Höhe von 12 und 16 nm auf. Lediglich die Variante

mit 0,9 Gew.% Magnesium und 0,6 Gew.% zeigt eine Abweichung mit einer Oxidschichtdicke von 11 nm. Hierbei sei nochmals erwähnt, dass die Angaben zur Oxidschichtdicke dem Abtrag entsprechen, der in der gleichen Zeit mit gleichen Sputter-Parametern auf einer SiO₂/Si-Oberfläche erzielt würde.

*Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung und Oxidschichtdicke von im Simulator hergestellten ZM-Oberflächen mit unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen im Überzug bestimmt mit Hilfe von XPS-Übersichtsspektren beziehungsweise Tiefenprofilen (Mittelwerte aus fünf Messstellen). *Die Oxidschichtdicke bezieht sich auf das SiO₂/Si-System.*

Anteile in Überzug (GD-OES) [Gew. %]		Chemische Oberflächenzusammensetzung (XPS) [At. %]					Oxidschichtdicke* [nm]
Al	Mg	C	O	Mg	Al	Zn	
0,6	0,9	35 ± 3	49 ± 3	7 ± 1	8 ± 0	1 ± 0	11 ± 5
0,9	0,9	31 ± 4	50 ± 2	9 ± 2	9 ± 1	1 ± 0	6 ± 1
1,5	0,9	39 ± 1	44 ± 1	7 ± 1	9 ± 0	1 ± 0	6 ± 1
1,8	0,9	39 ± 3	46 ± 3	6 ± 1	8 ± 1	1 ± 0	12 ± 5
1,5	0,4	38 ± 3	45 ± 2	6 ± 1	10 ± 0	1 ± 0	7 ± 0
1,4	0,8	38 ± 1	47 ± 1	7 ± 1	7 ± 1	1 ± 0	7 ± 1
1,5	0,9	39 ± 1	44 ± 1	7 ± 1	9 ± 0	1 ± 0	6 ± 1
1,4	1,3	48 ± 11	39 ± 6	5 ± 2	7 ± 3	1 ± 1	16 ± 12

Der Einfluss des Magnesium- und Aluminiumgehalts in der Schmelze auf die Oberflächenmorphologie des ZM-Überzugs wird mittels Rasterelektronenmikroskop geprüft. In Abbildung 82 finden sich REM-Aufnahmen in der Draufsicht der im HDPS hergestellten Überzüge mit unterschiedlichen Legierungselementgehalten. Dabei sind auf der linken Seite diejenigen Überzüge dargestellt, deren Aluminiumanteil in der Schmelze konstant gehalten und deren Magnesiumanteil gezielt geändert worden ist. Auf der rechten Seite wurde die Aluminiumkonzentration im Überzug bei festem Magnesiumgehalt variiert. Bei niedriger Magnesiumkonzentration in Höhe von 0,4 Gew.% bilden sich an der Oberfläche Zinkblumen beziehungsweise primäre Zinkkörner, die umgeben sind von dünnen eutektischen Strukturen. Am Übergang beider Phasen weist das Eutektikum weniger sekundäre Zinkkörner auf und wirkt daher dunkler. Erhöht sich der Magnesiumgehalt im Überzug auf 0,8 Gew.%, so bilden sich breitere eutektische Phasen zwischen den primären Zinkkörnern. Die primären Körner sind ebenfalls umgeben von Phasen, die im mittels REM aufgenommenen Massenkontrastbild ein wenig dunkler erscheinen, da sie wieder keine sekundären Zinkkörner enthalten. Hin zu höheren Magnesiumgehalten in Höhe von 1,3 Gew.% ist die Oberfläche zunehmend bedeckt durch binäre eutektische Phasen sowie zusammenhängende wabenförmige MgZn₂-Phasen, und nur noch vereinzelt ragen die primären Zinkkörner aus der Oberfläche hervor.

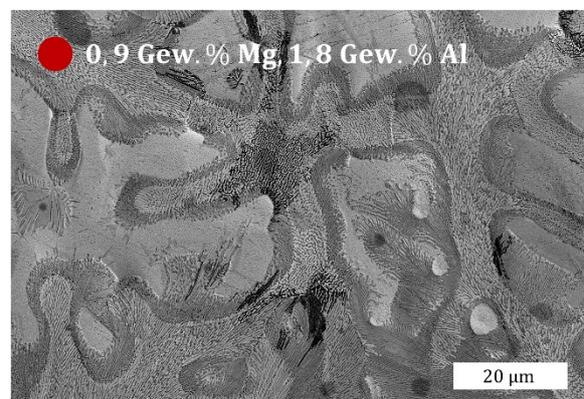
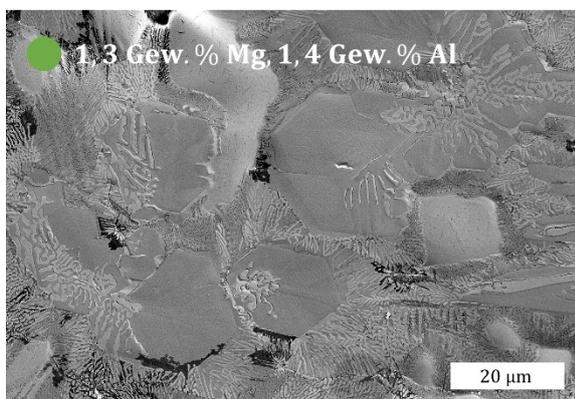
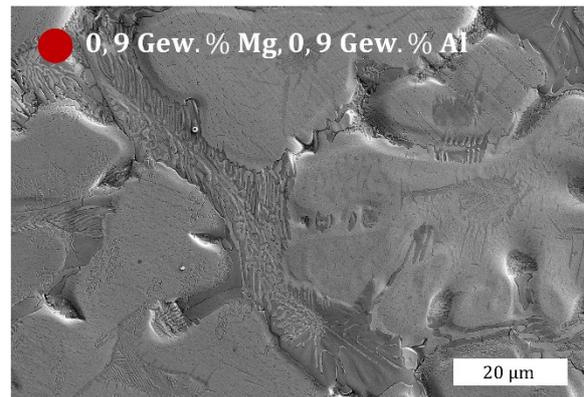
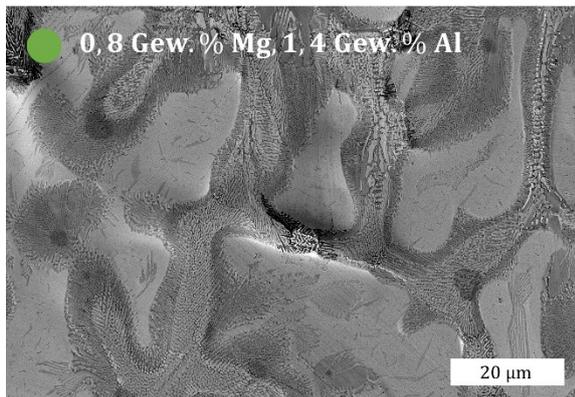
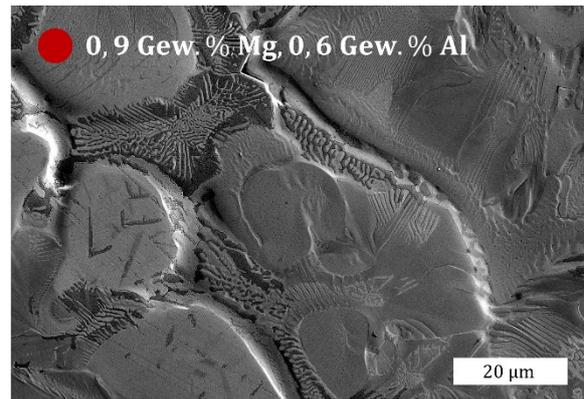
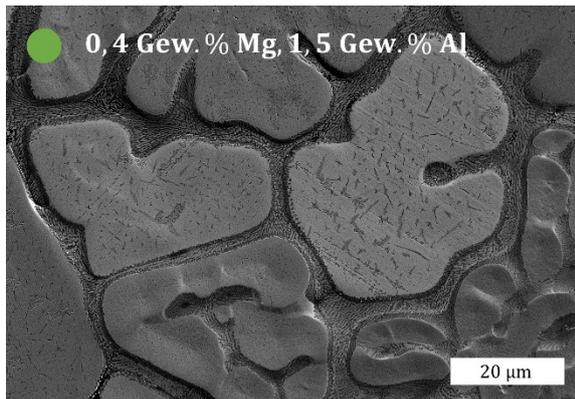


Abbildung 82: REM-Massenkontrastbilder von im Simulator hergestellten ZM-Oberflächen mit unterschiedlichen Mg- und Al-Gehalten im Überzug. Die Aufnahmen von den Überzügen mit variablem Mg-Gehalt sind mit einem grünen Punkt, mit variablem Al-Gehalt mit einem roten Punkt versehen, wobei die jeweilige Elementkonzentration von oben nach unten zunimmt.

Mit Blick auf die Varianten mit graduell verändertem Aluminiumgehalt erweckt es den Anschein, dass die Flächenanteile der oberflächennahen Phasen insbesondere durch das Verhältnis von Aluminium zu Magnesium im Überzug festgelegt werden. Vergleicht man die morphologischen Eigenschaften der ZM-Überzüge mit etwa halb so viel Magnesium wie Aluminium, also 0,9 Gew.% Magnesium und 1,8 Gew.% Aluminium im Vergleich zu 0,8 Gew.% Magnesium und 1,4 Gew.% Aluminium, so bilden sich gleichartige Phasen an der Oberfläche. In beiden Fällen entstehen blumenartige Zinkkörner, umgeben von ternärem Eutektikum, das an der Phasengrenze zum primären Zinkkorn kaum sekundäre Zinkkörner aufweist. Nahezu gleiche Aluminium- und Magnesiumkonzentrationen (Vergleich: 1,3 Gew.% Mg, 1,4 Gew.% Al mit 0,9 Gew.% Mg, 0,9 Gew.% Al) sorgen an der Oberfläche des Überzugs für die Ausbildung von sekundärem Eutektikum, das aus sekundären Zinkkörnern und $MgZn_2$ -Phasen besteht.

Im Allgemeinen bewirken also höhere Anteile von Aluminium und Magnesium eine Verringerung des Anteils von primären Zinkkörnern und eine Vergrößerung des Anteils von intermetallischen beziehungsweise eutektischen Phasen an der ZM-Oberfläche.

Für den Fall, dass der Magnesium- den Aluminiumgehalt im Überzug übertrifft (0,9 Gew.% Mg, 0,6 Gew.% Al), ergeben sich an der Oberfläche neben den primären Zinkkörnern intermetallische Phasen, die durch den SE-Detektor wesentlich dunkler dargestellt werden als beispielsweise $MgZn_2$ -Phasen, daher eine geringere Massendichte aufweisen. Ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieser besonders dunkel erscheinenden Phasen und der verhältnismäßig dicken Oxidschicht auf diesem Überzug kann nicht ausgeschlossen werden. Die Natur dieser Phasen wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

Im Schmelztauchsimulator wurden ebenfalls, für eine feste chemische Zusammensetzung der Schmelze (1,1 Gew.% Mg, 1,6 Gew.% Al), der Einfluss der Eintauchtemperatur des Stahlblechs und der Badtemperatur der Schmelze auf die Oberflächenmorphologie geprüft. Wie in Abbildung 83 dargestellt, bewirkt die Variation der Eintauchtemperatur des Blechs über einen Bereich von 465 ± 20 °C keine signifikanten Änderungen der Morphologie.

Im Gegensatz hierzu scheint die Temperatur des Schmelzbads einen Einfluss auf die morphologischen Eigenschaften der ZM-Oberflächen auszuüben. Bei einer Temperatur des Schmelzbads in Höhe von 440 °C und einer Standard-Eintauchtemperatur des Blechs von 465 °C ist der Anteil von primären Zinkkörnern, die aus der ZM-Oberfläche hervorragen, signifikant höher im Vergleich zu höheren Badtemperaturen.

In der Abbildung 84 sind die entsprechenden im HDPS gemessenen Temperaturverläufe kurz vor und nach der Beschichtung aufgeführt, wobei sich das Thermoelement am oberen Ende des Blechs befindet und nicht mit in die Schmelze getaucht wird. Zusätzlich angegeben sind die jeweiligen Prozessschritte, die mit der jeweiligen Änderung der Temperatur des Stahlsubstrats korrelieren.

Anhand der Temperaturverläufe wird deutlich, dass bei der prozessbedingten Verweildauer des Stahlblechs in der Schmelze eine Variation der Badtemperatur kaum einen Einfluss auf die gemessene Temperatur des Blechs ausübt. Es zeigt sich lediglich, dass das Stahlblech bei höheren Badtemperaturen während der Verweildauer in der Zinkschmelze tendenziell geringere Abkühlraten aufweist. Nach dem Abstreifprozess weist das Blech, das ein Bad mit der Temperatur von 440 °C durchlaufen ist, eine um etwa 5 °C niedrigere Temperatur auf im Vergleich

zu den Blechen, die in einem Schmelzbad der Temperatur 460 °C beziehungsweise 480 °C beschichtet wurden. Bei Betrachtung der Kurven unter Variation der Eintauchtemperatur können wenig überraschend Unterschiede bezüglich der gemessenen absoluten Temperaturen der Stahlbleche festgestellt werden. Allerdings können wie im Falle der variierten Schmelzbadtemperatur während der Herstellungsschritte im HDPS keine signifikanten Unterschiede im Hinblick auf die Steigungen der Temperaturkurven festgestellt werden.

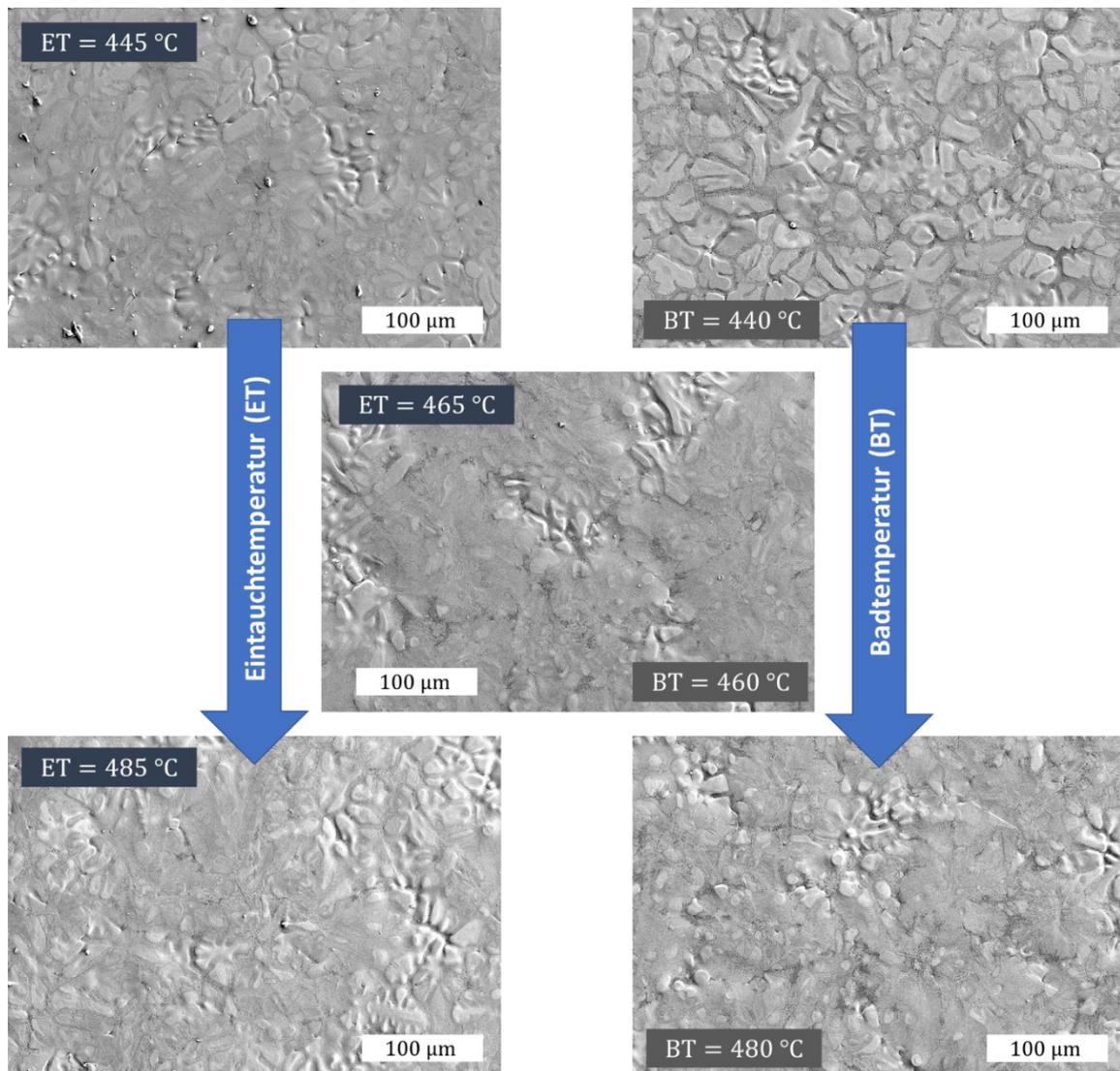


Abbildung 83: REM-Massenkontrastbilder von im Simulator hergestellten ZM-Oberflächen mit unterschiedlichen Eintauch- (links, ET) und Schmelzbadtemperaturen (rechts, BT). Die chemische Zusammensetzung der ZM-Überzüge beträgt 0,9 Gew.% Mg, 1,5 Gew.% Al, der Rest ist Zink; die jeweiligen Schichtdicken liegen zwischen 7,6 und 7,9 µm.

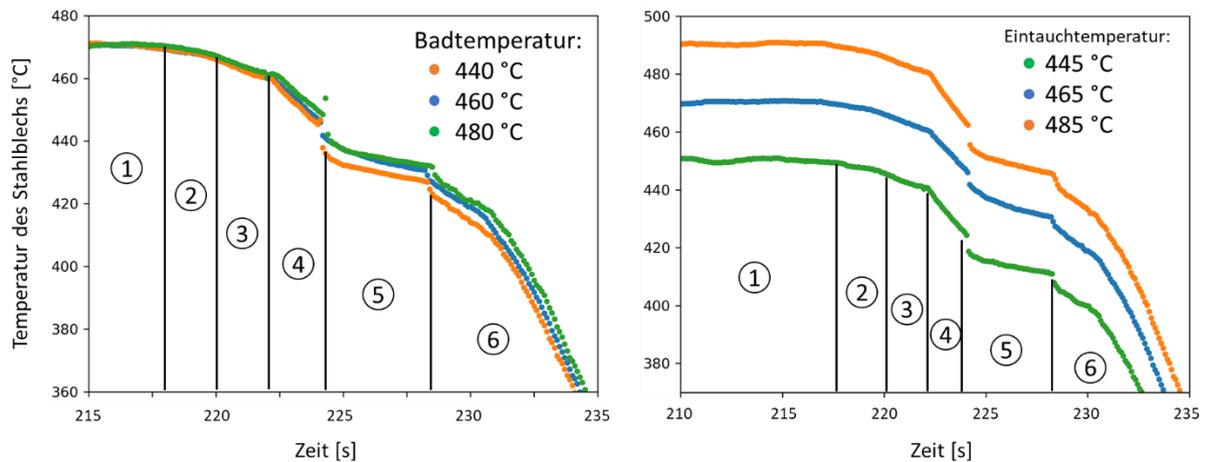
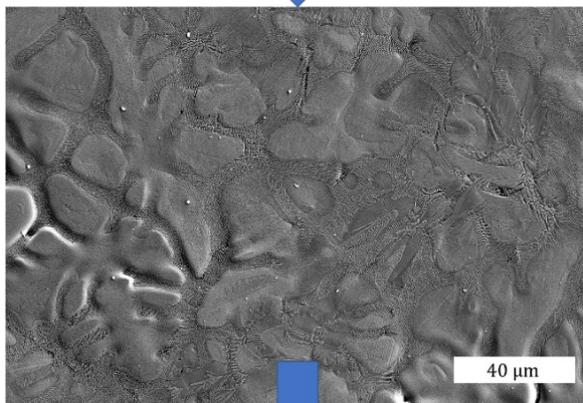
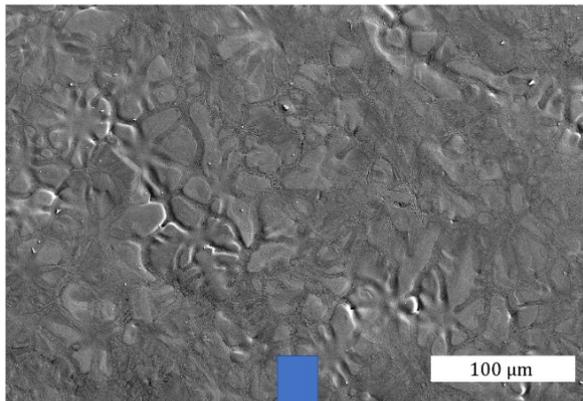


Abbildung 84: Gemessene Temperaturverläufe der Stahlbleche kurz vor und nach der Beschichtung im HDPS unter Variation der Bad- (links) beziehungsweise der Eintauchtemperatur (rechts). Die sechs Phasen während der Herstellung: 1.) Ende des Glühzyklus - Temperatur wird 5 °C oberhalb der Eintauchtemperatur gehalten; 2.) Zeit, in der die Probe in das Schmelzbad gefahren wird und hierbei die Eintauchtemperatur erreicht; 3.) Verweildauer im Schmelzbad, ohne dass Düsen zum Entfernen der Schlacke aktiv sind; 4.) Verweildauer im Schmelzbad mit aktiven Düsen, die die Schlacke entfernen; 5.) Zeitspanne zwischen Abstreifprozess und aktiver Kühlung; 6.) Zeit, in der die Probe aktiv gekühlt wird.

Des Weiteren wird der Einfluss der Schichtdicke auf die Oberflächenmorphologie des ZM-Überzugs betrachtet, indem die Oberflächen von im Schmelztauchsimulator hergestellten Überzügen mit niedriger und hoher Schichtauflage im Rasterelektronenmikroskop verglichen werden. In Abbildung 85 sind REM-Aufnahmen in Draufsicht und im Schliff von ZM-Blechen mit mittels GD-OES gemessenen Schichtdicken in Höhe von 5,7 μm (Abbildung 85a) beziehungsweise 12,7 μm (Abbildung 85b) zu sehen. Anhand der Aufnahmen ist zu erkennen, dass bei niedriger Auflage tendenziell mehr beziehungsweise größere Zinkphasen an der Oberfläche zu finden sind. Bei einer dickeren ZM-Schicht hingegen ist der Großteil der sich aus der Schmelze ausscheidenden Zinkkörner mit eutektischen Phasen überdeckt.

Auch der Einfluss der Abkühlrate nach der Schmelztauchveredelung auf die Morphologie der ZM-Oberfläche wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. REM-Aufnahmen der im Schmelztauchsimulator hergestellten Proben, die Abkühlraten von 3 bis 64 K/s erfahren haben, sind in Abbildung 86 dargestellt. Gemäß den in Abschnitt 3.1.2 erläuterten Theorien zur Erstarrung von Schmelzen ergeben sich für höhere Abkühlraten kleinere Kristallstrukturen. Bei Betrachtung des oberflächennahen Eutektikums kann festgestellt werden, dass sich die Abstände zwischen den einzelnen Phasen innerhalb des Eutektikums mit zunehmender Abkühlrate stetig verkleinern. Die entsprechenden Temperaturkurven können der Abbildung 87 entnommen werden.

a) Schichtdicke: 5,7 μm



a) Schichtdicke: 12,7 μm

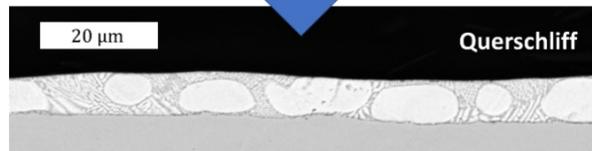
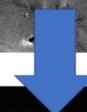
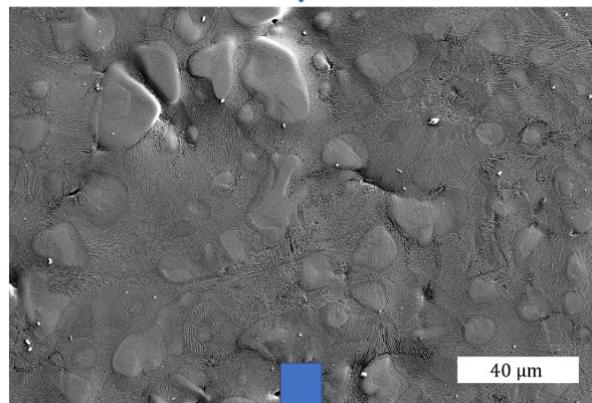
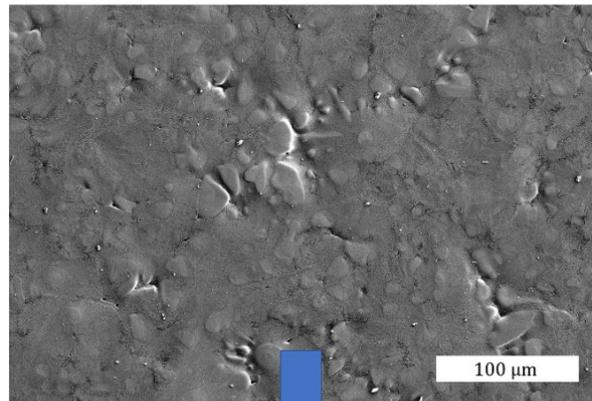


Abbildung 85: REM-Massenkontrastbilder in Draufsicht und vom senkrechten Schliff zweier im Simulator hergestellter ZM-Oberflächen mit unterschiedlichen mittleren Schichtdicken (links: 5,7 μm , rechts: 12,7 μm). Dicke und Zusammensetzung (0,9 Gew.% Mg, 1,5 Gew.% Al) des Überzugs wurden mittels GD-OES bestimmt.

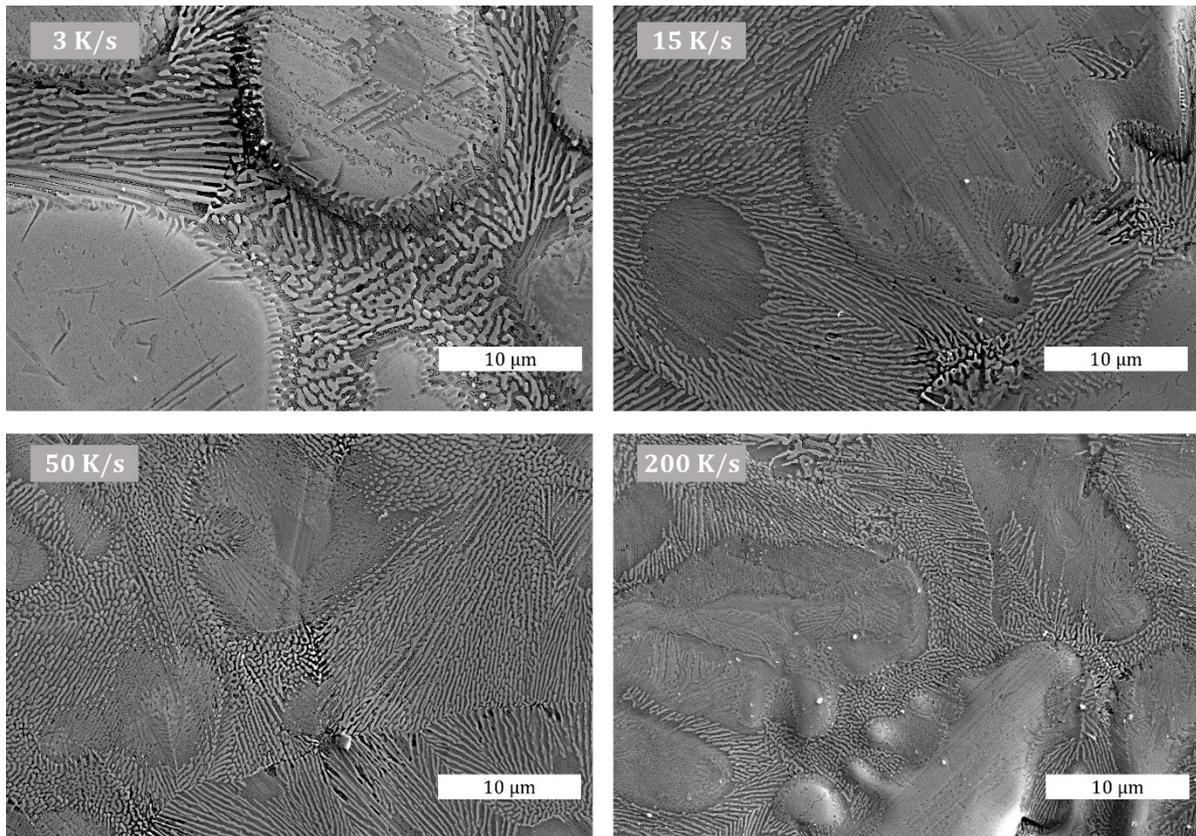


Abbildung 86: REM-Massenkontrastbilder von im Simulator hergestellten ZM-Oberflächen mit unterschiedlichen Abkühlraten. Die chemische Zusammensetzung der ZM-Überzüge beträgt 0,9 Gew.% Mg, 1,5 Gew.% Al, der Rest ist Zink; die jeweiligen mittleren Schichtdicken liegen zwischen 6,2 und 8,4 µm und wurden mittels GD-OES bestimmt.

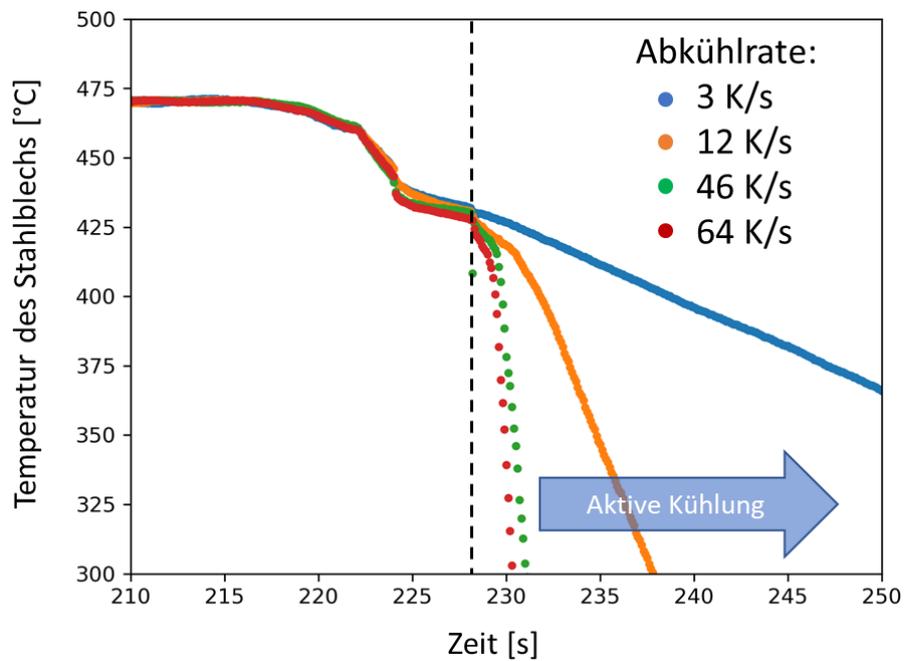


Abbildung 87: Gemessene Temperaturverläufe der Stahlbleche vor und nach dem Abstreifprozess (gestrichelte Linie) im HDPS unter Variation der Abkühlleistung der aktiven Kühlung.

6.2.3 Einfluss der Größen des Dressierprozesses auf primäre Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs

Im Rahmen der Fertigung einer der Feuerbeschichtungsanlage erfolgt nach der Erstarrung des ZM-Überzugs der Dressierprozess, bei dem das Stahlband beidseitig durch ein Walzenpaar gewalzt wird. Auf den texturierten und verchromten Walzen befinden sich formgebende Elemente, die sich im Zuge des Dressierens in den weichen zinkhaltigen Überzug abdrücken. In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Walzkraft ergo des einstellbaren Dressiergrads auf die Topografie, oberflächennahe chemische Zusammensetzung sowie die Kristallstruktur des ZM-Überzugs untersucht werden.

Gemäß den Aufnahmen mittels Konfokalmikroskop in Abbildung 88 bildet sich je nach Dressiergrad eine unterschiedliche Topografie auf der ZM-Oberfläche. Innerhalb der gescannten Bereiche mit einer repräsentativen Größe von $4 \times 4 \text{ mm}^2$ ist zu erkennen, wie sich durch das Dressieren auf dem Blech Vertiefungen und Erhebungen gebildet haben. Mit zunehmender Walzkraft werden die formgebenden Elemente auf der Dressierwalze tiefer in die zinkhaltige Beschichtung gedrückt und sowohl die arithmetische Mittenrauheit R_a , die Rautiefe R_z als auch die Spitzenzahl R_{pc} steigen. Auch das entwickelte Grenzflächenverhältnis S_{dr} des ZM-Blechs wächst mit höherem Dressiergrad.

Eine visuelle Darstellung der Zusammenhänge zwischen den Topografiekennwerten und dem Dressiergrad ist der Abbildung 89 zu entnehmen. Alle untersuchten Kenngrößen verzeichnen einen Anstieg mit zunehmender Walzkraft. Über den funktionellen Zusammenhang im Bereich der betrachteten Dressiergrade lässt sich aufgrund der geringen Datenmenge nur mutmaßen. Mit Blick auf die Erhöhung des Dressiergrads von 1,0 % auf 1,5 % nimmt das Wachstum der Spitzenzahl und der Mittenrauheit stark ab, während die Rautiefe sowie das entwickelte Grenzflächenverhältnis über den gesamten untersuchten Bereich einen eher linearen Zusammenhang aufzeigen. Die in Abbildung 89 dargestellten Datenpunkte für die R_a - und R_{pc} -Werte wurden daher durch Potenzfunktionen approximiert.

Bisher wurde der quantitative Einfluss des Dressierprozesses auf die Topografie anhand von Kennwerten beurteilt, die sich auf eine verhältnismäßig große Fläche des Überzugs beziehen. Im Folgenden soll jedoch durch REM-Aufnahmen qualitativ festgehalten werden, inwiefern die ZM-Oberfläche beim Dressieren mechanisch beansprucht wird. In Abbildung 90 ist die REM-Aufnahme (Beschleunigungsspannung von 5 kV, SE-Detektor) eines undressierten Überzugs ex FBA dargestellt, der wie bereits im Abschnitt 6.2.2 erläutert an seiner Oberfläche primäre Zinkkörner sowie eutektische Phasen aufweist, die zu Teilen verdunkelt beziehungsweise oxidiert sind. Bei Herabsenkung der Beschleunigungsspannung auf 0,2 kV werden die mittels REM erhaltenen Informationen wesentlich oberflächensensitiver und chemische Kontraste zwischen dem primären Zink und dem Eutektikum gehen verloren. Die Oberfläche des ZM-Überzugs erscheint dann unabhängig von der darunter befindlichen Phase in einem homogenen Grauton und weist an vereinzelt Stellen kleinste Bläschen und Poren auf.

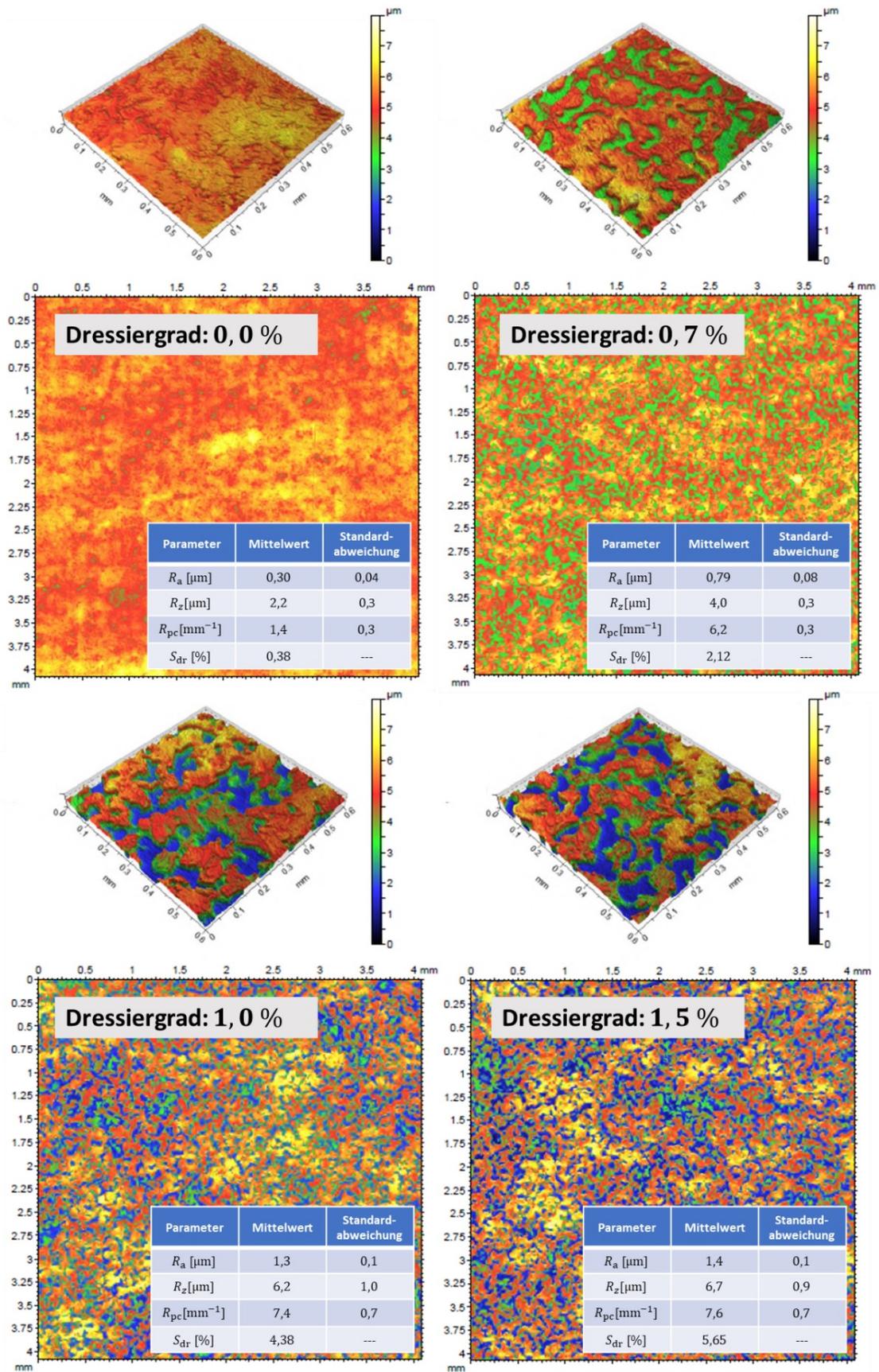


Abbildung 88: Konfokalmikroskopie-Aufnahmen und zugehörige Topografiekenwerte von in einer FBA produzierten und mit unterschiedlichen Dressiergraden dressierten ZM-Oberflächen.

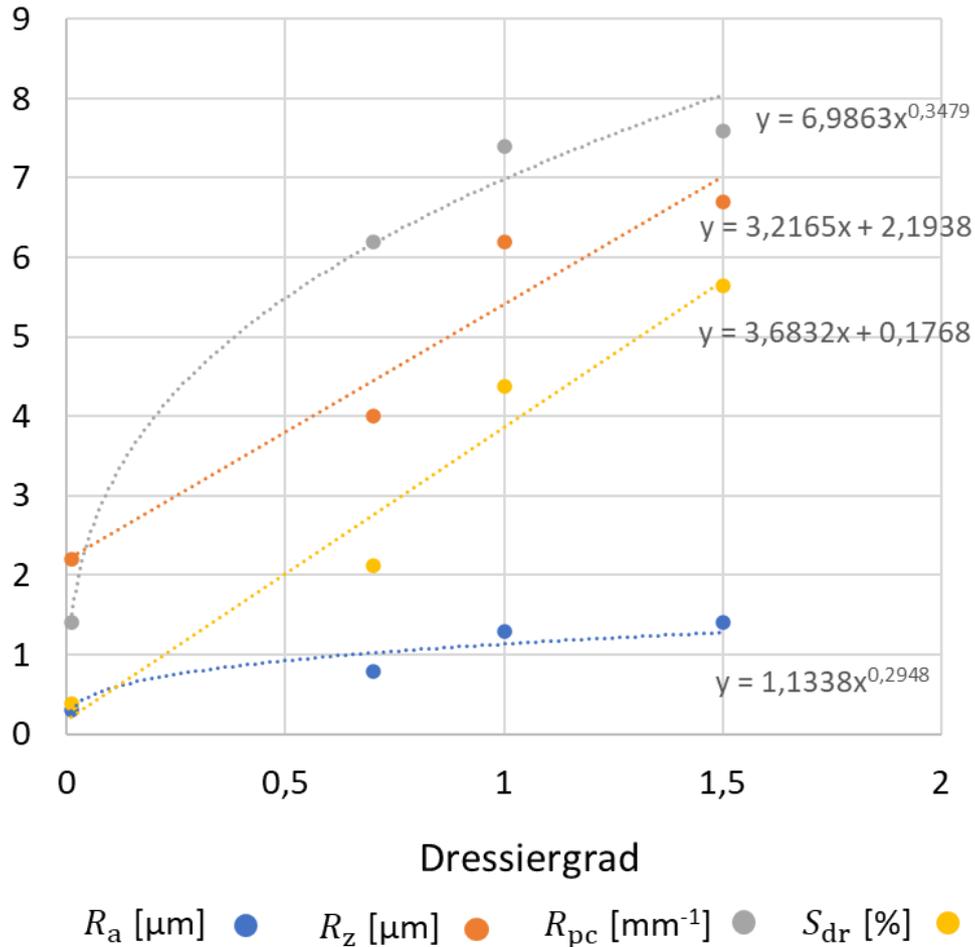


Abbildung 89: Verschiedene Topografiekenwerte der dressierten ZM-Oberfläche in Abhängigkeit des gewählten Dressiergrads. Für die Mittenrauheit und die Spitzenzahl wurde als Trendlinie eine Potenzfunktion, für die Rautiefe und das entwickelte Grenzflächenverhältnis ein linearer Trend gewählt.

Vergleicht man die REM-Aufnahmen der undressierten mit der dressierten ZM-Oberfläche (Dressiergrad 1,0 %), die in Abbildung 91 zu sehen ist, so sind die durch den Dressierprozess hervorgerufenen Vertiefungen eindeutig über den Topografiekontrast des SE-Detektors zu erkennen. Zudem können im Rahmen der oberflächensensitiven Betrachtung mit einer Beschleunigungsspannung von 0,2 kV keine besonderen Materialkontraste zwischen dem Dressiertal und dem -plateau detektiert werden. Auffällig nach dem Dressieren sind allerdings mikroskopisch kleine Falten, die am Übergang zwischen Tal und Plateau entstehen.

Neben der Topografie wurden mithilfe von EBSD die kristallinen Eigenschaften des dressierten ZM-Überzugs näher untersucht. Bei der Betrachtung des Schliffs in Abbildung 92 lassen sich durch die Dressierwalze beanspruchte sowie unbeanspruchte Blechbereiche ausmachen. Auflösungs- und präparationsbedingt werden mittels EBSD lediglich zwei Phasen nachgewiesen: die α -Fe-Phase, die dem Stahlsubstrat zuzuordnen ist, und die Zink-Phase aus dem Überzug. Die kleinen Aluminium- und MgZn_2 -Strukturen im Eutektikum verschmieren durch die Präparation des Schliffs und sind daher durch EBSD nicht aufzulösen, beziehungsweise werden diese in der Phasenanalyse fälschlicherweise als Zink identifiziert.

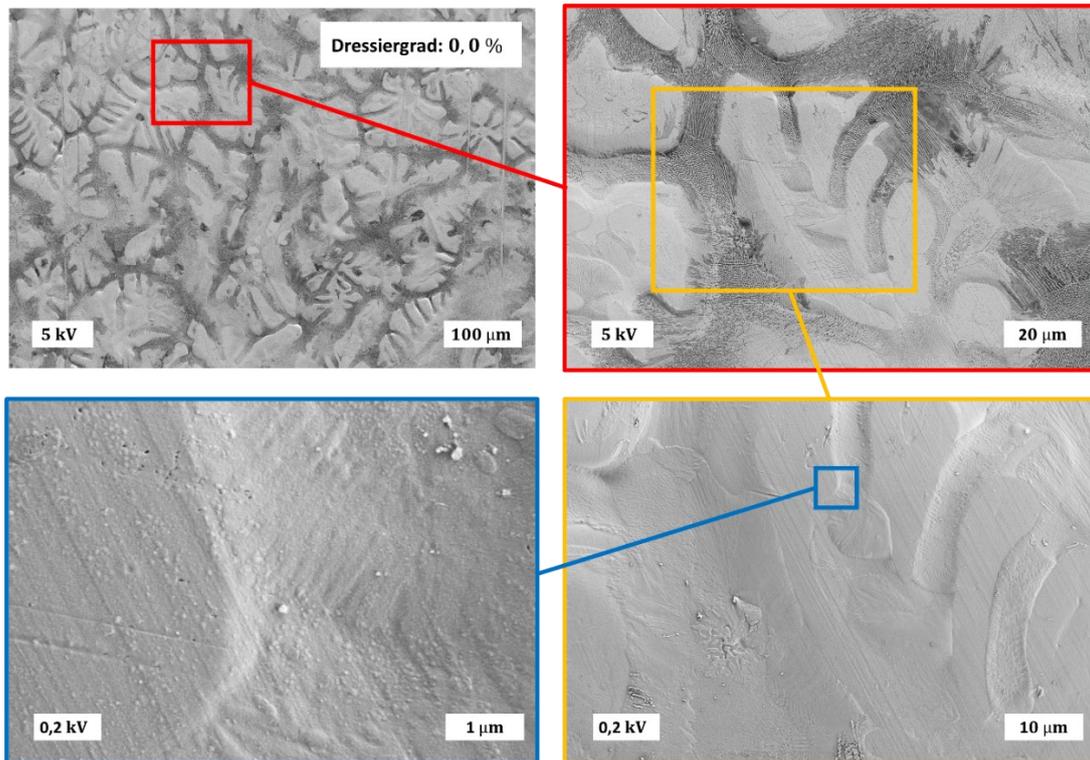


Abbildung 90: REM-Aufnahmen einer undressierten ZM-Oberfläche aus einer Feuerbeschichtungsanlage. Die Bilder bei 5 kV wurden mittels SE-Detektor, diejenigen bei 0,2 kV mittels SE-Inlens-Detektor aufgenommen.

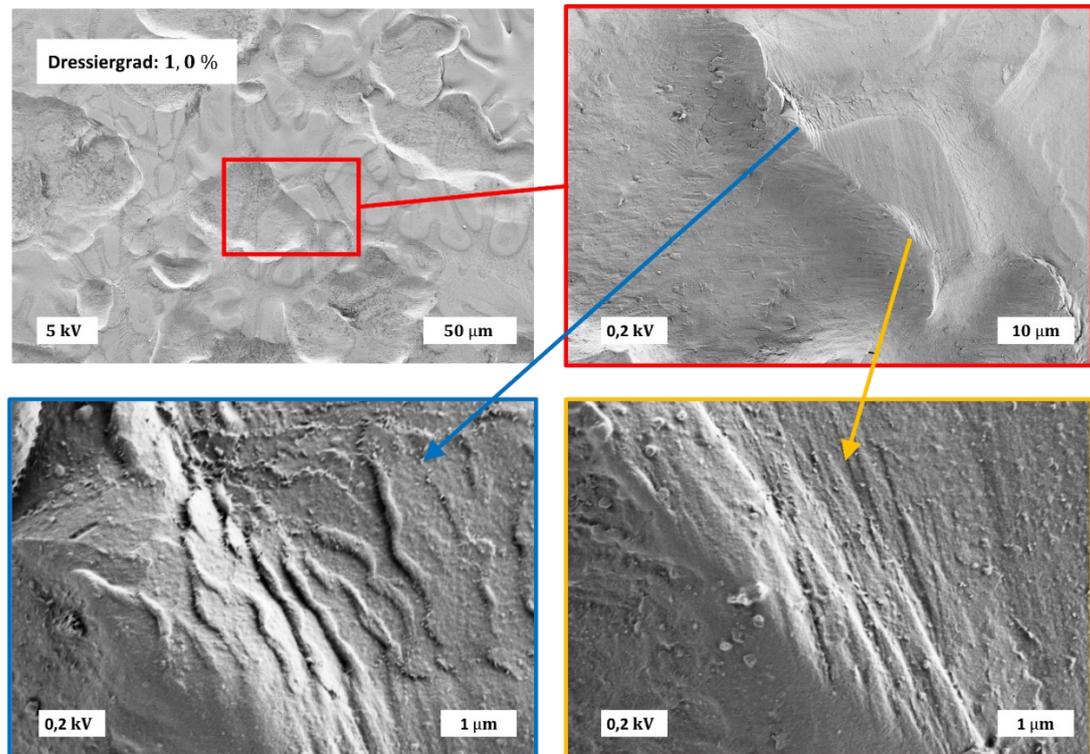


Abbildung 91: REM-Aufnahmen einer dressierten ZM-Oberfläche aus einer Feuerbeschichtungsanlage mit Dressiergrad 1,0 %. Die Bilder bei 5 kV wurden mittels SE-Detektor, diejenigen bei 0,2 kV mittels SE-Inlens-Detektor aufgenommen.

Durch die Orientierungsdarstellung stellt man fest, dass ein Korn eines Zinkmischkristalls im mechanisch unbeanspruchten Bereich des Überzugs eine feste Orientierung besitzt. Diese kann sich von der Orientierung des Nachbarkorns unterscheiden. Durch die mechanischen Beanspruchungen im Dressiertal wiederum wird das zuvor einheitlich orientierte Zinkkorn in mehrere kleine Körner mit verschiedenen Orientierungen umgewandelt.

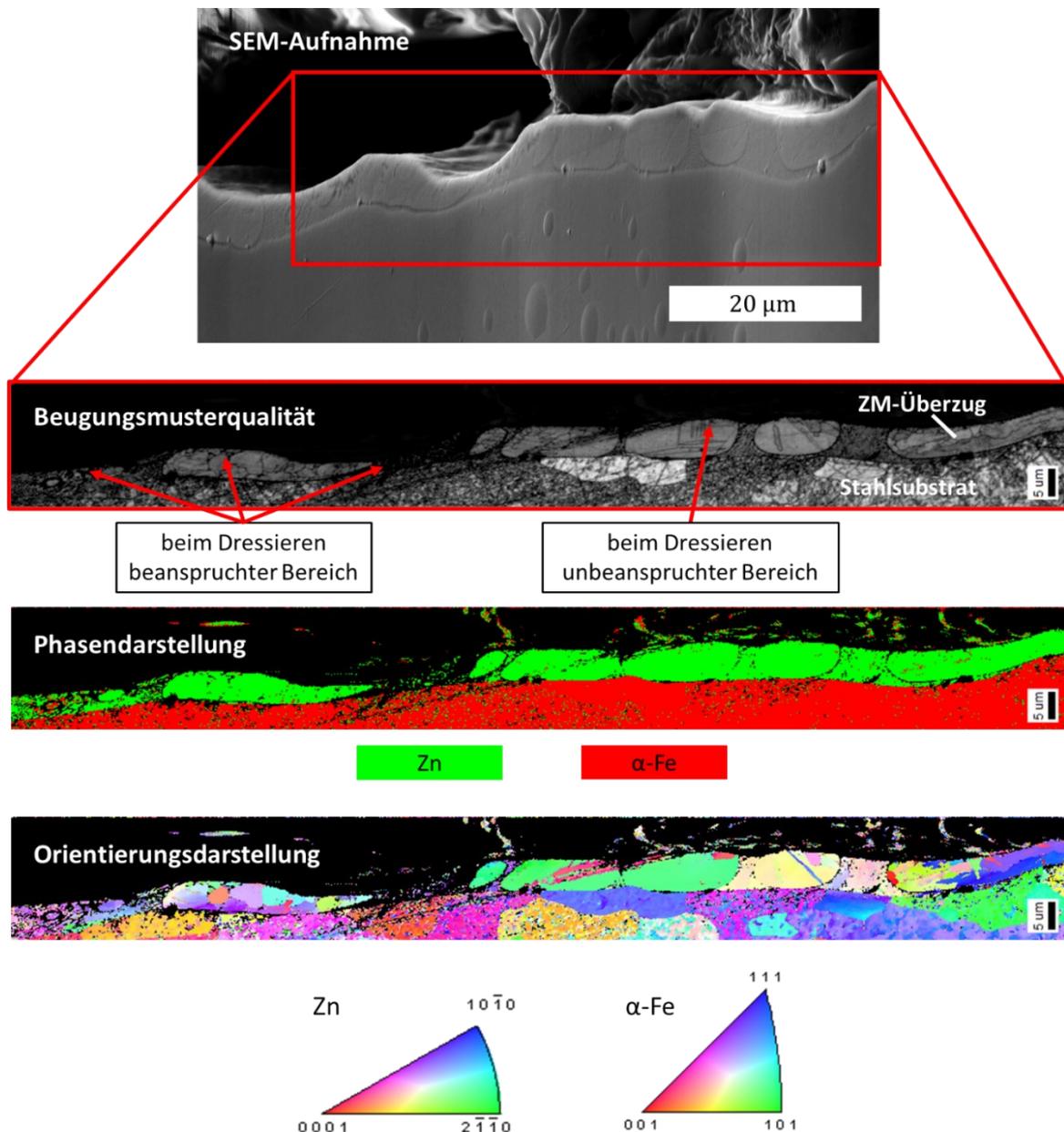


Abbildung 92: REM-Aufnahme des Schiffs eines dressierten ZM-Überzugs mit Dressiergrad 1,0 % samt und zugehörige EBSD-Untersuchungen der Beugungsmusterqualität, der detektierten Kristallphasen sowie der Orientierung dieser Phasen (von oben nach unten).

Es stellt sich demnach die Frage, inwiefern die chemische Zusammensetzung der Oberfläche durch den Dressierprozess verändert wird. Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurde mithilfe der FIB-Präparation aus einem Dressierabdruck eine Lamelle entnommen, die in der Folge im TEM mittels EDX untersucht worden ist. In der Abbildung 93 sind REM-Aufnahmen

des gewählten Dressiertals, der daraus entnommenen Lamelle sowie die zugehörigen EDX-Analysen dargestellt. Dabei wurde die oberflächennahen Schichten auf einem primären Zinkkorn (A), dem Eutektikum (C) sowie dem Übergang dieser beiden Regionen (B) mit Blick auf ihre chemische Beschaffenheit analysiert.

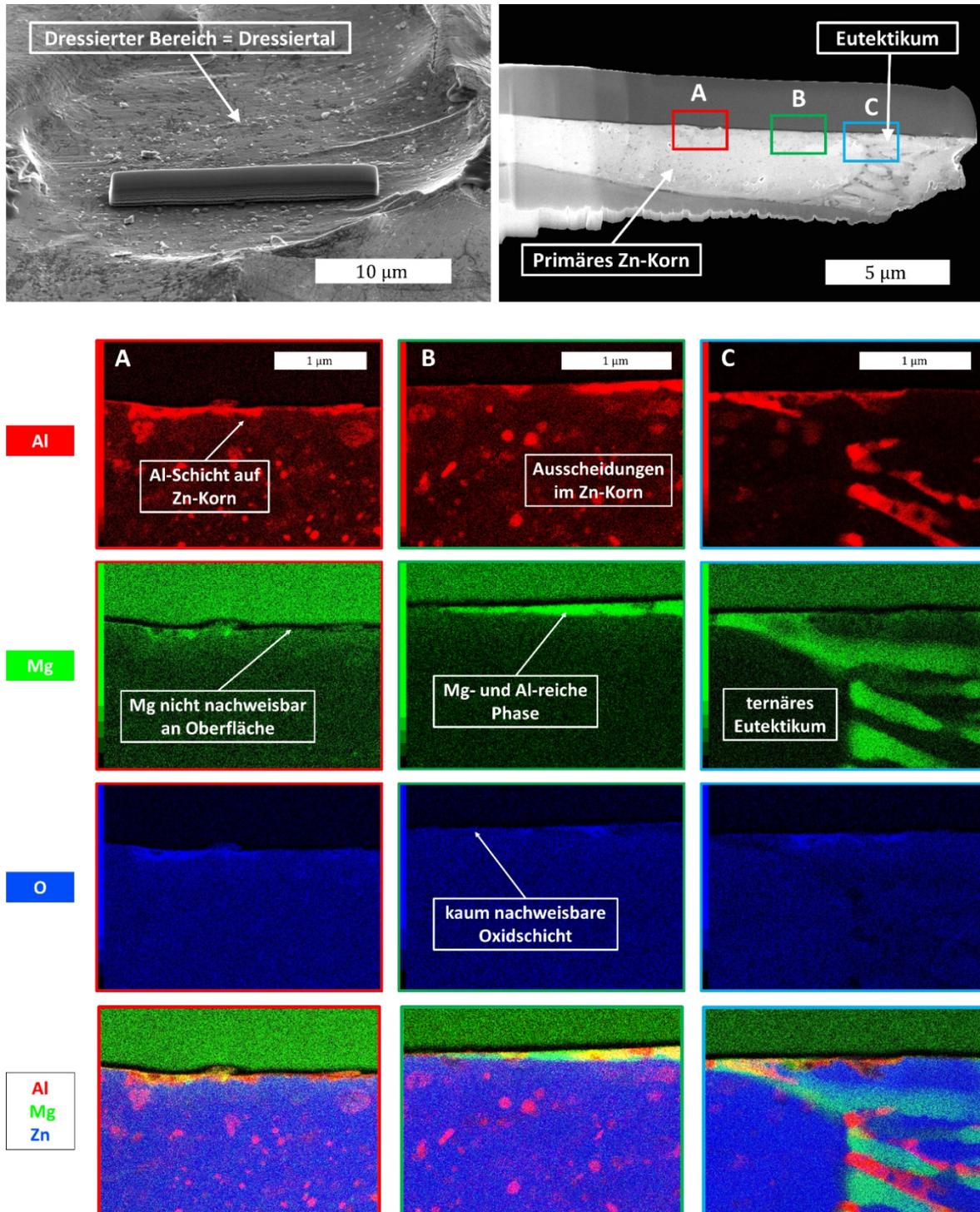


Abbildung 93: Elementverteilungsbilder aufgenommen mittels TEM-EDX von FIB-Lamelle, die aus einem dressierten Tal-Bereich einer dressierten ZM-Oberfläche ex FBA hergestellt worden ist (Dressiergrad 1,0 %). Bereich A bezieht sich auf das primäre Zinkkorn, Bereich C auf die eutektische Phase und Bereich B auf den Übergang beider Phasen.

Auf dem primären Zinkkorn kann nach der mechanischen Beanspruchung des Dressierens eine aluminiumreiche Schicht detektiert werden, die an manchen Stellen eine Dicke von bis zu 200 nm aufweist. Im Vergleich zur undressierten Variante ex FBA in Abbildung 74 sind auf diesem dressierten Zinkkorn kein flächendeckender magnesiumreiche Film und keine durchgehende Oxidschicht vorhanden. Im Zinkkristall finden sich eine Vielzahl von Aluminium-Ausscheidungen.

Am Übergang von Zinkkorn und Eutektikum werden wie beim undressierten ZM-Überzug magnesium- und aluminiumreiche Phasen detektiert, die im Falle der dressierten Oberfläche jedoch weniger starke Oxidbelegungen mit sich bringen.

Auch auf dem dressierten ternären Eutektikum (Bereich C in Abbildung 93) sind vereinzelt Sauerstoffsignale zu finden, die aus oxidierten Aluminiumphasen hervorgehen. Im Vergleich zum undressierten System finden man auf allen betrachteten Regionen des Dressierabdrucks dünnere, nicht zusammenhängende Oxidschichten.

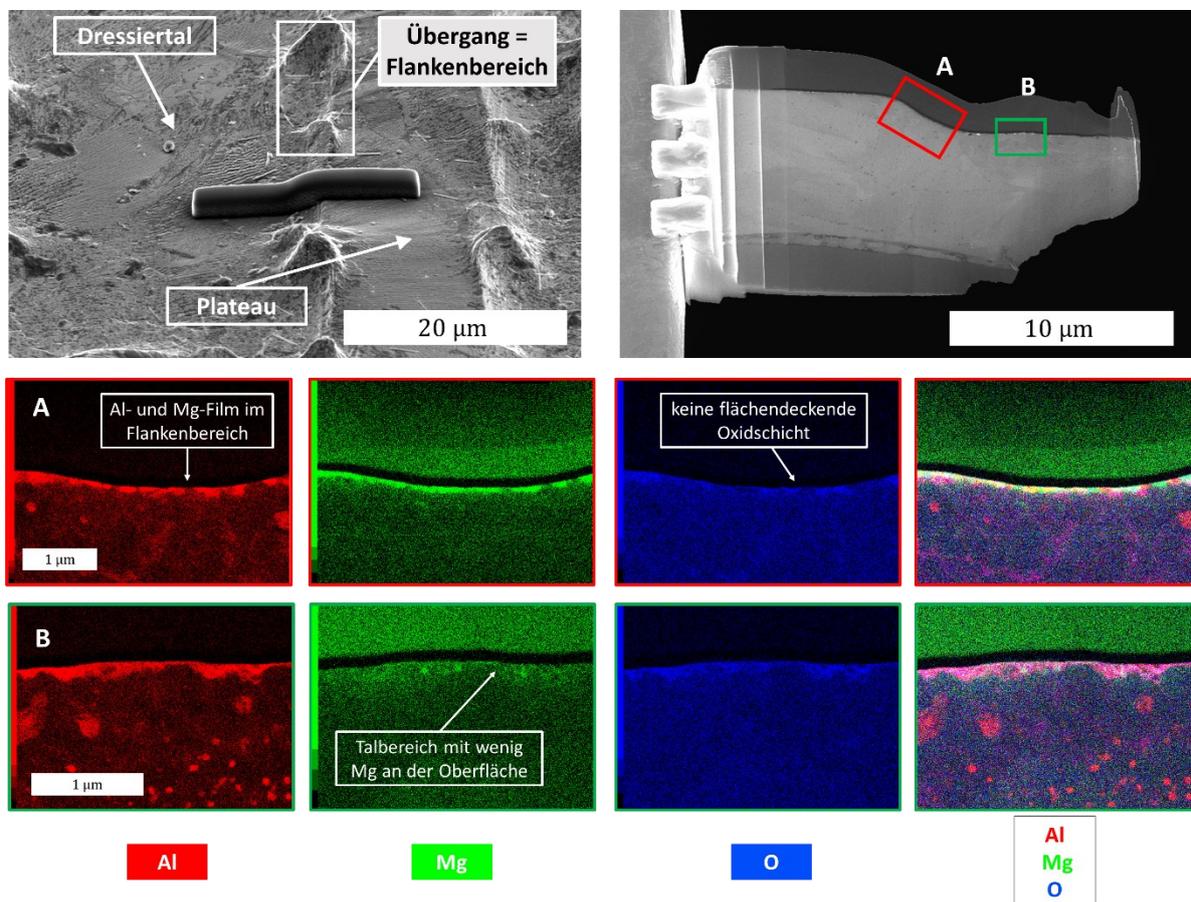


Abbildung 94: Elementverteilungsbilder aufgenommen mittels TEM-EDX von FIB-Lamelle, die aus dem Übergang von Tal- und Plateau-Bereich einer dressierten ZM-Oberfläche ex FBA hergestellt worden ist (Dressiergrad 1,0 %). Bereich A bezieht sich auf den Flankenbereich und Bereich B auf das Dressiertal, wobei in beiden Fällen das primäre Zinkkorn verformt wird.

Zusätzlich zum Dressiertal, in dem die Krafteinwirkung der formgebenden Elemente senkrecht zur Oberfläche des Überzugs steht, wurde mittels TEM-EDX der Flankenbereich, also der Übergang zwischen Dressiertal und -plateau untersucht. In Abbildung 94 ist die zugehörige FIB-

Lamelle gezeigt und umfasst ein zusammenhängendes primäres Zinkkorn. Während im Dressiertal wieder das Sauerstoff- mit dem Aluminiumsignal korreliert, wird nahezu kein Magnesium detektiert. Entlang der Flanke wiederum kann eine durchgehende aluminium- und magnesiumreiche Schicht nachgewiesen werden, die an manchen Stellen Sauerstoff enthält.

Aus den vorangegangenen TEM-EDX-Analysen geht unter anderem hervor, dass im Vergleich zum undressierten ZM-Überzug in den mechanisch beanspruchten Bereichen des dressierten Blechs tendenziell weniger Sauerstoff und Magnesium vorliegen. Das Sauerstoffsignal korreliert hierbei häufig mit Aluminiumphasen, die demnach in oxidischer Form vorliegen könnten. Um den Einfluss des Dressierens auf die ersten Atomlagen der Oberfläche des ZM-Überzugs besser einschätzen zu können, wurden ToF-SIMS-Untersuchungen durchgeführt, die in Abbildung 95 dargestellt sind.

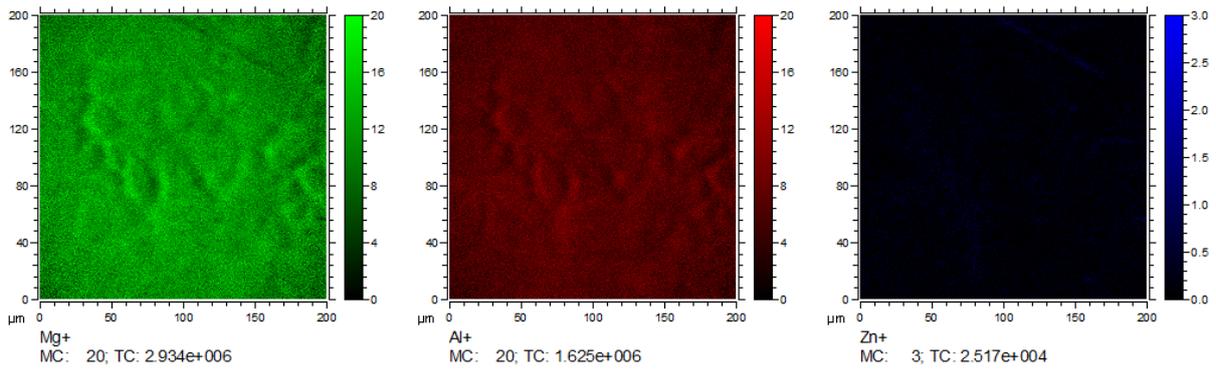
Die Abbildung 95a zeigt die Verteilungsbilder der Mg^+ , Al^+ und Zn^+ Ionen, die mittels ToF-SIMS im lateral hochaufgelösten Modus auf einem Bereich von $200 \times 200 \mu m^2$ auf einer undressierten ZM-Oberfläche gemessen wurden. Während flächendeckend Aluminium- und Magnesiumsignale auf der Oberfläche zu finden sind, können keine signifikanten Mengen an Zink in den obersten Atomlagen detektiert werden.

Anders verhält es sich mit dem Zinksignal auf der mit einem Dressiergrad von 1,0 % gewalzten ZM-Oberfläche in Abbildung 95b. Dort, wo die formgebenden Elemente der Walze das Blech im Zuge des Dressierprozesses berührt haben, wird mittels ToF-SIMS ein erhöhtes Zinksignal gemessen. Gleichzeitig kann eine Reduktion des Magnesiumsignals in diesen Bereichen der Blechoberfläche registriert werden.

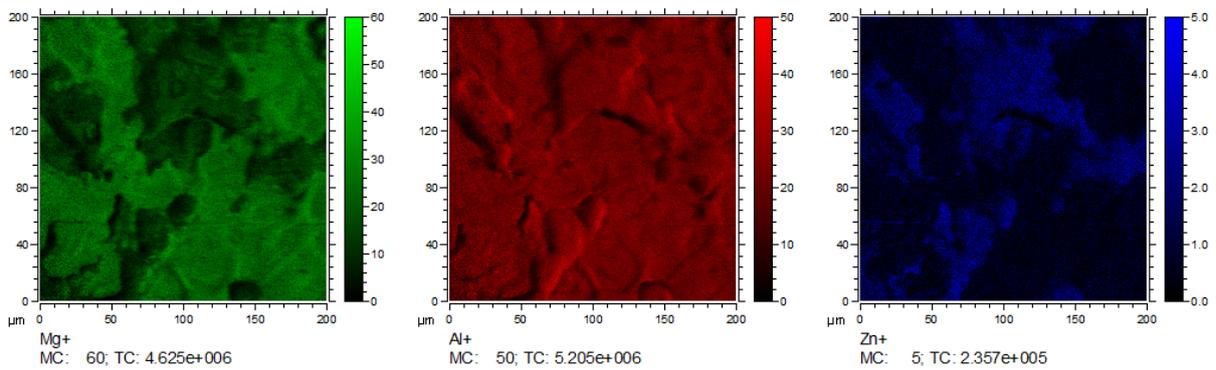
In Abbildung 95c ist der Zusammenhang zwischen dem Dressiergrad und den zueinander ins Verhältnis gesetzten ToF-SIMS-Intensitäten der Magnesium-, Aluminium- und Zinksignale. Hierbei wurde im Modus hoher Massenauflösung auf einer Scanfläche der Größe $5 \times 5 mm^2$ dargestellt. Es sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass die dort dargestellten relativen Anteile der Intensitäten keine quantitativen Aussagen über die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche zulassen. Dennoch kann den Ergebnissen entnommen werden, dass mit zunehmendem Dressiergrad der relative Anteil von Magnesium an der unmittelbaren Oberfläche kontinuierlich abnimmt, während der Aluminium- und Zinkanteil zunehmen.

Zusätzlich wurde anhand der XPS-Analysen von dressierten ZM-Überzügen der Einfluss des Abstreifgases untersucht. In der Tabelle 14 sind die absoluten Elementkonzentrationen von Oberflächen aufgeführt, die mit Stickstoff beziehungsweise Luft abgeblasen und im Anschluss dressiert worden sind. Die Elementkonzentrationen deuten einerseits darauf hin, dass auf dem mit Luft abgeblasenen ZM-Überzug wesentlich dickere Oxidschichten im Vergleich zu dem mit Stickstoff abgeblasenen Überzug entstehen. Andererseits schwanken die gemessenen Konzentrationen auf der mit Luft abgeblasenen Probe wesentlich mehr. Geringe Siliziumgehalte, die auf dieser Probe nachgewiesen werden können, könnten aus dem siliziumhaltigen Schmiermittel des Aggregats resultieren, das die Umgebungsluft einsaugt und zur Schichteinsetzung auf den Überzug geblasen wird. Weiterführende Untersuchungen an dem mit Luft abgeblasenen System wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

a) Dressiergrad: 0,0 %



b) Dressiergrad: 1,0 %



c) Relative Signalintensitäten aus $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ToF-SIMS-Scan

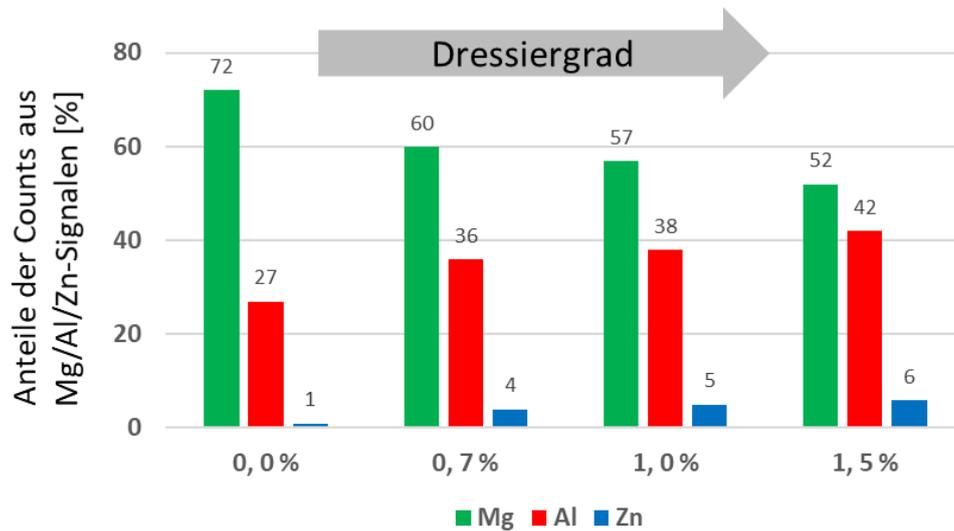


Abbildung 95: Mit der ToF-SIMS aufgenommene Verteilungsbilder (Mg^+ , Al^+ , Zn^+) zweier ZM-Oberflächen mit Dressiergrad 0,0 % (a) und 1,0 % (b). Hierbei wurde eine Fläche von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ gerastert und der lateral hochaufgelöste Messmodus gewählt. Die relativen Intensitäten dieser drei Elementsignale in Abhängigkeit des Dressiergrads beziehen sich auf eine Scanfläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ und wurden im Modus mit hoher Massenauflösung aufgenommen (c).

Tabelle 14: Mittels XPS gemessene Elementkonzentrationen (Survey-Spektrum, Mittelung aus fünf Messungen) zweier in einer FBA hergestellter ZM-Oberflächen, die nach Schmelztauchveredelung mit unterschiedlichen Prozessmedien (Stickstoff/Luft) abgeblasen und im Anschluss dressiert (Dressiergrad 1,0 %) und beölt worden sind. Die Spektren wurde nach Entfernen der Beölung mittels Spritzentfettung (2-Propanol und n-Heptan) aufgenommen.

Abstreifgas	absolute Elementkonzentration gemessen mittels XPS [At. %]												Oxidschichtdicke (nm@SiO)	
	C		O		Zn		Al		Mg		Si			
	MW	STA	MW	STA	MW	STA	MW	STA	MW	STA	MW	STA	MW	STA
Stickstoff	40	0	46	0	3	0	8	0	4	0	-	-	49	3
Luft	67	9	26	7	2	1	4	2	1	0	1	1	98	21

6.2.4 Einfluss der Alterung auf die Oxidschicht des ZM-Überzugs

Ein weiterer Punkt, der im Rahmen dieser Arbeit beleuchtet werden soll, ist die Veränderung, der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten des dressierten sowie beölte beziehungsweise unbeölte ZM-Überzugs mit der Zeit. Im Detail wird das zeitliche Wachstum der Oxidschicht sowie deren laterale Verteilung auf der Oberfläche mit fortschreitender Lagerdauer untersucht.

Die laterale Verteilung von Oxiden auf der ZM-Oberfläche wurde qualitativ mithilfe von EDX-Scans im REM bestimmt. Hierfür sind zunächst in Abbildung 96 drei Bereiche eines dressierten Überzugs im Ausgangszustand vor Alterung dargestellt. Im Zuge der oberflächenanalytischen Untersuchungen wurde die zuvor unbeölte ZM-Oberfläche mit organischen Lösemitteln (2-Propanol und n-Heptan) entfettet. Die aufgenommenen REM-Aufnahmen der drei Bereiche umfassen dressierte sowie undressierte Regionen des Überzugs. Bereits im Ausgangszustand zeigt die EDX-Analyse der ZM-Oberfläche lokal leicht unterschiedliche Sauerstoffsignale, wobei in den dressierten Bereichen des Blechs tendenziell mehr Sauerstoff nachgewiesen werden kann als auf den undressierten Erhebungen. Auch vom mechanisch beanspruchten Flankenbereich beziehungsweise der Dressierkante geht ein Sauerstoffsignal aus. Zusätzlich ist die Überlagerung der RGB-Darstellung des Aluminium-, Magnesium- und Sauerstoffsignals mit den zugehörigen REM-Aufnahmen angegeben. Auf allen analysierten Bereichen können hierdurch eutektische sowie magnesiumreiche Phasen auf der Blechoberfläche identifiziert werden. An den Stellen, wo in der RGB-Darstellung lediglich grüne Magnesiumsignale zu sehen sind, kann gemäß den Ergebnissen aus Abschnitt 6.2.1 davon ausgegangen werden, dass intermetallische $MgZn_2$ -Phasen vorliegen.

Weitere mit organischem Lösemittel entfettete ZM-Bleche wurden im Klimaschrank unter den im Abschnitt 6.1.3 genannten Bedingungen gelagert. Durch die wöchentliche Entnahme eines Blechs und ein anschließendes Mapping der Oberfläche mittels EDX können Aussagen über das Wachstum sauerstoffreicher Phasen auf der Oberfläche getroffen werden. In der Abbildung 97 kann die chemische Beschaffenheit der gealterten ZM-Überzüge anhand von REM-Aufnahmen und EDX-Elementverteilungsbildern beschrieben werden.

Nach einer Woche im Klimaschrank sind noch keine großen Unterschiede im Vergleich zum Ausgangszustand erkennbar. Das heißt, dass von mechanisch beanspruchten Bereichen im Dressiertal mehr Sauerstoffsignal ausgeht. Gleichzeitig ist im REM auf dem untersuchten

Dressierplateau der Probe nach einer Woche Lagerung eine teilweise Verdunklung der eutektischen Phase im Massenkontrastbild zu sehen, die mit einem intensiven Sauerstoffsignal korreliert. Da eine derartige Korrelation ebenfalls im Rahmen der Charakterisierung der undressierten ZM-Oberfläche ex FBA in Abschnitt 6.2.1 festgestellt worden ist, kann ein Zerfall der Phasen im Eutektikum in ihre jeweiligen Oxide prinzipiell bereits vor Alterung stattgefunden haben.

Nach zweiwöchiger Alterung im Klimaschrank ist das Sauerstoffsignal wieder vorrangig den mechanisch beanspruchten Bereichen im Dressiertal, der Dressierkante sowie eutektischen Phasen auf dem Plateau zuzuordnen. Im Gegensatz zum Bereich, der eine Woche gelagert worden ist, erstreckt sich die zusammenhängende Fläche des oxidierten Eutektikums über einen größeren Bereich.

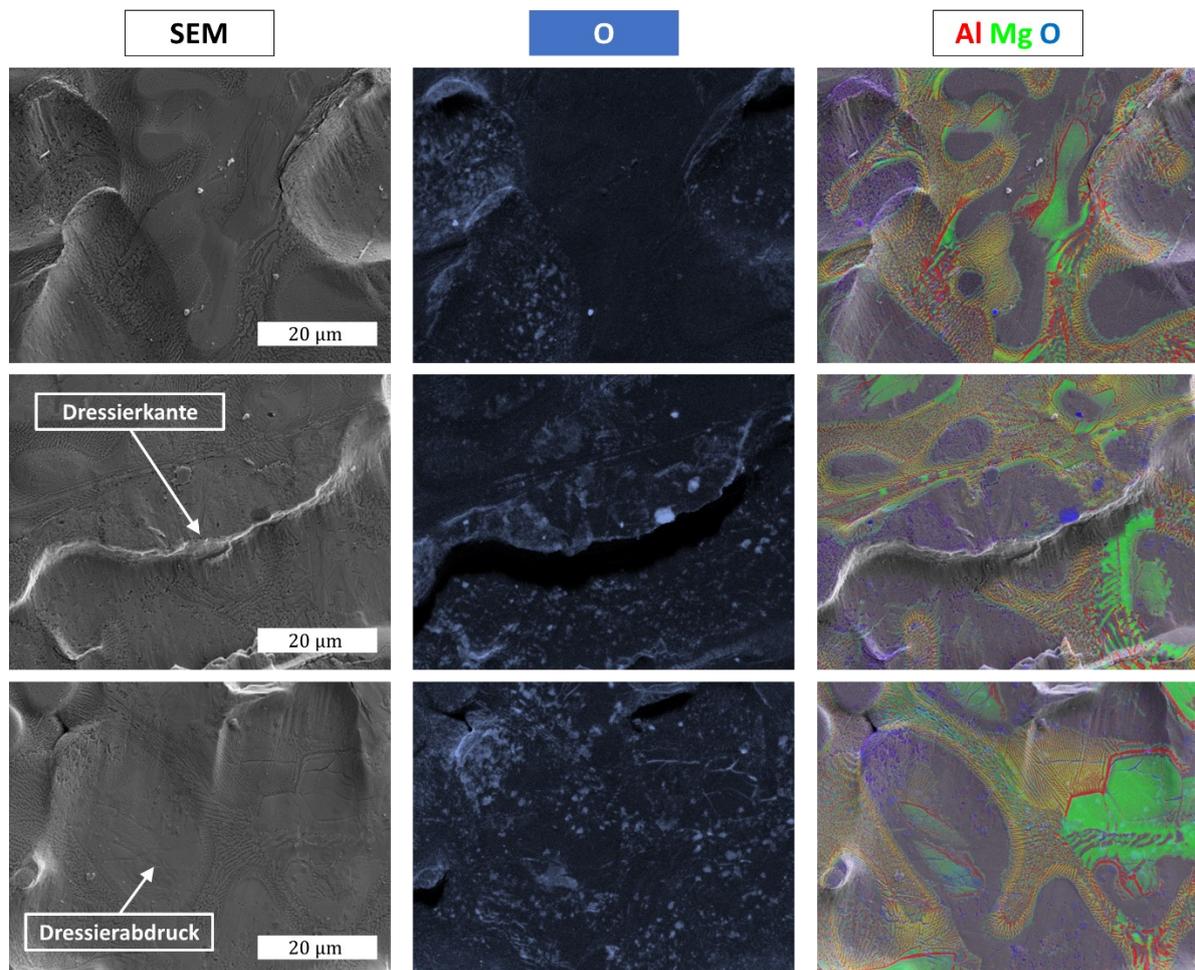


Abbildung 96: REM-Massenkontrastbilder von dressierten Bereichen einer ZM-Oberfläche im Ausgangszustand (links), Sauerstoffsignal aufgenommen mittels REM-EDX (Mitte), Überlagerung der EDX-Signale von Aluminium, Magnesium und Sauerstoff in einer RGB-Darstellung mit der REM-Aufnahme (rechts).

Auf der Probe, die den Bedingungen des Klimaschranks für drei Wochen ausgesetzt worden ist, wurden flächendeckend intensivere Sauerstoffsignale registriert. Ein Großteil des Signals entstammt dabei wieder den mechanisch beanspruchten Stellen des Dressierabdrucks und

den Materialaufschüben an den Dressierkanten. Zudem liegt ein hoher Anteil des abgebildeten Eutektikums in oxidischer Form vor.

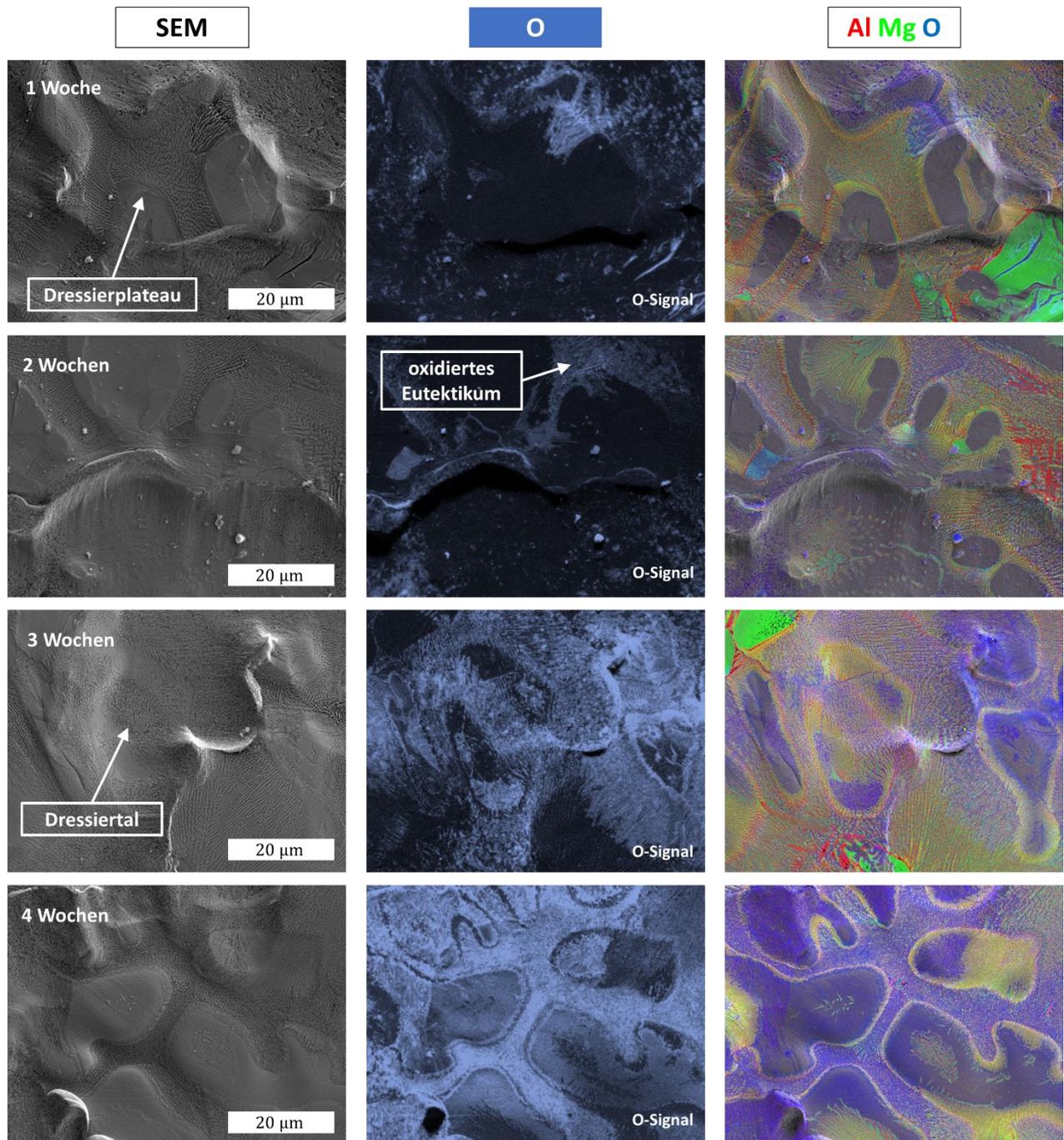


Abbildung 97: REM-Massenkontrastbilder von dressierten Bereichen einer ZM-Oberfläche nach wöchentlicher Alterung im Klimaschrank (vergleiche 6.1.3) im unbeölten Zustand (links), Sauerstoffsignal aufgenommen mittels REM-EDX (Mitte), Überlagerung der Signale von Aluminium, Magnesium und Sauerstoff in einer RGB-Darstellung mit der REM-Aufnahme (rechts).

Die vierwöchige Alterung im unbeölten Zustand bewirkt eine nahezu vollständige Oxidation des gesamten analysierten Bereichs, wobei lediglich Zinkkörner in undressierten Bereichen zu Teilen von der Oxidation ausgeschlossen sind. Aus den Ergebnissen in Abbildung 97 lässt sich

interpretieren, dass mit zunehmender Lagerdauer bereits oxidierte Phasen wie mechanisch beanspruchte Stellen im Dressierabdruck sowie oxidiertes Eutektikum wachsen und sich lateral entlang der Oberfläche ausbreiten.

Neben der Alterung im Klimaschrank, bei der in Zyklen die Temperatur sowie der Feuchtigkeitsgehalt der Umgebung variiert wird, wurden ZM-Bleche zusätzlich im Labor an Raumluft gelagert. An diesen Proben mit nahezu konstanten klimatischen Lagerbedingungen wurden im monatlichen Turnus die chemische Zusammensetzung der Oberfläche sowie die Oxidschichtdicke mittels XPS untersucht. Die zugehörigen XPS-Messwerte von sowohl unbeöhlten als auch beöhlten ZM-Oberflächen in einem Lagerzeitraum von insgesamt vier Monaten sind in der Abbildung 98 dargestellt.

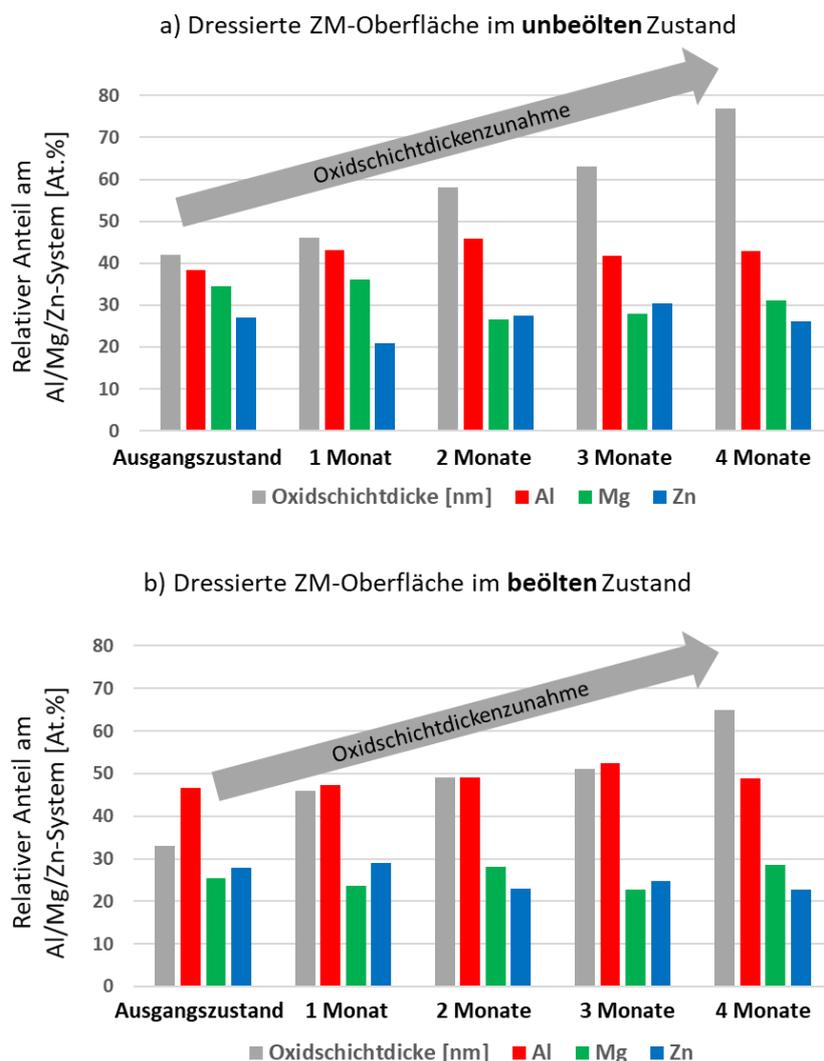


Abbildung 98: Mittels XPS gemessene Oxidschichtdicken und zueinander ins Verhältnis gesetzte atomare Anteile der Elemente Al, Mg und Zn dressierter ZM-Oberflächen im a) unbeöhlten und b) beöhlten Zustand, die über mehrere Monate an Luft in Laboratmosphäre gelagert worden sind.

Anhand der XPS-Ergebnisse in Abbildung 98 wird deutlich, dass auch an Raumluft gelagerte ZM-Bleche mit zunehmender Lagerzeit ein Wachstum der oxidischen Phasen an der

Oberfläche verzeichnen. Sowohl im unbeöhlten als auch im beöhlten Zustand nimmt die gemessene Oxidschichtdicke kontinuierlich von Monat zu Monat zu, wobei die Dicke auf dem beöhlten Blech verhältnismäßig niedrigere Werte annimmt. Erste Schritte der Oxidation werden demnach durch eine Beöhlung des ZM-Überzugs verlangsamt.

Bei Betrachtung der relativen atomaren Anteile von Aluminium, Magnesium und Zink der an Raumluft gelagerten Oberflächen fällt auf, dass diese im jeweils unbeöhlten oder beöhlten Zustand mit der Zeit nahezu konstant bleiben. Vergleicht man jedoch die chemische Zusammensetzung der unbeöhlten ZM-Oberfläche mit derjenigen die zuvor beöht war, so lässt sich auf dem unbeöhlten System ein leicht erhöhter relativer Magnesiumanteil nachweisen. Es ist also denkbar, dass die Ölschicht mit dem ZM-Überzug derart wechselwirkt, dass Magnesiumanteile von der Oberfläche entfernt werden und so darunter befindliches Aluminium zum Vorschein kommt.

6.2.5 Einfluss von alkalischen und sauren Prozessmedien auf die oberflächennahe chemische Zusammensetzung des ZM-Überzugs

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss von verschiedenen Prozessmedien auf die chemische Zusammensetzung der ZM-Oberfläche bestimmt werden, indem Proben, in der Regel in einem Tauchverfahren, mit einer behandelnden Lösung wechselwirken und anschließend oberflächenanalytisch mittels GD-OES, XPS oder ToF-SIMS untersucht werden. Dabei werden ZM-Bleche mit industriellen Reinigern oder mit einfachen sauren beziehungsweise alkalischen Lösungen behandelt. Die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten wird dabei durch die jeweiligen Anteile von Aluminium, Magnesium und Zink beurteilt.

Um den Einfluss des pH-Werts auf die sich ergebende chemische Beschaffenheit der Oberfläche analysieren zu können, wurden ZM-Bleche mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen behandelt. Zusätzlich wurde für bestimmte Systeme geprüft, inwiefern sich eine Änderung der Lösungstemperatur oder der Behandlungszeit des Mediums auf die chemische Zusammensetzung des Überzugs nach Behandlung auswirkt.

In Abbildung 99 finden sich GD-OES-Tiefenprofile sowie die chemischen Zusammensetzungen der Oberfläche von undressierten ZM-Überzügen bestimmt mittels GD-OES und XPS. Dabei wurden industrielle Reiniger sowohl alkalischer als auch saurer Natur durch ein Spritzverfahren appliziert und im Anschluss mit VE-Wasser gespült.

Hinsichtlich der Tiefenprofile sind in Abbildung 99 also die Verläufe verschieden gereinigter ZM-Oberflächen für ein spezifisches Element (Aluminium, Magnesium oder Zink) dargestellt. Bei Betrachtung der ersten 150 nm der Profile wird deutlich, dass sich insbesondere die Verläufe des Magnesium- und Zinksignals nach alkalischer Reinigung kaum von denen der unbehandelten Referenz unterscheiden. Lediglich die Intensität des Aluminiumsignals im Bereich zwischen 15 und 80 nm wird durch die alkalische Behandlung des Blechs leicht reduziert. Nach den sauren Reinigungen kann in beiden Fällen zusätzlich ein Abfall des oberflächennahen Aluminiumsignals in den ersten 10 nm registriert werden. Zudem wird durch die saure Behandlung unabhängig vom verwendeten Reinigersystem die Intensität des oberflächennahen Magnesiumsignals reduziert, während die Intensität des Zinksignals im selben Bereich einen Anstieg zu verzeichnen hat.

Quantitativere Aussagen werden durch die Integration der Signalkurven entlang der ersten 75 nm möglich, indem die jeweiligen Integrale von Aluminium, Magnesium und Zink in diesem Bereich relativ ins Verhältnis gesetzt und in Atomkonzentrationen umgerechnet werden. Bei Betrachtung des entsprechenden Balkendiagramms in Abbildung 99 und der mittels GD-OES bestimmten relativen Elementkonzentrationen ist mit Blick auf die sauer behandelten Proben ein Anstieg des Zinkanteils von etwa 80 At.% auf circa 87 At.% zu sehen. Im Gegensatz hierzu fällt der relative Anteil von Magnesium im Falle der sauren Behandlung von fast 12 At.% auf 4 bis 6 At.%.

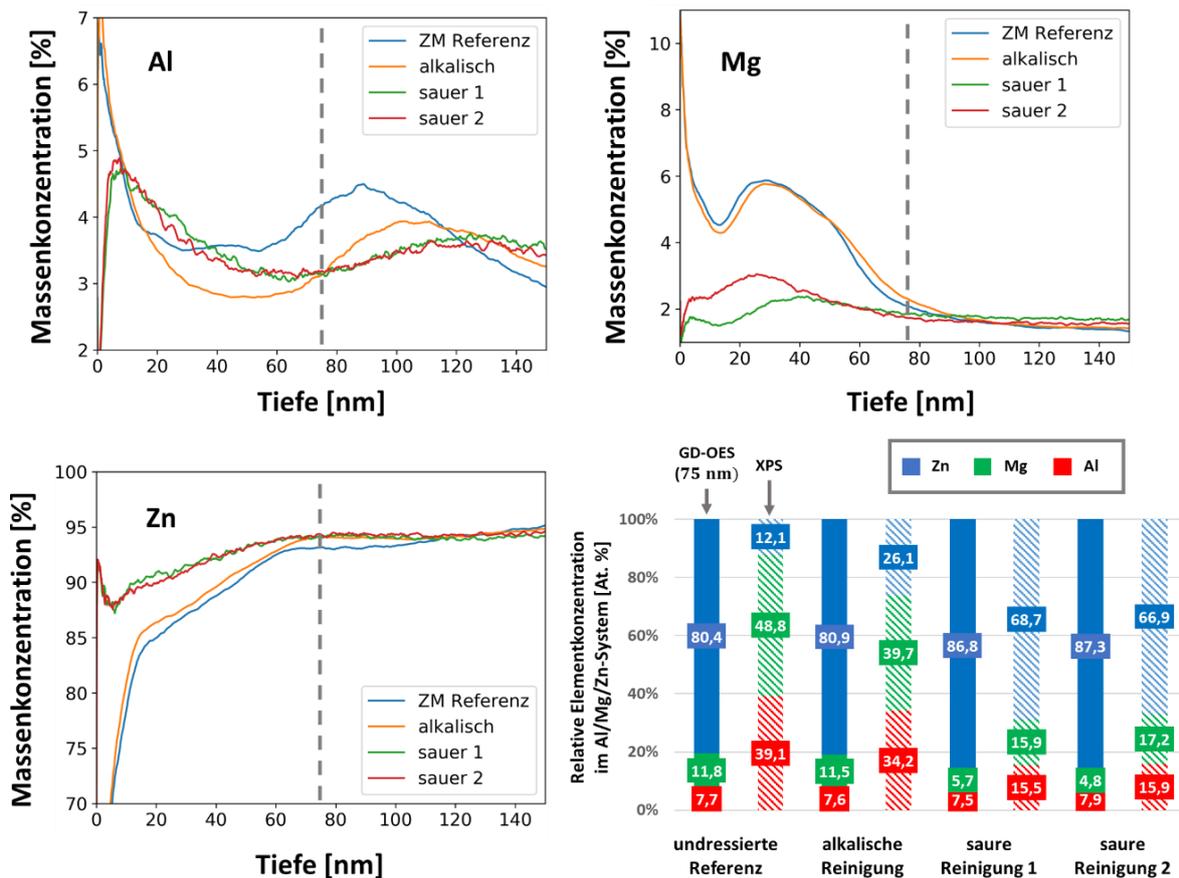


Abbildung 99: GD-OES Tiefenprofile und anteilige Konzentration von Zn, Mg und Al einer undressierten ZM-Referenz ex FBA vor, nach alkalischer beziehungsweise saurer Reinigung 1 und 2 gemessen mittels GD-OES (integriertes Signal der ersten 75 nm) und XPS (schraffierte Balken). Die Reiniger wurden durch ein Spritzverfahren appliziert, die Bleche im Anschluss mit VE-Wasser gespült.

Die mittels XPS ermittelten relativen Elementkonzentrationen, die ebenfalls im Balkendiagramm der Abbildung 99 enthalten sind, sind auf einem gänzlich anderen Niveau im Vergleich zu den mithilfe der GD-OES-Tiefenprofile berechneten Kennwerte. Zwar beziehen sich die XPS-Werte auf eine Tiefe von 5 bis 10 nm, dennoch lassen sich ähnliche Trends im Vergleich zur GD-OES beobachten. Durch die saure Konditionierung steigt die Zinkkonzentration an der Oberfläche von circa 12 At.% auf über 65 At.% und sowohl die XPS-Konzentrationen von Aluminium als auch Magnesium verzeichnen einen signifikanten Abfall. Durch die alkalische Reinigung kann im Vergleich zur unbehandelten Referenz eine leichte Erhöhung des Zinkanteils

auf 26 At.% nachgewiesen werden, während eine entsprechend leichte Reduktion von Aluminium- sowie Magnesiumanteilen an der Oberfläche stattfindet.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss von sauren beziehungsweise alkalischen Lösungen, die allesamt in der gleichen Konzentration vorlagen, auf die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten des Überzugs untersucht. Hierfür wurde das undressierte ZM-Blech ex FBA für 30 s in die entsprechende Lösung getaucht und anschließend mit Lösemittel und VE-Wasser gespült. Die Ergebnisse der daraufhin durchgeführten Analysen mittels GD-OES und XPS sind in der Abbildung 100 gezeigt. Es ist zu beachten, dass der Referenzzustand in diesem Fall durch eine im VE-Wasser getauchte Probe abgebildet wird.

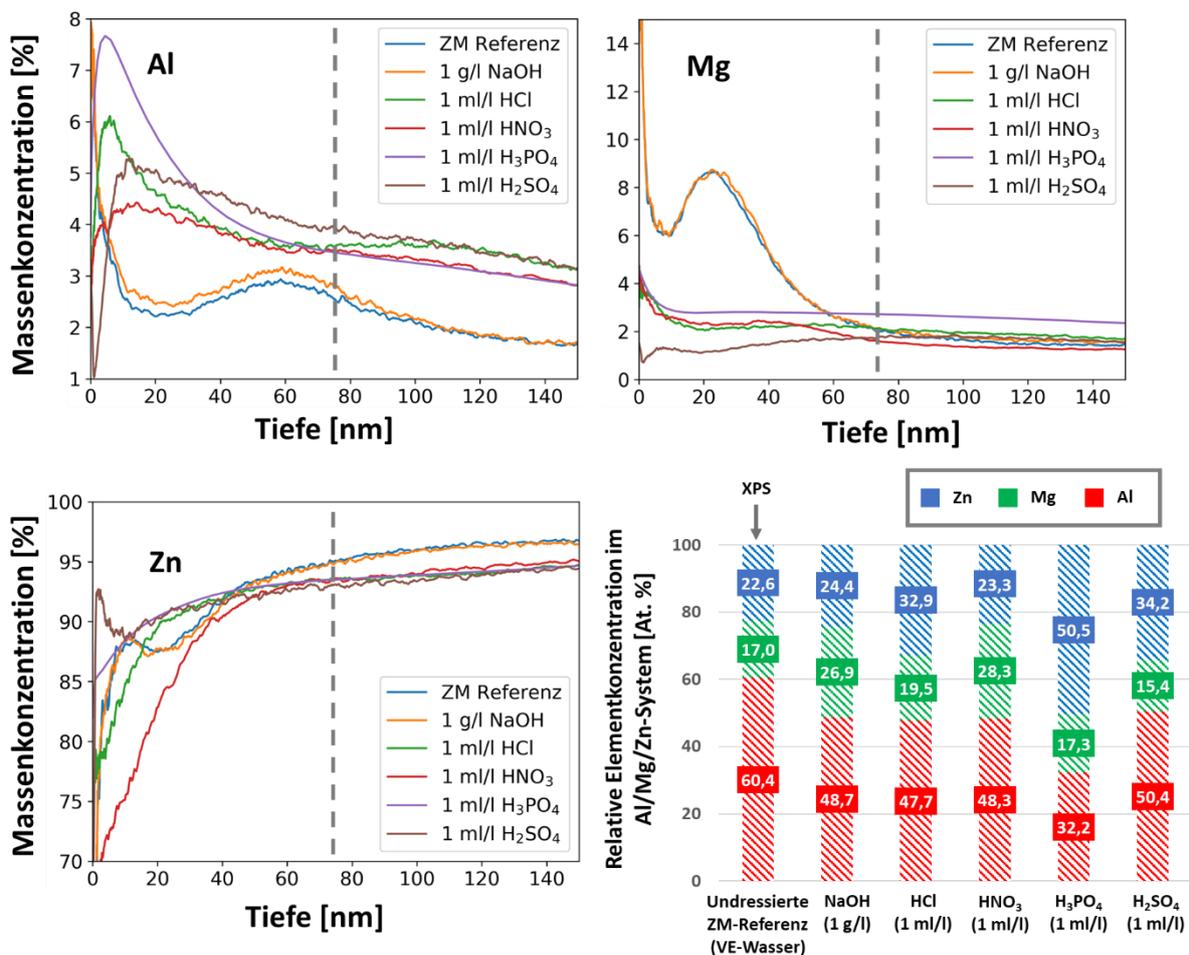


Abbildung 100: GD-OES Tiefenprofile und anteilige Konzentration von Zn, Mg und Al gemessen mittels XPS einer undressierten ZM-Referenz ex FBA nach der Behandlung mit unterschiedlichen sauren beziehungsweise alkalischen Lösungen. Die Proben wurden 30 s lang in die jeweilige Lösung bei Raumtemperatur getaucht und im Anschluss mit VE-Wasser gespült.

Die GD-OES-Tiefenprofile von Aluminium, Magnesium und Zink der mit VE-Wasser behandelten Probe und der Oberfläche, die in eine alkalische Natriumhydroxidlösung mit der Konzentration von 1 g/l getaucht worden ist, unterscheiden sich kaum. Durch die Behandlung mit den sauren Systemen kann allerdings eine signifikante Veränderung der einzelnen Signalverläufe beobachtet werden:

-
- Das **Magnesium**signal der ersten Nanometer, das oberflächennahe Maximum, fällt im Vergleich zur Referenz deutlich ab und ein zweites Maximum, das anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 6.2.1 den magnesiumhaltigen eutektischen Phasen an der Oberfläche zugeordnet werden konnte, ist unabhängig von der Art der sauren Behandlung nicht mehr vorhanden. Die Intensität des Magnesiumsignals bezogen auf die ersten 75 nm der ZM-Oberfläche ist für die schwefelsauer behandelte Probe am kleinsten.
 - Auch das detektierte **Aluminium**signal der ersten Nanometer (5 nm) ist verglichen mit der Referenz niedriger. Für tiefere Bereiche weisen alle sauer behandelten Proben jedoch signifikant erhöhte Aluminiumintensitäten auf. Je nach verwendeter Lösung variiert hier die Signalhöhe, sodass beispielsweise nach der Behandlung mit Phosphorsäure der absolute Aluminiumgehalt an der Oberfläche größer ist als der Gehalt nach der schwefelsauren Behandlung.
 - Bezogen auf den absoluten **Zink**gehalt an der Oberfläche lässt sich festhalten, dass dieser je nach saurem Medium stark variiert. Der größte Zinkanteil im oberflächennahen Bereich unterhalb der ersten 10 nm wird durch die Behandlung mit der Schwefelsäure erreicht. Gemäß der GD-OES Tiefenprofile in Abbildung 100 ist die absolute Zinkkonzentration auf der ZM-Oberfläche nach dem Eintauchen in Salpetersäure am geringsten. Hierbei sei erwähnt, dass die Korrelation zwischen dem mittels GD-OES aufgenommenen absoluten Zink- und dem hier nicht aufgeführten Sauerstoffsignal negativ ist. Das heißt, dass die Proben mit weniger Zink an der Oberfläche nach der sauren Behandlung eine höhere Sauerstoffbelegung aufweisen.

Bei der Betrachtung der relativen XPS-Konzentrationen von Aluminium, Magnesium und Zink im Balkendiagramm in Abbildung 100 stellt man zunächst fest, dass sich diese Werte für die mit VE-Wasser behandelte Referenz stark von denen der unbehandelten Referenz in Abbildung 99 unterscheiden. Durch die Behandlung mit dem pH-neutralen Wasser verringert sich der relative Magnesiumanteil von etwa 49 At.% auf 17 At.%. Im Vergleich zur unbehandelten Referenz in Abbildung 99 werden sowohl durch die alkalische als auch saure Behandlung der ZM-Oberfläche die mittels XPS gemessenen relativen Zinkanteile erhöht und Magnesiumanteile verringert. Hierbei wird nach der schwefelsauren Behandlung in Einklang mit den Verläufen der GD-OES-Tiefenprofile der kleinste relative Magnesiumgehalt gemessen. Die größte relative Zinkkonzentration in Höhe von 50 At.% liegt nach der Behandlung mit Phosphorsäure vor. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass durch die Wechselwirkung eines zinkhaltigen Substrats mit der Phosphorsäure die Entstehung und Abscheidung von Zinkphosphaten auf der Oberfläche möglich ist.

Um den Einfluss des pH-Werts der Lösung auf die oberflächennahe chemische Zusammensetzung des ZM-Überzugs besser abschätzen zu können, wurden undressierte Bleche in unterschiedlich konzentrierte Natriumhydroxid- und Schwefelsäurelösungen getaucht. Abbildung 101 zeigt die GD-OES-Signalverläufe von Aluminium, Magnesium und Zink in Abhängigkeit der Tiefe. Hier wurden die Überzüge analysiert, die jeweils mit einer NaOH-Lösung mit einer Konzentration zwischen 1 und 40 g/l behandelt wurden. Die verschiedenen Konzentrationen korrespondieren hierbei mit einem pH-Wertebereich 12,3 bis 13,2, sodass der ZM-Überzug im Zuge der Behandlung einer stark alkalischen Umgebung ausgesetzt wird.

Gemäß den GD-OES-Ergebnissen aus Abbildung 101 ist nach einer 30 s Behandlung durch eine NaOH-Lösung mit einem pH-Wert von bis zu 13,0 nahezu keine Änderung der chemischen Zusammensetzung sowie der Verläufe der Tiefenprofile zu beobachten. Erst ab einem pH-Wert von 13,1 kann ein signifikanter Abfall des Aluminiumsignals gemessen werden. Auch die Intensität des oberflächennahen Magnesiumsignals im Bereich der ersten 40 nm nimmt im Vergleich zu der mit VE-Wasser behandelten Referenz deutlich ab. Zink hingegen scheint in diesem Bereich nach Behandlung mit den höher konzentrierten NaOH-Lösungen (pH-Wert >13,0) in größeren Mengen an der Oberfläche vorhanden zu sein. Die über die ersten 75 nm integrierten und zueinander ins Verhältnis gesetzten GD-OES-Signale in Abbildung 101 bestätigen, dass, wenn die Lösung einen pH-Wert von 13,1 erreicht, der relative Anteil von Aluminium an der konditionierten ZM-Oberfläche abnimmt und der von Zink steigt.

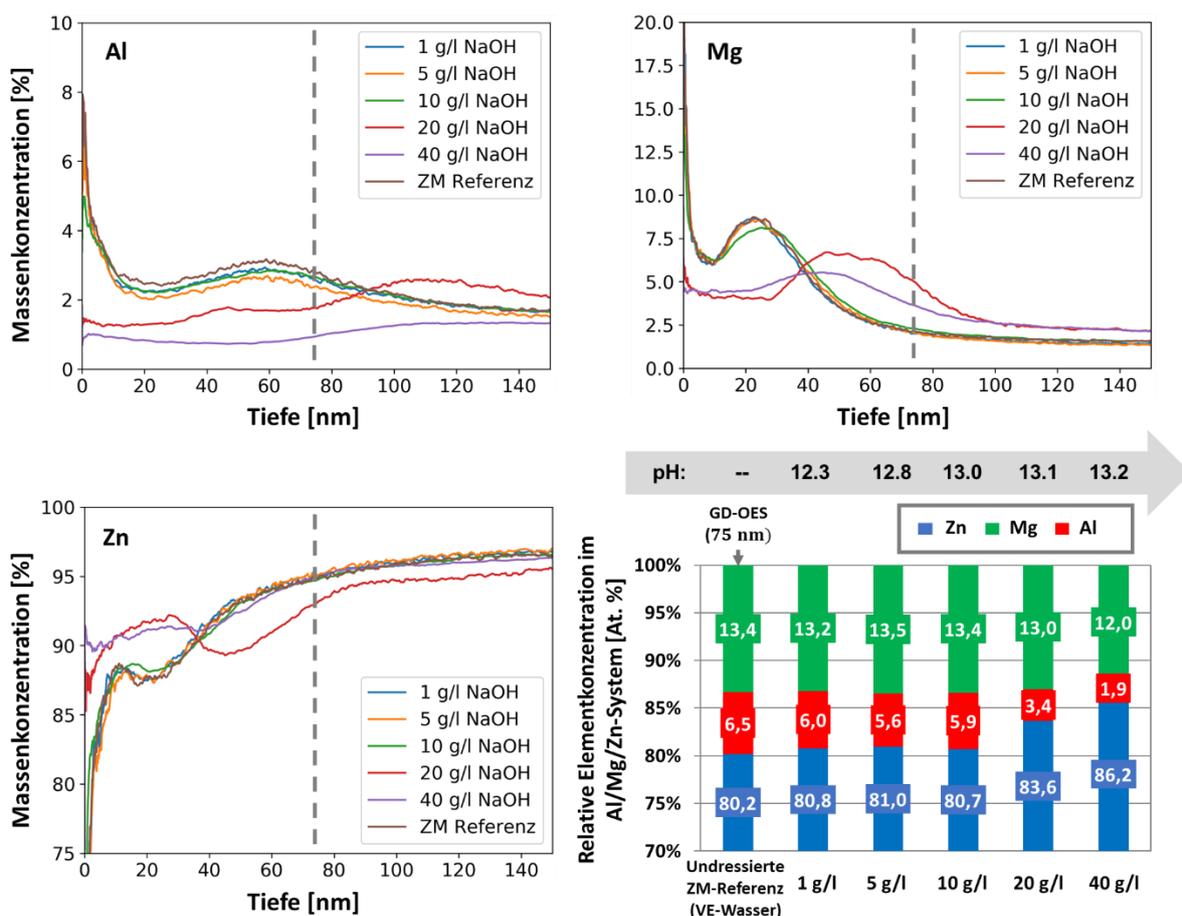


Abbildung 101: GD-OES Tiefenprofile und anteilige Konzentration von Zn, Mg und Al einer undressierten ZM-Referenz ex FBA nach der Behandlung mit Natriumhydroxidlösungen verschiedener Konzentrationen gemessen mittels GD-OES (integriertes Signal der ersten 75 nm). Die Proben wurden 30 s lang in die jeweilige Lösung bei Raumtemperatur getaucht und im Anschluss mit VE-Wasser gespült.

Auch die GD-OES-Untersuchungen von dressierten ZM-Oberflächen, die mit NaOH-Lösungen verschiedener Konzentrationen behandelt worden sind, deuten darauf hin, dass erst ab einer Konzentration oberhalb von 10 g/l der oberflächennahe relative Anteil von Aluminium im Überzug signifikant reduziert wird. Die entsprechenden mittels GD-OES bestimmten (75 nm) relativen Elementkonzentrationen des Al-Mg-Zn-Systems sind in Abbildung 102a dargestellt.

Es fällt auf, dass im Vergleich zu den Analysedaten des undressierten Systems (Abbildung 101), der Überzug durch das Dressieren geringere Aluminium- und Magnesium- sowie erhöhte Zinkgehalte an der Oberfläche aufweist. Gegenübergestellt in Abbildung 102b finden sich die entsprechenden Daten für einen dressierten Überzug, der mit verschiedenen temperierten NaOH-Lösungen der Konzentration 10 g/l behandelt worden ist. In diesem Fall lässt sich im Vergleich zur unbehandelten Referenz nach Behandlung mit der 20 °C beziehungsweise 40 °C warmen NaOH-Lösung ein Abfall des relativen Aluminiumanteils der ersten 75 nm von 4,5 At.% auf 3,6 At.% beobachten. Ebenso ist ein leichter Rückgang des Magnesiumsignals für diese Temperaturen zu verzeichnen. Hin zu höheren Temperaturen der NaOH-Lösung oberhalb von 60 °C bewirkt die alkalische Behandlung des Überzugs einen stärkeren Abfall des Aluminium- und Magnesiumsignals bezogen auf die ersten 75 nm. Der relative Anteil von Aluminium fällt hier auf unter 1 At.%, während die relative Konzentration von Zink auf über 90 At.% steigt.

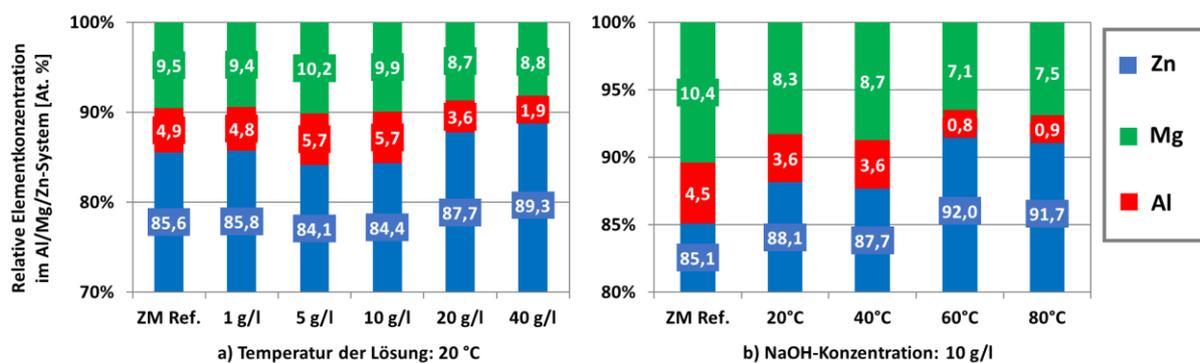


Abbildung 102: Relative Konzentrationen von Zn, Mg und Al dressierter ZM-Referenz ex FBA nach Behandlung mit Natriumhydroxidlösungen verschiedener Konzentrationen und fester Temperatur von 20 °C (a) beziehungsweise verschiedener Temperaturen und fester Konzentration von 10 g/l (b) gemessen mittels GD-OES (integriertes Signal der ersten 75 nm). Proben wurden 30 s lang in die jeweilige Lösung getaucht und anschließend mit VE-Wasser gespült. Die Referenz wurde nicht behandelt.

Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung alkalisch behandelter ZM-Überzüge mittels XPS ist in der Abbildung 103 dargestellt. Dort sind die anhand der Übersichtsspektren bestimmten zueinander ins Verhältnis gesetzten Anteile von Magnesium, Aluminium und Zink von Proben, die jeweils in unterschiedlich konzentrierte NaOH-Lösungen getaucht worden sind. In Übereinstimmung mit den GD-OES Untersuchungen aus Abbildung 102a konnten gegenüber dem unbehandelten Referenzzustand keine signifikanten Änderungen der Elementverhältnisse bei Konzentrationen von bis zu einschließlich 10 g/l gemessen werden. Bei höheren NaOH-Konzentrationen, also entsprechend höherer Alkalität, erfolgen eine Reduktion des Aluminium- und gleichzeitige Erhöhung des Zinksignals.

Die oberflächennahe Zusammensetzung nach Behandlung mit schwefelsauren Lösungen unterschiedlicher Konzentration kann durch die GD-OES-Tiefenprofile und die daraus resultierenden relativen Anteile von Zink, Aluminium und Magnesium in Abbildung 104 beschrieben werden. Wie bereits anhand der Untersuchungen aus Abbildung 100 beobachtet, wird im sauren Milieu oberflächennah der Magnesiumanteil im Überzug reduziert und die relative Zinkmenge erhöht.

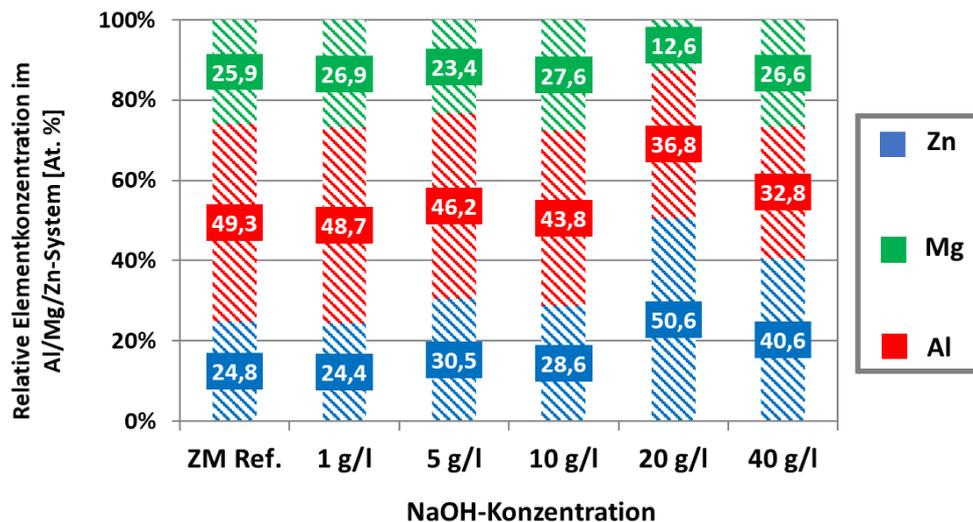


Abbildung 103: Zueinander ins Verhältnis gesetzte Elementkonzentrationen von Zn, Mg und Al an der Oberfläche eines dressierten ZM-Überzugs nach alkalischer Behandlung mit NaOH-Lösungen verschiedener Konzentrationen gemessen mittels XPS. Die Bleche wurden 30 s lang in die jeweilige Lösung bei Raumtemperatur getaucht und anschließend mit VE-Wasser gespült. Die Referenz wurde nicht behandelt.

Unterschiedlich konzentrierte Schwefelsäure-Lösungen, deren pH-Werte von 1,0 bis 2,4 reichen, bewirken allesamt eine signifikante Änderung der chemischen Zusammensetzung der ZM-Oberfläche. Gemäß der Abbildung 104 ist in Abhängigkeit des pH-Wertes ein deutlicher Trend zu erkennen: je niedriger der pH-Wert der Lösung, desto kleiner ist nach der Behandlung der relative Magnesiumanteil in den ersten 75 nm des ZM-Überzugs. Im Vergleich zur unbehandelten beziehungsweise mit VE-Wasser behandelten Probe ist ein Abfall des relativen Magnesiumanteils von 12 % auf nahezu 3 % zu beobachten, nachdem die Oberfläche mit der Lösung mit dem pH-Wert von 1,0 wechselgewirkt hat. Selbst niedrige Konzentrationen der Schwefelsäure in Höhe von 0,1 ml/l sorgen für eine signifikante Modifikation der oberflächennahen chemischen Beschaffenheit und eine entsprechende Reduktion des Magnesiums. Mit kleiner werdendem pH-Wert ist zudem ein leichter Anstieg sowohl des relativen Aluminiums als auch des Zinkgehalts um bis zu zwei beziehungsweise sieben Prozentpunkte zu beobachten.

Um den Einfluss der Behandlungsdauer auf die chemische Zusammensetzung des ZM-Überzugs besser abschätzen zu können, wurden undressierte Blechstücke unterschiedlich lange in eine phosphorsaure Lösung der Konzentration 0,1 ml/l getaucht und im Anschluss mittels GD-OES untersucht. Die integrierten zueinander ins Verhältnis gesetzten Atomkonzentrationen von Magnesium, Aluminium und Zink bezogen auf die ersten 75 nm finden sich in Abbildung 105 und verdeutlichen, dass mit zunehmender Wechselwirkungszeit mehr Magnesium von der Oberfläche des ZM-Überzugs entfernt wird. Eine 600 s lange Behandlung mit der Phosphorsäure bewirkt einen 50 %igen Abfall der Magnesiumkonzentration. Im Gegensatz dazu steigt mit zunehmender Dauer der Behandlung der gemessene Zink- beziehungsweise Aluminiumgehalt in den ersten 75 nm um insgesamt fünf Prozentpunkte.

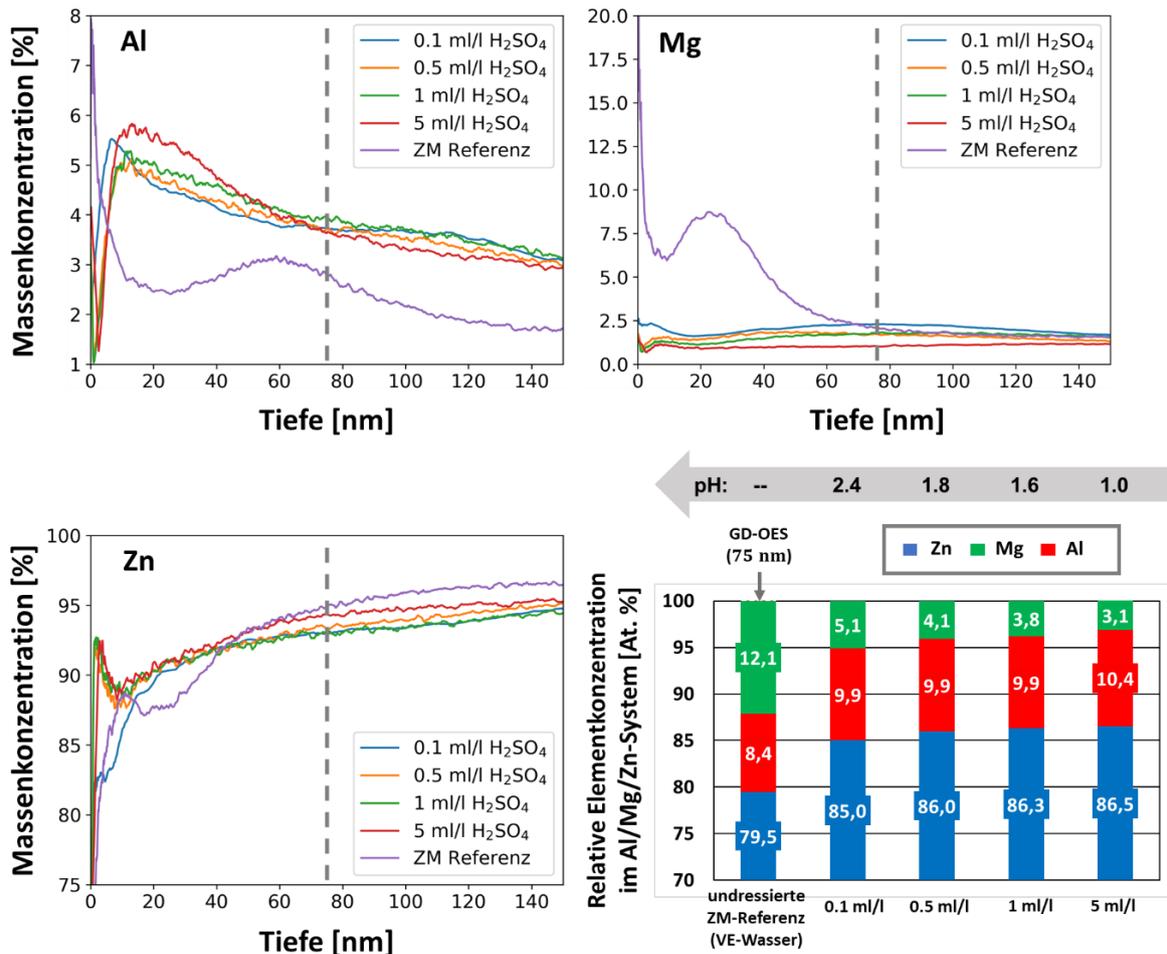


Abbildung 104: GD-OES Tiefenprofile und anteilige Atomkonzentration von Zn, Mg und Al einer undressierten ZM-Referenz ex FBA nach der Behandlung mit Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentrationen mittels GD-OES (integriertes Signal der ersten 75 nm). Die Proben wurden 30 s lang in die jeweilige Lösung bei Raumtemperatur getaucht und im Anschluss mit VE-Wasser gespült.

Der Einfluss von stark sauren und alkalischen Prozessmedien auf die obersten Atomlagen des ZM-Überzugs wurde mithilfe der ToF-SIMS analysiert. Hierfür wurden lateral hochaufgelöste Scans der undressierten sowie dressierten ZM-Oberfläche ex FBA durchgeführt. Dabei wurden die Oberflächen für 30 Sekunden in eine Natriumhydroxidlösung der Konzentration 40 g/l beziehungsweise in eine Schwefelsäurelösung der Konzentration 5 ml/l getaucht. In der Abbildung 106 finden sich die Elementverteilungsbilder der stark sauer beziehungsweise alkalisch behandelten undressierten ZM-Überzüge zusammen mit den Bildern der unbehandelten Referenz.

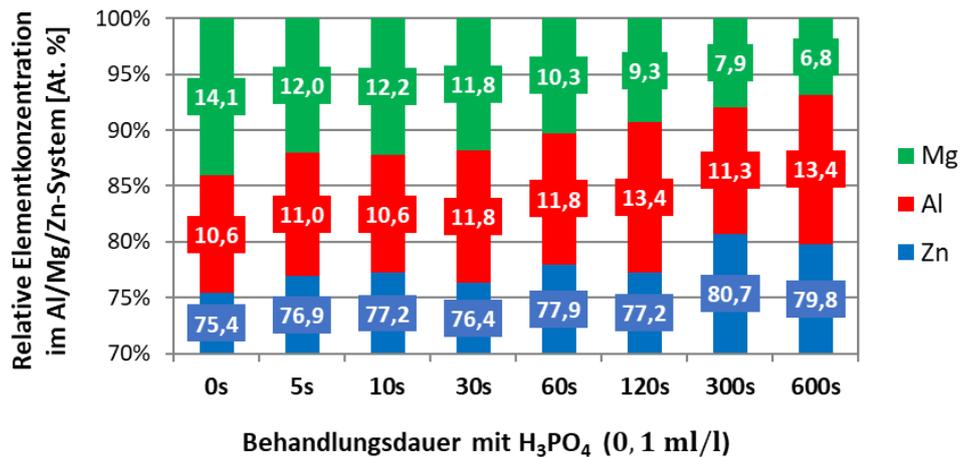


Abbildung 105: Mittels GD-OES bestimmte anteilige Atomkonzentrationen von Zn, Mg und Al (integriertes Signal der ersten 75 nm) einer undressierten ZM-Referenz ex FBA nach verschiedenen langen Tauchzeiten in Phosphorsäurelösungen und anschließendem Spülen mit VE-Wasser.

Gemäß der Abbildung 106 kann auf der unbehandelten undressierten ZM-Oberfläche mittels ToF-SIMS kaum Zink – bis auf einen Kratzer in der Oberfläche – nachgewiesen werden und das Magnesium- sowie Aluminiumsignal sind beide flächendeckend homogen.

Durch die stark alkalische Behandlung mit der NaOH-Lösung ist eine leichte Änderung in der lateralen Verteilung der detektierten Magnesium- und Zink-Ionen erkennbar. Die Oberflächenmorphologie des Überzugs wird durch das Magnesiumsignal abgebildet, da das von den Zinkblumen ausgehende Signal im ToF-SIMS-Scan intensiver erscheint. Vereinzelt zeichnen sich diese Stellen ebenso durch ein intensiveres Zinksignal aus.

Nach der sauren Behandlung mit der Schwefelsäurelösung sind mittels ToF-SIMS chemische Kontraste auf allen Elementverteilungsbildern gemessen worden. Die Intensitäten von Zink, Magnesium und Aluminium auf dem sauer behandelten undressierten ZM-Überzug hängen dabei mit den morphologischen Strukturen auf der Oberfläche zusammen. Zinkblumen werden durch den ToF-SIMS-Scan sichtbar, da hier das Aluminium- und Zinksignal nach saurer Behandlung intensiver erscheint. Das Magnesiumsignal verliert in Gänze an Intensität und tritt besonders stark in den Randbereichen der Zinkblumen auf.

Auch auf der dressierten ZM-Oberfläche ist es, wie in der Abbildung 107 dargestellt, die schwefelsaure Behandlung, die den größten Einfluss auf die obersten Atomlagen des Überzugs ausübt. Die ToF-SIMS-Untersuchungen zeigen auf der unbehandelten dressierten Referenz ein homogenes Aluminium- sowie ein verhältnismäßig schwaches Zinksignal. Die Verteilung der detektierten Magnesium-Ionen verdeutlicht wie die ToF-SIMS-Scans aus Abbildung 95, dass an den durch das Dressieren mechanisch beanspruchten Stellen der Oberfläche eine Reduktion des Magnesiumanteils stattfindet.

Durch die stark alkalische Behandlung mittels NaOH-Lösung werden die Signalverteilungen von Magnesium und Aluminium im Vergleich zur unbehandelten Referenz invertiert. Nun erscheint das Signal von Magnesium flächendeckend homogen und das Signal von Aluminium innerhalb der Dressiertäler abgeschwächt. Zink kommt vereinzelt in den dressierten Bereichen zum Vorschein.

Als Folge der Behandlung mit der Schwefelsäurelösung können durch die Elementverteilungsbilder der ToF-SIMS die morphologischen Eigenschaften der ZM-Oberfläche visualisiert werden. In den Bereichen, wo das Magnesium schwächer vertreten ist, kommt die Struktur der Zinkblumen zum Vorschein, da an diesen Stellen ein intensiveres Aluminiumsignal vorliegt. Im Vergleich zur unbehandelten und alkalisch behandelten Variante kann mit der ToF-SIMS nach der Wechselwirkung mit der Schwefelsäurelösung ein weitestgehend flächendeckend intensives Zinksignal an der Oberfläche des dressierten ZM-Überzugs detektiert werden.

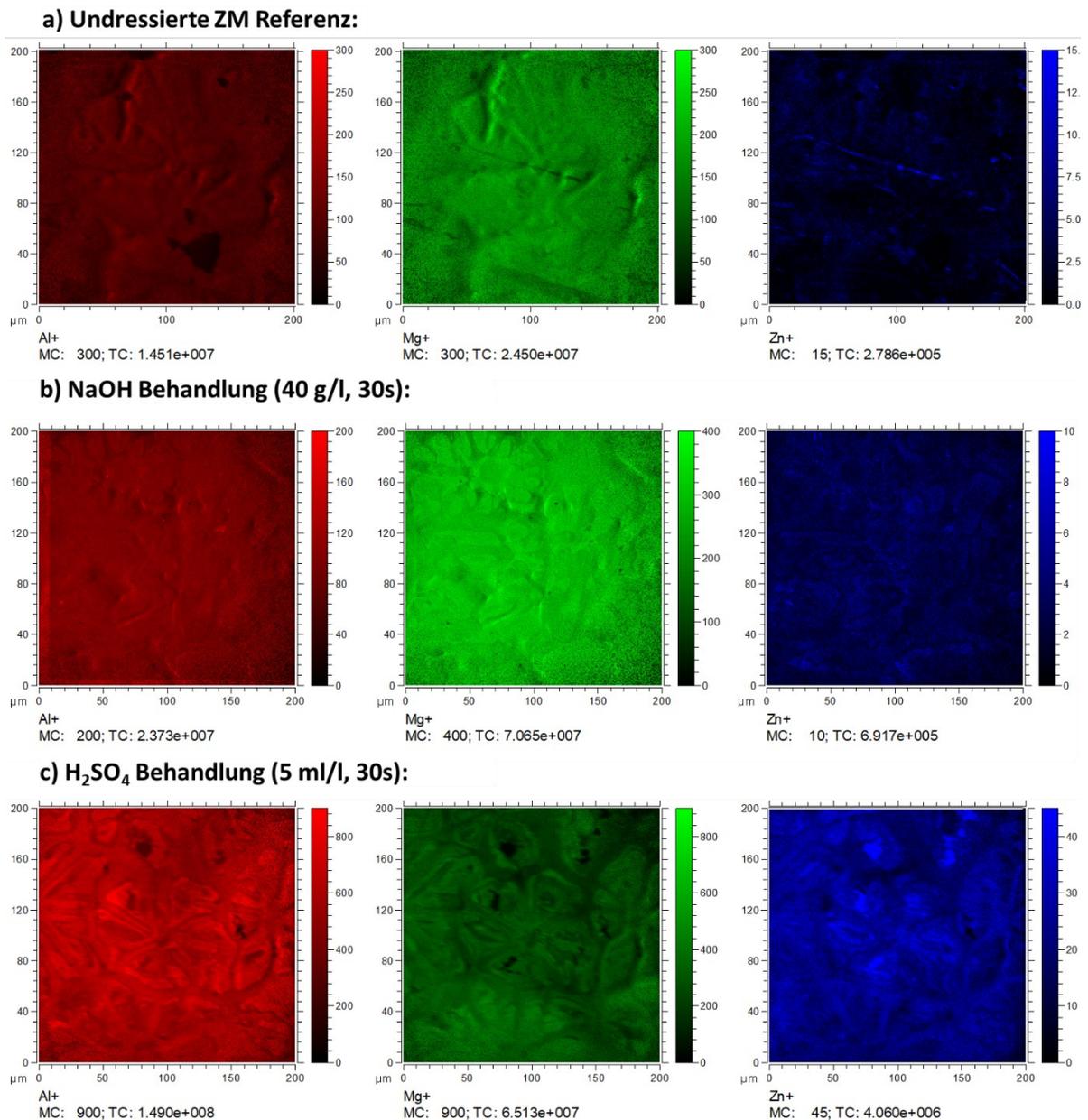
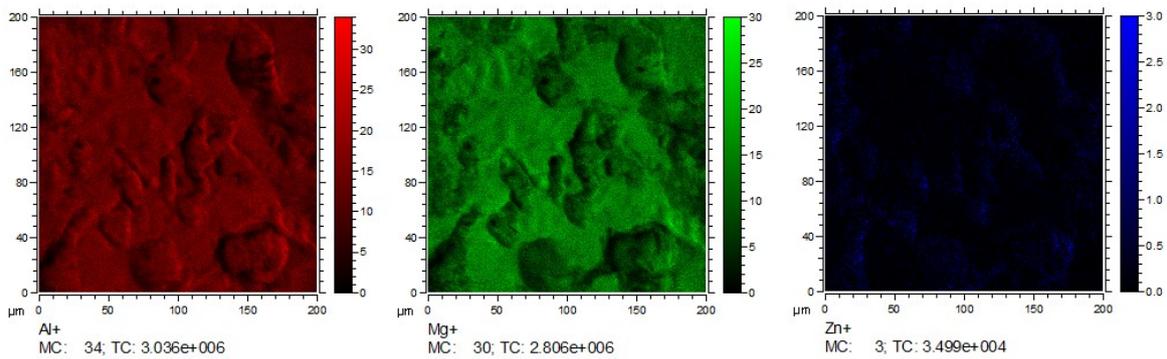
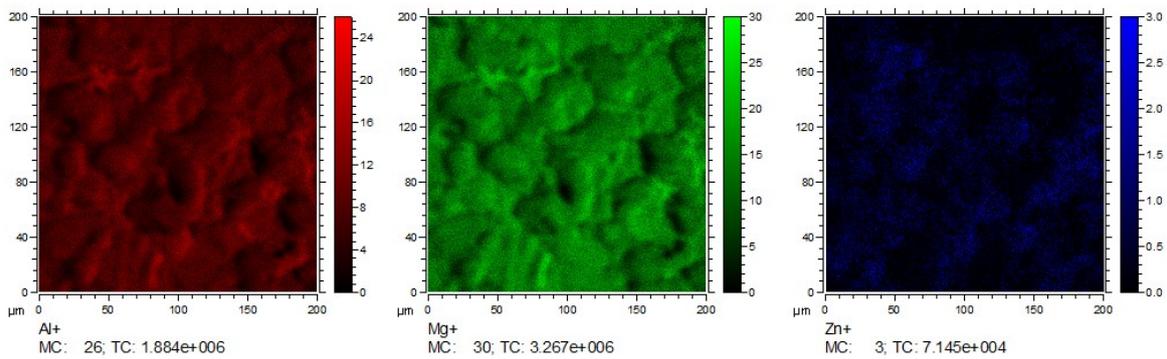


Abbildung 106: Mittels ToF-SIMS aufgenommene Verteilungsbilder samt gemessener Signalintensitäten (Al^+ , Mg^+ und Zn^+) einer undressierten ZM-Referenz ex FBA vor der Behandlung (a), nach Behandlung mit Natriumhydroxidlösung (40 g/l) (b) und nach der Behandlung mit Schwefelsäurelösung (5 ml/l) (c). Die Proben wurden jeweils 30 s in die entsprechende Lösung bei Raumtemperatur getaucht.

a) Dressierte ZM Referenz:



b) NaOH Behandlung (40 g/l, 30s):



c) H₂SO₄ Behandlung (5 ml/l, 30s):

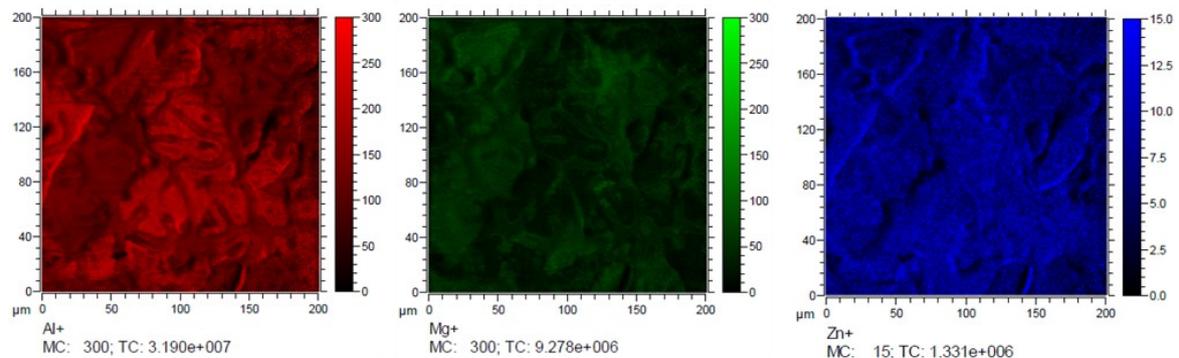


Abbildung 107: Mit der ToF-SIMS aufgenommene Verteilungsbilder samt gemessener Signalintensitäten (Al^+ , Mg^+ und Zn^+) einer dressierten ZM-Referenz ex FBA vor Behandlung (a), nach der Behandlung mit Natriumhydroxidlösung (40 g/l) (b) und nach der Behandlung mit Schwefelsäurelösung (5 ml/l) (c). Die Proben wurden jeweils 30 s in die entsprechende Lösung bei Raumtemperatur getaucht.

Quantitativere Aussagen lassen sich anhand der Ergebnisse aus Abbildung 108 treffen, in der die zueinander ins Verhältnis gesetzten ToF-SIMS-Signalintensitäten von Al^+ , Mg^+ sowie Zn^+ Ionen eines $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Scans zu finden sind. Sowohl im dressierten als auch im undressierten Zustand des Blechs können ähnliche Tendenzen für die chemische Zusammensetzung der Oberfläche nach stark alkalischer beziehungsweise saurer Behandlung beobachtet werden:

- die alkalische Behandlung bewirkt auf beiden Oberflächen eine leichte Reduktion des relativen Aluminiumanteils, die einen entsprechend leichten Anstieg der relativen Signalintensität von Magnesium und Zink bedingt.
- die saure Behandlung mittels Schwefelsäure sorgt für eine starke Reduktion des relativen Magnesiumsignals, während die entsprechenden Anteile von Aluminium stark ansteigen. Auch die Intensität der gemessenen Zink-Ionen verzeichnet im Verhältnis einen Anstieg, wobei dieser in Bezug auf die undressierte Oberfläche größer ist.

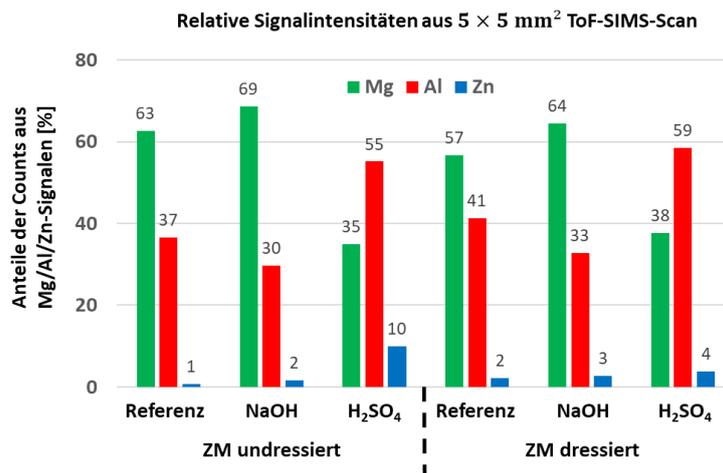


Abbildung 108: Relative Intensitäten der aufgenommenen ToF-SIMS-Signale (Mg^+ , Al^+ , Zn^+) der Proben, die in Abbildung 106 und Abbildung 107 gemessen worden sind. Die Werte beziehen sich auf eine Scanfläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$, die im Modus mit hoher Massenauflösung aufgenommen worden ist.

Um den Beizangriff auf den ZM-Überzug durch das stark alkalische beziehungsweise saure System besser verstehen zu können, wurden die behandelten Oberflächen mittels EDX im REM analysiert. Durch die entsprechenden Bilder in Abbildung 109 kann ortsaufgelöst der Einfluss des Mediums (NaOH bzw. H₂SO₄) auf die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Phasen bewertet werden.

Die REM-EDX-Analysen offenbaren je nach Alkalität des Mediums den bevorzugten Beizabtrag eines spezifischen Elements. Im stark alkalischen Milieu werden gemäß der Abbildung 109 selektiv Aluminiumphasen aus dem Eutektikum entfernt, während die magnesiumhaltigen MgZn₂-Phasen gänzlich erhalten bleiben. Durch die saure Behandlung wiederum erfolgt der umgekehrte Effekt, sodass die MgZn₂-Phasen im Eutektikum großflächig entfernt werden, während Aluminiumphasen nicht aus dem Überzug gelöst werden.

Der selektive Beizabtrag wird nochmals durch die Abbildung 110 verdeutlicht, in der die sauer behandelte ZM-Oberfläche mittels REM im Querschliff und in der Draufsicht dargestellt wird. Im Schliffbild kann im Vergleich zur unbehandelten Referenz ein Abtrag der Zinkkörner als auch der Phasen im oberflächennahen Eutektikum festgestellt werden. In der Draufsicht, die den mittels EDX gescannten Bereich nach saurer Behandlung aus Abbildung 109 abdeckt, sind rillenartige Strukturen im Eutektikum zu erkennen, die aus dem selektiven Beizprozess resultieren. Aluminiumhaltige Dendriten bleiben nach der Behandlung mit der H₂SO₄-Lösung stehen, während dazwischenliegende MgZn₂- und Zinkphasen entfernt werden.

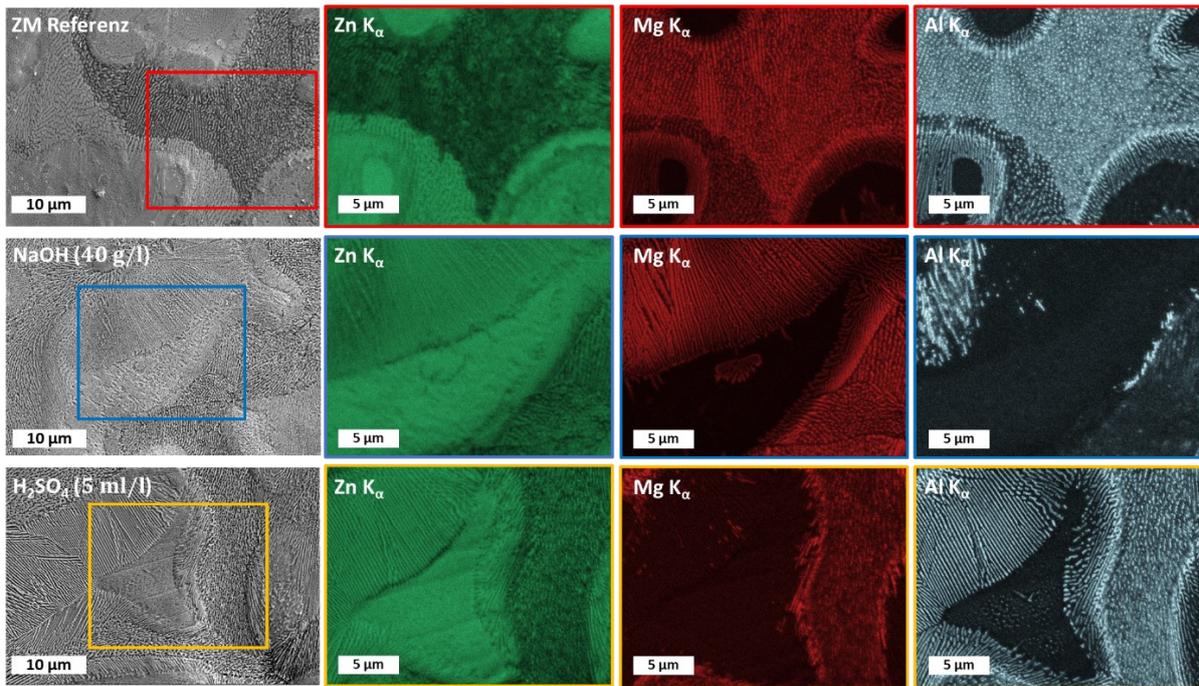


Abbildung 109: Mittels EDX im REM aufgenommene Elementverteilungsbilder (10 kV) einer undresierten ZM-Referenz ex FBA (oben), die alkalisch (Mitte) beziehungsweise sauer (unten) behandelt worden ist. Dabei wurden die Proben 30 s in die jeweilige Lösung bei Raumtemperatur getaucht.

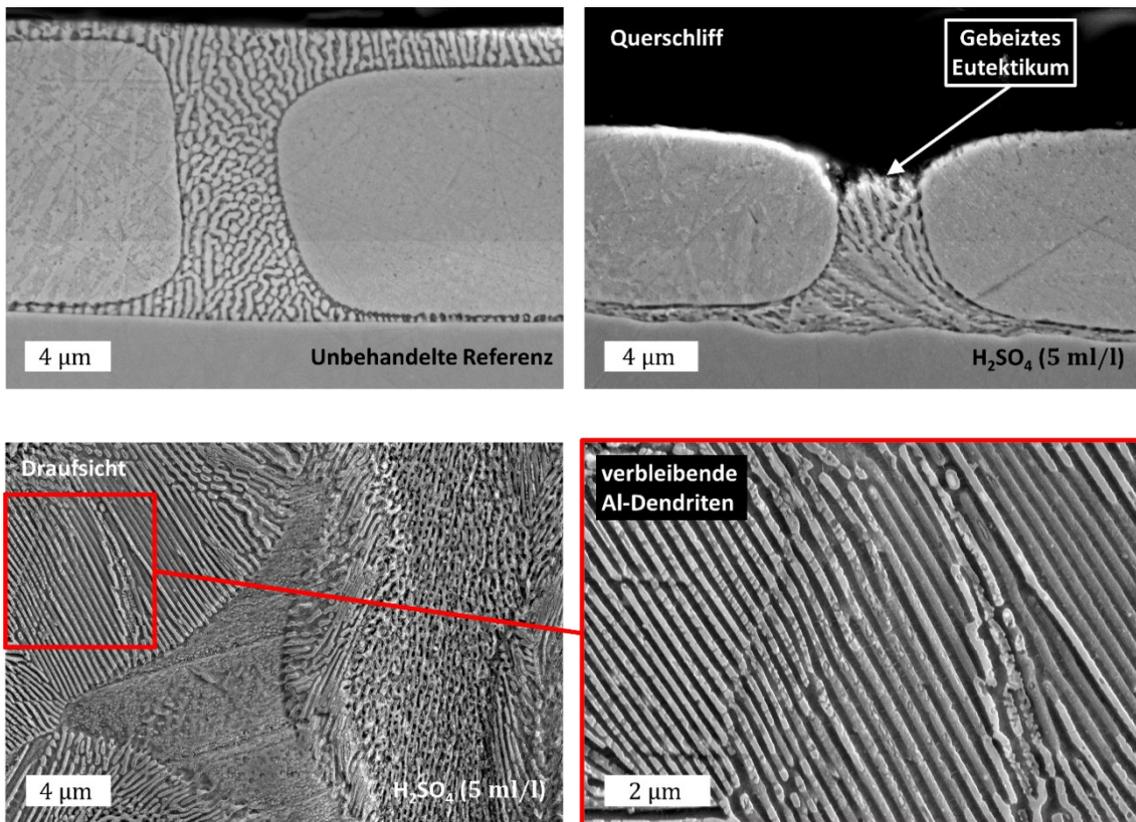


Abbildung 110: REM-Bilder (SE-Detektor) von Schlifflinien unbehandelter (links) und saurer behandelter ZM-Oberfläche (rechts). Unten zu sehen sind Bilder in der Draufsicht der Bereiche der sauer behandelten Probe, die gemäß der Abbildung 109 mittels REM-EDX untersucht wurden.

6.3 Sekundäre Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs

Nach Untersuchung der primären Oberflächeneigenschaften des ZM-Überzugs sollen im Rahmen dieses Abschnitts einige der sekundären Eigenschaften betrachtet werden. Hierzu zählen einerseits das Benetzungsverhalten der Oberfläche, das mithilfe der Tropfenkonturanalyse beziehungsweise den daraus resultierenden Kontaktwinkeln und berechneten Oberflächenenergien abgeschätzt wird. Andererseits erfolgt auch eine Betrachtung der Klebeignung des Überzugs, die durch den Zugscherversuch beziehungsweise der ermittelten Zugscherfestigkeit sowie der Auswertung der Bruchflächen erfasst werden kann. An manchen Stellen wird bei der Vorstellung der sekundären Eigenschaften ein Zusammenhang zu der chemischen Zusammensetzung oder der Topografie der geprüften Oberfläche hergestellt.

6.3.1 Benetzungsverhalten

Das Benetzungsverhalten von Prozessmedien auf metallischen Oberflächen ist stark abhängig von externen Größen, wie beispielsweise der Luftfeuchtigkeit, der Raumtemperatur sowie der chemischen Zusammensetzung der umgebenden Gasphase. Um derartige Schwankungen klein zu halten, wurden Kontaktwinkelmessungen in einem stets gleich klimatisierten Raum durchgeführt. Gemessen wurde auf dressierten ZM-Überzügen, die, wenn nicht anders gekennzeichnet, in einer Feuerbeschichtungsanlage hergestellt worden sind und einen Dressiergrad von 1,0 % aufweisen. Die Prüfung des Benetzungsverhaltens erfolgte unter anderem in Abhängigkeit von dem Alterungszustand, der Beölung und der Reinigung der Blechoberfläche.

Zunächst wurde die Benetzbarkeit des ZM-Überzugs unmittelbar nach Herstellung untersucht und inwiefern sich der Wasserkontaktwinkel mit zunehmender Alterung verändert. Gemäß der Abbildung 111 wurde der Wasserkontaktwinkel auf der unbeölte Oberfläche mittels mobilem Tropfenkonturanalysegerät in einem Zeitraum von fünf Wochen gemessen. Die erste Messung 15 Minuten nach Herstellung des Bandes in der FBA weist einen verhältnismäßig niedrigen Wasserkontaktwinkel in Höhe von 43° auf. Mit zunehmender Zeit kann eine Abnahme der Benetzbarkeit beziehungsweise eine Zunahme des Wasserkontaktwinkels beobachtet werden. Gemessene Werte im Zeitraum zwischen vier Stunden und einer Woche liegen im Bereich zwischen 60° und 65° . Nach fünfwöchiger Lagerung im Exsikkator ergibt sich dann der höchste Wasserkontaktwinkel von 73° .

In der Abbildung 111 finden sich die mit der Zeit gemessenen Wasserkontaktwinkel auf unbeölte ZM-Blechen, die nach Herstellung unbeölt waren und mit organischem Lösemittel zusätzlich entfettet beziehungsweise mit der Hand nachträglich beölt und anschließend mit organischem Lösemittel entfettet worden sind.

Durch die Entfettung der unbeölte ZM-Oberfläche war eine Verschlechterung der Benetzbarkeit, dementsprechend erhöhte Wasserkontaktwinkel im Bereich von 78° bis 89° , nachweisbar. Ab einer Lagerdauer von 96 Stunden ist eine Erhöhung der gemessenen Wasserkontaktwinkel auf über 87° zu sehen.

Ähnlich verhält es sich mit den händisch beölte Mustern, die mit organischem Lösemittel entfettet worden sind. Die Wasserkontaktwinkel auf diesen Oberflächen sind allerdings im Vergleich zu den unbeölte Varianten auf einem höheren Niveau und bewegen sich zwischen

87° und 92°. Auch hier kann nach 96 Stunden eine tendenzielle Erhöhung der Kontaktwinkel gemessen werden.

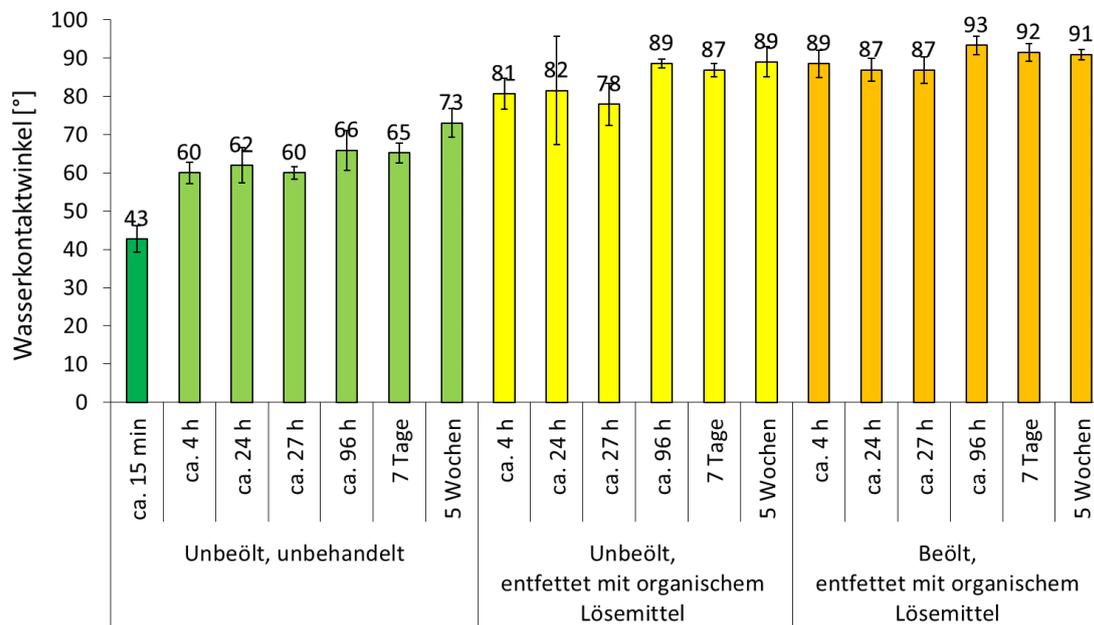


Abbildung 111: Wasserkontaktwinkel auf dressierten, verschieden behandelten ZM-Oberflächen ex FBA nach unterschiedlichen Zeiten der Lagerung im Exsikkator nach Produktion gemessen mittels mobilem Tropfenkonturanalysegerät.

Die berechneten Oberflächenenergien zu den entsprechenden Zeitpunkten nach Herstellung sowie die zugehörige chemische Zusammensetzung der ZM-Oberflächen gemessen mittels XPS kann der Abbildung 112 entnommen werden. Mit zunehmender Lagerdauer nach Herstellung nimmt der polare Anteil der Oberflächenenergie ab, während der disperse Anteil nahezu konstant bleibt. Auf den untersuchten Stellen der ZM-Überzüge sind mit zunehmender Zeit nach Herstellung jedoch keine eindeutigen Trends bezüglich der chemischen Beschaffenheit erkennbar. Allerdings scheint an den Stellen mit höherer Kohlenstoffkonzentration verhältnismäßig weniger Magnesiumsignal an der ZM-Oberfläche vorzuliegen.

Des Weiteren wurde die Oberflächenenergie auf unbeölte und beölte ZM-Oberflächen nach alkalischer Reinigung bestimmt. Die Bleche wurden in einer Feuerbeschichtungsanlage hergestellt, in der Folge gestapelt, zwecks Vermeidung grober Kontaminationen in Papier eingewickelt und für mehrere Wochen gelagert. Die Reinigung erfolgte über eine Spritzapplikation an einer Anlage mit einem 600 l Becken, die den Reinigungsprozess beim Automobilhersteller nachstellen soll. Es wurden zwei verschieden alte beziehungsweise gebrauchte Reiniger verwendet: ein frischer Ansatz (neu) und ein über mehrere Wochen genutzter Ansatz (alt). Die Wasserkontaktwinkel auf den alkalisch gereinigten Blechen wurden mittels mobilem Tropfenkonturanalysegerät gemessen und können ebenso wie die berechneten Oberflächenenergien der Abbildung 113 entnommen werden. Zum Vergleich wurden auch die mit den Lösemitteln entfetteten Oberflächen geprüft und aufgeführt.

Bei Betrachtung der Ergebnisse ist die Korrelation der Wasserkontaktwinkel mit dem polaren Anteil der Oberflächenenergie ersichtlich. Je niedriger der gemessene Winkel, desto höher der polare Anteil. Ebenso fällt auf, dass der Zustand des Reinigers einen erheblichen Einfluss auf die Benetzbarkeit der Oberfläche hat. Der neue Ansatz führt zu Wasserkontaktwinkeln um die 20°, während der alte Ansatz noch Kontaktwinkel in Höhe von 45° beziehungsweise 49° aufweist. Dabei besteht kein signifikanter Unterschied dahingehend, ob das ZM-Blech vor der alkalischen Reinigung beölt oder unbeölt war. Es bleibt festzuhalten, dass beide alkalischen Behandlungen im Vergleich zur Lösemittelfettung eine wesentlich bessere Benetzbarkeit der Oberfläche hervorrufen. Die mit Lösemittel entfetteten Varianten, die einen Wasserkontaktwinkel von 94° (zuvor beölt) beziehungsweise 84° (zuvor unbeölt) aufweisen, besitzen sowohl einen geringen polaren als auch einen geringen dispersen Anteil der Oberflächenenergien. Im Gegensatz zur Behandlung mit dem alten Reiniger, nach der der polare Anteil der Oberflächenenergie 18 beziehungsweise 21 mN/m beträgt, weist die Oberfläche nach Lösemittelfettung Anteile in Höhe von 1 beziehungsweise 4 mN/m auf.

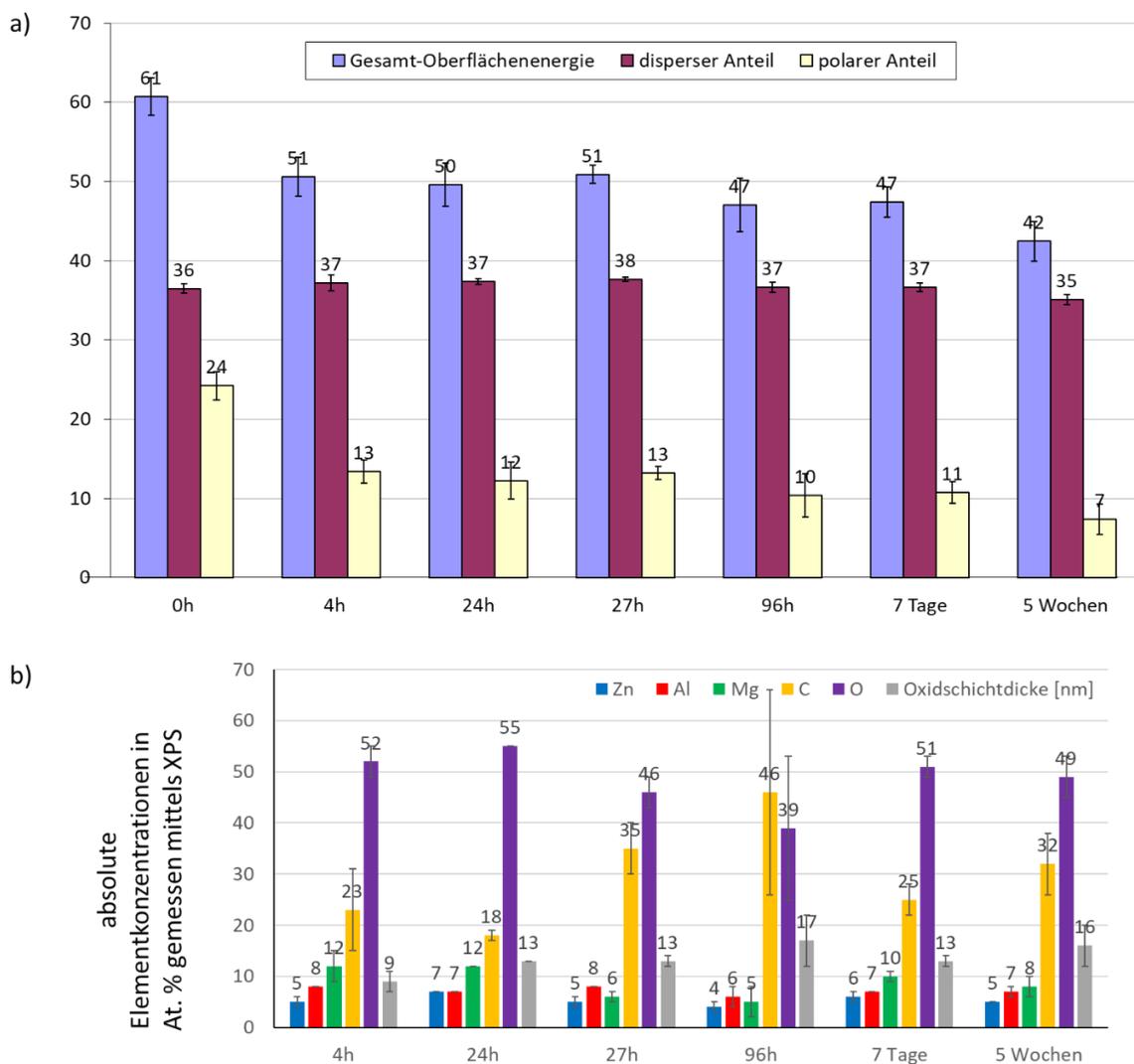


Abbildung 112: a) Berechnete Oberflächenenergien der unbehandelten ZM-Überzüge zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach Herstellung; b) entsprechende absolute Elementkonzentrationen dieser ZM-Überzüge, gemessen mittels XPS.

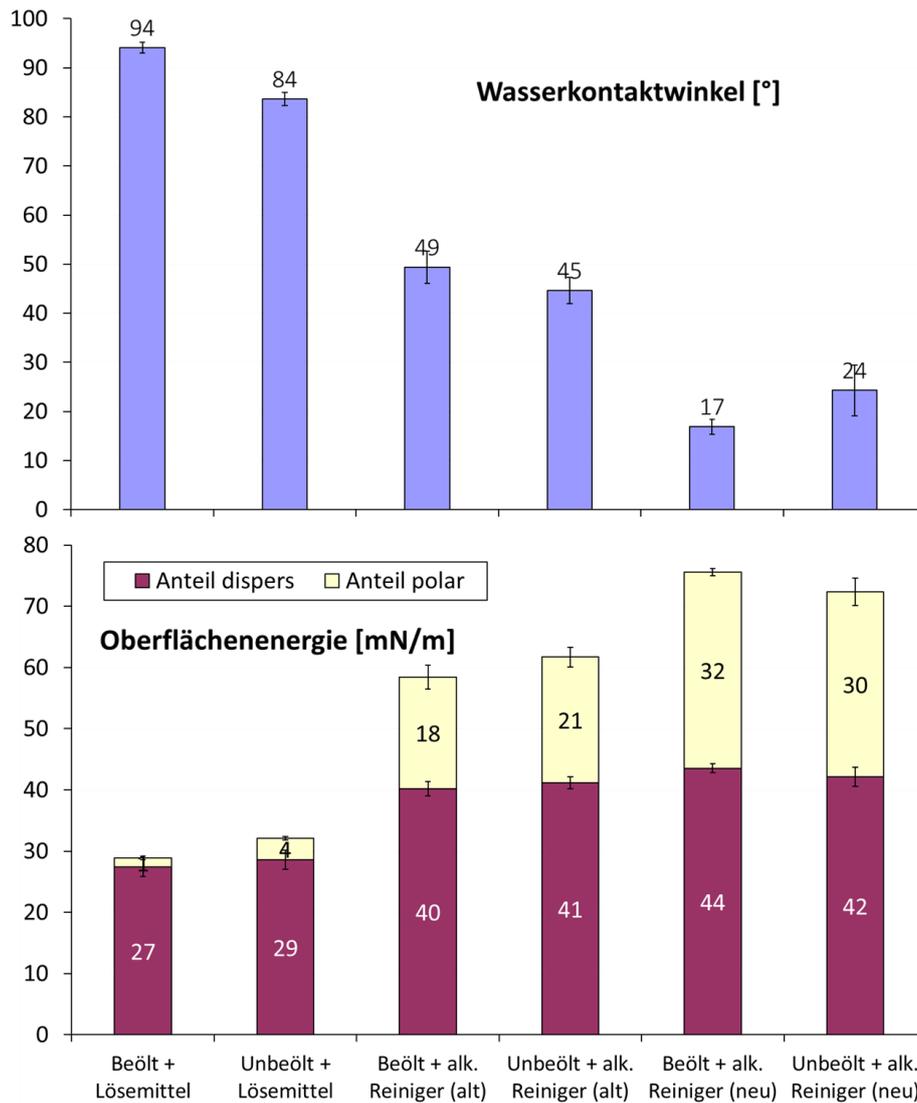


Abbildung 113: Mittels mobilem Kontaktwinkelmessgerät gemessene Wasserkontaktwinkel auf dresierten ZM-Oberflächen und berechnete Oberflächenenergien aufgeteilt in ihren dispersen und polaren Anteil nach Lösemittelentfettung, alkalischer Reinigung mit altem sowie mit neuem Badansatz.

Neben der Wirkung der alkalischen Reinigung auf die Benetzbarkeit der Oberfläche wurden außerdem die Oberflächen von sauer behandelten Systemen untersucht. Hierfür wurden die in diesem Fall undressierten ZM-Bleche im Tauchverfahren mit den entsprechenden sauren Lösungen behandelt, bevor Prüfflüssigkeiten mittels statischem Tropfenkonturanalysegerät auf die Oberfläche appliziert worden ist. Die saure Behandlung erfolgte durch Salpeter-, Phosphor- und Salzsäurelösungen der Konzentrationen 5 und 0,1 ml/l. Die entsprechenden Wasserkontaktwinkel aus dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 114 aufgelistet. Durch die höher konzentrierten Lösungen werden auf den behandelten ZM-Oberflächen geringere Wasserkontaktwinkel erzielt, wobei die Behandlung mit der Phosphorsäure den kleinsten Kontaktwinkel in Höhe von 25° hervorruft. Nach der Behandlung mit den niedrig konzentrierten Lösungen wird die Benetzbarkeit von Wasser ebenfalls verbessert, wobei die stärkste Verbesserung wieder von der Phosphorsäure ausgeht (45°), gefolgt von der Salzsäure (64°) und der Salpetersäure (80°).

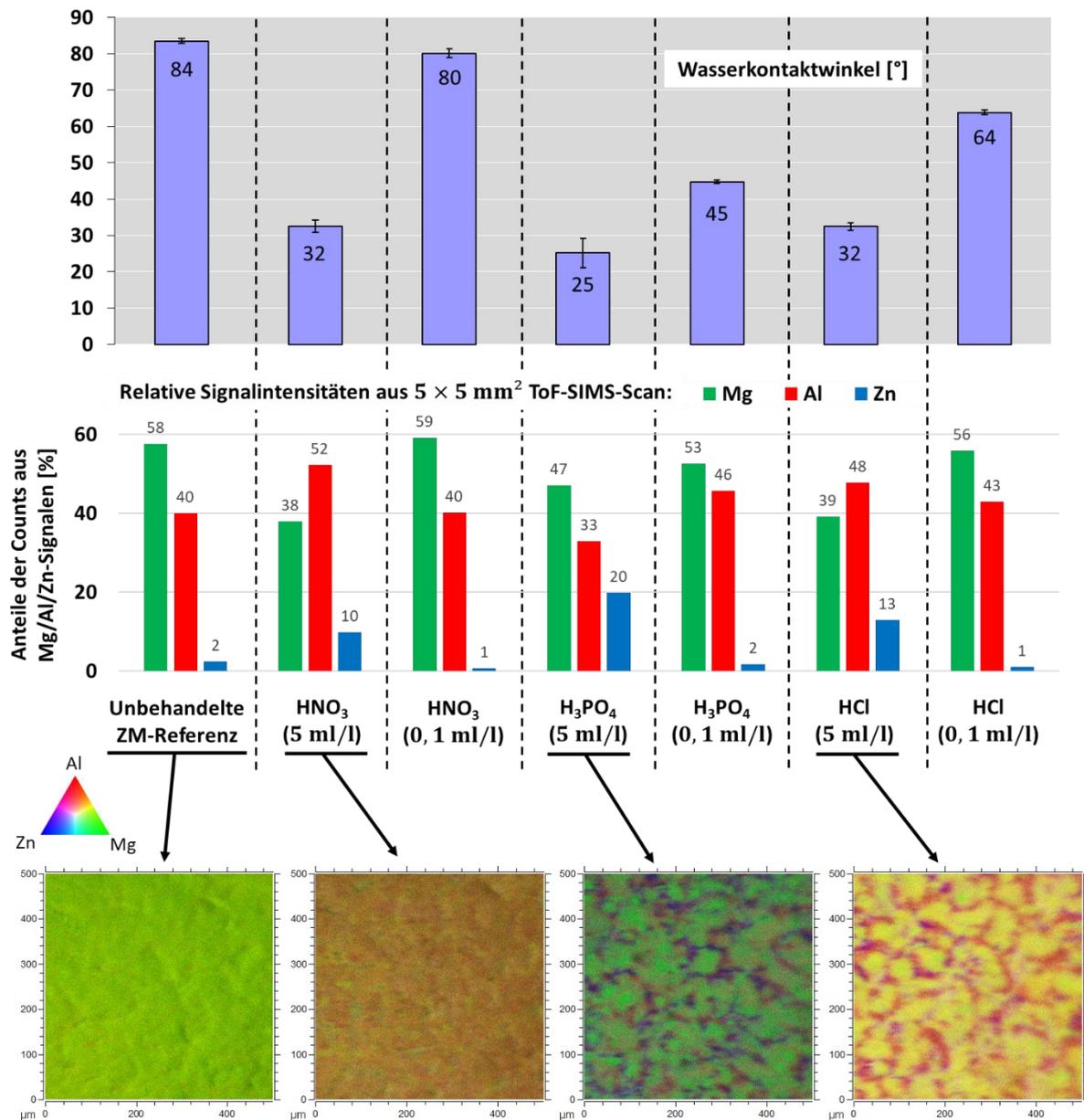


Abbildung 114: Wasserkontaktwinkel gemessen mittels statischem Tropfenkonturanalysegerät (oben), sowie relative Signalanteile von Mg⁺, Al⁺ und Zn⁺ gemessen mittels ToF-SIMS (Mitte) von undressierten ZM-Oberflächen ex FBA, die 30 s lang mit verschiedenen Säuren unterschiedlicher Konzentration behandelt worden sind. Die Oberfläche nach Behandlung mit den 5 ml/l konzentrierten Systemen wurde mittels ToF-SIMS im Modus mit hoher Massenauflösung in einem Bereich von 500×500 μm² mittels RGB-Darstellung abgebildet (unten).

Zusätzlich zu den Kontaktwinkeln wird in Abbildung 114 die chemische Natur der obersten Atomlagen mittels ToF-SIMS beschrieben. Ähnlich wie durch die Behandlung mit der schwefelsauren Lösung (vergleiche Abbildung 108) wird der relative Anteil des Magnesiumsignals auf den stark sauer (5 ml/l) behandelten Oberflächen signifikant reduziert und das Zinksignal erhöht. Dabei fällt auf, dass die phosphorsauer behandelte Oberfläche mit dem höchsten relativen Zinkanteil den geringsten Wasserkontaktwinkel besitzt. Bei Betrachtung der ToF-SIMS-Scans wird deutlich, dass auf dieser Oberfläche verhältnismäßig wenig Aluminiumsignal detektiert wird und Bereiche mit verhältnismäßig viel Magnesium beziehungsweise Zink

charakterisieren die Oberfläche. Im Gegensatz hierzu werden durch die Behandlung mit der Salpetersäure flächendeckend und mit der Salzsäure lokal aluminiumreiche Phasen auf der ZM-Oberfläche freigelegt.

Zuletzt wurde das Benetzungsverhalten in Abhängigkeit vom Dressiergrad untersucht, um Einflüsse der Topografie abschätzen zu können. Es wurden Wasserkontaktwinkel auf unterschiedlich stark dressierten ZM-Überzügen mittels mobilem Tropfenkonturanalysegerät gemessen, die jeweils Lösemittel entfettet oder analog zu den in Abbildung 113 behandelten Proben alkalisch mit neuem beziehungsweise altem Badansatz gereinigt worden sind. Wie in der Abbildung 115 zu sehen, zeigen die mit Lösemittel entfetteten Proben den Trend, dass stärker dressierte ZM-Oberflächen einen höheren Wasserkontaktwinkel und damit ein verschlechtertes Benetzungsverhalten aufweisen. Ein derartiger Zusammenhang kann auf den alkalisch gereinigten Proben nicht beobachtet werden. Beide alkalischen Reiniger sorgen unabhängig vom Dressiergrad für eine entsprechende Erhöhung der Oberflächenenergie, wie sie auch bei den in Abbildung 113 aufgeführten Systemen zu verzeichnen ist.

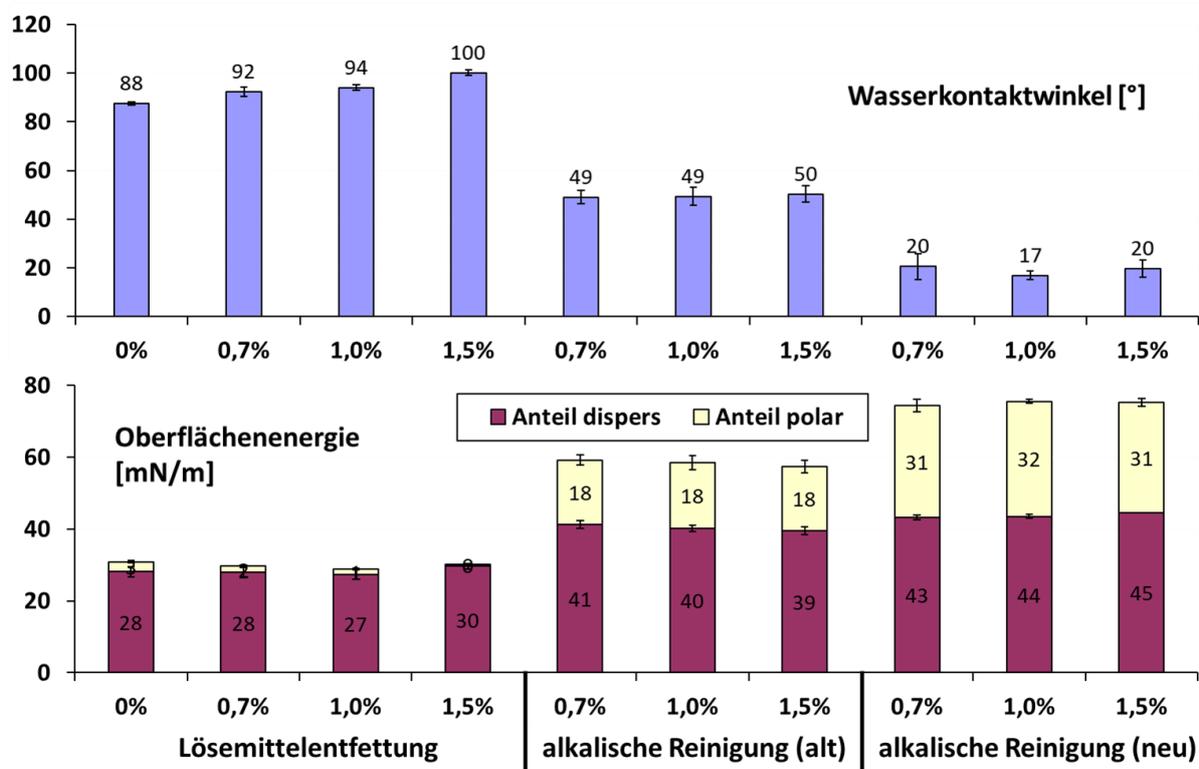


Abbildung 115: Wasserkontaktwinkel gemessen mittels mobilem Kontaktwinkelmessgerät und berechnete Oberflächenenergien aufgeteilt in dispersen und polaren Anteil von verschiedenen dressierten ZM-Oberflächen ex FBA nach Lösemittelentfettung, alkalischer Reinigung mit altem sowie neuem Badansatz.

6.3.2 Klebeeigenschaften

Die Klebeignung des ZM-Überzugs wird im Rahmen dieses Abschnitts anhand von Ergebnissen aus Zugversuchen geprüft. Hierfür wurden zwei Blechstücke mit einem industriellen Epoxidklebstoff zusammengeklebt und das Verbundsystem thermisch derart behandelt, dass der

Klebstoff aushärtet. Gemäß den Ausführungen im Abschnitt 4.5 wurden die Blechstreifen mit einer stetig steigenden Kraft so lange gezogen, bis der Bruch eingetreten ist. Anhand der in der Zugscherprüfung ermittelten Zugscherfestigkeit und des Bruchflächenanteils kann auf die Klebeignung geschlossen werden, wobei eine hohe Zugscherfestigkeit und ein hoher adhäsiver Bruchflächenanteil auf eine vorteilhafte Klebeignung hindeutet.

Geklebt wurden dressierte ZM-Oberflächen mit einer Ziel-Überzugsdicke von 7 µm, hergestellt in einer Feuerbeschichtungsanlage. Vor der Bestimmung der Zugscherfestigkeit und des Bruchflächenanteils wurden gezielt eine Reihe von Parametern geändert, wie die Dicke des Blechs, die Ölaufgabe vor Klebung sowie das Alter, die dressierbedingte Topografie und saure Vorbehandlung des Überzugs. Des Weiteren wurde der Einfluss der Alterung des Klebverbands im Rahmen des zehnwöchigen VDA-Klimawechseltests auf die Zugscherfestigkeit und das Bruchverhalten untersucht. An ausgewählten geklebten und gezogenen Systemen wurde die Grenzfläche zwischen Überzug und Klebstoff mittels TEM-EDX untersucht, indem die im Abschnitt 6.1.3 erläuterte Präparationsmethode angewandt wurde.

Die Prozessparameter des Klebens, wie beispielsweise die thermische Behandlung oder die Klebstoffdicke, sowie der eingestellte Kraftverlauf beim Ziehen wurden für jeden Zugversuch gleich gewählt.

Zunächst wurde gemäß der Abbildung 116 der Einfluss der Blechdicke auf die Zugscherfestigkeit geprüft, indem verschieden dicke Bleche im Bereich zwischen 0,61 und 0,81 mm mit einer ZM-Beschichtung der Dicke 5 bis 7 µm geklebt und gezogen worden sind. Es ist ein signifikanter Trend erkennbar, dass mit zunehmender Dicke der Verbund eine höhere Zugscherfestigkeit erreicht. Dabei bewirkt eine Erhöhung der Blechdicke von 0,61 mm auf 0,81 mm eine Zunahme der Zugscherfestigkeit von 17,7 MPa auf 22,0 MPa.

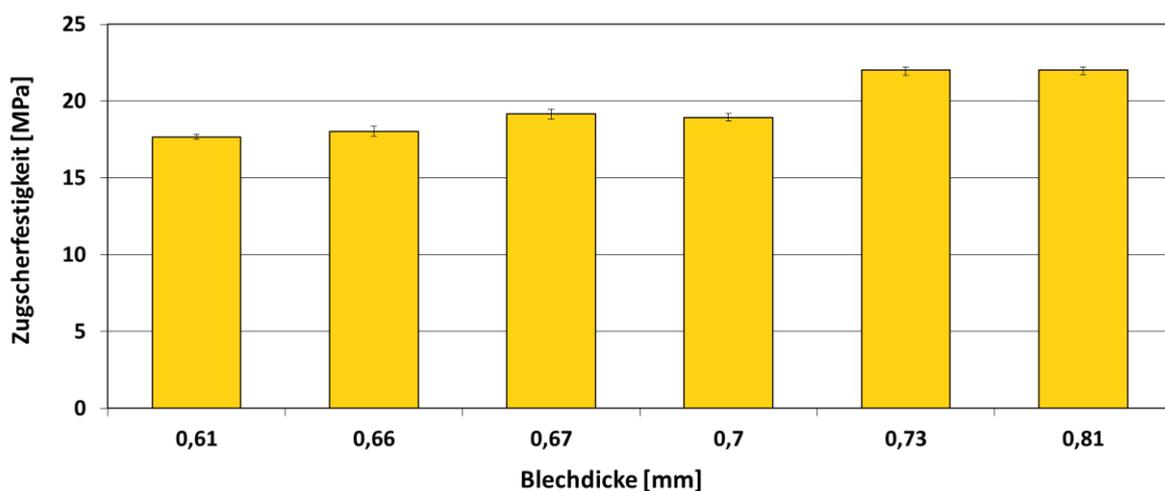


Abbildung 116: Im Zugscherversuch ermittelte Festigkeiten in Abhängigkeit von der Dicke des mit dem Dressiergrad 1,0 % dressierten ZM-Blechs.

Außerdem wurden die Zugscherfestigkeit und das Bruchverhalten von ZM-Überzügen in Abhängigkeit von der Beölung des Blechs geprüft. Anhand der Ergebnisse in Abbildung 117 besteht ein geringer Zusammenhang zwischen der Ölaufgabe und der Zugscherfestigkeit. Tendenziell verursachen höhere Auflagen einen geringen Abfall der Zugscherfestigkeit. Während

die unbeölte ZM-Oberfläche in diesem Fall eine Festigkeit von 19,9 MPa aufweist, bewirkt die Beölung mit einer Auflage von 1,5 g/m² einen Abfall der Festigkeit um 1 MPa. Außergewöhnlich hohe Ölaufagen in Höhe von 4 g/m² resultieren in kleineren Zugscherfestigkeiten von 18,3 MPa.

Bei Betrachtung der ausgewerteten Bruchflächenanteile fällt auf, dass mit höherer Ölaufage auf der ZM-Oberfläche der Anteil der adhäsiven Bruchfläche am Bruchbild tendenziell steigt, während der kohäsive Anteil sinkt. Im Falle keiner Beölung beträgt der kohäsive Bruchflächenanteil 85 %, eine Ölaufage in Höhe von 1 g/m² resultiert in einem kohäsiven Anteil von 75 % und eine Auflage von 3 g/m² führt zu einem Anteil von 65 %. Es bleibt festzuhalten, dass das Bruchbild lediglich zweierlei Bereiche aufweist – adhäsive und kohäsive Bruchflächen.

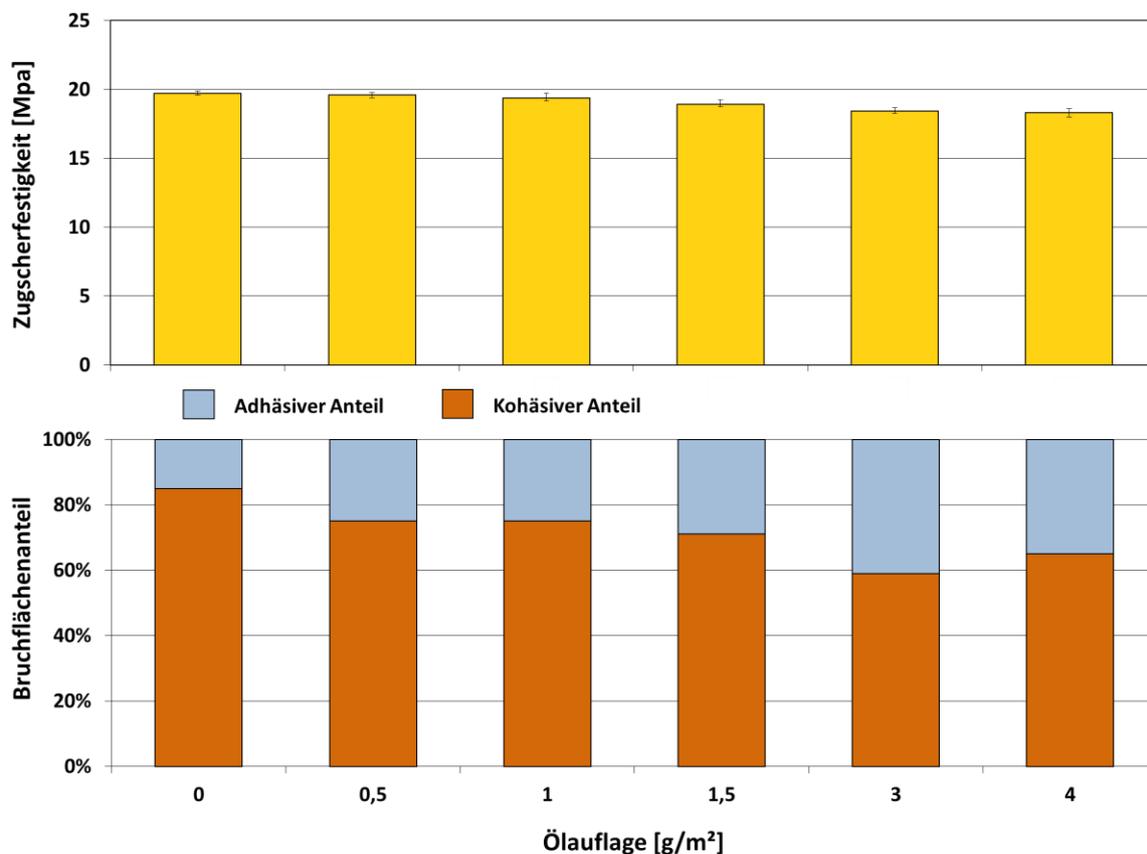


Abbildung 117: In der Zugscherprüfung ermittelte Festigkeit und Bruchflächenanteile von dressierten ZM-Blechen (Dressiergrad 1,0 %) in Abhängigkeit von der Ölaufage.

Eine oberflächenanalytische Untersuchung der Bruchfläche soll Aufschluss darüber bringen, inwiefern sich die chemische Beschaffenheit an den Stellen, an denen der Klebstoff ein adhäsives Versagen aufweist, von einer nicht geklebten ZM-Referenz unterscheidet. Hierfür wurde eine FIB-Lamelle aus einer derartigen Stelle entnommen und im Anschluss mittels TEM-EDX untersucht. In der Abbildung 118 ist ein Foto einer beispielhaften Bruchfläche dargestellt, die sowohl kohäsive als auch adhäsive Bruchflächenanteile aufweist. Die REM-Aufnahmen dieser Bruchfläche belegen, dass innerhalb des kohäsiven Bruchflächenanteils Poren existieren, in denen der metallische Überzug im Wesentlichen frei von Klebstoff ist. Das Erscheinungsbild der ZM-Oberfläche in den Poren entspricht dem des adhäsiven Bruchflächenanteils. In beiden

Bereichen sind die Phasen und die Morphologie der Oberfläche mittels REM klar erkennbar und lediglich vereinzelt liegen Klebstoffrückstände vor.

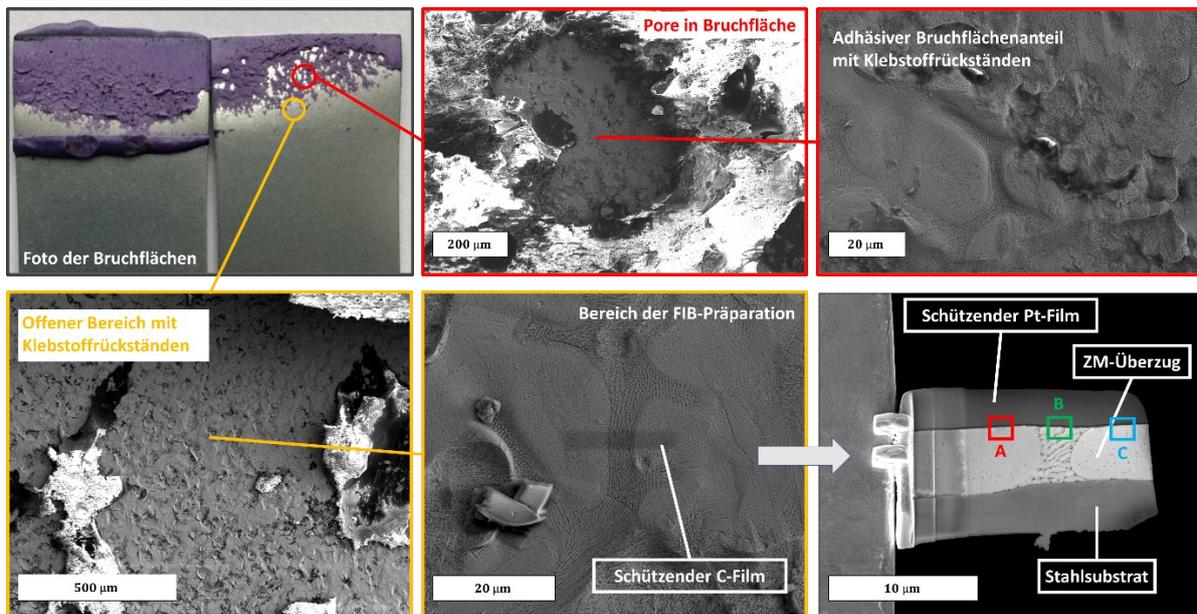


Abbildung 118: Foto und REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer ZM-Oberfläche nach Zugscherprüfung. Es wurde eine FIB-Lamelle aus einem Bereich der Bruchfläche entnommen, der nach dem Ziehen nicht mehr mit Klebstoff benetzt.

TEM-EDX-Analysen wurden an den in Abbildung 118 gekennzeichneten Bereichen der Lamelle durchgeführt, sodass sowohl oberflächennahes Eutektikum als auch primäre Zinkkörner untersucht werden konnten. Die Lamelle umfasst lediglich nicht dressierte Phasen des ZM-Überzugs. Entsprechende Elementverteilungsbilder von Aluminium, Magnesium und Sauerstoff sowie die RGB-Darstellung unter Hinzunahme des Zinksignals sind in der Abbildung 119 dargestellt. Sowohl die abgebildeten TEM-Aufnahmen als auch die EDX-Analysen sprechen für eine adhäsive Enthftung des Klebstoffes von der ZM-Oberfläche.

Auf den primären Zinkkörnern kann oberflächennah ein dünner magnesiumreicher sowie ein an manchen Stellen dickerer aluminiumreicher Film nachgewiesen werden. Das Sauerstoffsignal, das aus der Oxidschicht des Überzugs stammt, korreliert an diesen Stellen positiv mit dem Aluminiumsignal. An der Oberfläche des Eutektikums wiederum können verhältnismäßig schwache Aluminiumsignale detektiert werden. Oberflächennahe magnesiumreiche Phasen des Eutektikums überlagern sich mit dem Sauerstoffsignal.

Im Vergleich zur oberflächennahen chemischen Zusammensetzung des Überzugs, der nicht geklebt worden ist, zeigt der adhäsiv enthaftete Bereich der geklebten und dann gezogenen Probe keine signifikanten Unterschiede. Bei Betrachtung der Abbildung 74, in der die TEM-EDX-Analysen der Oberfläche des undressierten ZM-Überzugs zu finden sind, stellt man fest, dass sich insbesondere die Chemie auf den primären Zinkkörnern ähnelt. Auf den Körnern ist ebenfalls eine dünne Oxidschicht vorhanden, in der Magnesium sowie Aluminium enthalten sind. Allerdings scheint das Eutektikum auf dem enthafteten Bereich der Probe gegenüber den eutektischen Phasen in Abbildung 74 weniger stark oxidiert zu sein.

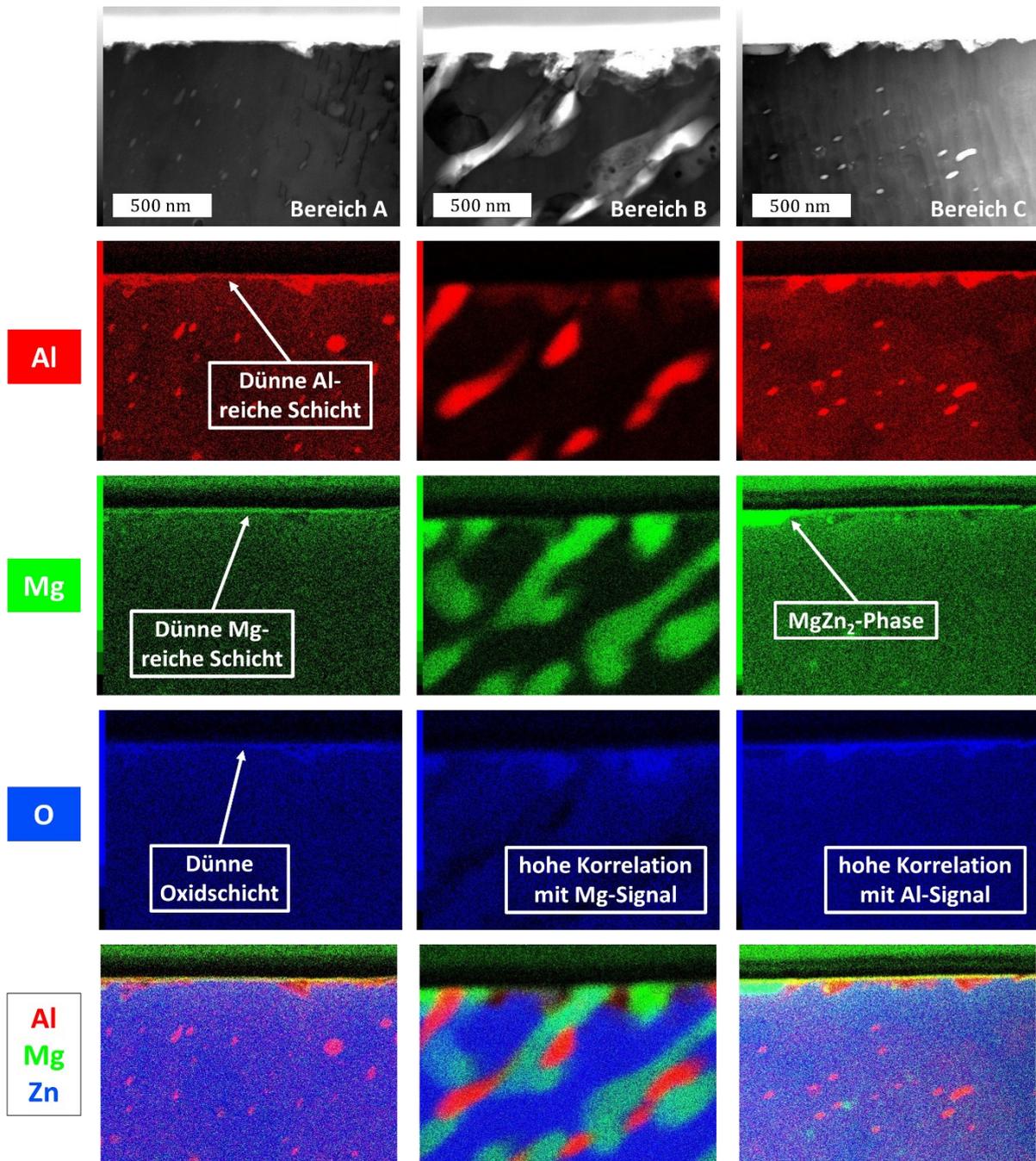


Abbildung 119: Elementverteilungsbilder aufgenommen mittels TEM-EDX von FIB-Lamelle, die aus einer ZM-Oberfläche ex FBA nach Zugscherprüfung entnommen worden ist und in Abbildung 118 zu sehen ist. Es wurde ein Bereich ausgewählt, der nach der Prüfung nicht durch Klebstoff benetzt ist.

Des Weiteren wurde die Grenzfläche zum Klebstoff untersucht, indem aus einem Randbereich einer nach Zugscherprüfung mit Klebstoff benetzten Stelle eine FIB-Lamelle extrahiert und im Anschluss mittels HR-TEM-EDX untersucht worden ist. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurde die Oberfläche vor der FIB-Präparation mit Gold bedampft. Ein REM-Bild sowie die HR-TEM-Aufnahmen der extrahierten Lamelle sind in der Abbildung 120 dargestellt. Wie zu sehen, umfasst die analysierbare Grenzfläche einerseits den Übergang zwischen Klebstoffschicht und einem primären Zinkkorn. Andererseits ist auch die Grenzfläche zwischen einer eutektischen

Phase und dem Klebstoff enthalten. Anhand der Aufnahmen scheint der Klebstoff den Überzug vollständig zu benetzen. Auf dem primären Zinkkorn ist eine 50 bis 70 nm dicke Schicht erkennbar (Bereich A), die eine komplexe Mikrostruktur aufweist.

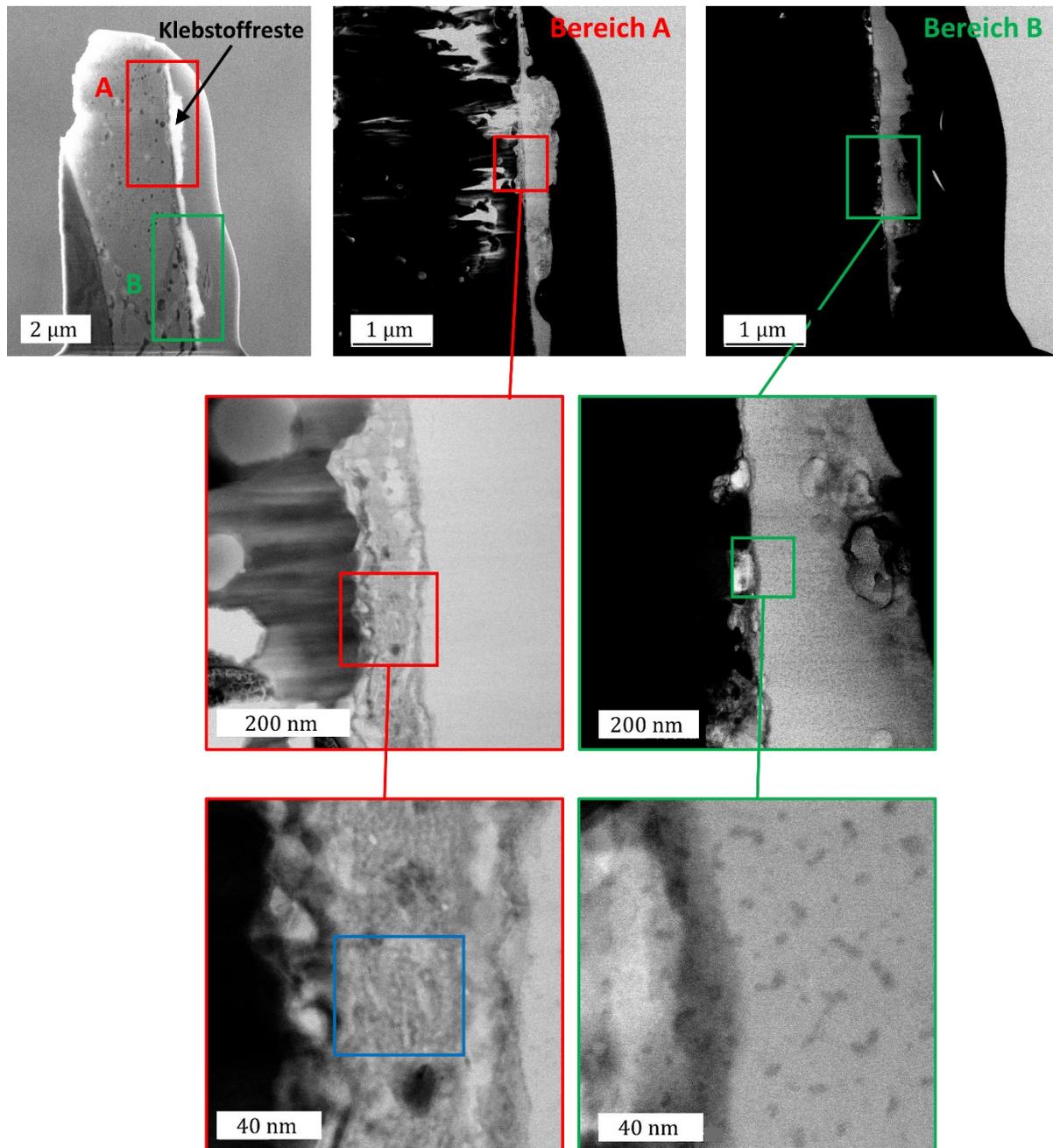


Abbildung 120: REM-Aufnahmen (oben links) einer FIB-Lamelle, welche die Grenzfläche von Klebstoffsystem und einem unbehandelten ZM-Überzug abbildet und aus der Bruchfläche nach Zugscherprüfung entnommen worden ist, sowie HR-TEM-Aufnahmen der weiter ausgedünnten Lamelle (Rest). Der Bereich A kennzeichnet die Grenzfläche zwischen primärem Zinkkorn, der Bereich B die Grenzfläche zwischen Eutektikum und Klebstoffschicht.

An der Grenzfläche oberhalb des eutektischen Bereichs konnte ein Überlapp zwischen den Strukturen des Überzugs und denen des Klebstoffes nachgewiesen werden (Bereich B), da

sowohl im Klebstoff als auch an der Oberfläche des Überzugs Phasen mit pigmentartigen Flecken detektiert wurden.

Gemäß der Abbildung 121 wurden beide Bereiche A und B zusätzlich mit hoher Ortsauflösung mittels EDX analysiert. Hochaufgelöste Aufnahmen der Grenzfläche des Bereichs A und daraus resultierende Elektronenbeugungsbilder sind in der Abbildung 122 dargestellt.

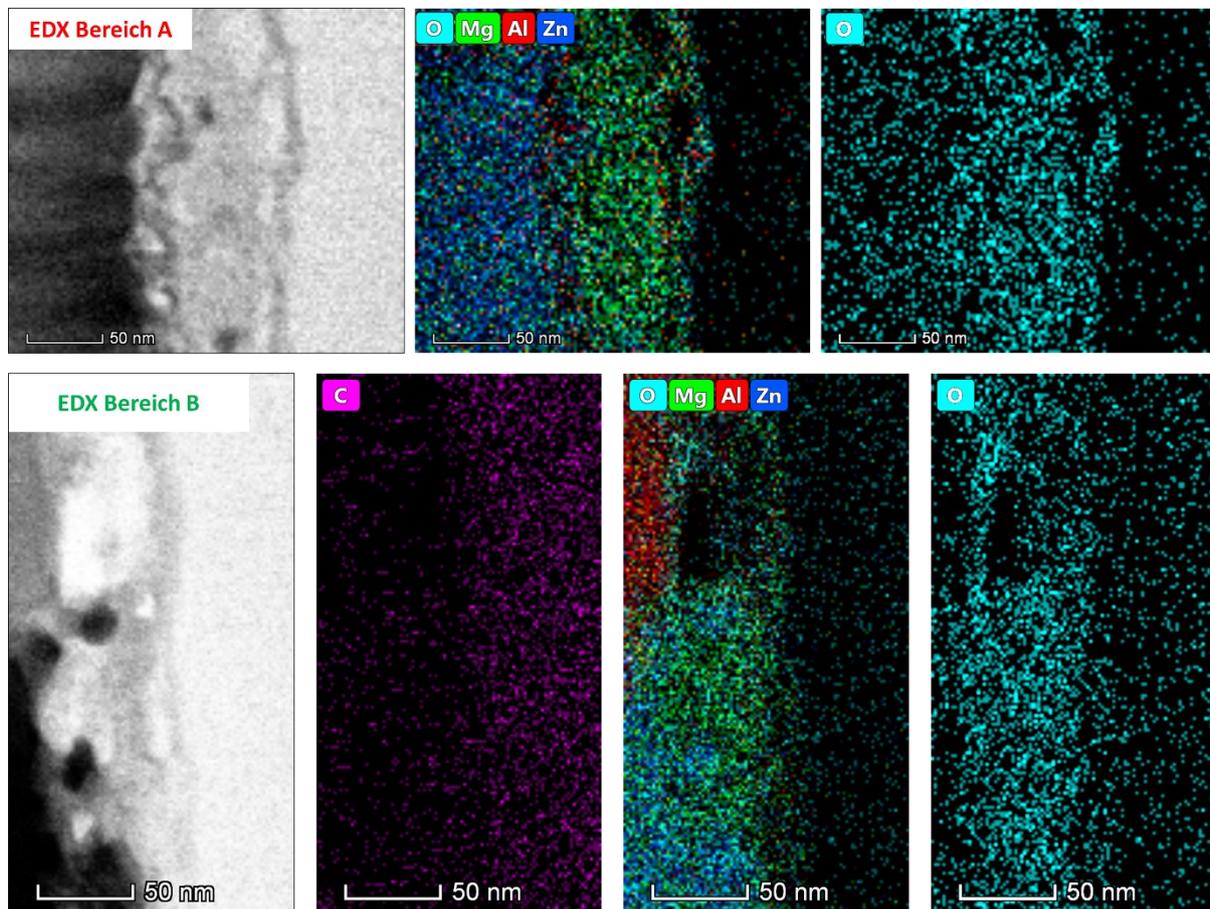


Abbildung 121: Überlagerte sowie einzelne Elementverteilungsbilder der hochaufgelösten Bereiche A und B aus Abbildung 120 aufgenommen mittels HR-TEM-EDX, wobei A die Oxidschicht über dem Zinkkorn und B diejenige über dem Eutektikum abbildet.

Die chemische EDX-Analyse der Grenzfläche zwischen Zinkkorn und Klebstoff zeigt, dass die dünne Schicht mit der feinen Mikrostruktur, die auf dem Zink zu finden ist, zu großen Teilen Magnesium und Sauerstoff sowie vereinzelt Aluminium aufweist. Die Intensität des Kohlenstoffsignals war in diesem Messbereich derart schwach, dass das Signal nicht weiter aufgeführt worden ist.

Auch auf dem analysierten Bereich zwischen Eutektikum und Klebstoff, ebenfalls in Abbildung 121 zu sehen, finden sich oxidische Phasen an der Grenzfläche. Gemäß der Signalüberlagerung (O, Mg, Al, Zn) überschneidet sich das detektierte Sauerstoffsignal mit den Signalen von Zink und Magnesium. Allerdings konnte an der Stelle, an der viel Aluminium gemessen wurde, kaum Sauerstoff nachgewiesen werden. Außerdem ging vom Klebstoff ein homogenes und signifikantes Kohlenstoffsignal aus.

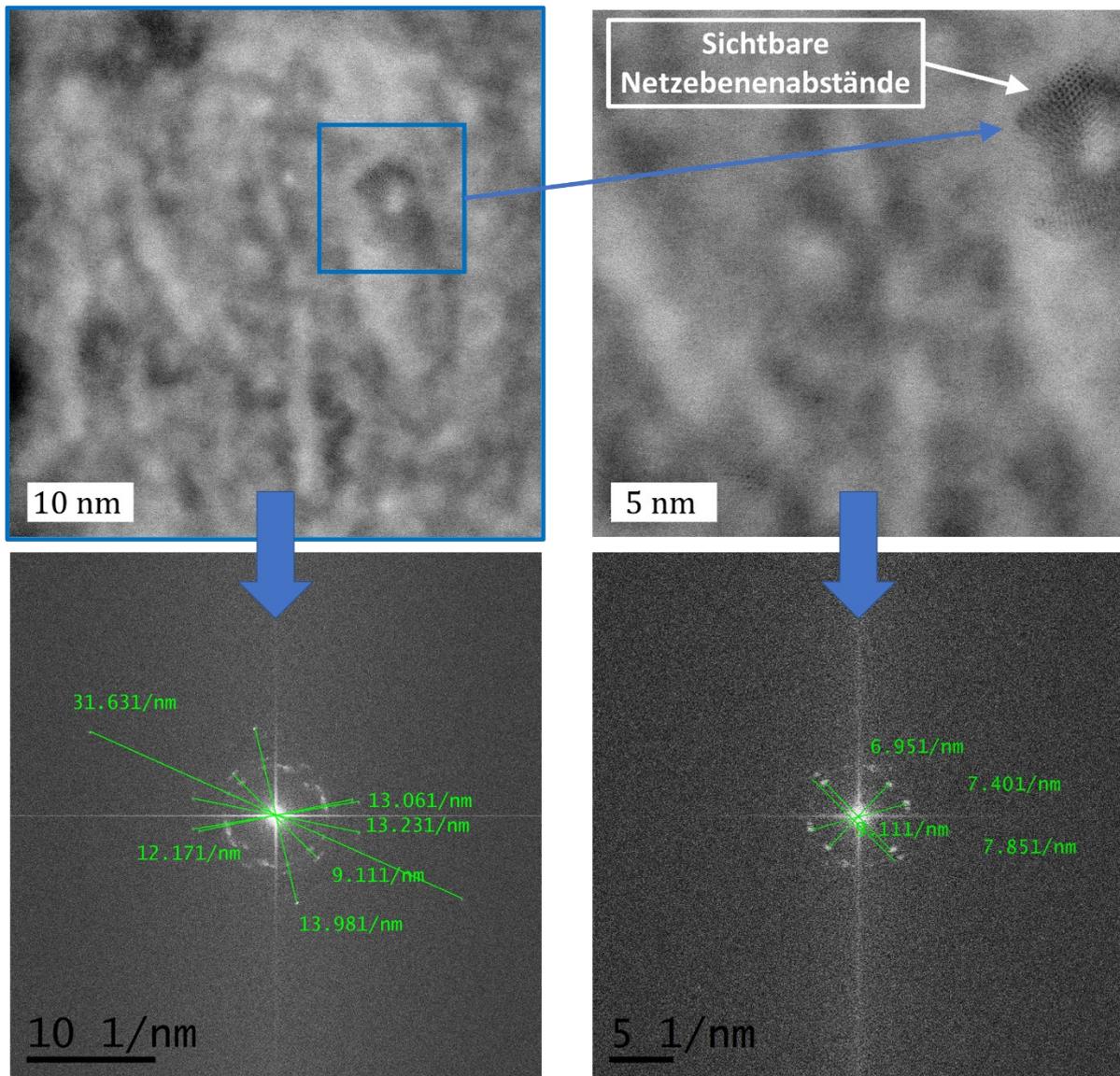


Abbildung 122: Elektronenbeugungsbilder innerhalb des Bereichs der Oxidschicht über dem primären Zinkkorn, der in Abbildung 120 blau gekennzeichnet ist.

Die Mikrostruktur der Oxidschicht, die sich auf dem primären Zinkkorn ausgebildet hat, wurde mittels Elektronenbeugung auf kristalline Phasen hin geprüft. Gemäß der Abbildung 122 deuten die nachgewiesenen Beugungsreflexe sowie die aus den HR-TEM-Aufnahmen erkennbaren Netzebenenabstände darauf hin, dass vereinzelt kristalline Strukturen in der betrachteten Oxidschicht vorliegen. Unter Hinzunahme weiterer Elektronenbeugungsdiagramme aus diesem Bereich kann durch die Abstände gemessener Reflexe die Natur der kristallinen Phasen bestimmt werden. Hierbei erfolgt ein Abgleich zwischen den gemessenen Abständen im reziproken Raum und den für diverse Kristallstrukturen erwarteten Abständen, die aus den kristallografischen Daten, hinterlegt in den Datenbanken *AtomWork* und *NIST/Sandia/ICDD Electron Diffraction Database* [283, 284], hervorgehen. Gemäß dem Abgleich in Tabelle 15 sind die nachgewiesenen Beugungsreflexe mit den Kristallstrukturen von Magnesiumoxid sowie -hydroxid, Aluminiumoxid und Spinellen der Form MgAl_2O_4 vereinbar.

Tabelle 15: Auflistung der durch die HR-TEM-Untersuchungen erhaltenen (reziproken) Abstände der Reflexe im Elektronenbeugungsdiagramm während der Analyse der Oxidschicht auf einem primären Zinkkorn sowie entsprechende übereinstimmende bekannte Abstände der möglichen Kristallsysteme, die in der ZM-Oxidschicht vorkommen könnten. Zusätzlich angegeben sind die Millerschen Indices der passenden Netzebene. Die Daten für den Abgleich entstammen den Datenbanken AtomWork und NIST/Sandia/ICDD Electron Diffraction Database [283, 284].

Abstände gemessener Reflexe im reziproken Raum [1/nm]	Bekannte Abstände im reziproken Raum bei Beugung an Netzebene (hkl) [1/nm]			
	MgO	Mg(OH) ₂	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
6,83	6,72 (022)			6,99 (044)
6,95	6,72 (022)			6,99 (044)
7,26			7,23 (030)	7,42 (006)
7,40		7,53 (112)	7,39 (032)	7,42 (006)
7,40		7,53 (112)	7,39 (032)	7,42 (006)
7,60		7,53 (112)		7,42 (006)
7,66		7,53 (112)		7,82 (026)
7,74				7,82 (026)
7,74				7,82 (026)
7,81				7,82 (026)
7,83				7,82 (026)
7,85				7,82 (026)
7,87				7,82 (026)
7,99				7,82 (026)
8,10	8,23 (222)			8,20 (226)
8,18	8,23 (222)		8,35 (220)	8,20 (226)
8,94			8,90 (224)	
9,11				9,25 (246)
9,11				9,25 (246)
9,14				9,25 (246)
9,22				9,25 (246)
9,28				9,25 (246)
9,51	9,50 (004)		9,50 (038)	
12,17				
12,20				
13,03		13,16 (222)		
13,06		13,16 (222)		
13,20		13,16 (222)	13,35 (336)	
13,23		13,16 (222)	13,35 (336)	
13,85	13,45 (044)	13,71 (034)		
13,98	13,45 (044)	13,71 (034)		
23,02	23,27 (448)	23,18 (064)		
23,10	23,27 (448)	23,18 (064)		
31,63	31,87 (4810)	31,44 (552)		

Im Abschnitt 6.2.4 konnte gezeigt werden, dass durch die Alterung des ZM-Überzugs oxidische Belegungen an der Oberfläche zunehmen. Der Einfluss der Alterung auf das Bruchbild nach Zugscherprüfung soll durch die Ergebnisse in Abbildung 123 ermittelt werden. Dabei wurden nach Herstellung dressierte ZM-Oberflächen im unbeölten Zustand verschieden lange an Luft gelagert, geklebt und im Anschluss im Zugversuch gezogen. Aus den abgebildeten Anteilen der Bruchfläche geht innerhalb der ersten Tage keine signifikante Änderung des Bruchverhaltens hervor. Erst ab einer Lagerdauer von einer Woche ist ein leichter Anstieg des kohäsiven Anteils der Bruchfläche zu verzeichnen. Nach 33 Tagen jedoch ist eine signifikante Erhöhung des adhäsiven Anteils zu beobachten.

Gleichzeitig sind in Abbildung 123 die zueinander ins Verhältnis gesetzten Anteile von Zink, Magnesium und Aluminium sowie die Oxidschichtdicke der Systeme gemessen mittels XPS aufgeführt. Die detektierten Anteile der Legierungselemente weisen keinen Zusammenhang mit den Ergebnissen den ermittelten Bruchflächenanteilen auf. Über den Beobachtungszeitraum von 33 Tagen wird ein kontinuierlicher Anstieg der Oxidschichtdicke von 10 auf 17 nm gemessen.

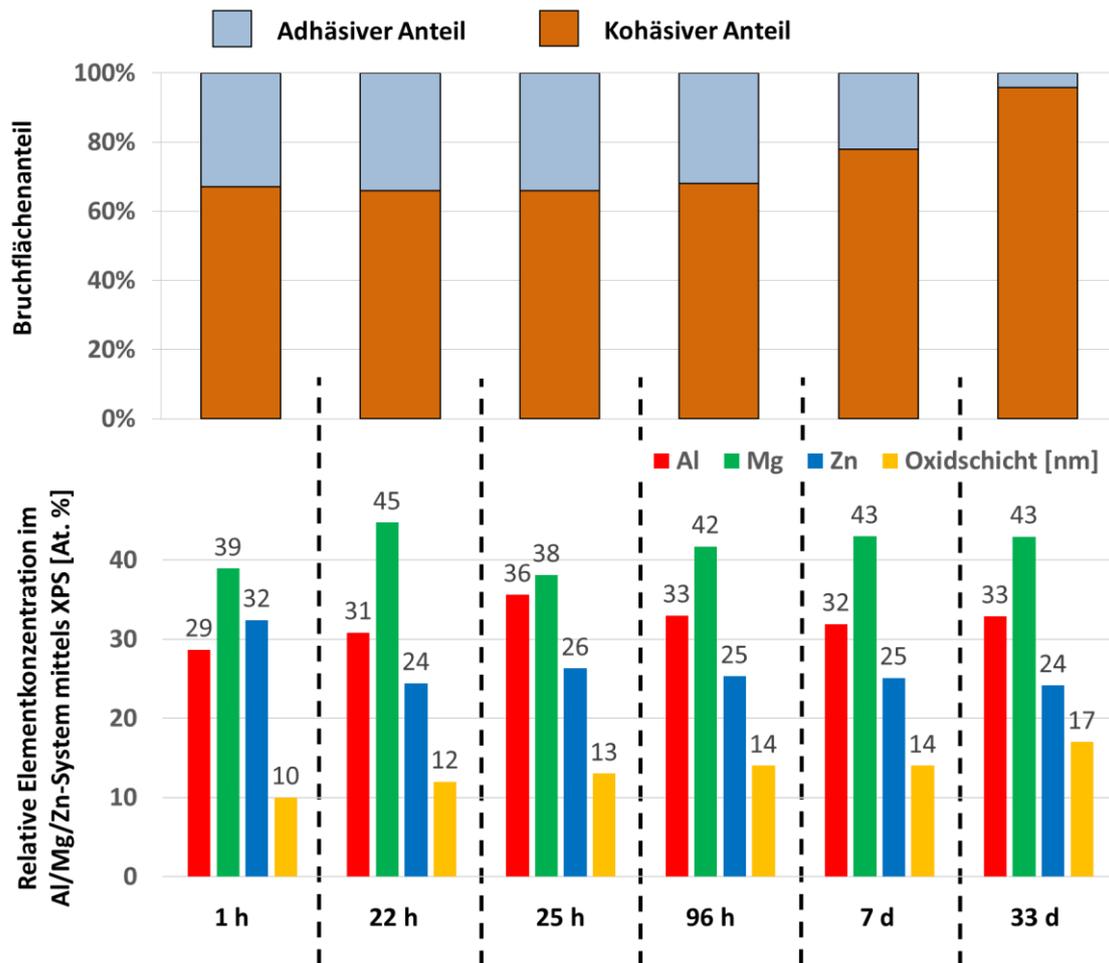


Abbildung 123: Nach Zugscherprüfung ermittelte Bruchflächenanteile (oben) von dressierten ZM-Oberflächen, die unterschiedlich lang im unbeöhlten Zustand unter Luftatmosphäre gelagert wurden, und entsprechende mittels XPS gemessene, zueinander ins Verhältnis gesetzte Anteile von Al, Mg und Zn sowie die Oxidschichtdicke bezogen auf Sputterraten von SiO₂ (unten).

In zwei weiteren Versuchsprogrammen wurde der Einfluss der topografischen Eigenschaften des ZM-Überzugs auf die Klebeignung untersucht. Es wurden Bleche mit verschiedenen arithmetischen Mittenrauheiten beziehungsweise Rautiefen klebtechnisch im Rahmen des Zugscherversuchs geprüft. Die topografischen Kennwerte wurden mittels Konfokalmikroskopie ermittelt. Des Weiteren wurden die Bruchflächenanteile zweier ZM-Varianten, die mit verschiedenen Dressiergraden dressiert worden sind, miteinander verglichen und zusätzlich die Topografie dieser Oberflächen mittels Konfokalmikroskopie vermessen. Bei Betrachtung der entsprechenden Ergebnisse in Abbildung 124 zeigt sich, dass mit zunehmender Mittenrauheit beziehungsweise Rautiefe ein höherer kohäsiver Bruchflächenanteil nach Zugscherprüfung

erreicht wird. Im Einklang mit den Ergebnissen des Abschnitts 6.2.3 bewirkt eine Erhöhung des Dressiergrads von 1,0 % auf 1,5 % keinen signifikanten Anstieg des R_a -Werts, sehr wohl allerdings einen Anstieg der Rautiefe. Anhand der ebenfalls in Abbildung 124 dargestellten Konfokalmikroskopie-Aufnahmen ist dieser Anstieg der Rautiefe auf dem stärker dressierten Blech auf rauere Erhebungen auf dem ZM-Blech zurückzuführen.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die arithmetische Mittenrauheit nicht gezielt im Herstellungsprozess des ZM-Überzugs eingestellt werden kann. Vielmehr nimmt aufgrund von Abrieb die Rauheit eingesetzter Dressierwalzen mit der Zeit ab, sodass die Rauheit der Strukturen auf dem Blech ebenfalls abnimmt. Durch die Probenentnahme an unterschiedlichen Zeitpunkten ist es also möglich, bei gleichen Prozessparametern verschieden raue ZM-Bleche zu erhalten.

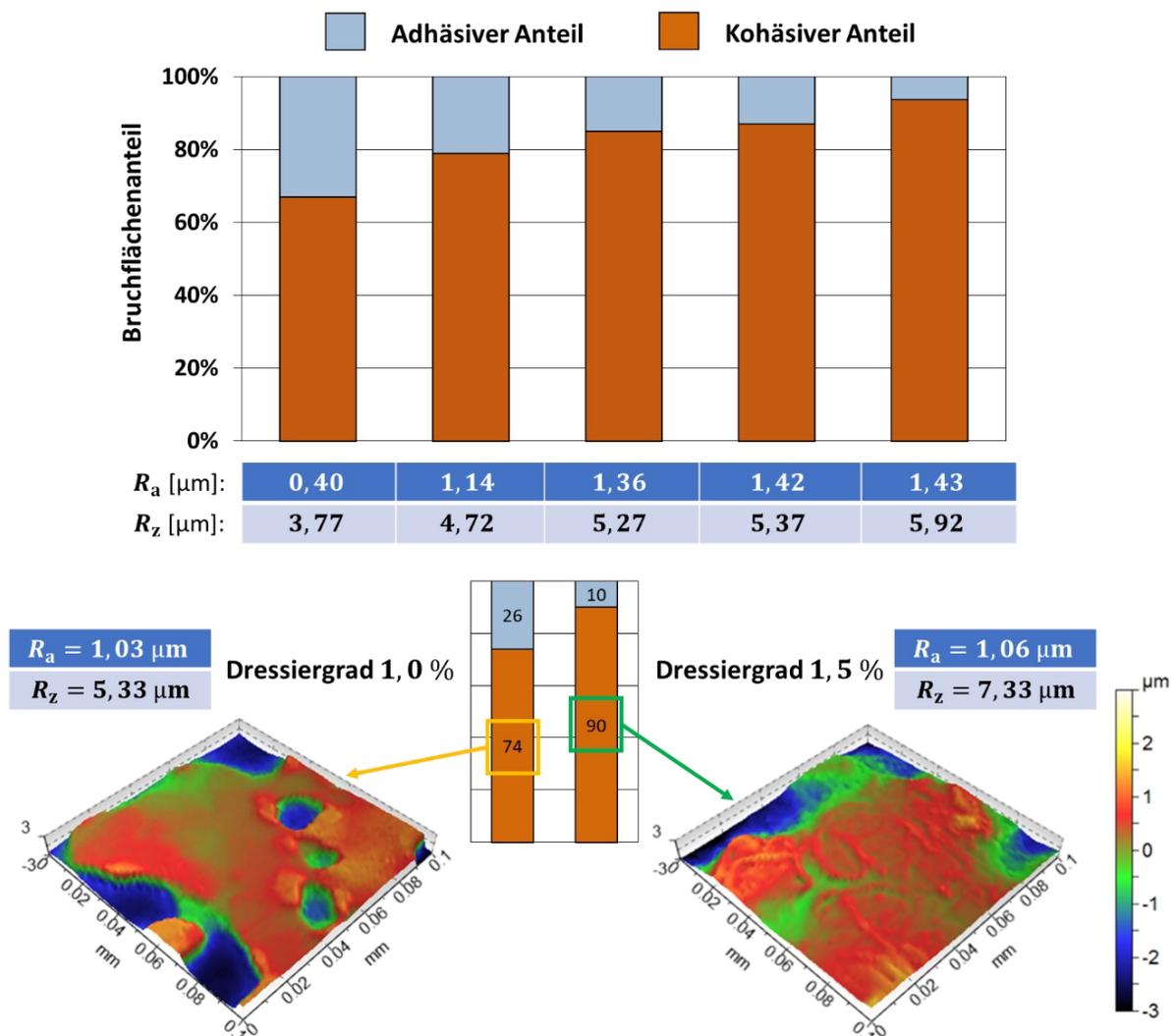


Abbildung 124: Im Zugscherversuch ermittelte Bruchflächenanteile von ZM-Oberflächen mit unterschiedlichen Rauheiten (oben) sowie Darstellung der Topografie der Blecherhebungen zweier dressierter ZM-Überzüge mit unterschiedlichem Dressiergrad und nahezu gleicher arithmetischer Mittenrauheit durch die Konfokalmikroskopie (unten).

Neben dem Einfluss des Dressierens auf die Klebeignung von ZM-Überzügen wurde ebenso das Bruchverhalten nach Behandlung mit sauren Prozessmedien geprüft. Hierfür wurden dressierte ZM-Oberflächen in verschiedene saure Lösungen der Konzentration 0,1 ml/l

beziehungsweise 5 ml/l getaucht, bevor die Oberflächen geklebt und dann im Zugscherver-
such gezogen wurden. Wie in Abbildung 125 dargestellt, wird der kohäsive Bruchflächenanteil
durch die saure Konditionierung erhöht. Insbesondere die Behandlung mit den Konzentratio-
nen in Höhe von 5 ml/l bewirkt eine signifikante Verbesserung der Klebeignung und es werden
kohäsive Anteile von über 90 % erreicht.

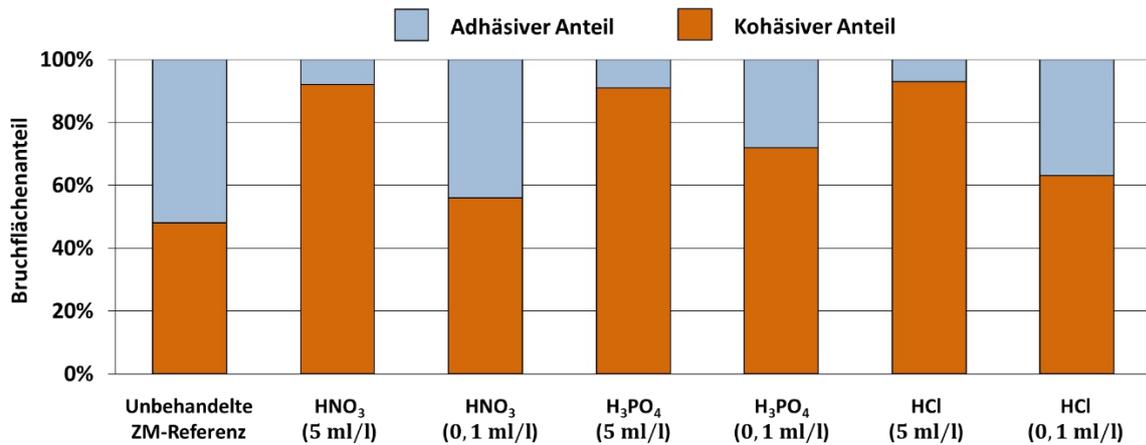
Die ebenfalls in Abbildung 125 aufgeführten AFM-Messungen kleinster Bereiche ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$)
des ZM-Überzugs verdeutlichen den signifikanten Einfluss der sauren Behandlung auf die Rau-
heit der Oberfläche. Durch die Behandlung mit einem schwefelsauren Industriereiniger steigt
das entwickelte Grenzflächenverhältnis sowohl auf der Fläche des primären Zinkkorns als auch
auf dem Eutektikum. Der entsprechende S_{dr} -Wert steigt durch die saure Reinigung auf dem
Zinkkorn von 0,5 % auf 5,5 % und auf dem Eutektikum von 0,4 % auf 6,2 %. Demnach könnte
die deutliche Erhöhung der kohäsiven Anteile der Bruchfläche zumindest anteilig auf die we-
sentlich raueren Phasen an der ZM-Oberfläche nach saurer Behandlung zurückzuführen sein.

Zusätzlich zur Untersuchung der Klebeignung hergestellter Blechoberflächen im beölten Aus-
gangszustand werden im Automobilbereich ebenso Zugscherprüfungen an gealterten Proben-
systemen durchgeführt. Hierfür werden gemäß dem herkömmlichen Zugversuch zwei Blech-
stücke an einer sich überlappenden Fläche geklebt. Im Anschluss durchläuft der Verbund die
Reinigung, Phosphatierung sowie die kathodische Tauchlackierung. Das lackierte System wird
dann zehn Wochen den klimatischen Bedingungen des VDA-Klimawechseltests ausgesetzt.
Nach diesen Prozessschritten erfolgt die Zugscherprüfung, wobei sich die auf diesem Wege
bestimmte Festigkeit und die Bewertung der Bruchflächen auf ein gealtertes System beziehen.
Mithilfe dieses beschleunigten Verfahrens soll dementsprechend eine langjährige Alterung
des Klebverbunds im Auto simuliert werden.

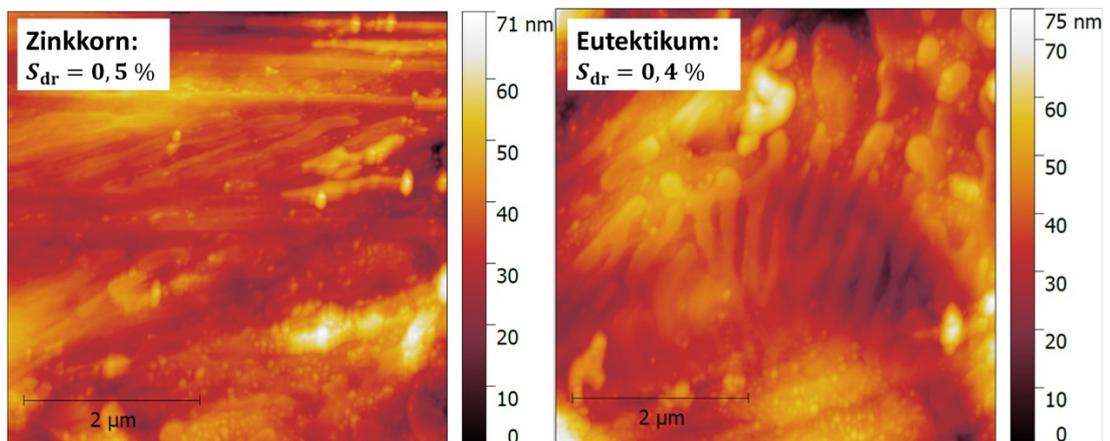
Der Einfluss der Alterung auf die Zugscherfestigkeit und die Bruchflächenanteile von gezo-
genen ZM-Oberflächen wird anhand der Ergebnisse in Abbildung 126 diskutiert. Dort zu sehen
sind unter anderem die ermittelten Festigkeiten von dressierten ZM-Blechen verschiedener
Dicke vor und nach Alterung. Für alle abgebildeten Blechdicken kann ein Abfall in der Zug-
scherfestigkeit im Bereich von 7 bis 14 % gegenüber dem Anfangswert beobachtet werden,
wobei der prozentuale Abfall mit zunehmender Substratdicke kleiner wird. Ebenfalls in Abbil-
dung 126 dargestellt sind die Bewertungen der Bruchflächenanteile nach Zugscherprüfung.
Hier fällt auf, dass nach Alterung neben den adhäsiven und kohäsiven Anteilen der Bruchflä-
che auch ein signifikanter korrosiver Anteil festgestellt werden kann.

Um einen Eindruck von den chemischen Reaktionen zu gewinnen, die während der Alterung
an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und ZM-Überzug ablaufen, wurden Klebstoffschichten
auf zwei ZM-Blechstücke appliziert. Nach Aushärtung wurden diese gemäß der Abbildung 127
an den Randbereichen zusammengeklebt und durchliefen die zehnwöchige Alterung im VDA-
Klimawechseltest samt vorgeschalteter Lackierung. Nach der Alterung wurde eine FIB-Lamelle
gemäß der in 6.1.3 beschriebenen Methode präpariert: die Bleche wurden voneinander ge-
trennt, auf einer Blechseite wurde der Klebstoff auf eine Dicke unterhalb von $100 \mu\text{m}$ abge-
schliffen, mittels Argon-Ionen-Ätzen weiter ausgedünnt, um dort dann eine FIB-Lamelle ent-
nehmen zu können, die die Grenzfläche zwischen Klebstoff und Überzug enthält. Zwecks Ver-
gleichbarkeit wurde auch eine Lamelle aus einem Verbundsystem mit nicht gealterter

Grenzfläche zwischen Klebstoff und Blechoberfläche angefertigt. Hierbei wurde der ZM-Überzug lediglich geklebt, bevor die Präparationsmethode aus 6.1.3 angewandt wurde.



Unbehandelte ZM-Oberfläche:



Sauer behandelte ZM-Oberfläche:

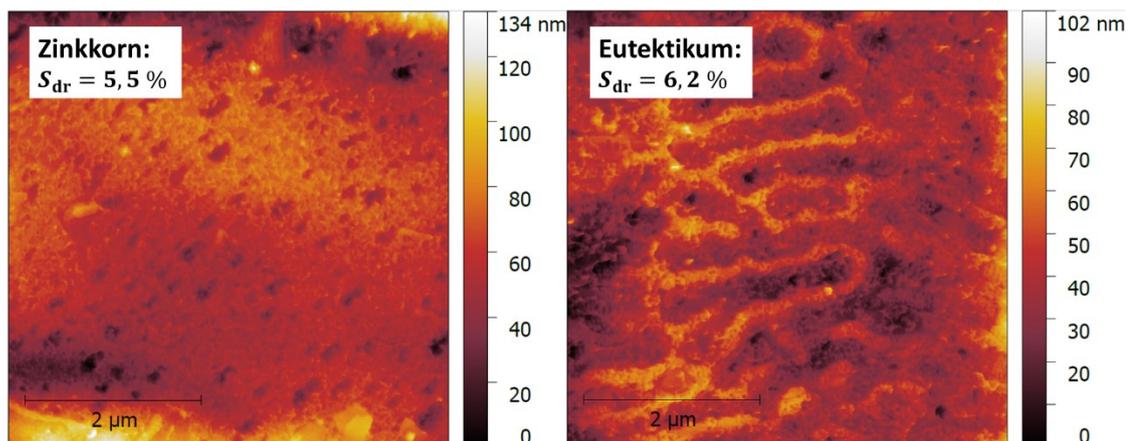


Abbildung 125: Nach dem Zugscherversuch ermittelte Bruchflächenanteile von ZM-Oberflächen, die mit verschiedenen Säuren unterschiedlicher Konzentration behandelt worden sind (oben), sowie Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Zn-Körnern und eutektischen Phasen einer unbehandelten und einer sauer gereinigten ZM-Oberfläche (unten) – Daten entnommen aus [285].

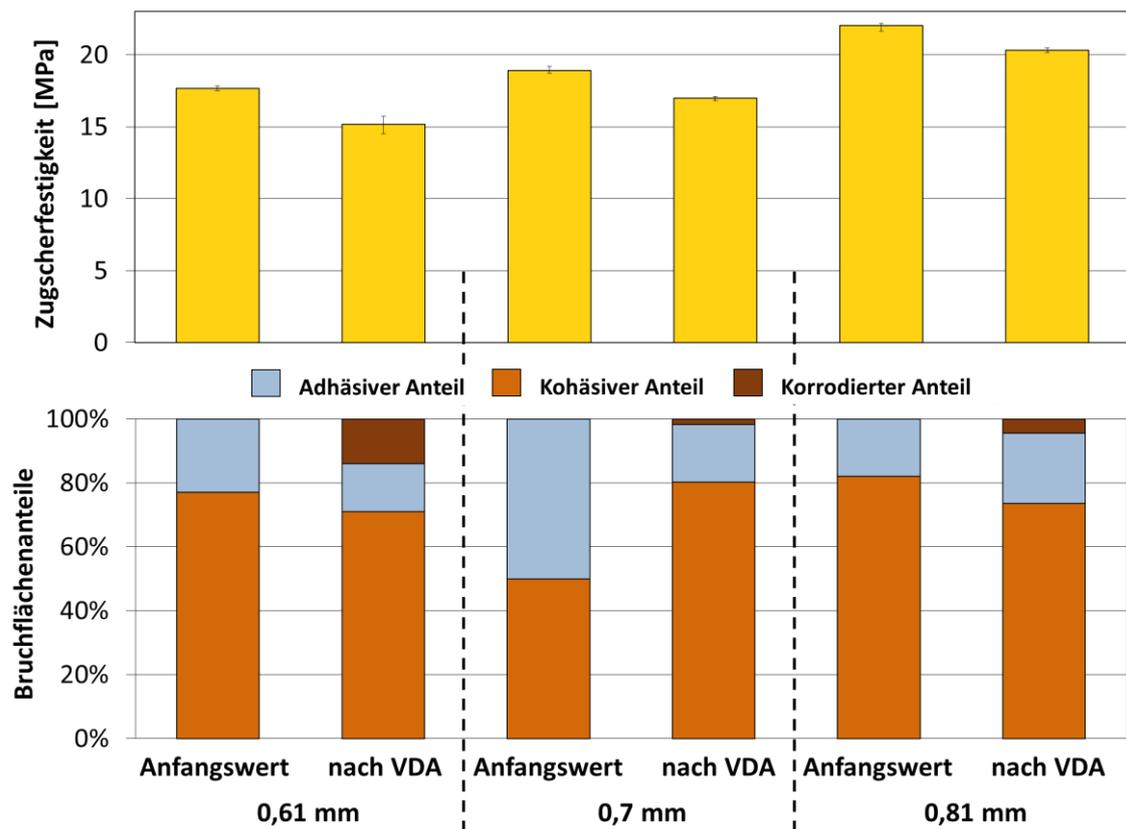


Abbildung 126: Im Zugscherversuch ermittelte Zugshearfestigkeiten und Bruchflächenanteile von dressierten ZM-Überzügen mit unterschiedlicher Substratdicke vor und nach zehnwöchiger Alterung im VDA-Klimawechseltest (DIN EN ISO 11997-B).

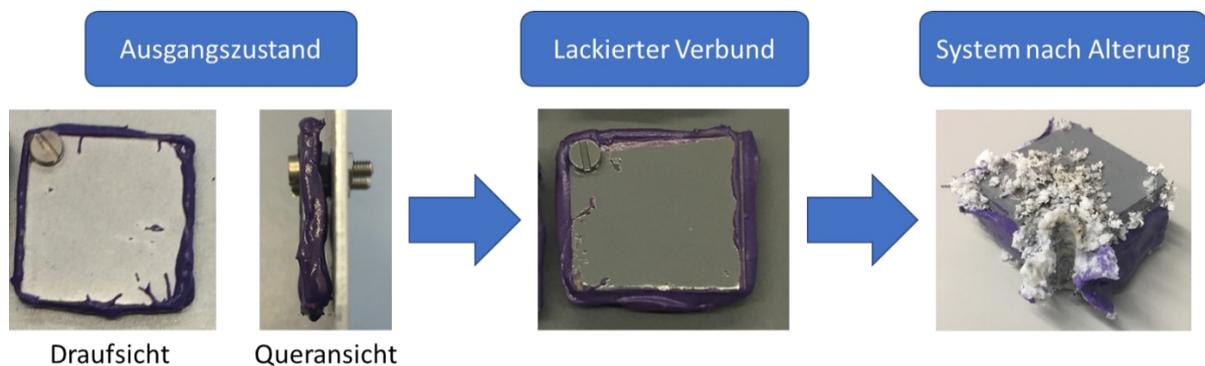


Abbildung 127: Einzeln geklebte ZM-Oberflächen im „Sandwich“ mit überklebten Randbereichen im Ausgangszustand (links), nach Lackierung (Mitte) und nach zehnwöchiger Alterung im VDA-Klimawechseltest (DIN EN ISO 11997-B) (rechts).

REM-Aufnahmen des Herstellungsprozesses der Lamellen, die aus den Systemen im Ausgangszustand und nach Lackierung sowie Alterung präpariert worden sind, sind in der Abbildung 128 dargestellt. Die durch die Buchstaben A bis E gekennzeichneten Bereiche an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Überzug wurden im weiteren Verlauf mithilfe der TEM-EDX-Analyse hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit untersucht. Die zugehörigen Elementverteilungsbilder sind in Abbildung 129 zu finden.

Vor Alterung:

Nach Alterung:

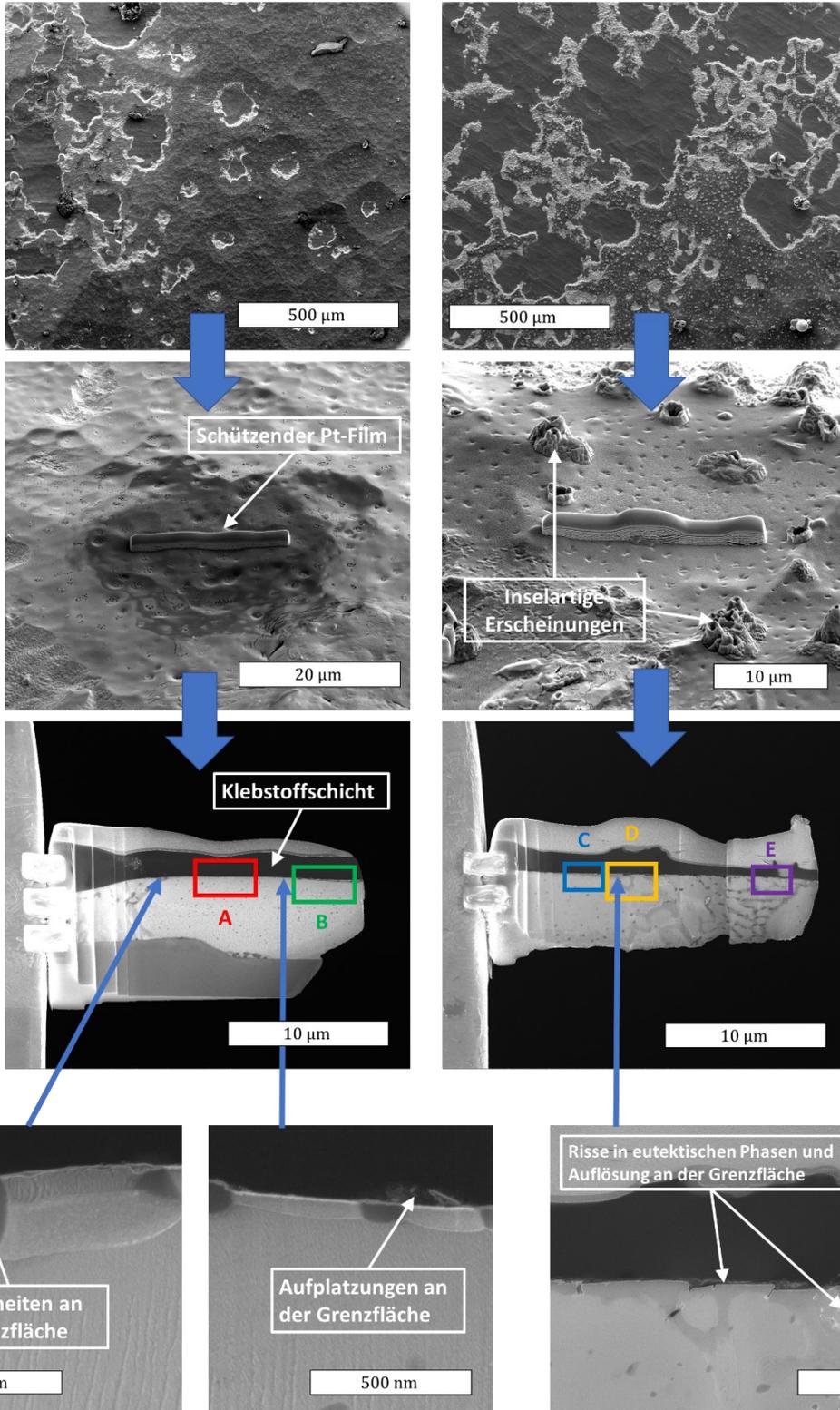


Abbildung 128: REM-Bilder (SE-Detektor) während der FIB-Präparation von geklebten ZM-Überzügen vor (links) und nach Alterung (rechts) im Klimawechseltest (DIN EN ISO 11997-B), deren Klebstoffschicht durch Argon-Ionen in der GD-OES ausgedünnt wurde, sowie Aufnahmen der entnommenen FIB-Lamellen und hochaufgelöste Aufnahmen der Grenzfläche von Klebstoff und Überzug (unten).

Gemäß den REM-Aufnahmen in Abbildung 128 können nach der Alterung des Verbundsystems sowohl Effekte im Klebstoff als auch an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und ZM-Überzug beobachtet werden. Während vor der Alterung die ausgedünnte Klebstoffschicht in der Draufsicht ein verhältnismäßig glattes und homogenes Erscheinungsbild mitbringt, haben sich nach dem Durchlaufen des Alterungsprozesses vereinzelt inselartige Strukturen im Klebstoff gebildet. Bei Betrachtung der höher aufgelösten Aufnahmen der Grenzflächen können bei dem System vor Alterung kleine Unebenheiten sowie Aufplatzungen zwischen Klebstoff und ZM-Überzug festgestellt werden. Nach Alterung weist der Überzug entlang der Mikrostruktur Risse auf und es sind an der Grenzfläche Fehlstellen beziehungsweise Auflösungserscheinungen erkennbar.

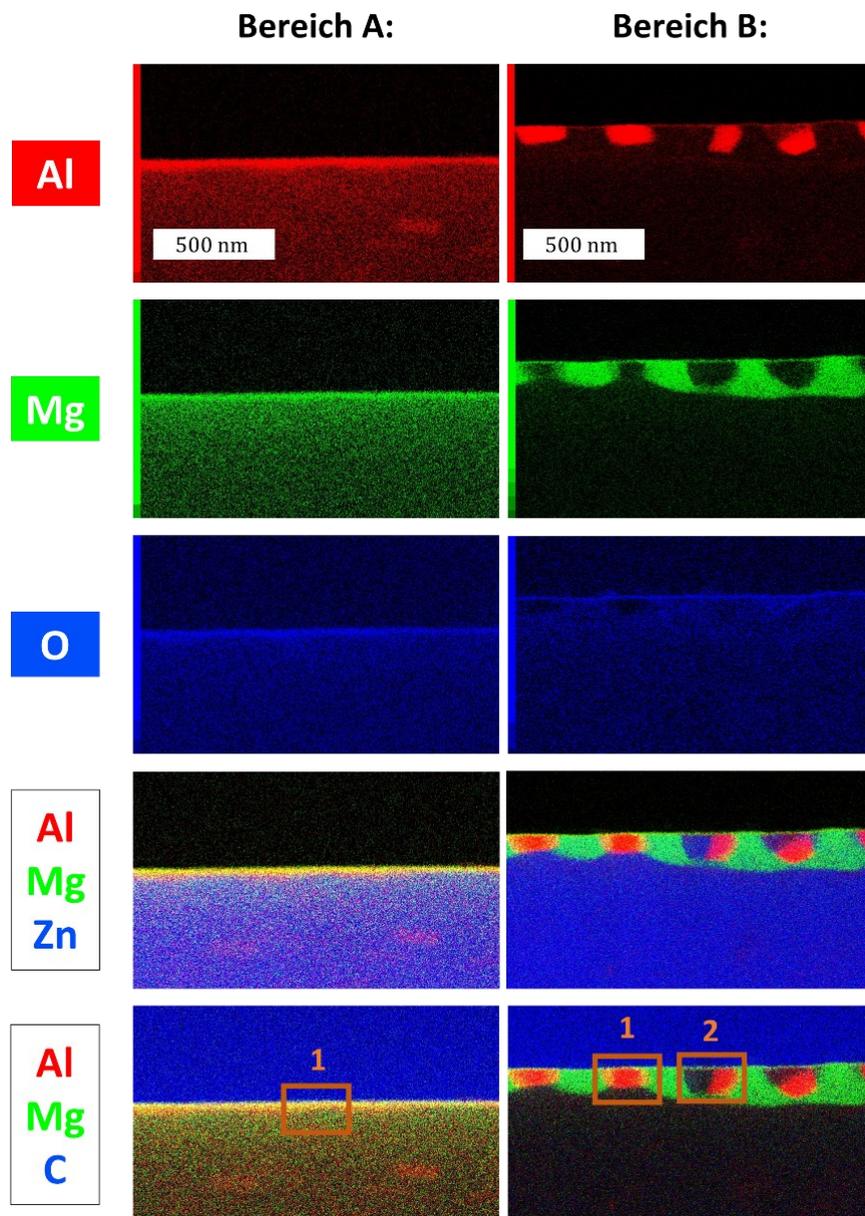


Abbildung 129: Elementverteilungsbilder (Al, Mg, O) der in Abbildung 128 gekennzeichneten Bereiche A und B, Grenzfläche zwischen Klebstoff und ZM-Überzug vor Alterung, aufgenommen mittels TEM-EDX sowie RGB-Darstellung der Al, Mg und Zn- beziehungsweise C-Signale.

Die TEM-EDX-Analysen der Grenzflächen in den Bereichen A und B (vor Alterung) gemäß der Abbildung 129 zeigen, dass die chemische Beschaffenheit des ZM-Überzugs derjenigen im Ausgangszustand entspricht. Wie bereits in den vorangegangenen Untersuchungen aus Abschnitt 6.2.1 liegt auf dem primären Zinkkorn (Bereich A) eine unter 100 nm dünne magnesium- und aluminiumreiche Schicht, die gleichzeitig Sauerstoff enthält. Auch auf den Phasen des Eutektikums (Bereich B) kann eine deckende Oxidschicht detektiert werden, die in diesem Fall jedoch dünner ist als diejenige auf dem primären Zinkkorn. Die jeweiligen Signale der erfassten Aluminiumkörner, sekundären Zinkkörner und $MgZn_2$ -Phasen des Eutektikums überschneiden sich nicht mit dem gemessenen Sauerstoffsignal. Das detektierte Kohlenstoffsignal lässt sich vollständig der Klebstoffschicht zuordnen, die den Überzug lückenlos bedeckt. Höher aufgelöste TEM-EDX-Analysen der Bereiche A und B können der Abbildung 130 entnommen werden und zeigen den schichtartigen Aufbau der sich auf dem primären Zinkkorn bildenden Oxidschicht. Entsprechend der Sauerstoffaffinität der Legierungselemente ist an der äußersten Grenzfläche zunächst Magnesium, dann eine intermediäre Schicht mit Magnesium und Aluminium gefolgt von einer reinen Aluminiumschicht auf dem Zinkkorn zu finden. Im Gegensatz hierzu konnte auf den Phasen des ternären Eutektikums, die an den Klebstoff angrenzen, eine lediglich magnesiumhaltige Oxidschicht nachgewiesen werden.

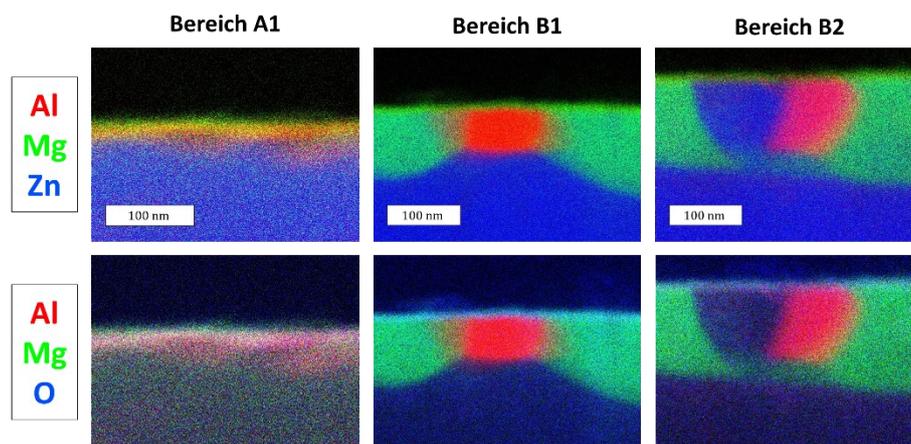


Abbildung 130: Hochaufgelöste RGB-Darstellungen von Elementverteilungsbildern der in Abbildung 129 gekennzeichneten Bereiche der Grenzfläche zwischen Klebstoff und ZM-Überzug (System vor Alterung) aufgenommen mittels TEM-EDX.

In der Abbildung 131 sind die EDX-Scans der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Überzug nach Alterung dargestellt. Alle Bereiche C, D und E enthalten hierbei voneinander unterschiedlich strukturierte eutektische Phasen. Der Bereich C weist an der Grenzfläche zum Klebstoff eine oberflächennahe $MgZn_2$ -Phase auf, unter der sich Aluminiumkörner befinden. Auf der intermetallischen Phase konnte eine dünne Oxidschicht detektiert werden, die durch einen Bereich mit oxidiertem Aluminium unterbrochen wird. Derartige an den Klebstoff angrenzende Fehlstellen konnte auch im Bereich D nachgewiesen werden. Hier scheint es so, als würden oxidierte Aluminiumphasen die oberflächennahen $MgZn_2$ -Phasen durchbrechen. An der Grenzfläche im Bereich E hingegen besteht das Eutektikum aus kleineren Phasen und das an der Oberfläche befindliche Magnesiumsignal überschneidet sich mit dem Sauerstoffsignal. Oxidierte Aluminiumkörner des Eutektikums liegen in diesem Bereich nicht vor.

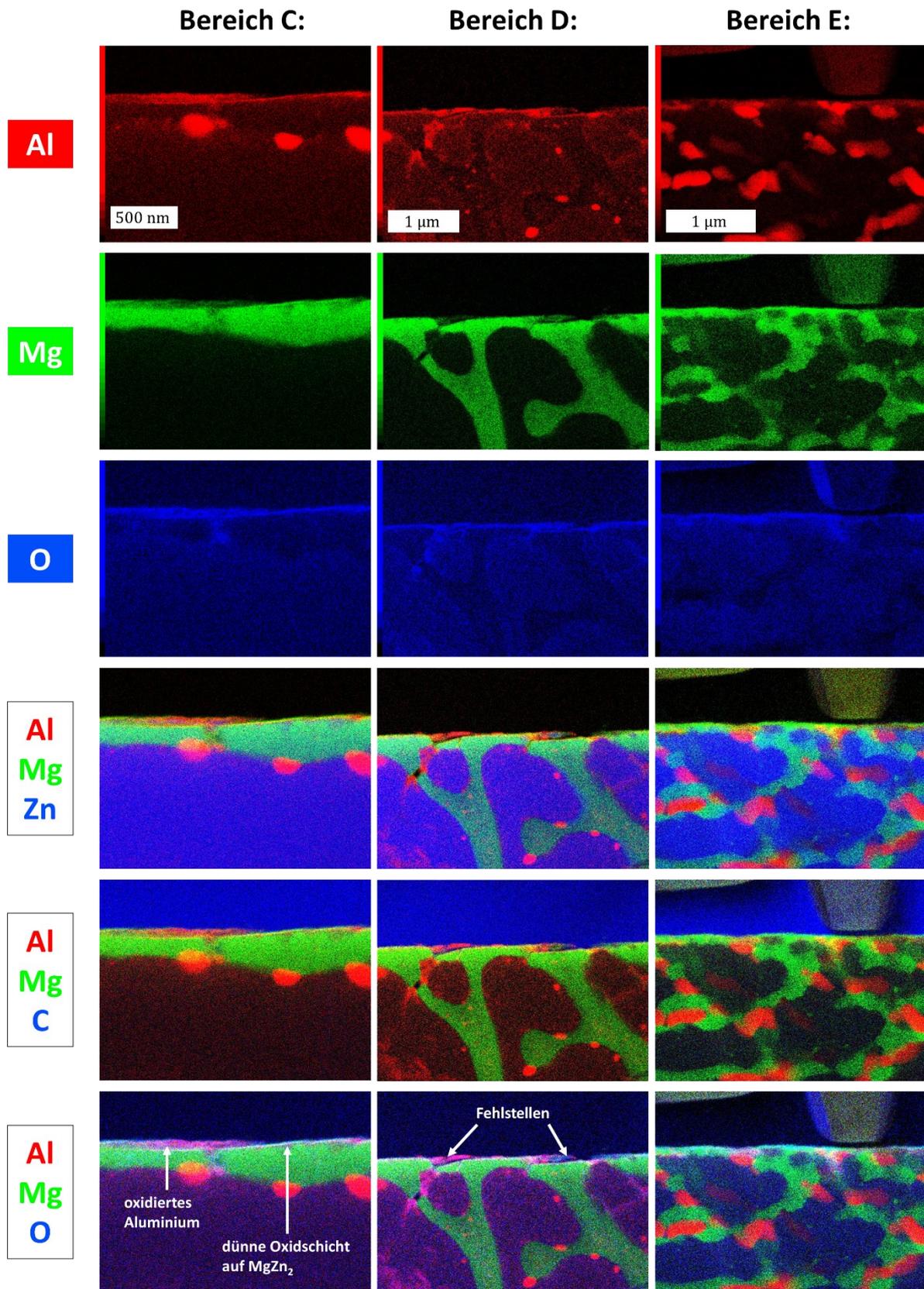


Abbildung 131: Elementverteilungsbilder (Al, Mg, O) der in Abbildung 128 gekennzeichneten Bereiche C, D und E, Grenzfläche zwischen Klebstoff und ZM-Überzug nach Alterung, aufgenommen mittels TEM-EDX sowie RGB-Darstellung der Signale von Al, Mg sowie der Zn-, C- beziehungsweise O-Signale.

7 Diskussion

Im Zuge des Kapitels 6.2 wurden im Schmelztauchsimulator und in einer Feuerbeschichtungsanlage hergestellte ZM-Überzüge hinsichtlich ihrer topografischen Eigenschaften, der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten sowie der Kristallstruktur untersucht. Der chemische Aufbau und die Dicke der Oxidschicht wurden in Abhängigkeit von den darunter befindlichen Phasen analysiert. Entlang der Herstellungsprozesse im Simulator und in der großtechnischen Anlage konnten Parameter identifiziert werden, die einen Einfluss auf die primären Eigenschaften der gefertigten Oberfläche ausüben. Sowohl im Schmelztauch- als auch im Abkühlprozess existieren Größen, deren alleinige Änderung für eine Modifikation der Eigenschaften des gefertigten Blechs gesorgt hat. Das Dressieren der Oberfläche genauso wie die nachträgliche Behandlung des Überzugs mit einer sauren Lösung bewirkte eine signifikante Änderung der chemischen Beschaffenheit und Topografie. Gemäß den Ergebnissen aus dem Kapitel 6.3 variierten das Benetzungsverhalten und die Klebeignung in Abhängigkeit von den primären Eigenschaften des Überzugs. Insbesondere eine vergrößerte Rauheit, gemessen an der Rautiefe beziehungsweise dem entwickelten Grenzflächenverhältnis, wirkte sich positiv auf die Anbindung und Haftung von Klebstoffen auf den geprüften Systemen aus.

Im Folgenden werden die erarbeiteten Ergebnisse unter Berücksichtigung von theoretischen Grundlagen und dem aktuellen Stand der Forschung interpretiert. Erklärungsansätze für die an der ZM-Oberfläche stattfindenden Mechanismen werden gesucht, wobei der Fokus auf der Beschreibung folgender grenzflächenaktiver Prozesse liegt:

- die Entstehung und das Wachstum der Oxidschicht
- das Dressieren des Überzugs,
- die Wechselwirkung mit alkalischen und sauren Prozessmedien,
- und die Wechselwirkung mit Klebstoffen.

Bei der Diskussion des jeweiligen Prozesses werden zudem Zusammenhänge zwischen den Parametern des jeweiligen Prozessschritts und den primären sowie den sekundären Eigenschaften des ZM-Überzugs herausgestellt.

7.1 Die Entstehung und das Wachstum der Oxidschicht auf ZM-Überzügen

In Übereinstimmung mit den aktuellen Forschungsergebnissen von Duchoslav et al. [211], beschrieben im Abschnitt 5.3.1, konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung und der Aufbau der Oxidschicht von den darunter befindlichen metallischen Phasen abhängen. Um Aussagen über die Entstehung der Oxidschichten auf ZM-Überzügen treffen zu können, bedarf es also zunächst der Klärung, wie und wann sich solche metallischen Phasen im Überzug ausbilden. Daher wird im Folgenden anhand der Ergebnisse aus dem Abschnitt 6.2.2 zunächst ein Mechanismus für die Erstarrung der zinkhaltigen Beschichtung vorgeschlagen.

Bei der Erstarrung des ZM-Überzugs scheiden, wie in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 beschrieben, zunächst die primären Zinkkörner, in denen geringe Mengen Aluminium gelöst sein können,

aus der Schmelze. Dabei beträgt bei 381 °C, der eutektischen Temperatur des Zn-Al-Systems, die maximale Löslichkeit von Aluminium innerhalb der Zinkschmelze laut Murray 2,8 At.% [194].

Gemäß den Überlegungen von Strutzenberger und Faderl lässt sich der Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche einer zinkhaltigen Schmelze und deren Grenzfläche zum Stahlsubstrat über den Wärmestrom abschätzen [206]. Zur Vereinfachung wird in der folgenden Rechnung der ZM-Überzug als reine Zinkschicht angenommen. Während der Erstarrung verlässt die Oberfläche des Überzugs einerseits ein Wärmestrom \dot{Q} gemäß dem Ausdruck

$$\dot{Q} = C_p^{\text{ZM}} \frac{\Delta T}{\Delta t}, \quad (7.1.1)$$

wobei $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ die Abkühlrate des Blechs und C_p^{ZM} die Wärmekapazität des Überzugs pro Fläche bei konstantem Druck darstellt. Die Wärmekapazität einer Bandseite ist gegeben durch die spezifischen Kapazitäten $c_{p,i}$ sowie die Auflagengewichte σ_i von Zink beziehungsweise Stahl gemäß der Gleichung

$$C_p^{\text{ZM}} = c_{p,\text{Zink}}\sigma_{\text{Zink}} + c_{p,\text{Stahl}}\sigma_{\text{Stahl}}. \quad (7.1.2)$$

Nach Strutzenberger fließt der gleiche Wärmestrom wie in Gleichung 7.1 durch die flüssige Zinkschicht des Überzugs, sodass

$$\dot{Q} = -\lambda^{\text{Zn(l)}} \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (7.1.3)$$

gilt, wobei $\lambda^{\text{Zn(l)}}$ für die Wärmeleitfähigkeit des flüssigen Zinks, Δx für die Dicke des Überzugs und ΔT für die Temperaturdifferenz zwischen der nicht erstarrten ZM-Oberfläche und der Grenzfläche von Schmelze und Stahlsubstrat steht. Durch die Beziehungen 7.1.1 und 7.1.3 ergibt sich eine Temperaturdifferenz von etwa $\Delta T = 3$ mK, wobei eine Überzugsdicke von 7 μm , eine Abkühlrate von -15 K/s, eine Substratdicke von 0,7 mm und eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda^{\text{Zn(l)}}(T = 419,5 \text{ °C}) = 57,7 \text{ J}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ angenommen wurden. Die spezifischen Wärmekapazitäten von Zink beziehungsweise Stahl bei einer Temperatur von 419,5 °C betragen $c_{p,\text{Zink}} = 479,9 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ und $c_{p,\text{Stahl}} = 621,1 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ [286]. Wegen des kleinen Temperaturunterschieds in Höhe von 3 mK ist davon auszugehen, dass die Keimbildung der primären Zinkmischkristalle bevorzugt an der rauen intermetallischen Fe-Al-Schicht, also der Grenzfläche zum Stahlsubstrat startet.

Liegen an der Erstarrungsfront der primären Zinkkörner aufgrund von Seigerungseffekten oder Konvektionen lokal erhöhte Anteile von Magnesium beziehungsweise Aluminium vor, dann findet ein Konzentrationsausgleich mit der restlichen Schmelze statt, sofern eine Diffusion der Teilchen gewährleistet werden kann. Aufgrund der starken Unterkühlung im Zuge der industriellen Feuerbeschichtung erstarren die Systeme fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht, sodass eine vorzeitige Aushärtung derartiger Magnesium- beziehungsweise Aluminiumanreicherungen an der Erstarrungsfront erfolgen kann. Demnach würde die oberflächennahe Ausbildung von metastabilen Mischphasen aus Magnesium, Zink oder Aluminium begünstigt, die im Zuge der Abkühlung unter Gleichgewichtsbedingungen nicht entstehen würden. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass sich an der Oberfläche von Überzügen mit

hohen Magnesiumkonzentrationen zusammenhängende $MgZn_2$ -Phasen ausbilden. Auch die an dem Übergang zwischen Eutektikum und Zinkkorn gefundenen intermetallischen magnesium- und aluminiumhaltigen Phasen (vergleiche Abbildung 74, Abbildung 82 und Abbildung 93) könnten auf dem Effekt der vorzeitigen Erstarrung von entsprechenden Konvektionen oder Kristallseigerungen mit entsprechend hohem Magnesium- beziehungsweise Aluminiumanteil beruhen.

Im weiteren Verlauf der Erstarrung erreicht die Schmelze in Regionen des Überzugs, in denen durch Diffusion ein Konzentrationsausgleich stattfinden kann, die eutektische Zusammensetzung und es werden bei der eutektischen Temperatur die entsprechenden Phasen lamellar beziehungsweise globular ausgeschieden. Die erstarrten Phasen des Eutektikums sind dichter als die flüssige Schmelze, sodass sich im Laufe der Erstarrung das Volumen des Eutektikums, beziehungsweise die Schichtdicke, verringert und bereits kristallisierte primäre Zinkkörner hervorgehoben werden. Ein entsprechendes Schaubild, das die Ausscheidung der kristallinen Phasen des ZM-Überzugs aus der flüssigen Schmelze verdeutlicht, findet sich in Abbildung 132.

Anhand der untersuchten Oberflächen aus dem Schmelztauchsimulator wird deutlich, dass die chemische Zusammensetzung des Schmelzbads einen erheblichen Einfluss auf die oberflächennahen Schichten des Überzugs ausübt. Durch die Erhöhung des Magnesium- beziehungsweise Aluminiumgehalts in der Schmelze bilden sich vermehrt zusammenhängende $MgZn_2$ -Phasen an der Oberfläche und der flächenmäßige Anteil von Zinkkörnern geht zurück. Dabei ergeben sich bei ZM-Beschichtungen mit gleichen Verhältnissen von Magnesium- zu Aluminiumkonzentrationen im Überzug gleichartige Phasen an der Oberfläche (vergleiche REM-Aufnahmen in Abbildung 82). Eine Ausbildung ähnlicher Phasen solcher Systeme ließe sich dadurch erklären, dass sich die jeweilige Zusammensetzung der unterkühlten Restschmelze nach Ausscheidung der primären Zinkkörner und vor Ausbildung des Eutektikums ähneln. Erhöhte Anteile von Magnesium und Aluminium im Überzug haben ebenso den Effekt, dass im Zuge des Wachstums primärer Zinkkörner früher die eutektische Zusammensetzung der Restschmelze erreicht wird und es somit früher zur Ausscheidung des Eutektikums kommt. Aus diesem Grund könnte das weitere Wachstum der Zink-Mischkristalle beeinträchtigt werden, sodass, wie mittels REM nachgewiesen, an der Oberfläche von Überzügen mit höheren Magnesium- und Aluminiumkonzentrationen weniger Zinkkörner vorliegen. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Änderungen der Schmelzbadzusammensetzung bewirken allerdings keine signifikanten Änderungen der mittels XPS gemessenen chemischen Zusammensetzung (vergleiche Tabelle 13).

Die im Allgemeinen für die Referenzmuster verwendete Schmelzbadzusammensetzung im HDPS-Prozess führt zu einer chemischen Zusammensetzung des Überzugs von 0,9 Gew.% Magnesium, 1,5 Gew.% Aluminium mit dem Rest Zink. Auf Überzügen mit einer durchschnittlichen Dicke von 6 bis 8 μm kommt es bei dieser Zusammensetzung neben der Ausbildung von primären Zinkkörnern zur Ausbildung von sowohl binärem als auch ternärem Eutektikum an der Oberfläche. Während das binäre System aus $MgZn_2$ - und sekundären Zink-Phasen besteht, enthält das feinere ternäre Eutektikum zusätzliche Aluminium-Phasen. Wie Sullivan et al. bereits zeigen konnten, variiert der Anteil von binärem Eutektikum in Abhängigkeit der mittleren chemischen Zusammensetzung des Überzugs [287]. Anhand der theoretischen Überlegungen aus Kapitel 5.2 kann davon ausgegangen werden, dass das binäre Eutektikum dort entsteht,

wo während der raschen Abkühlung der Schmelze lokal geringe Aluminiumkonzentrationen vorherrschen. Während die $MgZn_2$ -Phasen mit Hilfe der XRD-Ergebnisse nachgewiesen werden konnten, blieb ein Nachweis von Mg_2Zn_{11} -Phasen aus (vergleiche Abbildung 70). Möglicherweise konnten vorhandene Mg_2Zn_{11} -Phasen aufgrund der Nachweisgrenze des Diffraktometers nicht detektiert werden; denn die TEM-Untersuchungen von Meng et al. eines ZM-Überzugs mit einer Zusammensetzung von 2,3 At.% Aluminium, 2,7 At.% Magnesium und dem Rest Zink zeigen, dass es im ternären Eutektikum neben den $MgZn_2$ - ebenso zur geringfügigen Ausscheidung von kleinen Mg_2Zn_{11} -Phasen mit einer Größe unterhalb von 100 nm kommen kann [288].

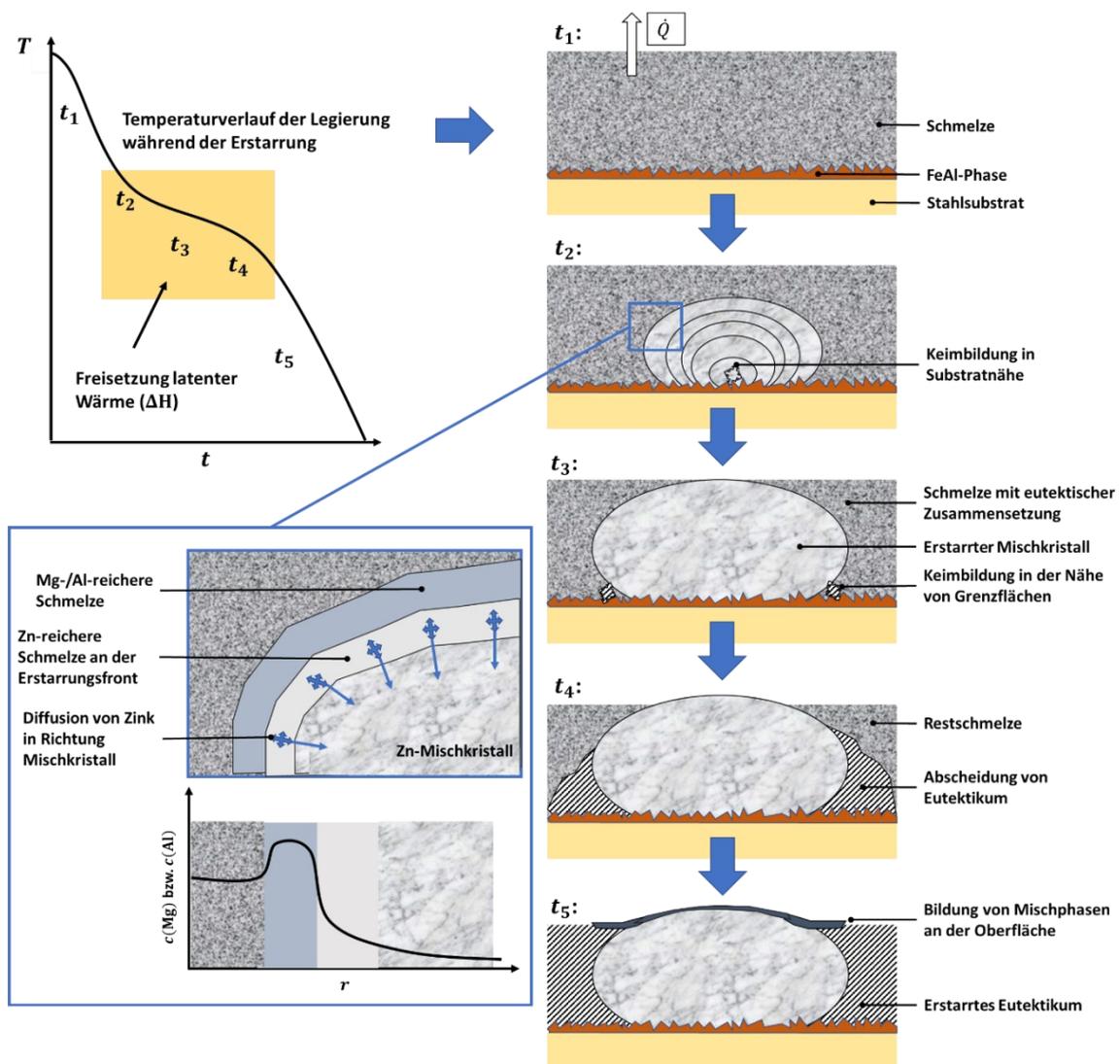


Abbildung 132: Schematische Beschreibung der Erstarrungsabläufe im ZM-Überzug zu unterschiedlichen Zeitpunkten t_1 bis t_5 – also der Zeitpunkte zwischen Schichtdickeneinstellung und vollständiger Erstarrung, sowie Darstellung der Konzentrationsunterschiede während des Wachstums der Zn-Mischkristalle (blauer Kasten).

Neben der chemischen Zusammensetzung des Schmelzbads wurden die Schmelzbadtemperatur in Relation zur Eintauchtemperatur des Stahlbandes, die Schichtdicke des Überzugs sowie

die Abkühlrate während der Erstarrung als Größen mit Einfluss auf die sich bildende Oberflächenmorphologie identifiziert (siehe Abbildung 83, Abbildung 85 und Abbildung 86).

In dieser Arbeit konnte durch REM-Aufnahmen gezeigt werden, dass bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur des Schmelzbads von 440 °C und einer Eintauchtemperatur des Stahlbands von 465 °C eine hohe Anzahl von primären Zinkkörnern an der Oberfläche vorhanden sind (vergleiche Abbildung 83). Bei einer niedrigeren Temperatur des Bads, ergo niedrigeren Temperatur der Beschichtung nach Verlassen des Bads, wird im Zuge der Abkühlung die Kristallisationstemperatur der Zinkkörner früher unterschritten. Insbesondere vor der aktiven Kühlung des Blechs mit Stickstoff (HDPS) haben die zinkreichen Phasen bei geringeren Temperaturen der Beschichtung mehr Zeit für das Wachstum, sodass im weiteren Verlauf der Kühlung größere primäre Zinkmischkristalle an der Oberfläche des Überzugs entstehen können. Hin zu höheren Temperaturen des Schmelzbads verkürzt sich das Zeitfenster, in dem die Temperatur der flüssigen Beschichtung unterhalb der Kristallisationstemperatur der primären Zinkkörner und gleichzeitig oberhalb der eutektischen Temperatur liegt. So werden früher eutektische Phasen abgeschieden, die das weitere Wachstum der Zink-Mischkristalle hemmen, und es entstehen weniger solcher Mischkristalle an der Oberfläche. Demnach scheint es einen Zusammenhang zwischen der Temperatur des Schmelzbads und der sich bildenden Oberflächenmorphologie des Überzugs zu geben.

Mit Blick auf den Prozess im Schmelztauchsimulator konnte kein entsprechender Einfluss der Eintauchtemperatur auf die morphologischen Eigenschaften des Überzugs beobachtet werden. Die getestete Eintauchtemperatur von 445 °C in Kombination mit einer Überzugsschicht, die aus einem Schmelzbad mit einer Temperatur von 460 °C kommt, reicht demnach nicht aus, um eine Kristallisation erster Zinkphasen vor der Kühlung durch die Abkühlleinheit zu initiieren. In der Folge bildet sich für alle getesteten Eintauchtemperaturen zwischen 445 °C und 485 °C eine ähnliche Oberflächenmorphologie mit verhältnismäßig geringen Anteilen von primären Zinkmischkristallen.

Im Gegensatz hierzu scheint die eingestellte Schichtdicke des Überzugs einen signifikanten Einfluss auf die morphologischen Eigenschaften zu besitzen. Gemäß den REM-Aufnahmen in Abbildung 85 weisen Oberflächen mit einer höheren Zinkauflage und sonst gleichen Prozessparametern mehr eutektische Phasen und weniger Zinkkörner an der Oberfläche auf. In Übereinstimmung mit dem bereits vorgeschlagenen Erstarrungsmechanismus wird das Wachstum der Zinkmischkristalle im Zuge der Wechselwirkung mit der Abkühlleinheit beeinträchtigt und aufgrund der starken Unterkühlung können bereits eutektische Phasen aus der Schmelze ausgeschieden werden. Bei einer höheren Zinkauflage erfolgt die Ausscheidung des Eutektikums, bevor die primären Zinkkörner bis an die Oberfläche des Überzugs gewachsen sind. Folglich liegen bei dickeren ZM-Beschichtungen mehr und bei dünneren Beschichtungen weniger eutektische Phasen an der Oberfläche vor.

Ebenfalls signifikant für die sich an der Oberfläche des ZM-Überzugs ausbildenden Phasen ist die eingestellte Abkühlrate des Blechs. Die Variation der Abkühlrate während der Fertigung im Schmelztauchsimulator (vergleiche Abbildung 86) zeigt, dass gemäß der im Kapitel 3.1.2 erläuterten Grundlagen die Mikrostruktur des Überzugs stark beeinflusst wird. Hierbei bewirkt das Abblasen mit Stickstoff mit höheren Abkühlraten (46 K/s) eine Ausscheidung von feineren Strukturen, und sowohl primäre Zinkkörner als auch die Phasen innerhalb des

Eutektikums werden wesentlich kleiner im Vergleich zu niedrigeren Abkühlraten (3 K/s). Dem entsprechend besitzen stärker abgekühlte Bleche glattere Oberflächen, da in diesem Fall die primären Zinkkörner kleiner sind und so nicht bis an die Oberfläche wachsen, wo sie aufgrund ihrer Form Wölbungen hervorrufen würden. Niedrigere Abkühlraten wiederum verschaffen den primären Zinkkörnern und den lamellaren beziehungsweise globularen Phasen des Eutektikums mehr Zeit zum Wachsen, sodass dann größere Mischkristalle und eine unebenere Topografie vorliegen.

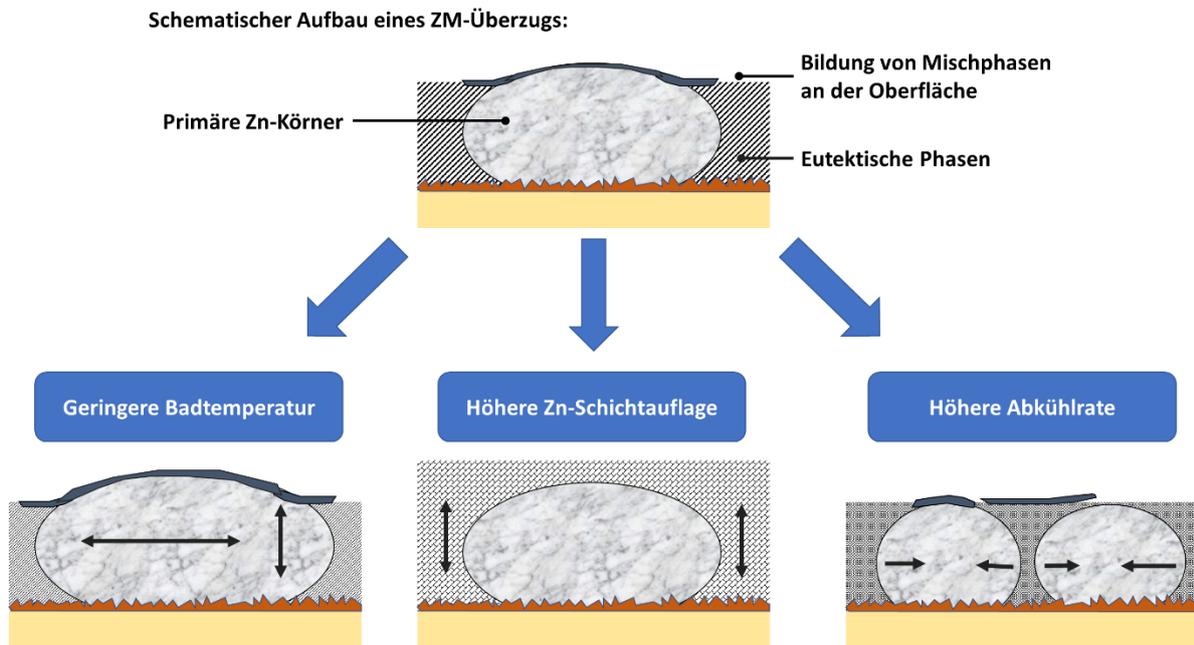


Abbildung 133: Schematische Darstellung des Einflusses der Prozessparameter der Temperatur des Schmelzbads (links), der Schichtdicke des Überzugs (Mitte) und der Abkühlrate (rechts) auf die Morphologie der ZM-Schicht. Die unterschiedlichen Schraffierungen der eutektischen Phasen deuten auf ein im Allgemeinen anders zusammengesetztes Eutektikum im Hinblick auf Größe der Phasen, Anteil von binärem zu ternärem Eutektikum etc. an.

Nun, da der Mechanismus der Erstarrung näher erläutert worden ist, soll im Folgenden ein Blick auf die Entstehung und das Wachstum der Oxidschicht geworfen werden. Dabei werden einerseits mögliche Oxidationsprozesse unmittelbar nach der Schmelztauchveredelung des Blechs diskutiert. Andererseits wird ein Mechanismus für das Wachstum der alternden Oxidschicht vorgeschlagen.

Durch die ortsaufgelöste EDX-Analyse an FIB-Lamellen im TEM wurden auf den primären Zinkkörnern Oxidschichten mit einer Dicke von 40 bis 100 nm nachgewiesen, während die Oxidschicht auf den Phasen des ternären Eutektikums stellenweise eine Dicke von bis zu 250 nm aufweist (Abbildung 74). Diese Eigenschaften der Oxidschicht beziehen sich auf den undressierten ZM-Überzug, der in einer Feuerbeschichtungsanlage hergestellt wurde. Da die Oxidschichten der im Schmelztauchsimulator unter Stickstoffatmosphäre hergestellten Überzüge wesentlich geringer sind – eine Nachweisbarkeit des Oxidfilms mittels TEM-EDX (Abbildung 71) war nicht möglich, scheint die sauerstoffhaltige Atmosphäre während der Produktion der ZM-Oberfläche in einer FBA einen signifikanten Einfluss auf die Oxidschichtdicke zu haben. Auch die GD-OES- und XPS-Tiefenprofile (Abbildung 74 und Abbildung 77) deuten darauf hin,

dass sich durch den erhöhten Sauerstoffanteil in der Abkühlatmosphäre des Feuerbeschichtungsprozesses mehr Metalloxide auf der ZM-Oberfläche ausbilden als im Schmelztauchsimulator.

Das in der großtechnischen Anlage hergestellte Material weist einen systematischen Aufbau der chemischen Zusammensetzung der Oxidschicht in Abhängigkeit von den darunterliegenden Phasen des ZM-Überzugs auf. Auf den primären Zinkkörnern liegt ein schichtartiger Aufbau vor, der sich mit der Sauerstoffaffinität der Legierungselemente deckt. Unmittelbar an der Oberfläche befindet sich ein dünner magnesiumreicher Film, gefolgt von einer Mischoxidschicht mit Magnesium und Aluminium, einer aluminiumreichen Schicht sowie einem zinkreichen Oxidfilm, der sich auf dem primären Zinkkorn ausbildet (vergleiche Abbildung 71, Abbildung 74, Abbildung 119, Abbildung 121 und Abbildung 129). Gemäß den Ausführungen im Abschnitt 5.3.2 kann dieser geschichtete Aufbau durch die verschiedenen freien Enthalpien ΔG^0 erklärt werden, die für die Bildung der jeweiligen Metalloxide notwendig ist. Die verschiedenen Legierungselemente im Überzug konkurrieren um den Sauerstoff aus der Umgebung, der auf die Oberfläche der ZM-Beschichtung adsorbiert, und folglich diffundieren die sauerstoffaffinsten Elemente des Überzugs an die Oberfläche – im Falle von ZM das Magnesium und Aluminium. Bei der thermischen Behandlung von Stahloberflächen sind atmosphärisch bedingte, selektive Diffusionsprozesse von Elementen an die Oberfläche des Festkörpers bereits beobachtet worden, wobei in der Regel sogenannte Segregationsprozesse auftreten [289, 290, 32]. Dabei haben die Temperatur als auch der Taupunkt der Glühatmosfera einen entscheidenden Einfluss auf das Diffusionsverhalten der sauerstoffaffinen Elemente, deren Mobilität durch Defektstellen in den vorhandenen Mischkristallen begünstigt wird. Im Allgemeinen werden im Zuge der Segregation Defekte und Verunreinigungen aus einer gegebenen Matrix getrennt. Übertragen auf die Oxidschichtbildung auf den primären Zinkkörnern ist es also denkbar, dass Diffusionsprozesse der sauerstoffaffinen Elemente an die Oberfläche bevorzugt stattfinden können, bevor die Phasen des Überzugs erstarren, und es so zu einem geschichteten Aufbau der Oxidschicht kommt.

Allerdings ist ein solcher Aufbau der Legierungselemente bedingt durch deren Sauerstoffaffinität nicht auf dem ternären Eutektikum zu beobachten. Die dortigen Phasen liegen insbesondere nach Alterung, aber zum Teil auch im Ausgangszustand nach Produktion in der FBA im oxidierten Zustand vor. Lediglich die TEM-EDX-Analysen in der Abbildung 129 zeigen an der Grenzfläche zum Klebstoff metallische eutektische Phasen, die durch einen wenige Nanometer dünnen aluminium- und magnesiumreichen oxidischen Film bedeckt werden. Aufgrund des niedrigeren Schmelzpunkts des Eutektikums ist es denkbar, dass Sauerstoff aus der Atmosphäre in die noch flüssigen eutektischen Phasen des Überzugs eindiffundiert und im Zuge der weiteren Abkühlung Metalloxide entstehen. Bei sämtlichen im HDPS feuerverzinkten ZM-Überzügen reicht der Sauerstoffgehalt in der Stickstoffatmosphäre allerdings nicht aus, um eine entsprechende Oxidation der eutektischen Phasen hervorzurufen.

Während der Alterung des ZM-Überzugs im Klimaschrank lässt sich gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.4 eine laterale Ausbreitung derartiger oxidierten Phasen beobachten. In diesen Fällen erfolgt die Oxidation im erstarrten Überzug entlang der Korngrenzen des Eutektikums. Zwar kann der Sauerstoff nicht in den metallischen beziehungsweise intermetallischen Phasen des Eutektikums gelöst werden, dennoch ist eine Diffusion entlang der Korngrenzen möglich.

An diesen Stellen keimen Oxide, die im weiteren Verlauf den Zerfall der metallischen sowie intermetallischen Phasen im Überzug vorantreiben. Derartige intergranulare Angriffe konnten beispielsweise in den Arbeiten von Grabke et al. an thermisch behandelten NbAl₃- und NiAl-Systemen beobachtet werden, wobei die Bildung von Aluminiumoxid an den Korngrenzen durch höhere Temperaturen beziehungsweise höhere Sauerstoffpartialdrücke der Glühatmosfera beschleunigt wird [291]. Bei Betrachtung der mehrmonatigen Alterung an Luft lässt sich feststellen, dass die mittels XPS gemessene Oxidschichtdicke sowohl auf der unbeöhlten als auch auf der beöhlten Oberfläche des ZM-Überzugs linear wächst, ohne dass eine Änderung der relativen Anteile der Legierungselemente an der jeweiligen Oberfläche registriert wird (vergleiche Abbildung 98). Ein derartiges Wachstum könnte auf eine interne Oxidation hindeuten, bei der der Sauerstoff aus der Atmosphäre in den Überzug diffundiert, um an der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und metallischen Phasen mit Metallkationen zu Metalloxiden zu reagieren.

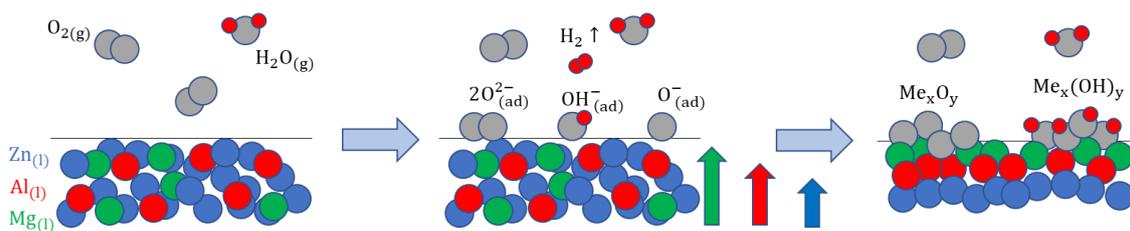
Die Triebkraft der Oxidation wirkt insbesondere auf die an der Grenzfläche zur Abkühlatmosfera befindlichen Elemente. Während der Abkühlung wirken auf die Metallatome in der Schmelze ebenso Kräfte, die auf das Wachstum einzelner fester Phasen abzielen. Der fehlende schichtartige Aufbau von Elementen entsprechend ihrer Sauerstoffaffinität an den Stellen des ternären Eutektikums könnte demnach darin begründet liegen, dass die Atome in der eutektischen Schmelze nicht so frei diffundieren können, wie an der Erstarrungsfront des Zinkmischkristalls. Denn im Falle des Wachstums der primären Zinkkörner werden überschüssige Aluminium- und Magnesiumanteile abgestoßen, während bei der Ausscheidung des Eutektikums Aluminium und Magnesium in hohen Konzentrationen in die eutektischen Phasen eingebaut werden. Demnach ist eine bevorzugte Migration derjenigen Legierungselemente in Richtung des Sauerstoffs nur dann möglich, wenn die Triebkraft der Oxidation größer ist als die Kraft ausgehend von dem chemischen Potential für die Bildung von festen Phasen.

Der Prozess der Oxidschichtbildung auf den primären Zinkkörnern und auf den eutektischen Phasen unmittelbar nach Herstellung des ZM-Überzugs ist nochmals in der Abbildung 134 verdeutlicht. Nach der Einstellung der Schichtdicke adsorbieren Sauerstoff- beziehungsweise Wassermoleküle aus der Atmosphäre auf der ZM-Oberfläche und es bilden sich gemäß dem Prozess, der in Kapitel 3.1.3 beschrieben worden ist, reaktive Sauerstoff- beziehungsweise Hydroxidionen, die in der Folge mit den metallischen Bestandteilen des Überzugs reagieren. In dieser Arbeit konnte außerdem gezeigt werden, dass wie in der Publikation von Riener et al. [254] das Abblasen der Feuerbeschichtung mit Luft anstelle von Stickstoff eine dickere Oxidschicht hervorruft (vergleiche Tabelle 14). Grund hierfür ist sicherlich, dass im Zuge des Abblasens mit Luft mehr Sauerstoffmoleküle auf der noch nicht erstarrten Beschichtung adsorbieren. Aufgrund des bestehenden Düsendrucks beim Abblasen könnten ebenso mehr Sauerstoffmoleküle in den flüssigen Überzug hineindringen und dort zu Metalloxiden reagieren.

Auch die weiteren oberflächenanalytischen Methoden zur Charakterisierung der Chemie des ZM-Überzugs bestätigen die Existenz von magnesium- und aluminiumreichen Schichten an der Oberfläche. Aufgrund der jeweiligen Messbereiche werden durch die Untersuchungen mittels GD-OES, XPS und ToF-SIMS chemische Informationen über eine Vielzahl von Phasen auf der ZM-Oberfläche gemittelt. Durchweg zeigt sich jedoch ein hoher Anteil von Magnesium und

Aluminium im Vergleich zu Zink an der Oberfläche (vergleiche Abbildung 75, Abbildung 76 und Abbildung 95). Im Einklang mit den TEM-EDX-Analysen sprechen die Ergebnisse der quantitativen Methoden von GD-OES und XPS dafür, dass oberflächennah eine erhöhte Konzentration von Magnesium gegenüber Aluminium vorliegt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich diese detaillierten Analysen in erster Linie auf Überzüge mit einem mittleren Magnesiumgehalt in Höhe von 0,9 Gew.% und einem durchschnittlichen Aluminiumgehalt in Höhe von 1,5 Gew.% (HDPS) beziehungsweise auf einen Gehalt in Höhe von 1,1 Gew.% und 1,6 Gew.% (FBA) beziehen.

a) Wachstum der Oxidschicht auf dem nicht erstarrten ZM-Überzug:



b) Wachstum der Oxidschicht auf den erstarrten Phasen des ZM-Überzugs:

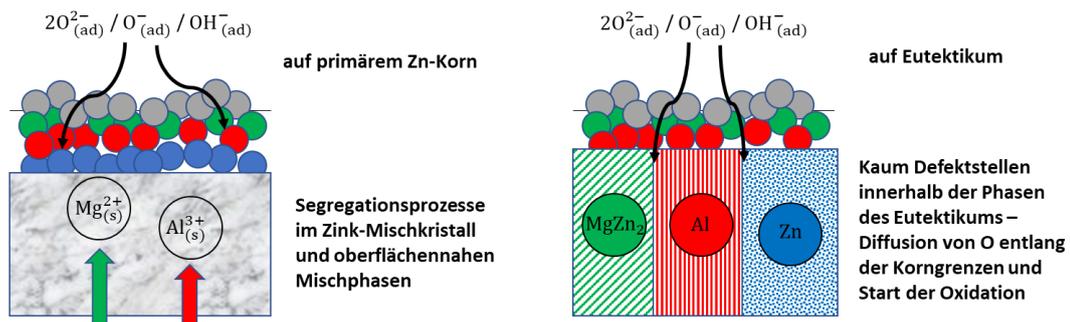


Abbildung 134: Schaubild zum Wachstum der Oxidschicht auf a) dem nicht erstarrten ZM-Überzug: Mg, Al und Zn diffundieren entsprechend ihrer Sauerstoffaffinität unterschiedlich schnell zum adsorbierten Sauerstoff/Hydroxid-Ion; 2.) den erstarrten Phasen des ZM-Überzugs: Segregation der Metallionen getrieben durch ihre Sauerstoffaffinität in Richtung der sauerstoffhaltigen Adsorbate beziehungsweise Diffusion der Adsorbate hin zu den Metall-Ionen im Zinkmischkristall sowie oberflächennahen Mischphasen und Diffusion des Sauerstoffs entlang bestehender Korngrenzen im Eutektikum.

Anhand der Ergebnisse dieser Arbeit lässt sich der in Abbildung 135 dargestellte Aufbau der Oxidschicht ableiten. Über die an der Oberfläche befindlichen Bindungsformen der Legierungselemente können anhand der Synchrotron-XPS- und HR-TEM-EDX-Untersuchungen Mutmaßungen getroffen werden. In den hochaufgelösten Synchrotron-XPS-Spektren der Al2p- und Mg2p-Orbitale können nach den Sputterzyklen mit Argon-Ionen Komponenten gefunden werden, deren Bindungsenergie im Bereich der Bindungsenergien von den jeweiligen Oxiden und Hydroxiden von Aluminium beziehungsweise Magnesium liegen [292]. In vergangenen XPS-Untersuchungen von Magnesiumoberflächen war in den aufgenommenen hochaufgelösten Spektren der Mg2p-Signale keine Unterscheidung von Hydroxiden und Oxiden möglich [293–295]. Das gleiche Phänomen trifft auf das Al2p-Signal von wasserbedampften Aluminium-Oberflächen zu, in dem Hydroxide und Oxide ebenso nicht unterschieden werden

können [296, 297]. Hin zu geringeren Bindungsenergien ist in beiden Spektren ein weiterer Peak zu finden, der dem Spinell $MgAl_2O_4$, zugeordnet werden könnte. Derartige Spinelle werden auch durch die TEM-EDX-Analysen angedeutet, in denen an der Oberfläche des ZM-Überzugs Überlagerungen des Aluminium-, Magnesium- und Sauerstoffsignals detektiert werden können (vergleiche zum Beispiel Abbildung 130). Eine Bildung von Spinellen erscheint wahrscheinlich, da diese durch Su et al. in einer Analyse von Oxidschichten einer magnesium- und aluminiumhaltigen Zinkschmelze ebenfalls nachgewiesen werden konnten [298].

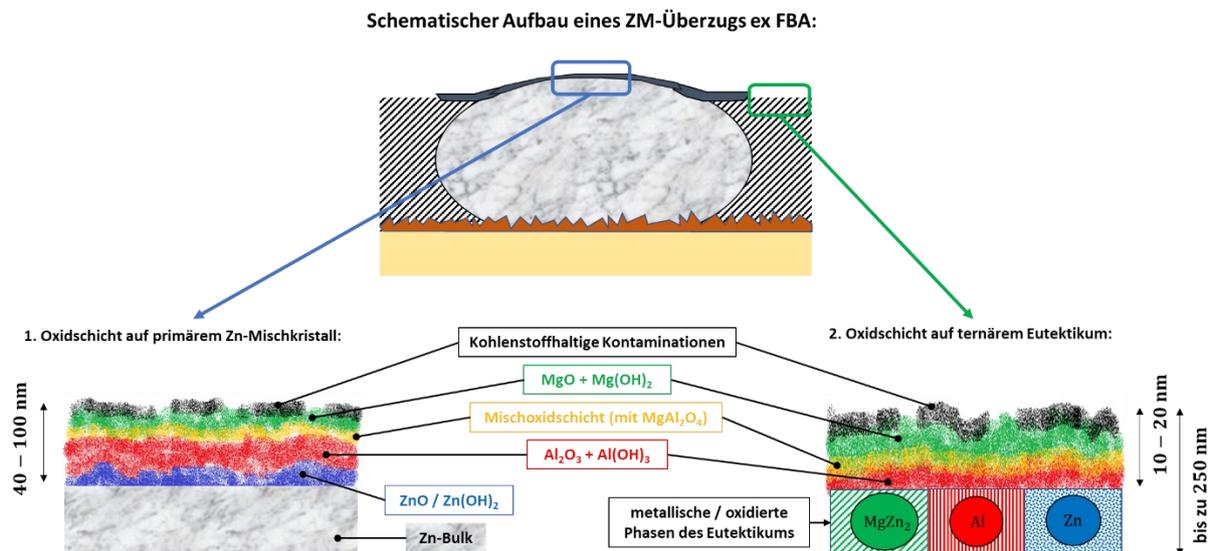


Abbildung 135: Schematischer Aufbau der amorphen Oxidschicht des ZM-Überzugs hergestellt in der Feuerbeschichtungsanlage 1.) auf einem primärem Zn-Korn (Dicke: 40-100 nm) und 2.) auf ternärem Eutektikum (Dicke: 10-20 nm, wenn darunter befindliche Phasen nicht oxidiert, sonst bis zu 250 nm).

Aus der Luft adsorbierte Feuchtigkeit und insbesondere das Abschrecken des Bandes in einem mit Wasser gefüllten Durchlaufbecken (FBA) könnten zur Bildung von Metallhydroxiden beitragen. Gemäß den Untersuchungen von Graedel und Shahabi-Navid et al. wachsen sowohl auf Aluminium als auch auf Magnesium mit der Zeit unter atmosphärischen Bedingungen Metallhydroxide [299, 300]. Anhand der mittels Synchrotron-XPS aufgenommenen O1s-Orbitale der ZM-Oberfläche, die in dem angehängten Kapitel 9.2 dargestellt sind, ist allerdings keine Trennung der oxidischen und hydroxidischen Signalbeiträge zu beobachten, die eine eindeutige Zuordnung der Bindungsformen des Sauerstoffs an der Oberfläche ermöglichen würde. Auf allen mittels XPS analysierten ZM-Blechen können signifikante Mengen von Kohlenstoff nachgewiesen werden, die gemäß der im Anhang (Kapitel 9.2) gezeigten C1s-Orbitale in erster Linie als organische Kontaminationen und Metallcarbonate interpretiert werden können. Feliu et al. konnten mittels XPS-Untersuchungen auf aluminium- und magnesiumhaltigen Legierungen die Existenz von oberflächennahen Hydroxycarbonaten, die durch die Wechselwirkung der Metallhydroxide des Aluminiums und des Magnesiums mit dem CO_2 aus der Luftatmosphäre entstehen [301, 302], nachweisen.

Durch die Elektronenbeugung im HR-TEM konnten vereinzelt polykristalline Strukturen innerhalb der Oxidschicht des ZM-Überzugs aufgedeckt werden (vergleiche Abbildung 122). Die Analyse der Beugungsmuster zusammen mit den EDX-Analysen aus diesen Bereichen deuten darauf hin, dass die Polykristallite überwiegend den magnesiumhaltigen Phasen MgO ,

Mg(OH)₂ und MgAl₂O₄ zuzuordnen sind. Der Großteil der Oxidschicht scheint jedoch im amorphen Zustand vorzuliegen.

7.2 Der Dressierprozess

Beim Dressieren von feuerverzinkten Stahlblechen werden formgebende Elemente sowie Erhebungen der Walze in das Blech gedrückt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch eine Vielzahl von REM-Aufnahmen sowie EBSD- und ToF-SIMS-Untersuchungen gezeigt werden, inwiefern durch die mechanische Beanspruchung in den dressierten Bereichen des Blechs die kristallinen Eigenschaften des Überzugs und die chemische Zusammensetzung oberflächennaher Schichten geändert werden. Auch der Einfluss des Dressierens auf die topografischen Kennwerte des Überzugs wird im Folgenden anhand der Ergebnisse der Konfokalmikroskopie-Aufnahmen diskutiert.

Anhand der EBSD-Scans am Schliff eines dressierten ZM-Überzugs konnte nachgewiesen werden, dass durch die hohen Walzkräfte während des Dressierens zusammenhängende Zinkmischkristalle in viele kleinere Körner rekristallisieren (vergleiche Abbildung 92). Die treibende Kraft der Rekristallisation resultiert aus der Verzerrungsenergie – einer potentiellen Energieform, die auf die Versetzungen im Material zurückzuführen ist. Durch thermisch aktivierte Platzwechsel von Atomen im Gitter des Gefüges kommt es zu einer Neuausbildung unverzerrter Kristallite und im Rahmen der Verformung entstandene Gitterdefekte werden beseitigt [303]. Aufgrund der Wärmeeinwirkung beim Dressieren kommt es zu einer Rekristallisation des vergleichsweise weichen Zinks (Mohshärte 2,5) und die resultierenden Körner weisen neue und voneinander unterschiedliche Orientierungen auf – in diesem Zusammenhang kann die Rekristallisation von reinem Zink in Abhängigkeit von der mechanischen Belastung bei Temperaturen zwischen 25 °C und 419 °C erfolgen [304, 305]. Ein derartiges Rekristallisationsverhalten wurde ebenfalls beim Dressieren von Z-Überzügen durch Maigne et al. beobachtet [161].

Der Einfluss des Dressierens auf die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs wird anhand der ToF-SIMS- und TEM-EDX-Analysen aufgedeckt. In den mechanisch beanspruchten Bereichen wird die chemische Beschaffenheit der obersten Atomlagen derart verändert, dass Magnesiumanteile reduziert und mehr Aluminium sowie Zink zum Vorschein kommen (vergleiche Abbildung 95). Anhand der TEM-EDX-Scans wird ebenso deutlich, dass nach dem Dressieren auf den primären Zinkkörnern des Überzugs ein veränderter Aufbau der Oxidschicht vorliegt. In den dressierten Bereichen des Blechs kann weder der geschichtete Aufbau gemäß der Sauerstoffaffinität der Legierungselemente noch ein durchgehender magnesiumreicher Oxidfilm nachgewiesen werden (vergleiche Abbildung 93 und Abbildung 94). An der Oberfläche der dressierten primären Zinkmischkristalle finden sich stattdessen Phasen, die vereinzelt Magnesium aufweisen, aber in erster Linie reich an Aluminium und Sauerstoff sind und daher als Aluminiumoxide und -hydroxide interpretiert werden können. An diesen Stellen des Überzugs, an denen ein Krafteintrag vertikal zur Oberfläche der primären Zinkkörner erfolgt, ist davon auszugehen, dass die ursprüngliche Oxidschicht nach Schmelztauchveredelung zu Teilen abgetragen beziehungsweise eine Vermischung mit den darunter befindlichen Phasen stattfindet. Eine derartige Veränderung der

oberflächennahen chemischen Beschaffenheit des ZM-Überzugs ist im Einklang mit den Ergebnissen und Interpretationen von Duchoslav et. al, die dressierte Bereiche einer ZM-Oberfläche mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie untersucht hatten und dort ebenfalls eine Erhöhung der Aluminium- und Zinkanteile messen konnten [237]. Aufgrund der Vielzahl von Defektstellen in einem Mischkristall, wie ihn ein primäres Zinkkorn im ZM-Überzug darstellt, und den Härteeigenschaften von Zink wäre ein partielles Eindringen von Bestandteilen der Oxidschicht vorstellbar. Wie bei den Zink-Mischkristallen ist auf den betrachteten intermetallischen aluminium- und magnesiumreichen Phasen am Übergang zwischen Zinkkorn und Eutektikum nur vereinzelt Sauerstoffsignal zu finden, das dort mit dem Signal des Aluminiums korreliert. Aufgrund der geringen Dichte von Defektstellen in intermetallischen Phasen erscheint ein Eindringen der Oxidschicht in diesen Phasen unwahrscheinlich. Deshalb wird an dieser Stelle folgender Mechanismus vorgeschlagen: im Zuge des Dressierens könnte eine teilweise Enthftung der ursprünglichen Oxidschicht von den harten metallischen beziehungsweise intermetallischen Phasen erfolgen. Die enthafteten Oxide würden in der Folge durch das eingesetzte Dressiermittel - in der Regel Wasser, das durch das Passieren einer Filteranlage wieder aufbereitet werden kann, abgetragen.

Aus den ToF-SIMS-Scans geht hervor, dass bei höheren Dressiergraden, also höheren Walzkräften, vermehrt Aluminium- und Zinkanteile an der ZM-Oberfläche freigelegt werden. Gemäß den vorangegangenen Hypothesen werden mit zunehmender Krafteinwirkung die oberflächennahen Schichten der Zinkmischkristalle stärker durchmischt, sodass tiefer liegendes Zink an die Oberfläche gelangen kann.

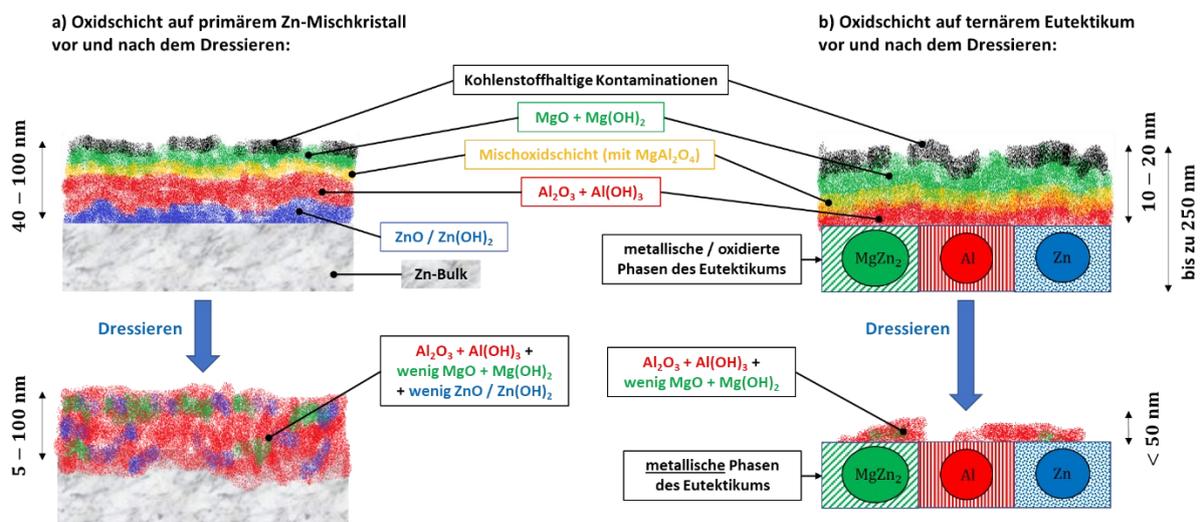


Abbildung 136: Einfluss des Dressierprozesses auf die amorphe Oxidschicht des ZM-Überzugs a) auf dem primären Zn-Mischkristall: Durchmischung und teilweiser Abtrag und b) auf dem Eutektikum: lokaler Abtrag.

Auf den REM-Aufnahmen mit geringer Beschleunigungsspannung (0,2 kV) ist zu erkennen, dass es im Zuge des Dressierens auch in den Flankenbereichen zu mechanischen Beanspruchungen der ZM-Oberfläche kommt (vergleiche Abbildung 91). Auf den Erhebungen nahe der Flanken entstehen kleine raue Strukturen, die auf den Materialfluss während des Dressierens zurückzuführen sind. Durch das Eindringen der formgebenden Elemente werden also nicht

nur die Bereiche beansprucht, die einen direkten Kontakt mit der Walzenoberfläche aufweisen. Aufgrund der bei Umformprozessen angenommenen Volumenkonstanz [306] kann davon ausgegangen werden, dass beim Dressierprozess die weichen Bestandteile des Überzugs in die Kavitäten der Walzentopografie fließen. Dieser Materialfluss könnte also Verspannungen an der Oberfläche hervorrufen, die dann zu rauen Strukturen auf den Erhebungen des Blechs führen. Bei Anwendung eines erhöhten Dressiergrads konnten derartige Strukturen mittels Konfokalmikroskopie auf den Blecherhebungen festgestellt werden (vergleiche Abbildung 124).

Inwiefern die chemische Zusammensetzung im Bereich der Flanke modifiziert wird, konnte durch die TEM-EDX-Analyse in Abbildung 94 abgeschätzt werden. Im Gegensatz zu den Dressiertälern wirkt dort im Zuge des Dressierens keine Kraft vertikal, sondern vielmehr eine Zugspannung parallel zur Oberfläche. Die teils oxidierte aluminium- und magnesiumreiche Schicht, die im Zuge der Erstarrung an der Oberfläche des Zink-Mischkristalls entstehen, weist vereinzelt Unstetigkeiten auf. Diese könnten dann zustande kommen, wenn aufgrund der Zugbelastung im Flankenbereich die härteren und damit auch spröderen intermetallischen oder oxidischen Phasen an der Oberfläche punktuell aufgebrochen werden.

Neben der Änderung der Kornorientierung und der chemischen Beschaffenheit bewirkt das Dressieren eine Änderung der topografischen Kennwerte. Gemäß der Abbildung 89 und den Konfokalmikroskopie-Aufnahmen in Abbildung 88 steigen mit zunehmendem Dressiergrad alle betrachteten Kenngrößen der Rauheit. Auffällig sind hierbei die linearen Zusammenhänge der Größen R_z sowie S_{dr} in Abhängigkeit vom Dressiergrad, während die arithmetische Mittrauheit R_a und die Spitzenzahl R_{pc} ab einem Dressiergrad von 1,5 % anfangen zu stagnieren. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der Dressiergrad der in dieser Arbeit untersuchten Bleche im Wesentlichen durch eine Anpassung der Walzkräfte bei gleichbleibenden Nachwalzbeziehungsweise Bandgeschwindigkeiten gesteuert wird. Im Gegensatz hierzu konnten Pawelski et al. zeigen, dass bei gleichbleibender Kraft und höher werdenden Nachwalzgeschwindigkeit geringere Rauheiten von der Walze auf das Blech übertragen werden konnten [307]. Die bevorzugt bei höheren Dressiergraden auftretenden rauen Strukturen auf den Erhebungen des ZM-Überzugs (vergleiche Abbildung 124) spiegeln sich demnach in den größer werdenden Kenngrößen der Rautiefe sowie des entwickelten Grenzflächenverhältnisses wider.

7.3 Wechselwirkung mit alkalischen und sauren Lösungen

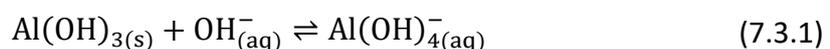
Die Ergebnisse in Kapitel 6.2.5 zeigen, dass alkalische und saure Lösungen jeweils unterschiedlich mit der ZM-Oberfläche wechselwirken. Anhand der mittels GD-OES, XPS und ToF-SIMS gemessenen anteiligen Konzentrationen von Aluminium, Magnesium und Zink in den oberflächennahen Schichten der Überzüge konnte festgestellt werden, dass insbesondere saure Behandlungen zu einer veränderten chemischen Zusammensetzung führen. Dabei wird die Oxidschicht, die sich ursprünglich nach Schmelztauchveredelung ausbildet, entfernt, und bei niedrigen pH-Werten werden selektiv magnesiumhaltige Phasen aus dem Eutektikum gelöst (vergleiche Abbildung 109). Im Falle einer alkalischen Behandlung bleibt das oberflächennahe Verhältnis der Legierungselemente, gemessen mittels GD-OES und XPS (vergleiche Abbildung 101-Abbildung 103), nahezu unverändert. Erst ab höheren pH-Werten beziehungsweise

höheren Temperaturen der alkalischen Lösung werden oberflächennahe Aluminiumbestandteile gelöst und in der Folge steigt der Zinkanteil.

Erklärungsansätze für derartige Phänomene an der Oberfläche werden durch die im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichung von Çetinkaya et. al geliefert [170]. Die Wechselwirkung von wässrigen Prozessmedien mit dem ZM-Überzug kann dabei gemäß den theoretischen Überlegungen aus den Kapiteln 3.3.2 und 3.3.3 in zwei aufeinander folgende Schritte unterteilt werden:

1. Die Bildung und das Lösen von Metallhydroxiden an der ZM-Oberfläche
2. Das Beizen und Lösen von metallischen und intermetallischen Phasen des Überzugs

Das Löslichkeitsverhalten von Metallhydroxiden ist stark abhängig vom pH-Wert der jeweiligen Lösung. Im **alkalischen Milieu** werden gemäß dem Löslichkeitsdiagramm in Abbildung 65 oberhalb eines pH-Werts von 11,6 magnesiumhaltige Bestandteile der Oxidschicht nur schwer gelöst und es bilden sich vorzugsweise stabile Magnesiumhydroxide. Bei kleineren pH-Werten ist eine Löslichkeit des Magnesiums gegeben und die Bildung von Hydroxokomplexen wird ermöglicht. Wie im Diskussionsteil 7.1 ausgeführt, weist ein Großteil der Oxidschicht – diejenige auf den Zink-Mischkristallen des ZM-Überzugs – einen geschichteten Aufbau auf, bei dem das sauerstoffaffinste Element Magnesium die äußerste Schicht darstellt. Kommt der ZM-Überzug also in Kontakt mit alkalischen Prozessmedien ist zu erwarten, dass das an der Oberfläche befindliche Magnesiumoxid in eine passivierende Magnesiumhydroxidschicht umgewandelt wird. Bei Betrachtung der alkalisch behandelten ZM-Überzüge konnte tatsächlich festgestellt werden, dass die meisten Systeme im Vergleich zur unbehandelten Referenz hinsichtlich der gemessenen und ins Verhältnis gesetzten Anteile der Legierungselemente eine nahezu identische chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten aufweisen (vergleiche Abbildung 99 und Abbildung 101). Eine Verringerung des Aluminiumanteils auf ZM-Oberflächen im Zuge der Behandlung mit alkalischen Lösungen mit sehr hohen pH-Werten (hohen NaOH-Konzentrationen) beziehungsweise hohen Temperaturen lässt sich dadurch begründen, dass sich auf der technischen Oberfläche flächendeckend kein vollkommen dichter Magnesiumoxid- beziehungsweise -hydroxidfilm bildet. Es ist denkbar, dass durch eine intensivere alkalische Behandlung (höherer pH-Wert beziehungsweise höhere Temperatur) Aluminiumoxide, die sich unterhalb dieses oberflächennahen magnesiumreichen Films befinden, mit dem Wasser aus der Lösung zu Aluminiumhydroxiden reagieren und in der Folge im alkalischen Milieu gelöst werden [308]:

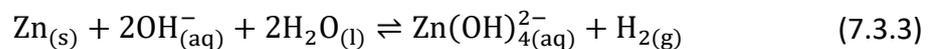
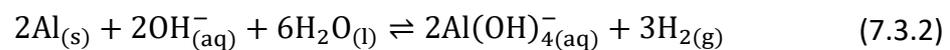


So kommt es an einigen Stellen zur Enthftung der Magnesiumhydroxidschicht, darunter befindliches Aluminiumhydroxid geht in Lösung und mit Blick auf die primären Zinkkörner wird eine Zinkoxidschicht freigelegt. Durch den Kontakt mit der wässrigen Lösung kommt es zur Ausbildung von Zinkhydroxiden, die ebenso unter Bildung von Hydroxokomplexen in Lösung gehen können [309], sodass darunter befindliche metallische Phasen des Mischkristalls zum Vorschein kommen.

Die Oxidschichten auf den eutektischen Phasen des Überzugs wiederum weisen einen anderen Aufbau auf: an manchen Stellen des Überzugs liegt das oberflächennahe Eutektikum im

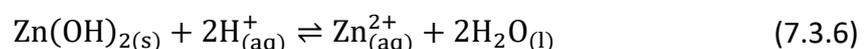
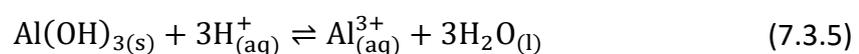
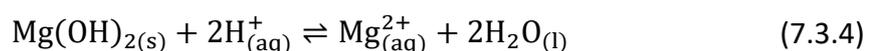
Bereich der ersten bis zu 250 nm im oxidierten Zustand vor. Des Weiteren gibt es Regionen auf dem ZM-Überzug, in denen die metallischen eutektischen Phasen durch eine dünne magnesium- und aluminiumreiche Oxidschicht bedeckt werden (vergleiche Abbildung 129). Auch an diesen Stellen könnte es durch die Löslichkeit von oberflächennahen Aluminium- oder Zinkhydroxiden im stark alkalischen Milieu zur Freilegung metallischer Phasen kommen.

Sobald die ursprüngliche Oxidschicht entfernt ist, kommt es zur Wechselwirkung zwischen den OH⁻-Ionen der stark alkalischen NaOH-Lösung und den metallischen Phasen des ZM-Überzugs. Grundsätzlich werden hierbei in Anwesenheit eines Oxidationsmittels die Valenzelektronen des Aluminiums beziehungsweise des Zinks an ein Reduktionsmittel transferiert. Gemäß den Überlegungen von Çetinkaya et. al fungieren in diesem Fall das Wasser in der Lösung als Oxidations- und die OH⁻-Ionen als Reduktionsmittel, sodass es zu folgenden Reaktionen kommen kann [170]:



Bei der Betrachtung der EDX-Analysen in Abbildung 109 kann im Zuge der stark alkalischen Behandlung ein bevorzugter Beizabtrag der aluminiumhaltigen Phasen beobachtet werden. Ein derartiges Verhalten lässt sich durch das geringere Standard-Redoxpotential von Aluminium ($E_0 = -2,35 \text{ V}$) im Vergleich zu Zink ($E_0 = -1,19 \text{ V}$) in stark alkalischen Lösungen (pH = 14) begründen [68]. Die favorisierte Ablösung von Aluminium aus den eutektischen Phasen des ZM-Überzugs kann demnach als Kontaktkorrosion eingestuft werden, bei der eine galvanische Kopplung und damit ein Elektronenfluss zwischen dem Aluminium und den anderen metallischen Phasen im Eutektikum vorherrscht. Eine derartige Kopplung könnte auch im primären Zinkmischkristall zwischen dem Zink und den aluminiumhaltigen Ausscheidungen bestehen. Bisherige Studien zum Korrosionsmechanismus postulieren lediglich Kopplungen zwischen den primären Zinkkörnern und den eutektischen Phasen, die im Zuge der Bimetallkorrosion Opferanoden darstellen [227, 240]. Die MgZn₂-Phasen des Eutektikums wiederum lösen sich in stark alkalischer Lösung nicht auf und weisen in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Grauer et al. ein passives Verhalten auf [310].

Im Gegensatz zur Wechselwirkung mit alkalischen Lösungen können im **sauren Milieu** alle auf der ZM-Oberfläche befindlichen Metallhydroxide gelöst werden. Unterhalb eines pH-Werts von 4 können entsprechend der Pourbaix-Diagramme von Aluminium, Magnesium und Zink, überlagert dargestellt in Abbildung 137, Aluminium-, Magnesium- als auch Zinkhydroxide in Lösung gehen und es laufen dabei folgende Reaktionen ab [68]:



Nach dem Abtrag der ursprünglichen Oxidschicht des ZM-Überzugs unterliegen die metallischen Phasen einem Beizprozess, bei dem bevorzugt die MgZn₂- anstelle der aluminiumreichen Phasen gelöst werden (EDX-Analyse in Abbildung 109). Auch die oberflächensensitiven Messungen mittels ToF-SIMS und GD-OES deuten auf einen bevorzugten Abtrag von magnesiumhaltigen Phasen nach saurer Behandlung (vergleiche Abbildung 104-Abbildung 106). Ein derartiger Beizangriff könnte durch die elektrochemische Spannungsreihe und das Dissoziationsverhalten in sauren Lösungen erklärt werden. Bei einem pH-Wert von 0 besitzt Magnesium in schwefelsaurer Lösung bei Raumtemperatur das niedrigste Standard-Redoxpotential (-2,34 V), gefolgt von Aluminium (-1,67 V) und Zink (-0,76 V) und damit die höchste Triebkraft zur Dissoziation [68]. Die freien Protonen in den sauren Lösungen könnten dann mit den dissoziierten Metallionen reagieren gemäß [170]:

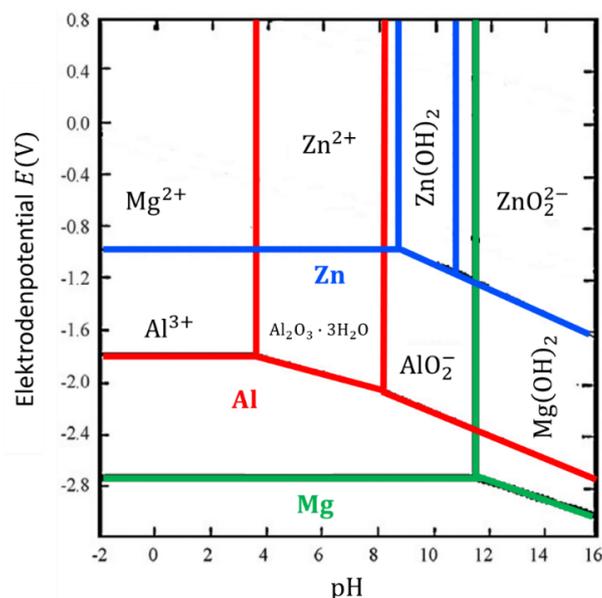
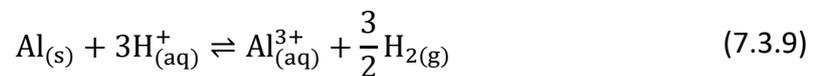
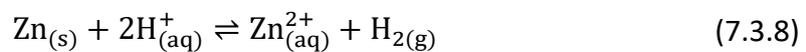
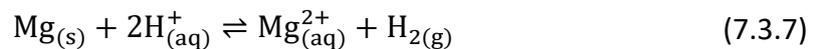
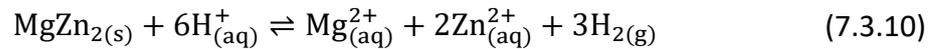


Abbildung 137: Überlagerung der Pourbaix-Diagramme von Mg (grün), Al (rot) und Zink (blau) unter Voraussetzung einer jeweiligen Konzentration von 1×10^{-6} mol/l. Mg bildet bei $\text{pH} > 11,6$ stabile Hydroxide, Al im pH-Wert-Bereich zwischen 3,8 und 8,2 und Zn zwischen 8,9 und 10,9 [311, 312].

Im Falle des ZM-Überzugs handelt es sich allerdings nicht um reines Magnesium, sondern um intermetallische Phasen, die gelöst werden, sodass im Allgemeinen ein anderes Standard-Redoxpotential vorliegen könnte. Veröffentlichte elektrochemische Arbeiten von sowohl Han als auch Ikeuba befassen sich mit dem Auflösungsmechanismus von intermetallischem MgZn₂ in Abhängigkeit des pH-Werts und stellen fest, dass die Stabilität der Phase hin zu kleinen pH-Werten abnimmt [238, 313]. Wie in vorangegangenen Untersuchungen von Wloka et al. kann davon ausgegangen werden, dass im sauren Milieu beide Elemente der intermetallischen

MgZn₂-Phase, also Magnesium und Zink, oxidiert werden und folgende Reaktion stattfindet [314]:



Ähnlich wie im stark alkalischen Milieu existiert also auch in saurer Lösung eine galvanische Kopplung der metallischen Phasen innerhalb des Eutektikums. In diesem Fall scheint jedoch das intermetallische MgZn₂ die unedlere Phase darzustellen, die dann im Vergleich zu dem Aluminium bevorzugt in Lösung geht.

Es bleibt demnach festzuhalten, dass die Wechselwirkung zwischen den Phasen an der Oberfläche des ZM-Überzugs und den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten alkalischen und sauren Lösungen plausibel durch das Löslichkeitsverhalten der Metalloxide und der elektrochemischen Spannungsreihe erklärt werden kann. Auch nach der Behandlung mit pH-neutralem Wasser konnte im Einklang mit den theoretischen Überlegungen mittels XPS gezeigt werden, dass oberflächennahe Magnesiumhydroxide in Lösung gehen und tiefer liegende Aluminiumhydroxide stabilisiert werden (vergleiche Abbildung 99 mit Abbildung 100). An dieser Stelle sei jedoch betont, dass das Löslichkeitsverhalten ebenso von der Konzentration der Elemente in der Lösung abhängt, die bei der Berechnung von Pourbaix-Diagrammen standardgemäß 1×10^{-6} mol/l beträgt. Der Einfluss der Stoffkonzentration in der Lösung auf das Löslichkeitsverhalten der jeweiligen Elemente kann der Abbildung 138 entnommen werden. Mit zunehmenden Al-, Mg- beziehungsweise Zn-Konzentrationen werden die pH-Wert-Bereiche, in denen Aluminium, Magnesium und Zink unlösliche Metallhydroxide bilden, erwartungsgemäß größer.

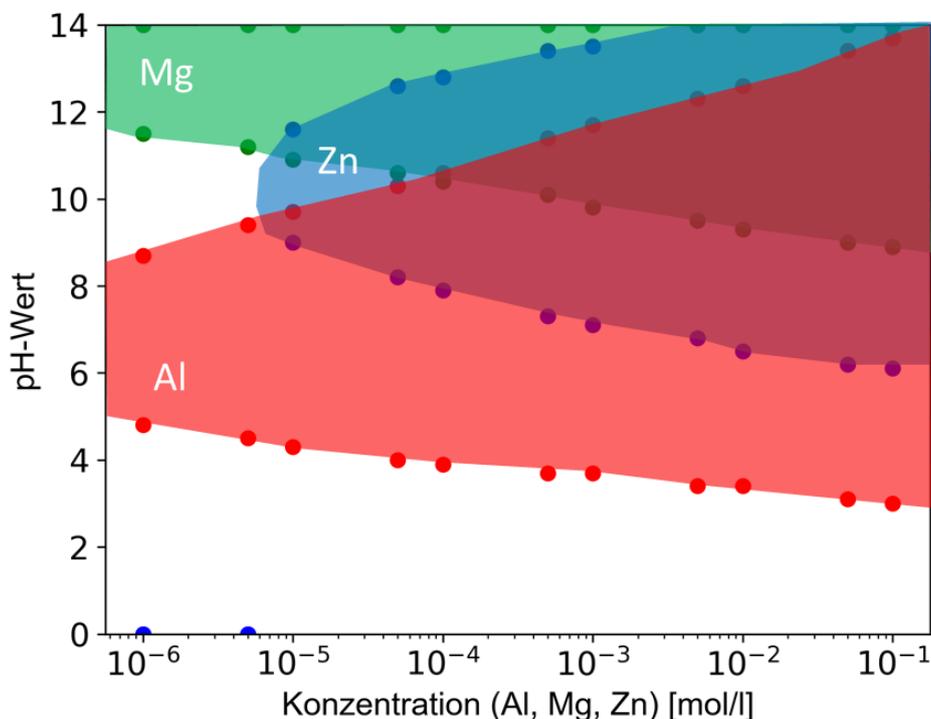


Abbildung 138: Mittels Medusa Software berechnete pH-Werte-Bereiche, in denen die jeweiligen Elemente Al (rot), Mg (grün) beziehungsweise Zn (blau) in Abhängigkeit von ihrer Molkonzentration stabile Hydroxide bilden, wobei Al, Mg und Zn stets die gleiche Konzentration aufweisen [278].

Ein entsprechendes Schaubild zum Einfluss des pH-Werts einer wässrigen Lösung auf die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten des primären Zinkkorns und des Eutektikums kann in der Abbildung 139 gefunden werden.

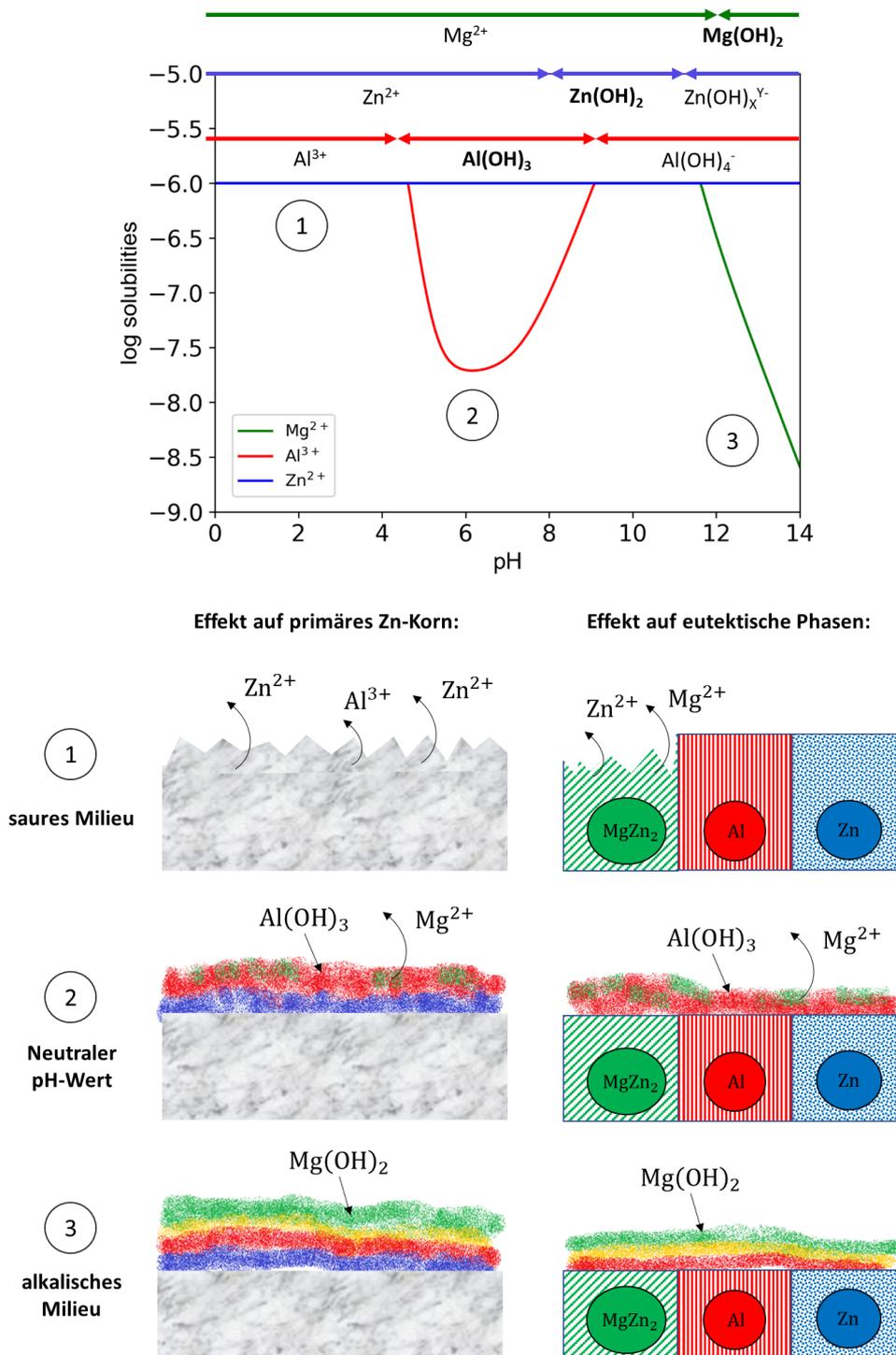


Abbildung 139: Löslichkeitsdiagramm von Mg, Al, Zn in Abhängigkeit vom pH-Wert unter Angabe der jeweils am häufigsten vertretenen Teilchen in wässriger Lösung bei 25 °C ($M=1 \times 10^{-6}$ mol/l) sowie Effekte auf die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs (primärer Zinkmischkristall und Eutektikum) im sauren (Beizangriff), neutralen (Löslichkeit von Mg(OH)₂) und alkalischen Milieu (Passivität von Mg(OH)₂).

Die verwendeten Lösungen sollten im Rahmen dieser Arbeit als Modellsysteme fungieren, um den Einfluss von sauren beziehungsweise alkalischen Reinigern auf die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Phasen des ZM-Überzugs abschätzen zu können. Bei der Behandlung der ZM-Oberfläche mit den industriellen Reinigern zeigten die gemessenen Elementkonzentrationen von Aluminium, Magnesium und Zink eine ähnliche Abhängigkeit zum pH-Wert des Reinigers, wie es bei der Behandlung mit den Modellsystemen zu beobachten war. Während eine alkalische Reinigung kaum einen Einfluss auf die relativen Konzentrationen der Legierungselemente an der ZM-Oberfläche ausübte, sorgte die saure Reinigung wie bei den Modellsystemen für eine Reduktion des Magnesium- und eine Erhöhung des Zinkanteils (vergleiche Abbildung 99). Demnach ist es möglich, dass im Rahmen der Behandlung mit dem industriellen alkalischen Reiniger kohlenstoffhaltige Verunreinigungen entfernt werden und in der Folge die äußere magnesiumreiche Oxidschicht einen passivierenden $Mg(OH)_2$ -Film bildet. Im Gegensatz hierzu scheint durch den Einsatz des sauren Reinigers im Coil-Coating-Verfahren die ursprüngliche Oxidschicht nach Schmelztauchveredelung entfernt und zusätzlich metallische Phasen des Überzugs gelöst, wobei bevorzugt ein Herauslösen der magnesiumhaltigen intermetallischen Phasen stattfindet.

Die Ergebnisse aus Kapitel 6.3.1 zeigen, dass durch die alkalische Reinigung der polare sowie disperse Anteil der Oberflächenenergie erhöht wird, ohne dass sich die zueinander ins Verhältnis gesetzten Konzentrationen von Aluminium, Magnesium und Zink an der Oberfläche des ZM-Überzugs signifikant ändern (siehe alkalische Reinigung in Kapitel 6.2.5). Dabei fällt der polare Anteil höher aus, wenn mit einem frischen Badansatz gereinigt wird (vergleiche Abbildung 113 und Abbildung 115). Eine Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenenergie kann auf die Entfernung von unpolaren Ölrückständen und die gleichzeitige Belegung der ZM-Oberfläche durch Tenside mit polaren Anteilen zurückgeführt werden (siehe Kapitel 3.3.3). Eine Erhöhung des dispersen Anteils wiederum könnte darin begründet liegen, dass durch das Entfernen von Kontaminationen und durch die Belegung mit Komponenten des Reinigers mehr reaktive Oberfläche zur Verfügung steht und daher die Summe der wirkenden Van-der-Waals-Kräfte zunimmt.

Auch die Behandlung mit sauren Lösungen sorgt für eine Erhöhung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenenergie beziehungsweise zu einer Verringerung der gemessenen Wasserkontaktwinkel auf den behandelten ZM-Oberflächen. Durch die Freilegung von metallischen Phasen des Überzugs nach saurer Behandlung können sich zum einen durch die Feuchtigkeit in der Luftatmosphäre erneut Metallhydroxide bilden, die eine erhöhte Polarität aufweisen. Zum anderen ist es möglich, dass nach der Behandlung säurespezifische Reaktionsprodukte an der Oberfläche in der Form von hydrophilen Mineralen, wie Sulfate oder Phosphate, entstehen. Durch den sauren Beizangriff wird zudem der disperse Anteil der Oberflächenenergie erhöht. Da im Zuge der sauren Behandlung die Rauheit der Oberfläche entscheidend zunimmt, ist davon auszugehen, dass auch der Anteil unpolarer Bindungen, zum Beispiel in Form von atmosphärischen Kohlenwasserstoffkontaminationen an der ZM-Oberfläche, wächst. In Übereinstimmung hierzu konnte nicht nur eine Erhöhung des polaren, sondern ebenso des dispersen Anteils der Oberflächenenergie nachgewiesen werden.

7.4 Wechselwirkung mit Klebstoffen

In dem Kapitel 6.3.2 wurde die Klebeignung von verschiedenen ZM-Oberflächen vor und nach Alterungstests geprüft. Um Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen den epoxidhaltigen Klebstoffen und der ZM-Oberfläche ziehen zu können, werden zusätzlich die Ergebnisse zur Benetzbarkeit aus Kapitel 6.3.1 herangezogen. Diese helfen dabei, die Polarität der Moleküle auf den untersuchten ZM-Oberflächen zu bestimmen und so die Natur der wirkenden Kräfte zwischen Klebstoff und Überzug besser einordnen zu können.

Bei Betrachtung der freien Oberflächenenergie des unbeölten ZM-Überzugs fällt auf, dass der polare Anteil der Energie unmittelbar nach Herstellung noch bei über 20 % liegt. Demnach liegt ein signifikanter Anteil von Molekülen an der ZM-Oberfläche vor, die aufgrund ihrer Ladungsverteilung permanente elektrische Dipolmomente aufweisen. Polare Eigenschaften der Oberfläche passen zum ionischen Charakter der Bindungen von Metalloxiden und -hydroxiden, die im Rahmen dieser Arbeit auf dem ZM-Überzug nachgewiesen werden konnten. Auch potentiell vorhandene Metallcarbonate würden dipolare Ionenbindungen aufweisen. Zudem verfügen die OH-Bindungen der Hydroxide sowie die CO-Bindungen von möglichen Carbonaten aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz der jeweiligen Elemente ebenfalls polare Eigenschaften.

Bei mehrwöchigen Lagerzeiten im Exsikkator nimmt der polare Anteil der Oberflächenenergie ab, wobei der disperse Anteil nahezu konstant bleibt. Grund hierfür könnten zum einen unpolare kohlenstoffhaltige Verunreinigungen sein, die sich mit zunehmender Zeit vermehrt an der Oberfläche des Überzugs ansammeln oder das Trocknungsmittel im Exsikkator, das den Probenoberflächen Wasser entzieht. Nach der Lösemittelentfettung vor beziehungsweise nach der Beölung des ZM-Überzugs kann unabhängig von der Lagerdauer ein starker Abfall in der Polarität der Oberfläche beobachtet werden. Hier liegt es nahe, dass Rückstände des unpolaren Lösemittels und der unpolaren Bestandteile der Beölung den polaren Anteil der Oberflächenenergie absenken.

Eine Erhöhung des Dressiergrads und eine anschließende Lösemittelentfettung bewirkt einen geringfügigen Abfall des polaren Anteils der Oberflächenenergie des ZM-Überzugs. Im Gegensatz hierzu ist nach alkalischer Reinigung kaum ein Einfluss des Dressiergrads auf die Oberflächenenergie zu beobachten (vergleiche Abbildung 115). Der Abfall des polaren Anteils des stärker dressierten Überzugs nach der Behandlung mit dem Lösemittel könnte darin begründet sein, dass auf der raueren Oberfläche mehr Rückstände des unpolaren Lösemittels hinterlassen werden und sich Ölrückstände nicht so gut entfernen lassen. Im Falle der alkalischen Reinigung wiederum ist davon auszugehen, dass Aluminiumbestandteile aus den dressierten Bereichen gelöst werden und eine Belegung der gesamten Oberfläche durch Tenside und weitere Komponenten des Reinigers erfolgt. Eine derartige Änderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche hat signifikante Anstiege des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenenergie zur Folge, da einerseits unpolare Kontaminationen durch die Reinigung entfernt werden und andererseits die im Reiniger enthaltenen anorganischen Salze und Tenside (siehe Kapitel 3.3.3) die Polarität der Oberfläche erhöhen. Eine Vielnutzung des Reinigers hat zur Folge, dass die im Bad befindliche Ölmenge ansteigt und es so zu einer

abgeschwächten Reinigungsleistung kommt, die sich in einer weniger polaren Oberfläche nach Reinigung widerspiegelt.

Eine Behandlung mit ausreichend stark konzentrierten sauren Lösungen sorgt für eine Verringerung des Wasserkontaktwinkels und damit für eine Erhöhung des polaren Anteils (vergleiche Abbildung 114). Es ist davon auszugehen, dass sich aufgrund des Beizangriffs eine Vielzahl neuer Metalloxide sowie -hydroxide auf der ZM-Oberfläche ausbilden. Gleichzeitig ist eine Belegung durch anorganische Salze denkbar, die durch die Reaktion des Metalls und des Oxids mit der jeweiligen Säure zustande kommen. Dementsprechend wird durch die saure Konditionierung, wie bei der alkalischen Reinigung, die Polarität der Oberfläche signifikant erhöht.

Mit Blick auf die Polarität eines vernetzten industriellen Klebstoffs, der zum Großteil aus Epoxidharzen und dem Härter Dicyandiamid besteht, so weist dieser viele unpolare Kohlenwasserstoffbindungen auf. Des Weiteren sind vereinzelt polare CO Einfach- und Doppelbindungen sowie OH-Bindungen entlang der molekularen Struktur des Klebstoffs vorzufinden. Dies lässt für den Haftverbund zwischen Klebstoffmatrix und Überzug folgende theoretischen Bindungsmöglichkeiten (Van-der-Waals-Kräfte) zu:

- Im Rahmen der Debye-Wechselwirkungen polarisieren die polaren Bindungen auf der metallischen Oberfläche die unpolaren CH-Bindungen auf Seiten des Klebstoffs und es kommt zu einer Anziehung zwischen permanenten und induzierten Dipolen.
- Durch die Keesom-Wechselwirkung ordnen sich permanente Dipole im Klebstoff und auf der metallischen Oberfläche so an, dass anziehende Kräfte zwischen den polaren Bindungen der Systeme wirken. In diesem Zusammenhang können auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den vorhandenen OH-Gruppen entstehen.
- Unpolare Moleküle sowohl auf Seiten des Klebstoffs als auch der ZM-Oberfläche polarisieren sich gegenseitig und ziehen sich durch Londonkräfte an.
- Grenzflächenaktive Silane, die dem Klebstoff in geringem Maße als haftvermittelnde Additivkomponente beigesetzt werden, können mit den OH-Bindungen auf metallischen Oberflächen reagieren und kovalente Bindungen eingehen [58, 315].

An dieser Stelle sei betont, dass die ZM-Oberflächen zwar im beölten Zustand geklebt werden, das Öl an der Grenzfläche jedoch im Idealfall durch das Klebstoffsystem verdrängt oder absorbiert wird, um eine unmittelbare Benetzung des Klebstoffs auf der metallischen Oberfläche gewährleisten zu können. Im Zuge der thermischen Behandlung (etwa 180 °C) des Klebstoffs kommt es zur Absorption des Öls, die allerdings durch den Vernetzungsprozess von Harz und Härter beeinträchtigt werden kann [316].

Der Einfluss der Ölaufgabe auf das Adhäsionsvermögen des Klebstoffs wurde im Rahmen dieser Arbeit gemäß der Abbildung 117 untersucht. Mit höherer Ölaufgabe nimmt der kohäsive Anteil der Bruchfläche nach Zugscherprüfung leicht ab. Ebenso konnte eine tendenzielle Abnahme der Zugscherfestigkeit der Systeme mit stärkerer Beölung festgestellt werden. Beide Effekte könnten demnach auf nicht absorbierte Ölrückstände an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Metalloberfläche zurückzuführen sein, die beim Ziehen potentielle Störstellen darstellen.

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 6.3.2 ist der Trend zu erkennen, dass insbesondere sauer behandelte und stark dressierte ZM-Oberflächen mit einem höheren R_z - beziehungsweise

S_{dr} -Wert nach Zugscherprüfung einen im Vergleich zur Referenz erhöhten kohäsiven Bruchflächenanteil aufweisen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass durch beide Schritte, der sauren Behandlung sowie dem Dressieren mit höherem Dressiergrad, nicht nur die Rauheit des ZM-Überzugs, sondern auch die oberflächennahe chemische Zusammensetzung geändert wird (vergleiche Abbildung 124 und Abbildung 125). In beiden Fällen nimmt die Magnesiumkonzentration an der ZM-Oberfläche ab, während der Zinkanteil steigt. Es könnten demnach zwei Effekte zu einer Verbesserung der Haftung von Klebstoffen beitragen:

- Durch die erhöhte Rauheit steigt die Kontaktfläche zwischen Klebstoff und Überzug und damit die Summe aller wirkenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen, sodass eine stärkere Adhäsion des Klebstoffs auf der ZM-Oberfläche eintritt.
- Unpolare Bindungen der Moleküle im Öl, das vor dem Kleben auf die Oberfläche aufgetragen wird, werden durch polare Bindungen auf der ZM-Oberfläche polarisiert und im Rahmen der Debye-Wechselwirkung erfolgt eine Anziehung. Die Stärke dieser Anziehungskräfte ist unter anderem abhängig vom Quadrat des permanenten Dipolmoments auf der Oberfläche [317]. Aufgrund der größeren Elektronegativitätsdifferenz nach Allred und Rochow zwischen Magnesium und Sauerstoff ($\Delta EN = 2,27$) im Vergleich zu Aluminium ($\Delta EN = 2,03$) beziehungsweise Zink und Sauerstoff ($\Delta EN = 1,84$) weist die ionische Bindung des Magnesiumoxids im Vergleich zu Aluminium- beziehungsweise Zinkoxid ein größeres Dipolmoment auf [318]. Ergo geht von den magnesiumhaltigen Bindungen auf der ZM-Oberfläche eine stärkere Debye-Kraft aus und die Beölung haftet demnach stärker auf der magnesiumreichen Oxidschicht. Durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten hin zu höheren Zinkanteilen nimmt die Haftung des Öls an der ZM-Oberfläche ab und es kann durch den Klebstoff besser absorbiert und von der Grenzfläche abgetragen werden. Nach der Aushärtung von Klebstoffen auf zinkreicheren Oberflächen existieren an der Grenzfläche also weniger Ölrückstände, die die Haftung des Klebstoffs gefährden können.

Für eine fehlerhafte Anbindung des Klebstoffs auf dem ZM-Überzug aufgrund von kleinsten Ölrückstandsmengen spricht ebenso die Beobachtung des adhäsiven Versagens auf molekularer Ebene. Gemäß der TEM-EDX-Analysen aus Kapitel 6.3.2 bleibt in den adhäsiven Anteilen der Bruchfläche nach Zugscherprüfung die ursprüngliche Oxidschicht intakt, ohne dass Klebstoffreste auf dieser nachgewiesen werden können (vergleiche Abbildung 119). Es ist an der betrachteten Stelle also von einer Enthftung in der Ebene zwischen beölter Oxidschicht und Klebstoff auszugehen. Die vorgeschlagene Wechselwirkung zwischen den polaren und ionischen Bindungen der ZM-Oberfläche und den induzierten Dipolen der unpolaren CH-Bindungen des Öls und ihr Einfluss auf das Kleben ist in der Abbildung 140 dargestellt.

An dieser Stelle sei betont, dass je nach Zusammensetzung des Öls auch andere Wechselwirkungsprozesse an der Grenzfläche zwischen Öl und ZM-Überzug stattfinden können. Grenzflächenaktive Additive im Öl mit polaren Bindungen und endständigem unpolarem Rest, wie beispielsweise vor Korrosion schützende Calcium-Sulfonate [319], könnten im Zuge der Keesom- also der Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch die permanenten Dipole auf der ZM-

Oberfläche angezogen werden und in der Folge ebenso einen störenden Einfluss auf die Klebung ausüben.

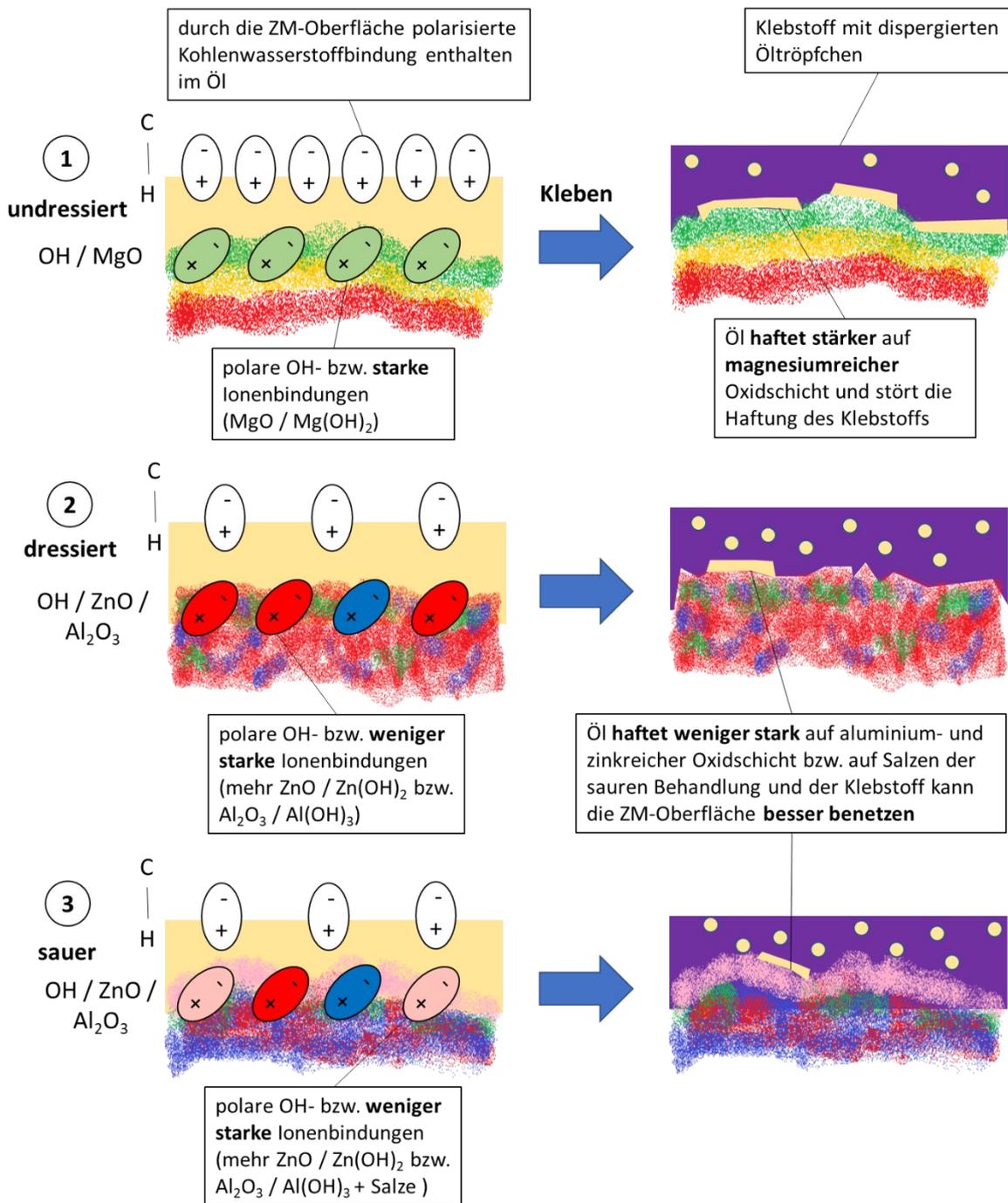
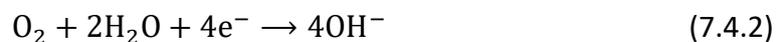
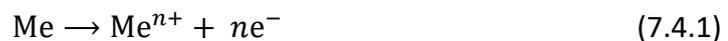


Abbildung 140: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Bestandteilen des Öls mit einem 1.) undressierten, 2.) dressierten und 3.) sauer behandelten Bereich einer ZM-Oberfläche. Je nach Stärke der vorhandenen Ionenbindungen können die permanenten Dipole auf der ZM-Oberfläche die unpolaren Bestandteile des Öls besser polarisieren und das Öl bindet dementsprechend stärker an eine magnesiumreiche Oberfläche und stört in der Folge die Anbindung des Klebstoffs.

Ein weiterer, zu diskutierender Effekt ist die Abnahme des Haftungsvermögens und der Zugschерfestigkeit des Klebverbands nach Alterung der Systeme im Klimawechseltest. Bereits bei

der visuellen Einschätzung der Bruchfläche von gealterten Proben konnte eine korrosive Unterwanderung des Klebstoffs festgestellt werden. Anhand der Analyse der Grenzfläche mittels TEM-EDX-Analyse konnten lokale Korrosionsphänomene nachgewiesen werden, bei denen MgZn₂-Phasen aber insbesondere aluminiumreiche Phasen des Eutektikums oxidiert werden (vergleiche Abbildung 131). Es liegt nahe, dass diese Form der Korrosion durch die Feuchtigkeit initiiert wird, die während des Klimawechseltests an die Grenzfläche zwischen Klebstoff und metallischer Oberfläche eindringt.

Entsprechend der Ergebnisse von Duchoslav et al. wird die magnesiumreiche Oxidschicht in der korrosiven Umgebung zunächst lokal aufgelöst [237], bevor die Sauerstoffkorrosion der metallischen Phasen im Eutektikum, im Allgemeinen als Me bezeichnet, eintritt und folgende Reaktionen stattfinden:



Zu Beginn der Reaktion wäre im Beisein von Wasser und Sauerstoff an der Grenzfläche ein korrosiver Angriff auf alle vorhandenen Metalle denkbar. Im Laufe des Prozesses werden jedoch OH⁻-Ionen freigesetzt, die zu einer lokalen Erhöhung des pH-Werts beitragen. Hin zu höheren pH-Werten liegt gemäß den Diskussionen im Abschnitt 7.3 eine bevorzugte Löslichkeit von Aluminium vor. Dies könnte die teils selektive Oxidation von aluminiumreichen Phasen an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und ZM-Überzug erklären.

Anhand der TEM-EDX-Analysen scheint es sogar so, als würde das Aluminium hin zur Grenzfläche diffundieren, um dort Hydroxide zu bilden. Eine Diffusion der Zersetzungsprodukte von Wasser und Sauerstoff (H⁺ und O²⁻) in den Überzug entlang bestehender Korngrenzen wäre jedoch ebenso denkbar, wodurch eine Oxidation von tiefer liegenden Aluminiumphasen vorschreiten würde. Der korrosive Angriff sorgt für Versetzungen an der Grenzfläche, die im Bruch der vorliegenden Phasen resultieren kann (vergleiche Abbildung 131). Derartige Fehlstellen könnten dann für eine verschlechterte Haftung des Klebstoffes verantwortlich sein. Zudem ist es möglich, dass durch die Korngrenzenoxidation von aluminiumreichen Phasen die Haftung dieser Phasen im Eutektikum nicht gewährleistet werden kann und sich somit negativ auf die Haftung und Zugscherfestigkeit des Verbunds auswirken könnte.

Die während der Alterung stattfindenden Prozesse an der Grenzfläche zwischen dem ZM-Überzug und dem Klebstoff sind schematisch nochmals in der Abbildung 141 erläutert. In diesem Zusammenhang beobachten Zheng et al. unter Einfluss von Feuchtigkeit die Bildung von Korrosionsprodukten an der Grenzfläche zwischen aluminiumreichen Phasen und dem Klebstoff und gehen dabei ebenfalls von einer Sauerstoffkorrosion aus [320].

An dieser Stelle sei erwähnt, dass durch die analysierten Lamellen, welche die Grenzflächen zwischen Klebstoff und ZM-Überzug abbilden, keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden können, da die beobachteten Effekte sich stets auf einen kleinen Bereich beziehen. Es ist demnach vorstellbar, dass neben der Oxidation von Aluminiumphasen noch weitere Oxidations- beziehungsweise Korrosionsprozesse an der Grenzfläche stattfinden können, die die Haftung des Klebstoffs negativ beeinflussen.

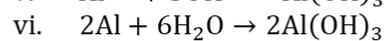
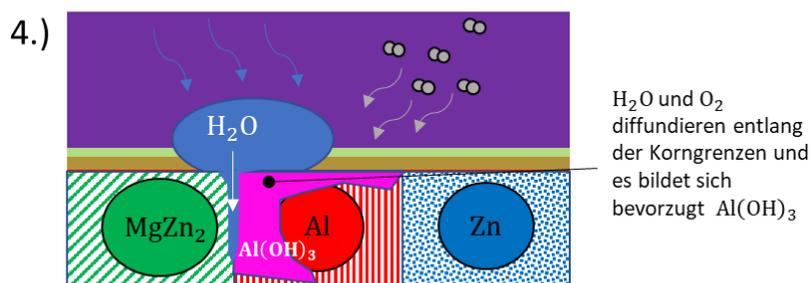
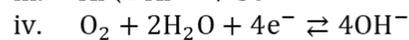
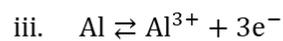
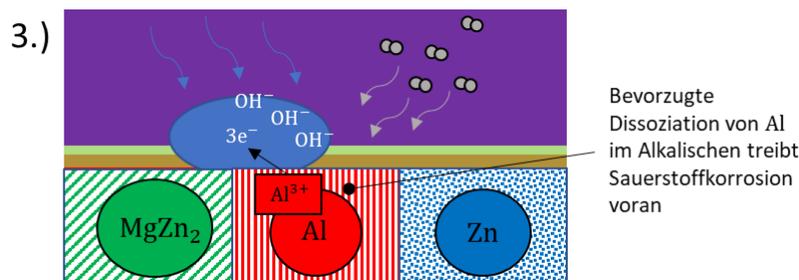
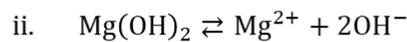
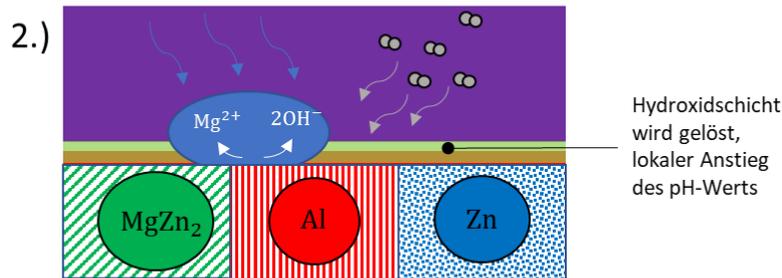
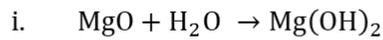
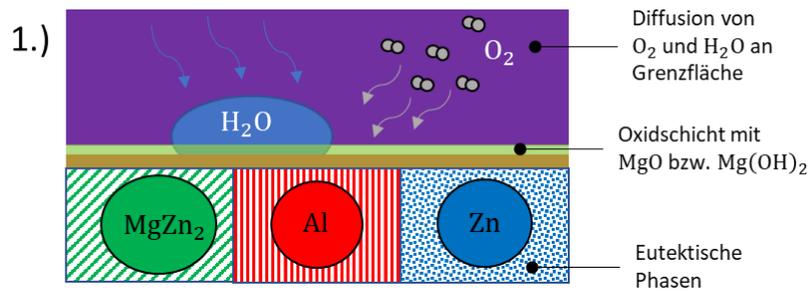


Abbildung 141: Schematische Darstellung der Alterung eines geklebten ZM-Überzugs im Bereich des Eutektikums und der damit einhergehenden Oxidation von Aluminiumphasen an der Grenzfläche zwischen metallischer Oberfläche und Klebstoff unterteilt in die vier Schritte: 1.) Diffusion von Wasser und Sauerstoff an die Grenzfläche und Bildung von Hydroxiden, 2.) Lösung der Magnesiumhydroxide, 3.) Metallabscheidung und Sauerstoffkorrosion, 4.) Oxidation entlang der Korngrenzen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe einer Vielzahl von oberflächenanalytischen Verfahren die oberflächennahen Schichten unterschiedlich hergestellter ZM-Überzüge in Bezug auf ihre Kristallstruktur, Topografie und chemische Zusammensetzung analysiert. Die untersuchten zinkbasierten Überzüge, die im Schmelztauchsimulator beziehungsweise in einer großtechnischen Feuerbeschichtungsanlage mit einer Dicke von 6 bis 8 μm sowie Legierungselementgehalten von 0,9 bis 1,1 Gew.% Magnesium und 1,5 bis 1,6 Gew.% Aluminium hergestellt wurden, besitzen allesamt vergleichbare morphologische Eigenschaften. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Arbeit entsprechend der in der Einleitung (Kapitel 1) formulierten Themenbereiche gegliedert:

1.) Ortsaufgelöste Analyse der chemischen Eigenschaften der Oxidschichten auf ZM-Überzügen:

Anhand der durchgeführten REM-Aufnahmen in der Draufsicht und im senkrechten Anschliff, der XRD- sowie der zahlreichen EDX-Analysen von FIB-Lamellen im TEM konnte gezeigt werden, dass sich in der ZM-Beschichtung neben primären Zinkmischkristallen, in denen geringe Mengen von Aluminium gelöst sind, auch eutektische Phasen ausbilden. In den Überzügen, die im Schmelztauchsimulator hergestellt wurden, konnten sowohl binäres (Zn-MgZn_2) als auch ternäres ($\text{Zn-MgZn}_2\text{-Al}$) Eutektikum nachgewiesen werden.

Unabhängig vom Fertigungsweg des Überzugs (Simulator oder großtechnische Anlage) konnten auf den undressierten Oberflächen durch verschiedene spektroskopische Messtechniken (XPS, GD-OES, ToF-SIMS, TEM-EDX) magnesium- und aluminiumreiche Signale detektiert werden. In den ortsaufgelösten EDX-Analysen von FIB-Lamellen im TEM konnte gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs von den darunter befindlichen Phasen abhängt. Während auf allen untersuchten primären Zinkmischkristallen in undressierten Bereichen des Überzugs dünne Schichten ($< 50 \text{ nm}$) mit hohem Magnesium- und Aluminiumanteil gefunden wurden, waren die eutektischen Phasen in der Regel nicht durch derartige Schichten bedeckt. Die magnesium- und aluminiumreichen Schichten beziehungsweise das oberflächennahe Eutektikum ($< 250 \text{ nm}$) war auf den Überzügen, die in der Feuerbeschichtungsanlage gefertigt wurden, vollständig beziehungsweise zu Teilen oxidiert. Dabei wiesen die Schichten auf den primären Zinkmischkristallen in sich einen nochmals schichtartigen Aufbau auf (Mg auf Al auf Zn), der mit der Sauerstoffaffinität der enthaltenen Legierungselemente einhergeht.

2.) Wirkung von Parametern des Feuerbeschichtungsprozesses auf die Eigenschaften der oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs:

Im Rahmen dieser Arbeit konnte demonstriert werden, dass sowohl im Simulator als auch in der großtechnischen Anlage eine Reihe von Parametern entlang des Herstellungsprozesses existieren, deren Änderung eine signifikante Wirkung auf die Ausgestaltung der Oberfläche des ZM-Überzugs hat. Insbesondere die morphologischen Eigenschaften der Oberfläche, untersucht mittels REM, konnten durch die jeweilige Variation der Schichtdicke des Überzugs, der Abkühlrate, der chemischen Zusammensetzung sowie Temperatur des Schmelzbads

beeinflusst werden (Herstellung im Simulator). Mit Blick auf die Produktion in der Feuerbeschichtungsanlage konnte mittels XPS gezeigt werden, dass die Umstellung des Abstreifmediums, das zur Einstellung der Dicke der Überzugsschicht dient, von Stickstoff auf Luft eine signifikante Erhöhung der Oxidschichtdicke bewirkt.

Des Weiteren wurde der Einfluss des Dressierens auf die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs untersucht. Erstmals konnte mittels ToF-SIMS gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Dressiergrads eine Verringerung des Magnesium- und eine Erhöhung des Zinkanteils an der Oberfläche des Überzugs zur Folge hat. Zudem deuten die mittels EDX im TEM analysierten Bereiche darauf hin, dass an dressierten Stellen tendenziell dünnere Oxidschichten vorliegen.

3.) Wechselwirkung von alkalischen und sauren Prozessmedien mit den oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs:

Im Zuge dieser Arbeit wurde erstmals nachgewiesen, dass die chemische Zusammensetzung von ZM-Oberflächen durch die Behandlung mit alkalischen beziehungsweise sauren Lösungen geändert werden kann. Nach Applikation von unterschiedlich konzentrierten Lösungen wurden die Überzüge charakterisiert (GD-OES, XPS und ToF-SIMS), um den jeweiligen Einfluss auf die zueinander ins Verhältnis gesetzten Anteile der Legierungselemente zu analysieren. Durch eine Behandlung mit sauren Lösungen (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), deren pH-Wert sich an den pH-Werten saurer industrieller Reiniger orientiert, wurde der Magnesiumgehalt in den oberflächennahen Schichten signifikant reduziert und der Zinkgehalt entsprechend erhöht. Mit zunehmender Konzentration der Säure wurde weniger Magnesium und mehr Zink an der Oberfläche des ZM-Überzugs detektiert. Eine alkalische Behandlung bei Raumtemperatur mit Lösungen, deren NaOH-Konzentration vergleichbar mit der Konzentration in alkalischen Reinigern ist, bewirkte wiederum keine signifikante Änderung der relativen Anteile der Legierungselemente. Erst bei einer Erhöhung des pH-Wertes ($>13,1$) beziehungsweise der Temperatur der NaOH-Lösung (60 °C , 1 g/l) konnte eine gleichzeitige Reduzierung des Aluminium- und Erhöhung des Zinkgehalts registriert werden. Die beobachteten pH-Wert-abhängigen Änderungen der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs ließen sich zum einen durch das Löslichkeitsverhalten von Metallhydroxiden und zum anderen durch das vorliegende Redox-Potential in sauren beziehungsweise alkalischen Lösungen erklären.

4.) Wechselwirkung von industriellen Klebstoffen mit den oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs:

Die Klebeignung der hergestellten ZM-Überzüge wurde durch die Zugscherprüfung ermittelt, die eine Analyse der Bruchflächenanteile sowie die Bestimmung der Zugscherfestigkeiten beinhaltet. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass die Haftung des verwendeten Epoxidklebstoffs unter anderem von den relativen Konzentrationen der Legierungselemente und der Rauheit der oberflächennahen Schichten des ZM-Überzugs sowie von der Ölaufgabe vor der Klebung abhängt. Rauhere und zinkreichere Oberflächen ließen sich in diesem Zusammenhang besser kleben, da hinsichtlich der Analyse der Bruchflächen höhere kohäsive Anteile erreicht wurden. Prozessseitig ließ sich eine gleichzeitige Erhöhung der Rauheit sowie des

Zinkanteils der oberflächennahen Schichten durch eine Erhöhung des Dressiergrads beziehungsweise eine saure Behandlung des ZM-Überzugs bewerkstelligen. Höhere Ölaufgaben wiederum haben eine Beeinträchtigung der Haftung zur Folge gehabt.

Durch die Einführung einer neuen Präparationsmethode - sukzessive Kombination aus Schleifprozess, Ätzverfahren mittels GD-OES, FIB-Präparation und EDX-Analyse im TEM - konnte die chemische Zusammensetzung an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und ZM-Überzug ortsaufgelöst analysiert werden. In diesem Zusammenhang konnte ein Verlust der Zugscherfestigkeit von geklebten ZM-Mustern nach Alterung mit der Oxidation von oberflächennahen eutektischen Phasen korreliert werden.

Ausblick

Es bleibt festzuhalten, dass die Klebeignung von ZM-Überzügen zum Beispiel durch eine Anpassung des Herstellungsprozesses (Erhöhung des Dressiergrads) oder durch die Behandlung mit einer sauren Lösung gefolgt von einer Spülung mit deionisiertem Wasser verbessert werden könnte. Bei derartigen Oberflächenkonzepten ist stets die Skalierbarkeit und großtechnische Umsetzung zu prüfen. Ein erhöhter Dressiergrad in der Feuerbeschichtungsanlage könnte beispielsweise eine Erhöhung des Abriebs am Dressiergerüst verursachen, der wiederum zu anderen Prozessfehlern führen könnte. Die Einführung einer zweistufigen Nachbehandlung der ZM-Oberfläche (saure Lösung zuzüglich nachträglicher Spülung) ist ebenfalls mit großen Mühen verbunden, da an den Feuerbeschichtungsanlagen in der Regel lediglich eine einstufige Applikation von flüssigen Prozessmedien möglich ist. Demnach müsste zur Realisierung der zweistufigen Nachbehandlung eine zusätzliche Spül- und Trockeneinheit in den bestehenden Prozess integriert werden. Zudem müssten die Korrosionseigenschaften der sauer behandelten ZM-Überzüge, deren Oxidschicht im Vergleich zur Oxidschicht ohne saure Behandlung eine gänzlich andere chemische Zusammensetzung aufweist, geprüft und für gut befunden werden, bevor eine Verarbeitung beim Automobilhersteller in Frage kommt.

Aus den Ergebnissen der hier vorliegenden Arbeit wird unter anderem die Hypothese abgeleitet, dass eine bevorzugte Haftung des Öls auf magnesiumreichen Oberflächen ein Problem für die Haftung industrieller Epoxidklebstoffe auf den ZM-Überzügen darstellen könnte. Es wäre demnach sinnvoll in zukünftigen Arbeiten, die Wechselwirkung zwischen Ölen und der Oberfläche von ZM-Überzügen näher zu charakterisieren.

9 Anhang

9.1 Statistische Streuung im Rahmen der Untersuchung oberflächennaher Schichten von ZM-Überzügen mittel GD-OES

Im Zuge dieser Arbeit wurde die chemische Zusammensetzung oberflächennaher Schichten des ZM-Überzugs mittels GD-OES untersucht. In diesem Zusammenhang wurden Profile aufgenommen, die die Massenkonzentrationen von detektierten Elementen in Abhängigkeit von der betrachteten Tiefe angeben.

Insbesondere die ersten Nanometer derartiger Tiefenprofile müssen mit Vorsicht interpretiert werden, da in diesem Bereich Verunreinigungen der gerätespezifischen Komponenten zum gemessenen Signal beitragen können. Adsorbierte Bestandteile der Luft wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid aber auch organische Bestandteile werden unmittelbar nach dem Zünden des Plasmas von den Oberflächen der Anode, des gesamten Lampenkörpers sowie der Probenoberfläche desorbiert, geraten in das Plasma und beeinflussen vor allem in der Startphase die entsprechenden Signalbeiträge maßgeblich. Um derartige Effekte zu vermeiden, wurde die Probenoberfläche vor der Messung im Vakuum der GD-OES, wie im Kapitel 4.2.1 beschrieben, mit einem Vorplasma behandelt. Dabei wurde ein Anodenstrom von 2,5 mA und ein Druck von 2 hPa vorgegeben.

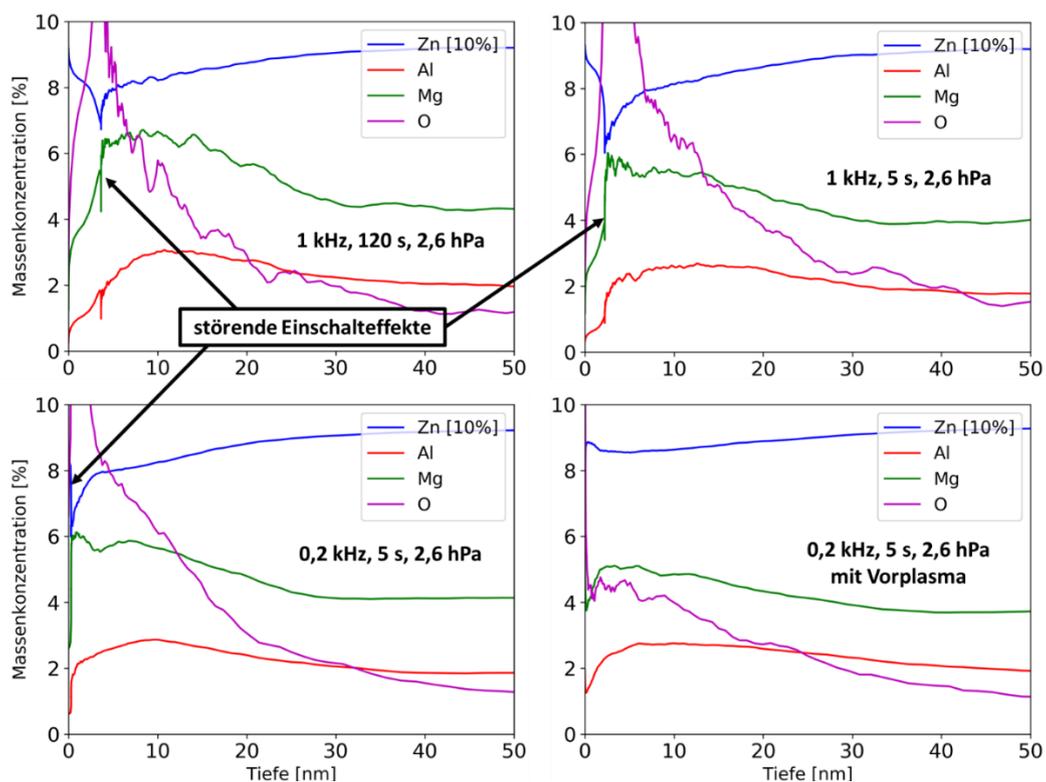
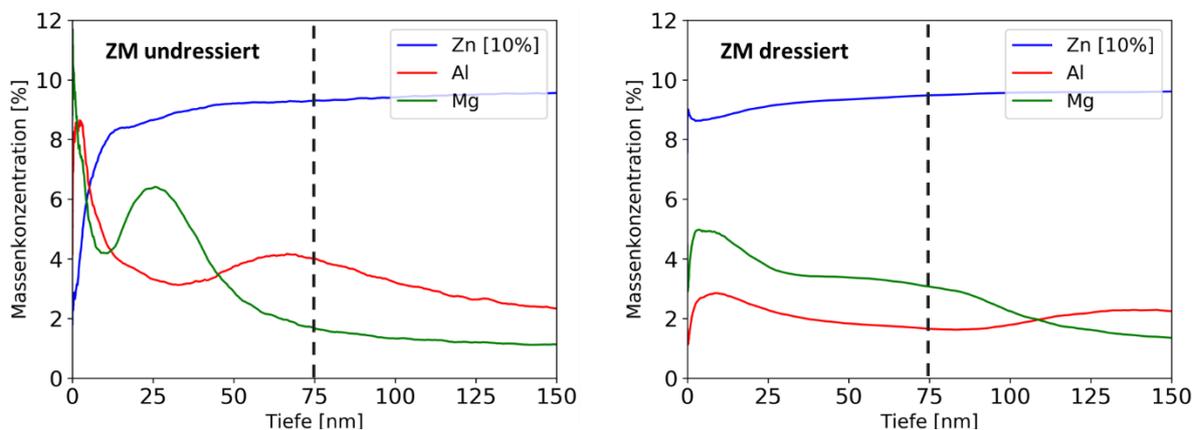


Abbildung 142: Tiefenprofile (ersten 50 nm) eines dressierten ZM-Überzugs aufgenommen mittels GD-OES unter Variation der Messfrequenz, der Spülzeit, des Anfangsdrucks und der Behandlung mittels Vorplasma (2,5 mA Anodenstrom, 2 hPa Zieldruck, 25 s Wirkzeit). Einschalteneffekte im Bereich weniger Nanometer können durch die Hinzunahme des Vorplasmas minimiert werden.

Der positive Effekt des Vorplasmas auf den Signalverlauf im Tiefenprofil wird anhand der Abbildung 142 verdeutlicht. Dort sind oberflächennahe Tiefenprofile (ersten 50 nm) einer dressierten ZM-Oberfläche abgebildet, wobei im Zuge der GD-OES-Untersuchungen unterschiedliche Messfrequenzen und Spülzeiten mit Argon gewählt worden sind. In den ersten Nanometern weist das aufgenommene Profil einer mittels Vorplasma behandelten Oberfläche die wenigsten Unstetigkeiten beziehungsweise Schwankungen auf. Ein Nachteil der Behandlung mittels Vorplasma ist wiederum, dass trotz der niedrigeren Energiedichte im Vergleich zum Standard-Plasma (20 mA, 2,6 hPa) ein verfrühter und signifikanter Materialabtrag erfolgen kann. Um eine bessere Vergleichbarkeit bei der Analyse der oberflächennahen Schichten von ZM-Überzügen mittels GD-OES gewährleisten zu können, haben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten GD-OES-Untersuchungen unter Hinzunahme des Vorplasmas stattgefunden.



Messstelle auf undressierter ZM-Probe	relative Massenkonzentration in den ersten 75 nm [Gew. %]		
	Zn	Al	Mg
1	90,8	4,3	4,9
2	90,8	4,4	4,8
3	90,6	4,2	5,2
4	91,2	4,4	4,4
5	91,1	4,3	4,5
6	91,1	4,4	4,5
7	91,2	4,2	4,6
8	91,3	4,1	4,6
9	91,4	4,1	4,5
10	92,9	2,9	4,2
11	91,6	4,1	4,3
12	91,4	4,0	4,6
MW ± STA	91,3 ± 0,6	4,1 ± 0,4	4,6 ± 0,3

Messstelle auf dressierter ZM-Probe	relative Massenkonzentration in den ersten 75 nm [Gew. %]		
	Zn	Al	Mg
1	94,3	2,0	3,6
2	94,0	2,0	3,9
3	94,0	2,1	3,9
4	93,7	2,2	4,1
5	94,0	2,1	3,9
6	94,1	2,1	3,8
7	94,0	2,2	3,8
8	93,9	2,3	3,8
9	94,1	2,2	3,7
10	94,1	2,1	3,8
11	94,1	2,1	3,8
12	94,2	2,1	3,8
MW ± STA	94,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,8 ± 0,1

Abbildung 143: Beispielhafte Tiefenprofile, aufgenommen mittels GD-OES unter Verwendung eines Vorplasmas, eines undressierten (links) und eines dressierten (rechts) ZM-Überzugs ex FBA (oben) sowie Übersicht relativer Massenkonzentrationen von Zink, Aluminium und Magnesium bezogen auf die ersten 75 nm der jeweiligen Überzüge mit zugehörigen Mittelwerten (MW) und Standardabweichungen (STA) (unten). Die statistische Auswertung der relativen Massenkonzentrationen an insgesamt zwölf verschiedenen Messstellen zeigt, dass die gemessenen Unterschiede hinsichtlich der Massenkonzentrationen der ersten 75 nm des undressierten und dressierten Überzugs signifikant sind.

In Kapitel 6.2.5 wurden eine Vielzahl von Tiefenprofilen, die mittels GD-OES aufgenommen wurden, herangezogen, um den Einfluss der sauren beziehungsweise alkalischen Behandlung

auf die chemische Beschaffenheit der ZM-Oberfläche zu untersuchen. Die Signale von Aluminium, Magnesium und Zink in den ersten 75 nm wurden integriert und die jeweiligen Integrale durch die Summe der drei Integrale geteilt. So erhält man einen elementspezifischen Kennwert, der ein Maß für die Massenkonzentration in den ersten 75 nm des Überzugs darstellt. Bei der Interpretation solcher Kennwerte stellt sich die Frage, wie sehr diese Werte auf einer technischen Oberfläche, wie sie der ZM-Überzug darstellt, streuen. Gemäß der Abbildung 143 wurde die Streuung der integralen Kennwerte abgeschätzt, indem auf einer ZM-Oberfläche insgesamt zwölf Tiefenprofile mittels GD-OES aufgenommen wurden. Änderungen der chemischen Zusammensetzung der ersten 75 nm des undressierten ZM-Überzugs, die beispielsweise durch das Dressieren hervorgerufen werden, sind demnach deutlich größer als die für die undressierte Oberfläche berechnete Standardabweichung und können daher als signifikant erachtet werden. Die im Kapitel 6.2.5 beschriebenen Änderungen der relativen Konzentrationen der Legierungselemente in den ersten 75 nm der Überzüge, die auf die Behandlung mit sauren Lösungen zurückzuführen ist, sind ebenfalls wesentlich größer und können deshalb auch als signifikant eingestuft werden.

9.2 Untersuchung der mittels XPS aufgenommenen C1s- und O1s-Spektren auf ZM- und Reinmetalloberflächen

Im Kapitel 6.2.1 werden hochaufgelöste Spektren der Al2p- und Mg2p-Orbitale, die mittels Synchrotron-XPS bei einer Photonenenergie von 180 eV aufgenommen wurden, analysiert, um Aussagen über die auf der ZM-Oberfläche befindlichen Bindungsformen treffen zu können. Gemäß den Diskussionen in Kapitel 7.1 kann davon ausgegangen werden, dass innerhalb der Oxidschicht des ZM-Überzugs Aluminium und Magnesium in Form von Oxiden, Hydroxiden und Spinellen (MgAl_2O_4) vorkommen. Anhand der hochaufgelösten Spektren in Abbildung 78 lässt sich über die Bindungsformen von Aluminium und Magnesium auf der unbehandelten, kohlenstoffreichen Oberfläche des undressierten ZM-Überzugs lediglich mutmaßen. Im Zuge dieses Kapitels werden mittels XPS aufgenommene Kohlenstoffsignale (C1s) untersucht, um abschätzen zu können, inwiefern es zur Ausbildung von Metallcarbonaten an der Oberfläche des ZM-Überzugs kommt.

In der Abbildung 144 sind die am *DELTA* mittels Synchrotron-XPS aufgenommenen C1s- sowie O1s-Spektren einer undressierten und nach Produktion beölte ZM-Oberfläche aus einer FBA dargestellt. In beiden Fällen, für Photonenenergien in Höhe von 400 eV als auch in Höhe von 650 eV, weist der Fit des hochaufgelösten C1s-Spektrums zwei Komponenten auf. Gemäß der NIST-Datenbank für XPS-Kennwerte können die beiden erhaltenen Komponenten der C-C- beziehungsweise der C-O-C-Bindung zugeordnet werden [292]. Somit deutet das detektierte Kohlenstoffsignal auf organische Kontaminationen hin.

Das hochaufgelöste O1s-Spektrum derselben Probe wurde bei Photonenenergien in Höhe von 650 eV aufgenommen, wobei die ZM-Oberfläche im Ausgangszustand (Sputterzeit von 0 min) und nach einem Ätzvorgang mit Argon-Ionen (30 min bei 2 kV und 58 μA auf einer Fläche von $1 \times 1 \text{ mm}^2$) untersucht wurde. Im unbehandelten Zustand setzt sich der Fit aus zwei, im geätzten Zustand aus drei Komponenten zusammen. Eine klare Zuordnung der sich ergebenden Bindungen ist im Falle des O1s-Orbitals nicht möglich. Mit Blick auf die unbehandelte ZM-

Oberfläche tragen wahrscheinlich organische Kontaminationen sowie Signale der Oxide beziehungsweise Hydroxide zum Sauerstoffsignal bei, während sich das Signal nach 30-minütigem Ätzen mit Argon-Ionen vermutlich aus den Einzelbeiträgen der bereits erwähnten Oxide, Hydroxide und Spinelle zusammensetzt.

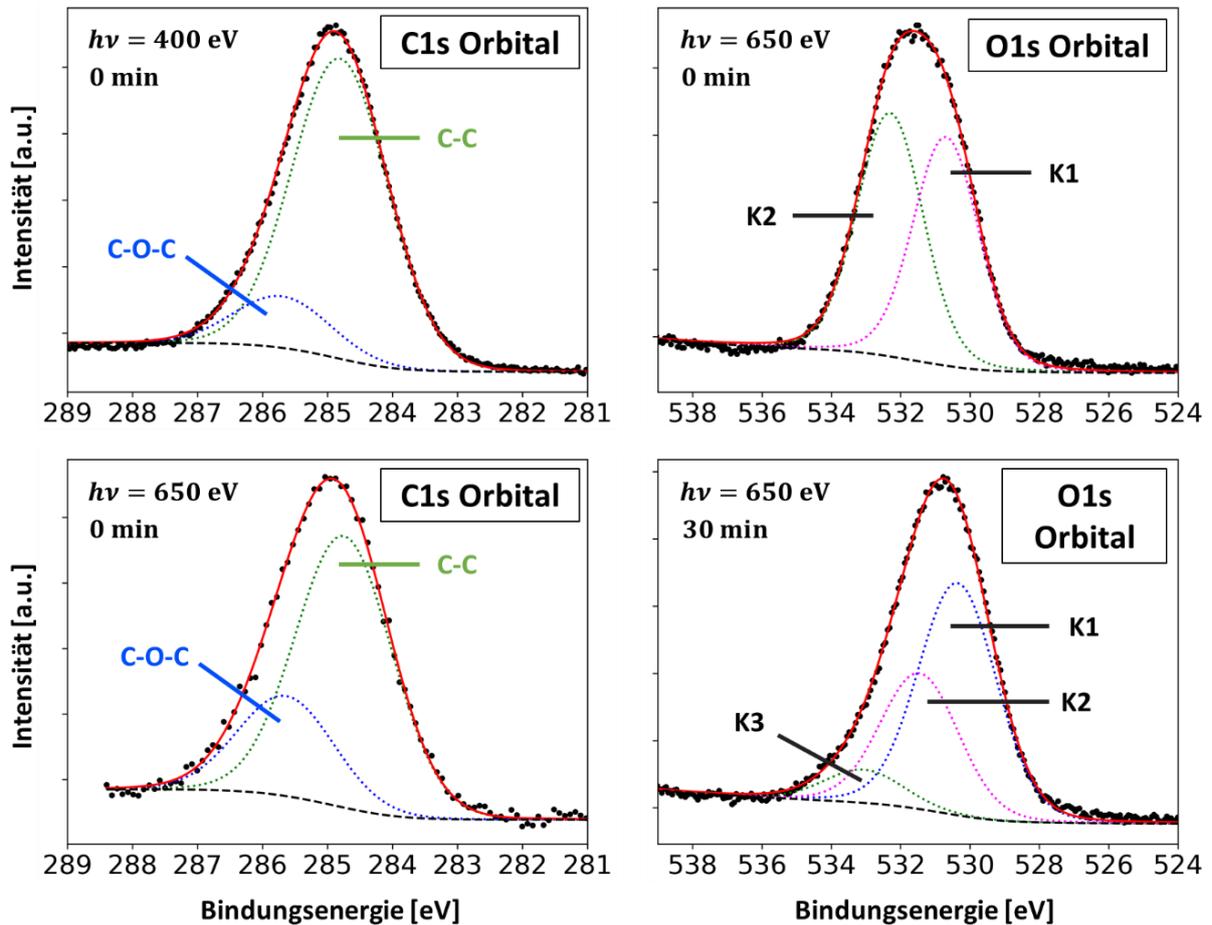


Abbildung 144: Hochaufgelöste C1s- und O1s-Spektren einer undressierten ZM-Oberfläche ex FBA aufgenommen mittels Synchrotron-XPS. Die C1s-Orbitale (links) wurden im Ausgangszustand bei unterschiedlichen Photonenenergien von $h\nu = 400 \text{ eV}$ (oben) und $h\nu = 650 \text{ eV}$ (unten) gemessen, die O1s-Signale (rechts) wurden bei einer Photonenenergie in Höhe von $h\nu = 650 \text{ eV}$ im Ausgangszustand (oben) sowie nach 30-minütigem Ätzen mit Argon-Ionen (2 kV , $58 \mu\text{A}$, $1 \times 1 \text{ mm}^2$) gemessen.

Aufgrund der niedrigeren Photonenenergie der Synchrotronstrahlung, der die Proben in der XPS-Kammer am Elektronenspeicherring DELTA ausgesetzt sind, sind die aufgenommenen Spektren wesentlich oberflächensensitiver. Bei höheren Energien wiederum werden tiefere Regionen der Probenoberfläche angeregt. Gemäß der Abbildung 145 wurden verschiedene ZM-Überzüge ex FBA mittels XPS und einer Photonenenergie von $1,486 \text{ keV}$ (PHI Quantera II) untersucht. Alle betrachteten Varianten weisen unabhängig vom Zustand der Beölung sowie dem durchlaufenen Dressierprozess in der Produktion ein C1s-Spektrum auf, das neben der organischen Kontaminationen (C-C- und C-O-C-Bindungen) ebenfalls Metallcarbonate enthält. Da diese Komponente des Carbonats erst bei höheren Anregungsenergien sichtbar wird, ist davon auszugehen, dass ein schichtartiger Aufbau an der Oberfläche vorliegt und die Carbonate durch die organischen Kohlenstoffverbindungen bedeckt werden. Für den geschichteten

Aufbau spricht ebenso, dass das Signal der Carbonat-Bindung für das unbeölte ZM-Muster anteilig am Größten ist. Ölrückstände, die trotz der Spritzentfettung mit organischem Lösemittel vor Vermessung und Trocknung im Warmluftstrom auf der Probenoberfläche haften bleiben, tragen insbesondere zum Signal der C-C-Bindung bei, sodass das Carbonat-Signal im C1s-Orbital der in der Produktion beölte ZM-Oberflächen anteilig kleiner wird. Ebenso ist es möglich, dass bei Abwesenheit einer Beölung die Carbonat-Bildung an der Oberfläche aufgrund des ungehinderten Zutritts von CO₂ aus der Luft schneller und damit umfangreicher abläuft.

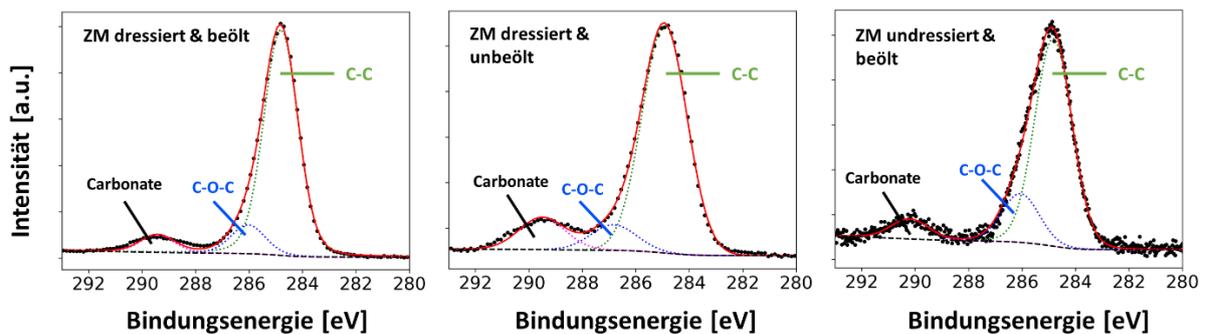


Abbildung 145: Hochaufgelöste C1s-Orbitale verschiedener ZM-Überzüge aufgenommen mittels XPS, wobei die Photonenenergie $h\nu = 1,486 \text{ keV}$ betrug. Die Überzüge wurden in einer FBA hergestellt und unterscheiden sich hinsichtlich des erfahrenen Dressiergrads und dem Status der Beölung. Vor der Messung wurden die Oberflächen gemäß dem in Kapitel 6.1.3 beschriebenen Vorgehen mit organischem Lösemittel entfettet.

Um besser nachvollziehen zu können, welche Carbonate sich auf einem ZM-Überzug bilden können, wurden die Oberflächen der Reinmetalle von Aluminium, Magnesium und Zink mit der XPS untersucht (Sputter-Targets der Firma *Sindlhauser Materials*). Die entsprechenden hochaufgelösten C1s- und O1s-Signale der jeweiligen Reinmetallsysteme, aufgenommen im Zustand der Anlieferung, können der Abbildung 146 entnommen werden.

Anhand des Kohlenstoffsignals wird deutlich, dass sich auf der Aluminiumoberfläche keine, auf der Zinkoberfläche wenige und auf der Magnesiumoberfläche anteilig am meisten Carbonate ausbilden. Zudem konnte auf dem Magnesium noch eine zusätzliche, nicht eindeutig zuzuordnende Komponente im C1-Orbital hin zu geringeren Bindungsenergien (Komponente K1) gemessen werden.

Die aufgenommenen O1s-Signale auf den Reinmetallen deuten auf das Vorhandensein von Hydroxiden sowie Oxiden auf den jeweiligen Metalloberflächen. Bezüglich des Magnesiums und des Zinks kann aufgrund der Informationen aus dem C1s-Signal auch auf Metallcarbonate geschlossen werden. Fournier et al. sowie Winiarski et al. konnten zeigen, dass das XPS-Signal der Metallcarbonate auf den Reinmetallen von Magnesium und Zink das Signal der jeweiligen Hydroxide überlappen kann [261, 321]. Im Einklang mit den vorangegangenen Arbeiten von Fotea et al. und Duchoslav et al. kann festgestellt werden, dass die Hydroxid- sowie Oxidsignale im O1s-Spektrum zumindest auf der Magnesium- und der Zinkoberfläche klar voneinander getrennt vorliegen [262, 322]. Eine derartig klare Trennung der XPS-Signale, die von den Oxiden und Hydroxiden auf der ZM-Oberfläche ausgehen, konnte gemäß der Abbildung 144

nicht nachgewiesen werden, sodass sich das O1s-Signal weniger zur Interpretation der auf dem Überzug vorhandenen Bindungszustände der Legierungselemente eignet.

Eine Übersicht der Bindungsenergien und Gaußbreiten der Komponenten, die sich beim Fit der in diesem Kapitel aufgeführten C1s- und O1s-Spektren ergeben, findet sich in Tabelle 16. Eine Bestimmung der Absolutwerte der Bindungsenergie erfolgte durch eine Kohlenstoff-Kalibration, indem die Energieskala des C1s-Spektrums so angepasst wurde, dass die Mitte des C-C-Peaks bei der Bindungsenergie in Höhe von 284,8 eV liegt. Zur Anpassung des O1s-Signals wurde der gleiche Korrekturfaktor wie beim jeweiligen C1s-Signal verwendet.

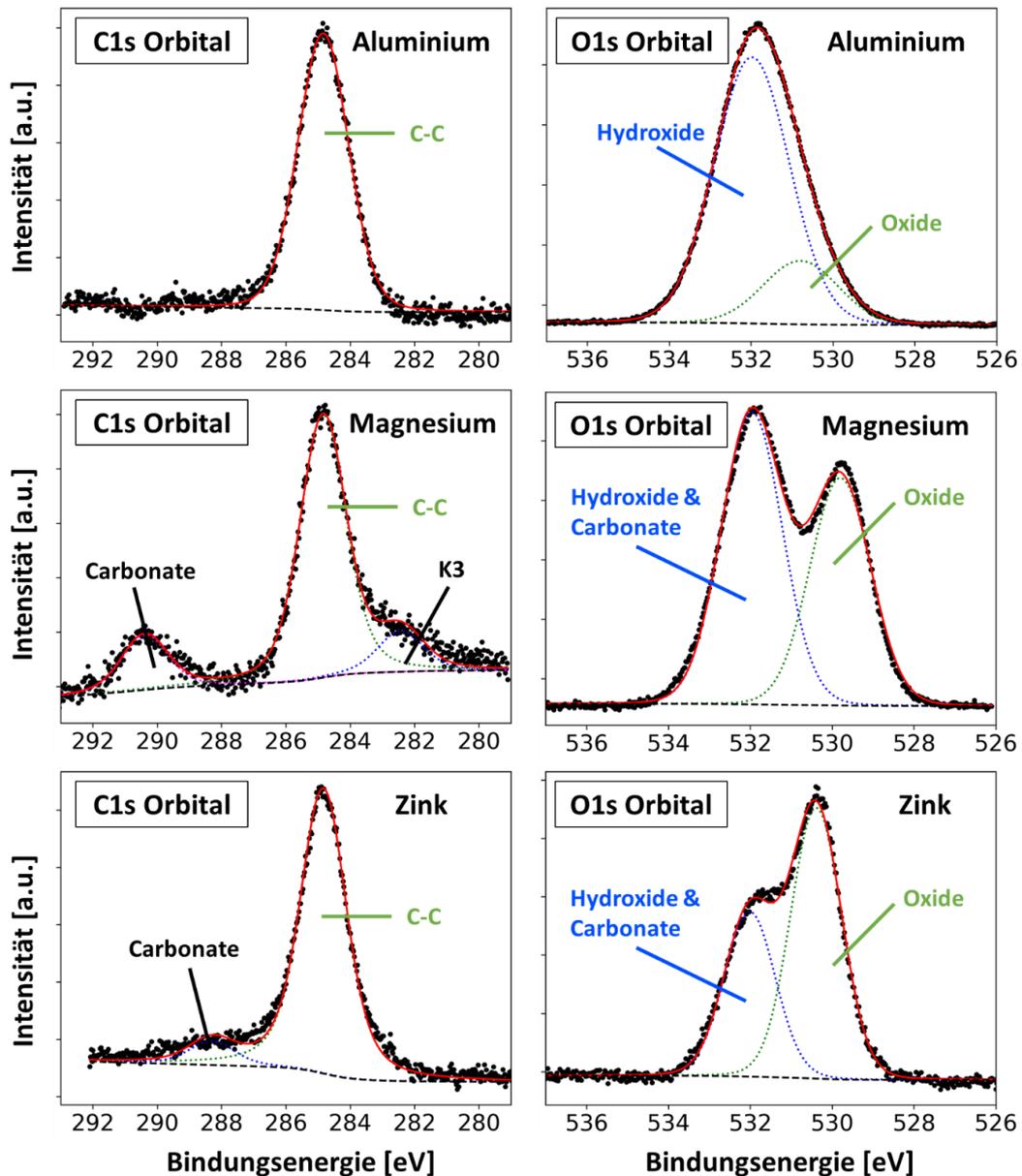


Abbildung 146: Hochaufgelöste C1s- (links) und O1s-Orbitale (rechts) verschiedener Reinelemente, Aluminium (oben), Magnesium (Mitte) und Zink (unten), aufgenommen mittels XPS, wobei die Photonenenergie $h\nu = 1,486 \text{ keV}$ betrug. Vor der Messung wurden die Oberflächen gemäß dem in Kapitel 6.1.3 beschriebenen Vorgehen mit organischem Lösemittel entfettet und mittels Warmluftstrom getrocknet.

Tabelle 16: Bindungsenergien, Gauß- und Lorentzbreiten der Komponenten, die den in diesem Kapitel dargestellten XPS-Spektren von C1s- (orange) und O1s-Orbitalen (blau) zugeordnet werden können. Untersucht wurden undressierte und dressierte ZM-Oberflächen (grün), die vor der Messung entweder beölt oder unbeölt waren, sowie Reinmetalle (gelb). Bei den mittels Synchrotron-XPS aufgenommenen O1s-Orbitalen betrug die Photonenenergie $h\nu = 650$ eV und die Oberfläche wurde $t_{\text{sputter}} = 0$ beziehungsweise 30 min mit Argon-Ionen geätzt (2 kV, 58 μA); bei den mittels Synchrotron-XPS aufgenommenen C1s-Orbitalen wurde die nicht geätzte ZM-Oberfläche mit Photonen unterschiedlicher Energie (400 beziehungsweise 650 eV) bestrahlt.

Synchrotron-XPS (DELTA)						
undressierte ZM-Oberfläche (beölt)		$h\nu = 400$ eV		$h\nu = 650$ eV		
		K1	K2	K1	K2	K3
C1s	E_B	284,8	285,7	284,8	285,7	-
	σ_G	1,7	1,7	1,7	1,7	-
	σ_L	0,1	0,1	0,1	0,1	-
	Bindung	C-C	C-O-C	C-C	C-O-C	-
		$t_{\text{sputter}} = 0$ min		$t_{\text{sputter}} = 30$ min		
O1s	E_B	530,7	532,3	530,5	531,5	533,2
	σ_G	2,1	2,1	2,5	2,5	2,5
	σ_L	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Bindung	-	-	-	-	-
XPS (PHI-Spektrometer)						
undressierte ZM-Oberfläche (beölt)		K1	K2	K3		
C1s	E_B	284,8	286,0	289,4		
	σ_G	1,6	1,6	1,6		
	σ_L	0,1	0,1	0,1		
	Bindung	C-C	C-O-C	Carbonate		
dressierte ZM-Oberfläche (beölt)						
C1s	E_B	284,8	286,0	289,4		
	σ_G	1,4	1,4	1,4		
	σ_L	0,3	0,3	0,3		
	Bindung	C-C	C-O-C	Carbonate		
dressierte ZM-Oberfläche (unbeölt)						
C1s	E_B	284,8	286,0	289,4		
	σ_G	1,7	1,7	1,7		
	σ_L	0,4	0,4	0,4		
	Bindung	C-C	C-O-C	Carbonate		
XPS (PHI-Spektrometer)						
Reinmetalle		C1s			O1s	
		K1	K2	K3	K1	K2
Al	E_B	284,8	-	-	529,1	530,8
	σ_G	1,7	-	-	2,1	2,1
	σ_L	0,2	-	-	0,1	0,1
	Bindung	C-C	-	-	Oxide	Hydroxide
Mg	E_B	284,8	290,4	282,4	529,8	531,9
	σ_G	1,4	1,4	1,4	1,7	1,7
	σ_L	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1
	Bindung	C-C	Carbonate	unbekannt	Oxide	Hydroxide & Carbonate
Zn	E_B	284,8	288,3	-	530,4	532,0
	σ_G	1,3	1,3	-	1,4	1,4
	σ_L	0,7	0,7	-	0,1	0,1
	Bindung	C-C	Carbonate	-	Oxide	Hydroxide

10 Literaturverzeichnis

- [1] Zermout, Z.; Quantin, D.; Maigne, J.-M.: Hot-dip galvanized products for the automotive industry, *Revue de Métallurgie* 99 (2002), Nr. 6, S. 569–580
- [2] Bian, J.; Zhu, Y.; Liu, X.; Wang, G.: Development of Hot Dip Galvanized Steel Strip and Its Application in Automobile Industry, *Journal of Iron and Steel Research International* 13 (2006), Nr. 3, S. 47–50
- [3] Yu, Z.; Hu, J.; Meng, H.: A Review of Recent Developments in Coating Systems for Hot-Dip Galvanized Steel, *Frontiers in Materials* 7 (2020)
- [4] Riener, C. K.; Raab, A.-E.; Luckeneder, G.; Rosner, M.: Zinc-Magnesium-Aluminium (ZM)-HDG-Coated Steel Sheet for Structural Parts to Outer Panels, in: : SAE Technical Paper Series, WCX™ 17: SAE World Congress Experience, APR. 04, 2017, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 2017
- [5] Rakotomahefa, M.: Fundamentals of lubricated friction in deep drawing of zinc coated sheet metal considering contacting surface morphology and chemistry, Dissertation, Karlsruhe, KIT Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien - Computational Materials Science (IAM-CMS), 2020
- [6] Keppert, T. A.; Luckeneder, G.; Stellnberger, K.-H.; Mori, G.; Antrekowitsch, H.: Investigation of the Corrosion Behavior of Zn-Al-Mg Hot-Dip Galvanized Steel in Alternating Climate Tests, *CORROSION* 70 (2014), Nr. 12, S. 1238–1248
- [7] Yao, C.; Lv, H.; Zhu, T.; Zheng, W.; Yuan, X.; Gao, W.: Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn–Al–Mg coatings, *Journal of Alloys and Compounds* 670 (2016), S. 239–248
- [8] Keppert, T. A.; Luckeneder, G.; Stellnberger, K.-H.; Commenda, C.; Mori, G.; Antrekowitsch, H.: The effect of magnesium on the corrosion of hot-dip galvanized steel in chloride containing environments, *Materials and Corrosion* 65 (2014), Nr. 9, S. 871–880
- [9] Rai, P. K.; Rout, D.; Satish Kumar, D.; Sharma, S.; Balachandran, G.: Effect of Magnesium on Corrosion Behavior of Hot-Dip Zn-Al-Mg Coating, *Journal of Materials Engineering and Performance* (2021)
- [10] Pietschmann, J.: Oberflächenvorbehandlung von Metallen, in: Pietschmann, J. (Hrsg.): Industrielle Pulverbeschichtung, 3. Aufl., Praxis, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010, S. 213–296
- [11] Rausch, W.: Die Phosphatierung von Metallen, Bad Saulgau: Leuze, 2005
- [12] Lohmeyer, S.: Phosphatierfehler aus Zink- und Alkaliphosphatierungen: Mit 17 Tabellen, Saulgau/Württ.: Eugen G. Leuze Verlag, 1993
- [13] Jiang, Q.; Wen, Z.: Phase Diagrams, in: Jiang, Q.; Wen, Z. (Hrsg.): Thermodynamics of materials, Beijing (u.a.): Higher Education Press/ Springer-Verlag, 2011, S. 119–156
- [14] Bratz, A.; Egry, I.; Volkmann, T.: Phasengleichgewichte, in: Sahm, P. R.; Egry, I.; Volkmann, T. (Hrsg.): Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999, S. 54–108
- [15] Phasengleichgewichte: Phänomenologie und Phasendiagramme, in: Stephan, P. (Hrsg.): Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen, 15. Aufl., Springer-Lehrbuch, Berlin: Springer, 2010-, S. 43–90

-
- [16] Sauerwald, F.: Mehrstoffsysteme mit Metallen, in: Sauerwald, F. (Hrsg.): Lehrbuch der Metallkunde des Eisens und der Nichteisenmetalle, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1929, S. 154–256
- [17] Gottstein, G.: Erstarrung von Schmelzen, in: Gottstein (Hrsg.): Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, S. 377–410
- [18] Kristallisation, in: Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J. (Hrsg.): Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden, 2. Aufl., Chemische Technik/Verfahrenstechnik, Berlin: Springer, 2005, S. 413–482
- [19] Sahm, P. R.; Egry, I.; Volkmann, T. (Hrsg.): Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999
- [20] Chalmers, B.: Principles of Solidification, in: Low, W.; Schieber, M. (Hrsg.): Applied Solid State Physics, Boston, MA: Springer US, 1970, S. 161–170
- [21] Mangers, H.; Blank, E.: Gerichtete Erstarrung. Verfahren zur Herstellung anisotroper Werkstoffe mit hoher Gefügeperfektion, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 11 (1980), Nr. 10, S. 367–373
- [22] Stefanescu, D. M.; Ruxanda, R.: Fundamentals of Solidification, in: Vander Voort, G. F. (Hrsg.): Metallography and Microstructures, ASM International, 2004, S. 71–92
- [23] Gnielinski (Hrsg.): Verdampfung, Kristallisation, Trocknung, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993
- [24] Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G.: Oxidation und Reduktion, in: Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G. (Hrsg.): Allgemeine und Anorganische Chemie, 3. Aufl., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, S. 287–321
- [25] Scheipers, P.; Biese, V.; Bleyer, U.; Bosse, M.: Oxidation und Reduktion (Redox), in: Scheipers, P.; Biese, V.; Bleyer, U.; Bosse, M. (Hrsg.): Chemie: Grundlagen, Anwendungen, Versuche, 2. Aufl., Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1990, S. 138–151
- [26] Cammann, K.; Galster, H.: Elektrodenpotential-messung, in: Cammann, K. (Hrsg.): Das arbeiten mit ionenselektiven elektroden, [Place of publication not identified]: Springer-Verlag Berlin An, 2012, S. 39–59
- [27] Kurzweil, P.: Elektrochemie, in: Kurzweil, P. (Hrsg.): Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente, 10. Aufl., Lehrbuch, Wiesbaden: Springer, 2015, S. 185–214
- [28] Kohaupt, B.: Elektrochemische Spannungsreihe, in: Kohaupt, B. (Hrsg.): Praxiswissen Chemie für Techniker und Ingenieure, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1996, S. 145–153
- [29] Rau, H.; Rau, J.: Anwendung der Thermodynamik auf Gleichgewichtssysteme, in: Rau, H.; Rau, J. (Hrsg.): Chemische Gleichgewichtsthermodynamik: Begriffe, Konzepte, Modelle, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag; Imprint, 1995, S. 135–217
- [30] Transactions and Communications, Journal of the Society of Chemical Industry 63 (1944), Nr. 5, S. 125–160
- [31] Birks, N.; Meier, G. H.; Pettit, F. S.: Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals, Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- [32] Swaminathan, S.: Selective surface oxidation and segregation upon short term annealing of model alloys and industrial steel grades: [doctoral thesis], Bochum, 2007
- [33] Kofstad, P.: High temperature corrosion, London: Elsevier Applied Science, 1988
-

-
- [34] Mott, N. F.: The theory of the formation of protective oxide films on metals.—III, Trans. Faraday Soc. 43 (1947), Nr. 0, S. 429–434
- [35] Xu, Z.; Rosso, K. M.; Bruemmer, S.: Metal oxidation kinetics and the transition from thin to thick films, Physical chemistry chemical physics : pccp 14 (2012), no. 42, pp 14534–14539
- [36] Wagner, C.: Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, Zeitschrift für Physikalische Chemie 21B (1933), Nr. 1
- [37] Bürgel, R.; Jürgen Maier, H.; Niendorf, T.: Hochtemperaturkorrosion, in: Bürgel, R.; Jürgen Maier, H.; Niendorf, T. (Hrsg.): Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik, [Erscheinungs-ort nicht ermittelbar]: Vieweg+Teubner, 2011, S. 260–339
- [38] Girvin, S. M.; Yang, K.: Modern condensed matter physics, 2019
- [39] Winkler, H. G. F.: Hundert Jahre Bravais Gitter, Die Naturwissenschaften 37 (1950), Nr. 17, S. 385–390
- [40] Lichtenegger, K.: Festkörperphysik, in: Lichtenegger (Hrsg.): Schlüsselkonzepte zur Physik, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, S. 187–207
- [41] Gross, R.; Marx, A.: Festkörperphysik, 3. Aufl., De Gruyter Studium Ser, Berlin/Boston: De Gruyter Inc, 2018
- [42] Vogel, H.: Festkörperphysik, in: Vogel, H. (Hrsg.): Gerthsen Physik, Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997, S. 749–833
- [43] Die Beugung an periodischen Strukturen, in: Ibach, H.; Lüth, H. (Hrsg.): Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen, 7. Aufl., Springer-Lehrbuch, Berlin: Springer, 2009, S. 51–80
- [44] Fließbach, T.: Schrödingers Wellenmechanik, in: Fließbach (Hrsg.): Quantenmechanik, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018, S. 3–62
- [45] Atome, in: Reinhold, J. (Hrsg.): Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung, 3. Aufl., Studium, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009, S. 40–58
- [46] Schwabl, F.: Zeeman-Effekt und Stark-Effekt, in: Schwabl, F. (Hrsg.): Quantenmechanik, Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993, S. 243–253
- [47] Bitter, T.: Elemente Chemie 2: Oberstufe, 3. Aufl., Stuttgart: Klett, 2011
- [48] Krieger, H.: Wechselwirkungen geladener Teilchen, in: Krieger (Hrsg.): Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, S. 257–305
- [49] Energetische Struktur innerer Schalen; Röntgenspektren, in: Weber, R. (Hrsg.): Physik, Wiesbaden: Teubner, 2007, S. 191–199
- [50] Stolz, W.: Wechselwirkung ionisierender Strahlung mit Materialschichten, in: Stolz, W. (Hrsg.): Radioaktivität, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2003, S. 101–111
- [51] Skoog, D. A.; Leary, J. J.: Oberflächenanalyse mit Elektronenstrahlen, in: Skoog, D. A.; Leary, J. J. (Hrsg.): Instrumentelle Analytik, Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996, S. 415–433
- [52] Grenzflächen, in: Figura, L. O. (Hrsg.): Lebensmittelphysik, Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, S. 167–186
- [53] Habenicht, G.: Bindungskräfte in Klebungen, in: Habenicht, G. (Hrsg.): Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, 1997, S. 283–318
-

-
- [54] McBain, J. W.; Hopkins, D. G.: On Adhesives and Adhesive Action, *The Journal of Physical Chemistry* 29 (1925), Nr. 2, S. 188–204
- [55] Packham, D. E.: Theories of Fundamental Adhesion, in: da Silva, L. F. M.; Oechsner, A.; Adams, R. (Hrsg.): *Handbook of Adhesion Technology*, Cham: Springer International Publishing; Imprint: Springer, 2020, S. 1–31
- [56] Bindungskräfte in Klebungen, in: Habenicht, G. (Hrsg.): *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, 6. Aufl., Berlin (u.a.): Springer, 2009, S. 315–351
- [57] Pham, H. Q.; Marks, M. J.: Epoxy Resins, in: : *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6. Aufl., Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003
- [58] Abel, M.-L.: Organosilanes: Adhesion Promoters and Primers, in: Da Silva, L. F. M. (Hrsg.): *Handbook of adhesion technology: With 97 tables*, Springer reference, Berlin (u.a.): Springer, 2011, S. 237–258
- [59] JENOPTIK Industrial Metrology Germany GmbH: Rauheitssysteme von Jenoptik - Oberflächenkenngrößen in der Praxis, www.jenoptik.de/messtechnik
- [60] Dutschke, W.: *Fertigungsmesstechnik*, 4. Aufl., Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2002
- [61] DIN EN 10049:2014-03, Messung des arithmetischen Mittenrauwertes Ra und der Spitzenzahl R_{Pc} an metallischen Flacherzeugnissen; Deutsche Fassung EN_10049:2013, Berlin: Beuth Verlag GmbH
- [62] Packham, D. E.: The Adhesion of Polymers to Metals: The Role of Surface Topography, in: Mittal, K. L. (Hrsg.): *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, Boston, MA: Springer Verlag, 2011, S. 19–44
- [63] Myshkin, N.; Kovalev, A.: Adhesion and surface forces in polymer tribology—A review, *Friction* 6 (2018), Nr. 2, S. 143–155
- [64] DIN 50 900, Begriffe der Korrosion, Teil 1: Allgemeine Begriffe. Grundlagen und Ziele der Begriffsnorm - Ein Rückblick nach fünfjährigem Bestehen dieser Norm, *Materials and Corrosion* 32 (1981), Nr. 1, S. 33–36
- [65] Wendler-Kalsch, E.; Gräfen, H.: Grundlagen der Korrosion, in: Wendler-Kalsch, E.; Gräfen, H. (Hrsg.): *Korrosionsschadenkunde: Hubert Gräfen*, 1. Aufl., Klassiker der Technik, Berlin: Springer Berlin, 2013, S. 10–46
- [66] Kaesche, H.: Die Kinetik der gleichmäßigen Korrosion, in: Kaesche, H. (Hrsg.): *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, 3. Aufl., Klassiker der Technik, Berlin (u.a.): Springer, 2011, S. 122–144
- [67] Korrosion, in: Roos, E.; Maile, K. (Hrsg.): *Werkstoffkunde für Ingenieure*, Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, S. 345–374
- [68] Seel, F.: *Grundlagen der analytischen Chemie: Unter besonderer Berücksichtigung der Chemie in wäßrigen Systemen*, 7. Aufl., Weinheim: Verl. Chemie, 1979
- [69] Hornbogen, E.; Warlimont, H.: Oberflächen, Korrosion und Verschleiß, in: Hornbogen, E.; Warlimont, H. (Hrsg.): *Metallkunde: Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, 3. Aufl., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, 1996, S. 253–267
- [70] Kaesche, H.: Chemische Thermodynamik der Korrosion, in: Kaesche, H. (Hrsg.): *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, 3. Aufl., Klassiker der Technik, Berlin (u.a.): Springer, 2011, S. 10–42
-

-
- [71] Kaesche, H.: Die Kinetik der Elektrodenreaktionen, in: Kaesche, H. (Hrsg.): Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme, 3. Aufl., Klassiker der Technik, Berlin (u.a.): Springer, 2011, S. 72–121
- [72] DIN 8580:2003-09, Fertigungsverfahren_ - Begriffe, Einteilung, Berlin: Beuth Verlag GmbH
- [73] Förster, R.; Förster, A.: Einführung in die Fertigungstechnik: Lehrbuch für Studenten ohne Vorpraktikum, Lehrbuch, 1. Aufl., Berlin, Germany: Springer Vieweg, 2018
- [74] Achim Losch; Mercedes Kowallik: Removal of lubricants, in: : Encyclopedia of lubricants and lubrication, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, pp 1515–1553
- [75] Pohling, R.: Tenside, in: Pohling, R. (Hrsg.): Chemische Reaktionen in Der Wasseranalyse, Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse, Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, 2015, S. 331–349
- [76] Pietschmann, J. (Hrsg.): Industrielle Pulverbeschichtung, 3. Aufl., Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010. (Praxis)
- [77] Scholz, F.; Kahlert, H.: Löslichkeitsgleichgewichte, in: Scholz, F.; Kahlert, H. (Hrsg.): Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie: Die Theorie der Säure-Base-, Komplexbildungs-, Fällungs-, Redox- und Verteilungsgleichgewichte, 2. Aufl., Lehrbuch, Berlin: Springer Spektrum, 2020
- [78] Scholz, F.; Kahlert, H.: The calculation of the solubility of metal hydroxides, oxide-hydroxides, and oxides, and their visualisation in logarithmic diagrams, ChemTexts 1 (2015), Nr. 1
- [79] Hägg, G.: Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt, in: Hägg, G. (Hrsg.): Die Theoretischen Grundlagen der Analytischen Chemie, Bd. 7, Chemische Reihe, Basel: Springer Basel; Imprint; Springer, 1960, S. 115–122
- [80] Borlinghaus, R. T.: Konfokale Mikroskopie in Weiß: Optische Schnitte in allen Farben, Berlin (u.a.): Springer Spektrum, 2016
- [81] NanoFocus AG: NanoFocus Technologiebroschüre, https://www.nanofocus.de/fileadmin/user_upload/Download-Dokumente/Broschueren_Flyer/NanoFocus_Technologiebroschue_D_100412_web.pdf
- [82] Bauch, J.; Rosenkranz, R.: AFM - Rasterkraftmikroskopie, in: Bauch, J.; Rosenkranz, R. (Hrsg.): Physikalische Werkstoffdiagnostik, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, S. 16–17
- [83] Membrane Research Lab - The University of Texas at Austin: VEECO Dimension 3100 Atomic Force Microscope (AFM): Procedure (Last Update 11/20/06), membrane.ces.utexas.edu/files/2012/07/AFM.pdf
- [84] Treiber, E.: Allgemeines über das Rasterelektronenmikroskop, in: Franke, W. (Hrsg.): Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff, Berlin, Heidelberg: Springer, 1993
- [85] Wetzig, K.: Rasterelektronenmikroskopie, in: Günzler, H.; Bahadir, A. M.; Danzer, K.; Engewald, W.; Fresenius, W.; Galensa, R.; Huber, W.; Linscheid, M.; Schwedt, G.; Tölg, G.; Borsdorf, R.; Lüderwald, I.; Wisser, H. (Hrsg.): Analytiker Taschenbuch, Bd. 21, Berlin, Heidelberg: Springer, 2000, S. 65–115
- [86] Bauch, J.; Rosenkranz, R.: REM - Rasterelektronenmikroskopie, in: Bauch, J.; Rosenkranz, R. (Hrsg.): Physikalische Werkstoffdiagnostik, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, S. 6–7
- [87] Broglie, L. de: The reinterpretation of wave mechanics, Foundations of Physics 1 (1970), Nr. 1, S. 5–15
-

-
- [88] Tanaka, N.: Relativistic Effects to Diffraction and Imaging by a Transmission Electron Microscope, in: Tanaka, N. (Hrsg.): Electron Nano-Imaging, 1. Aufl., [Place of publication not identified]: Springer Japan KK, 2017, S. 309–312
- [89] Thomas, J.; Gemming, T.: Warum sehen wir Kontraste im Bild?, in: Thomas, J.; Gemming, T. (Hrsg.): Analytische Transmissionselektronenmikroskopie: Eine Einführung für den Praktiker, 1. Aufl., Wien: Springer, 2013, S. 121–143
- [90] Macherauch, E.; Zoch, H.-W.: Transmissionselektronenmikroskopie von Werkstoffgefügen, in: Macherauch, E.; Zoch, H.-W. (Hrsg.): Praktikum in Werkstoffkunde, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011, S. 135–140
- [91] Hornbogen, E.; Skrotzki, B.: Elektronenbeugung, in: Hornbogen, E.; Skrotzki, B. (Hrsg.): Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe, 3. Aufl., Berlin (u.a.): Springer, 2009, S. 57–86
- [92] Heimendahl, M. von: Einführung in die Elektronenmikroskopie: Verfahren zur Untersuchung v. Werkstoffen u.a. Festkörpern. Mit 109 Bildern, Bd 1), (Werkstoffkunde, (Braunschweig): Vieweg (+ Sohn), (1970)
- [93] Boyd, D.; Yao, Z.: Application of modern transmission electron microscopy (TEM) techniques to the study of phase transformations in steels, Elsevier, 2012
- [94] Kovács, A.; Schierholz, R.; Tillmann, K.: FEI Titan G2 80-200 CREWLEY, Journal of large-scale research facilities JLSRF 2 (2016)
- [95] Majidi, V.: Atomic Spectrometry, in: Meyers, R. A. (Hrsg.): Encyclopedia of Physical Science and Technology (3rd ed.), New York: Academic Press, 2003, S. 765–786
- [96] Nelis, T.; Payling, R.: Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, in: Ertl, G.; Lüth, H.; Mills, D. L.; O'Connor, D. J.; Sexton, B. A.; St. Smart, R. C. (Hrsg.): Surface Analysis Methods in Materials Science, Springer Series in Surface Sciences, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, S. 553–559
- [97] Hocquaux, H.: Thin Film Analysis, in: Marcus, R. K. (Hrsg.): Glow discharge spectroscopies, Springer-Verlag New York, 2013, S. 329–372
- [98] Spectruma Analytik GmbH: GDOES-Theorie - Spectruma Website, <https://www.spectruma.de/de/gdoes-theorie.html>
- [99] Bengtson, A.: Quantitative depth profile analysis by glow discharge, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 49 (1994), Nr. 4, S. 411–429
- [100] Molchan, I. S.; Thompson, G. E.; Skeldon, P.; Trigoulet, N.; Chapon, P.; Tempez, A.; Malherbe, J.; Lobo Revilla, L.; Bordel, N.; Belenguer, P.; Nelis, T.; Zahri, A.; Therese, L.; Guillot, P.; Ganciu, M.; Michler, J.; Hohl, M.: The concept of plasma cleaning in glow discharge spectrometry, Journal of analytical atomic spectrometry 24 (2009), no. 6, p 734
- [101] BRUKER: Periodic Table of Elements and X-ray Energies, <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/>
- [102] Ngo, P. D.: Energy dispersive spectroscopy, in: Wagner, L. C. (ed.): Failure analysis of integrated circuits: Tools and techniques, vol. 494, The Springer International Series in Engineering and Computer Science, Boston, MA: Springer, 1999, pp 205–215
- [103] Kanaya, K.; Okayama, S.: Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets, Journal of Physics D: Applied Physics 5 (1972), Nr. 1, S. 43–58
- [104] Drouin, D.; Couture, A. R.; Joly, D.; Tastet, X.; Aimez, V.; Gauvin, R.: Casino v2.42: a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users, Scanning 29 (2007), no. 3, pp 92–101
-

-
- [105] Joy, D. C.: An Introduction to Monte Carlo Simulations, *Scanning Microscopy* 5 (1991), Nr. 2, S. 329–337
- [106] DIN ISO 22309:2015-11, Mikrobereichsanalyse_ - Quantitative Analyse mittels energiedispersiver Spektroskopie_(EDS) für Elemente mit der Ordnungszahl_11_(Na) oder höher (ISO_22309:2011), Berlin: Beuth Verlag GmbH
- [107] Oswald, S.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces, in: Meyers, R. A. (Hrsg.): *Encyclopedia of analytical chemistry: Applications, theory and instrumentation*, New York: Wiley, 2000
- [108] Physical Electronics: PHI Quantera II Scanning XPS Microprobe, <https://www.phii.com/assets/documents/products/quantera/quanteraii-brochure.pdf>
- [109] Hofmann, S.: Instrumentation, in: Hofmann, S. (Hrsg.): *Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: A user-oriented guide*, Bd. 49, Springer Series in Surface Sciences, Berlin (u.a.): Springer, 2013, S. 11–41
- [110] Doh, W. H.; Papaefthimiou, V.; Zafeiratos, S.: Applications of Synchrotron-Based X-Ray Photoelectron Spectroscopy in the Characterization of Nanomaterials, in: Kumar, C. S. S. R. (Hrsg.): *Surface science tools for nanomaterials characterization: With 10 tables*, Heidelberg (u.a.): Springer, 2015, S. 317–366
- [111] Gaupp, A.; Koch, E.-E.: Wiggler und Undulatoren, *Physik in unserer Zeit* 19 (1988), Nr. 2, S. 48–57
- [112] Duke, C. B.: The birth and evolution of surface science: child of the union of science and technology, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America* 100 (2003), no. 7, pp 3858–3864
- [113] Physik für alle: Undulator, <https://physik.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Undulator>
- [114] Ratner, B. D.; Castner, D. G.: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, in: Vickerman, J. C.; Gilmore, I. S. (Hrsg.): *Surface analysis: The principal techniques*, 2. Aufl., Chichester: J. Wiley e-book, 2009, S. 47–112
- [115] Bubert, H.; Rivière, J. C.; Werner, W. S. M.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), in: Friedbacher, G.; Bubert, H. (Hrsg.): *Surface and thin film analysis: A compendium of principles, instrumentation, and applications*, [S.l.]: Wiley, 2011, cop. 2011, S. 7–41
- [116] Walton, J.: *Peak fitting with CasaXPS: A Casa pocket book*, Knutsford: Acolyte Science, 2011
- [117] Hesse, R.; Chassé, T.; Szargan, R.: Peak shape analysis of core level photoelectron spectra using UNIFIT for WINDOWS, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 365 (1999), 1-3, S. 48–54
- [118] Bauch, J.; Rosenkranz, R.: SIMS - Sekundärionen-Massenspektrometrie, in: Bauch, J.; Rosenkranz, R. (Hrsg.): *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, S. 76–77
- [119] Universität Münster: Versuch 15 - Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie, https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/app_sims.pdf
- [120] Hagenhoff, B.: High Resolution Surface Analysis by TOF-SIMS, *Microchimica Acta* 132 (2000), 2-4, S. 259–271
- [121] Drozdov, M. N.; Drozdov, Y. N.; Novikov, A. V.; Yunin, P. A.; Yurasov, D. V.: A New Limitation of the Depth Resolution in TOF-SIMS Elemental Profiling: the Influence of a Probing Ion Beam, *Technical Physics Letters* 44 (2018), Nr. 4, S. 320–323
- [122] Gey, M. H.: *Massenspektrometrie*, in: Gey (Hrsg.): *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, S. 315–342
-

-
- [123] Bertrand, P.; Lu-Tao, W.: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS), in: Benoit, D. (Hrsg.): Microbeam and nanobeam analysis: [selected papers from the Fourth Workshop of the European Microanalysis Society (EMAS) on "Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis" which took place in May 1995 in Saint Malo (France)], Bd. 13, Mikrochimica acta Supplementum, Wien: Springer, 1996, S. 167–182
- [124] Hussien Said, V.: Untersuchungen an oberflächennahen Grenzschichten und deren Einfluss auf weitere Prozessstufen, Manuskript unv. Diss., Duisburg-Essen, 2022
- [125] Hammond, C.: X-ray diffraction, in: Hammond, C. (Hrsg.): The basics of crystallography and diffraction, 4. Aufl., Bd. 21, IUCr texts on crystallography, Oxford: Oxford Univ. Press, 2015, S. 198–209
- [126] Bauch, J.; Rosenkranz, R.: XRD - Röntgenvielkristalldiffraktometrie, in: Bauch, J.; Rosenkranz, R. (Hrsg.): Physikalische Werkstoffdiagnostik, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, S. 44–45
- [127] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C.: Methoden der Röntgenbeugung, in: Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C. (Hrsg.): Moderne Röntgenbeugung, 3. Aufl., [Erscheinungsort nicht ermittelbar]: Springer, 2013, S. 167–234
- [128] Day, A. P.: Spherical kikuchi maps and other rarities, in: Schwartz, A. J.; Kumar, M.; Adams, B. L. (eds.): Electron backscatter diffraction in materials science, 2. ed., Boston, MA: Springer US, 2009, pp 65–80
- [129] Bauch, J.; Rosenkranz, R.: EBSD - KIKUCHI-Beugung, in: Bauch, J.; Rosenkranz, R. (Hrsg.): Physikalische Werkstoffdiagnostik, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, S. 56–57
- [130] DIN EN ISO 19403-2:2020-04, Beschichtungsstoffe_ - Benetzbarkeit_ - Teil_2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels (ISO_19403-2:2017); Deutsche Fassung EN_ISO_19403-2:2020, Berlin: Beuth Verlag GmbH
- [131] Popov, V.: Kapillarkräfte, in: Popov, V. L. (Hrsg.): Kontaktmechanik und Reibung, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, S. 43–57
- [132] Adamson, A. W.; Gast, A. P.: Physical chemistry of surfaces, 6. ed., A Wiley-Interscience publication, New York [etc.]: J. Wiley & Sons, 1997
- [133] Young, T.: III. An essay on the cohesion of fluids, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 95 (1805), S. 65–87
- [134] Job, G.; Rüdfler, R.: Grenzflächenerscheinungen, in: Job, G.; Rüdfler, R. (Hrsg.): Physikalische Chemie: Eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten, 1. Aufl., Studium, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2011, S. 348–364
- [135] Law, K.-Y.; Zhao, H.: What Do Contact Angles Measure?, in: Law, K.-Y.; Zhao, H. (Hrsg.): Surface wetting: Characterization, contact angle, and fundamentals, Cham: Springer, 2016, S. 99–121
- [136] Rabel, W.: Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren., Farbe und Lack 77 (1971), Nr. 10, S. 997–1005
- [137] Owens, D. K.; Wendt, R. C.: Estimation of the surface free energy of polymers, Journal of Applied Polymer Science 13 (1969), Nr. 8, S. 1741–1747
- [138] Annamalai, M.; Gopinadhan, K.; Han, S. A.; Saha, S.; Park, H. J.; Cho, E. B.; Kumar, B.; Patra, A.; Kim, S.-W.; Venkatesan, T.: Surface energy and wettability of van der waals structures, Nanoscale 8 (2016), no. 10, pp 5764–5770
-

-
- [139] KRÜSS GmbH: Drop shape analysis, <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/drop-shape-analysis>
- [140] DIN EN 1465:2009-07, Klebstoffe_ - Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungskle-
bungen; Deutsche Fassung EN_1465:2009, Berlin: Beuth Verlag GmbH
- [141] DIN EN 13887:2003-11, Strukturklebstoffe_ - Leitlinien für die Oberflächenvorbehandlung von
Metallen und Kunststoffen vor dem Kleben; Deutsche Fassung EN_13887:2003, Berlin: Beuth
Verlag GmbH
- [142] DIN EN ISO 11997-2:2013-12, Beschichtungsstoffe_ - Bestimmung der Beständigkeit bei zykli-
schen Korrosionsbedingungen_ - Teil_2: Nass (Salzsprühnebel)/trocken/Feuchte/UV-Strah-
lung (ISO_11997-2:2013); Deutsche Fassung EN_ISO_11997-2:2013, Berlin: Beuth Verlag
GmbH
- [143] Rasche, M.: Der Zugscherversuch in der Klebtechnik, Adhäsion 11 (1990), S. 36–43
- [144] Industrieverband Klebstoffe e.V.: 6.5.1 Zugscherversuch, <https://leitfaden.klebstoffe.com/6-5-1-zugscherversuch/>
- [145] DIN EN ISO 10365:2020-05, Klebstoffe_ - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder
(ISO/DIS_10365:2020); Deutsche und Englische Fassung prEN_ISO_10365:2020, Berlin: Beuth
Verlag GmbH
- [146] IMAGIC Bildverarbeitung AG: Image Management - One Step Solution for Material Testing,
https://www.imagic.ch/sites/default/files/uploads/imagic_ims_brochure_industrie_e.pdf
- [147] Eigenschaften von Klebungen, in: Habenicht, G. (Hrsg.): Kleben: Grundlagen, Technologien,
Anwendungen, 6. Aufl., Berlin (u.a.): Springer, 2009, S. 353–402
- [148] Galvanizers Association: History of galvanizing, <https://www.galvanizing.org.uk/hot-dip-galvanizing/history-of-galvanizing/>
- [149] Shibli, S.; Meena, B. N.; Remya, R.: A review on recent approaches in the field of hot dip zinc
galvanizing process, Surface and Coatings Technology 262 (2015), S. 210–215
- [150] v. Baeckmann, W.: The history of corrosion protection, in: Baeckmann, W. von; Schwenk, W.;
Prinz, W. (eds.): Handbook of cathodic corrosion protection: Theory and practice of electro-
chemical protection processes, 3. ed., Houston, Tex: Gulf Pub. Co, 1997, pp 1–26
- [151] McCafferty, E.: Introduction to corrosion science, New York, NY: Springer Science+Business
Media LLC, 2010
- [152] Deutsches Institut für Normung: Durch Feuerverzinken auf Stahl aufgebrauchte Zinküberzüge
(Stückverzinken): Anforderungen und Prüfungen (ISO 1461:2009) ; Deutsche Fassung EN ISO
1461:2009, 2009. Aufl., DIN EN ISO 1461, Deutsche Norm, Berlin: Beuth, 2009
- [153] Huckshold, M.; Peissker, P. (Hrsg.): Handbuch Feuerverzinken, Weinheim, Germany: Wiley-
VCH, 2016
- [154] Stahl-Informations-Zentrum zusammen mit dem „Arbeitskreis organisch beschichtetes Blech
und Band“: Zink-Magnesium veredelte Feinbleche - Weniger ist mehr, <https://www.stahl-online.de/index.php/service/publikationen/>
- [155] Furdanowicz, V.; Shastry, C. R.: Distribution of aluminum in hot-dip galvanized coatings, Met-
allurgical and Materials Transactions A 30 (1999), Nr. 12, S. 3031–3044
- [156] Chen, L.; Fourmentin, R.; Mc Dermid, J. R.: Morphology and Kinetics of Interfacial Layer For-
mation during Continuous Hot-Dip Galvanizing and Galvannealing, Metallurgical and Materi-
als Transactions A 39 (2008), Nr. 9, S. 2128–2142
-

-
- [157] Dutta, M.; Singh, S. B.: Effect of strip temperature on the formation of an Fe₂Al₅ inhibition layer during hot-dip galvanizing, *Scripta Materialia* 60 (2009), Nr. 8, S. 643–646
- [158] Novák, P.; Michalcová, A.; Marek, I.; Mudrová, M.; Saks, K.; Bednarčík, J.; Zikmund, P.; Vojtěch, D.: On the formation of intermetallics in Fe–Al system – An in situ XRD study, *Intermetallics* 32 (2013), S. 127–136
- [159] Marder, A. R.: The metallurgy of zinc-coated steel, *Progress in Materials Science* 45 (2000), Nr. 3, S. 191–271
- [160] Feliu, S.; Barranco, V.: XPS study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanised pure Zn, galvanized and Zn–Al alloy coatings on steel, *Acta Materialia* 51 (2003), Nr. 18, S. 5413–5424
- [161] Maigne, J.-M.; Vaché, V.; Repoux, M.: Surface chemistry and reactivity of skin-passed hot dip galvanized coating, *Revue de Métallurgie* 106 (2009), Nr. 1, S. 41–47
- [162] Schümichen, H.: Chemische Oberflächenbehandlungsmethoden an Automobilkarosserien vor der Lackierung, *Materials and Corrosion* 23 (1972), Nr. 8, S. 667–675
- [163] YOSHIHARA, T.; OKITA, H.: Phosphate coating techniques for car bodies, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 23 (1983), Nr. 11, S. 984–993
- [164] Machu, W.: Die Phosphatierung von Zink und seinen Legierungen, in: Machu, W. (Hrsg.): *Nichtmetallische Anorganische Überzüge*, Vienna: Springer Vienna, 1952, S. 236–239
- [165] Berger, R.; Bexell, U.; Stavlid, N.; Grehk, T. M.: The influence of alkali-degreasing on the chemical composition of hot-dip galvanized steel surfaces, *Surface and Interface Analysis* 38 (2006), Nr. 7, S. 1130–1138
- [166] Bender, H. S.; Dale Cheever, G.; Wojtkowiak, J. J.: Zinc phosphate treatment of metals, *Progress in Organic Coatings* 8 (1980), Nr. 3, S. 241–274
- [167] Sankara Narayanan, T. S. N.: Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A review, *Reviews on Advanced Materials Science* (2005), Nr. 9, S. 130–177
- [168] Dallin, G. W.: Control and treatment of hot-dip galvanized surfaces, *Galvanizers Association Proceedings* (2005)
- [169] Maeda, S.: Surface chemistry of galvanized steel sheets relevant to adhesion performance, *Progress in Organic Coatings* 28 (1996), Nr. 4, S. 227–238
- [170] Çetinkaya, B. W.; Junge, F.; Müller, G.; Haakmann, F.; Schierbaum, K.; Giza, M.: Impact of alkaline and acid treatment on the surface chemistry of a hot-dip galvanized Zn–Al–Mg coating, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020), Nr. 6, S. 16445–16458
- [171] Guttman, H.; Belisle, S.; Esson, D. G.: Galfan - A New Coating for Automotive Tubing, in: : SAE Technical Paper Series, SAE International Congress and Exposition, FEB. 24, 1986, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 1986
- [172] Herrschaft, D. C.; Radtke, S. F.; Coutsouradis, D.; Pelerin, J.: Galfan - A New Zinc-Alloy Coated Steel for Automotive Body Use, in: : SAE Technical Paper Series, SAE International Congress and Exposition, FEB. 28, 1983, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 1983
- [173] Lynch, R. F.; Goodwin, F. E.: Galfan Coated Steel for Automotive Applications, in: : SAE Technical Paper Series, SAE International Congress and Exposition, FEB. 24, 1986, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 1986
-

-
- [174] Roman, M. P.; Lynch, R. F.: Current Automotive Applications for GALFAN Coated Steel, in: : SAE Technical Paper Series, SAE International Congress and Exposition, FEB. 27, 1989, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 1989
- [175] Long, J.; Haynes, D. A.; Hodgson, P.: Characterisation of Galvanneal Coatings on Strip Steel, Materials forum 2004 (2004), Nr. 27, S. 62–67
- [176] Seto, K.; Sakata, K.; Kato, T.; Umino, S.; Kato, C.: High-strength hot dip galvannealed steel sheets having excellent plating properties and method of producing the same, 1995
- [177] Yasuda, A.; Koumura, H.; Yamato, K.: Galvannealed Steel Sheet Having Improved Spot-Weldability, 1989
- [178] voestalpine Steel Division: Hot-Dip Galvanized Steel Strip - Technical Terms of Delivery 09/2019, <https://www.voestalpine.com/stahl/en/Download-Center>
- [179] Tano, K.; Higuchi S.: Development and properties of zinc-aluminum alloy coated steel sheet with high corrosion resistance (super zinc), Nippon Steel Technical Report 25 (1985), S. 29–37
- [180] Shindo, H.; Nishimura, K.; Okada, T.; Nishimura, N.; Asai, K.: Development and properties of Zn-Mg galvanized steel sheet 'DYMAZINC' having excellent corrosion resistance; Kotaishokusei Zn-Mg gokin mekki gohan 'daimajinku' no kaihatsu to seihin tokusei, Shin Nittetsu Giho 369 (1998), S. 61–65
- [181] Nishimura, K.; Shindo, H.; Kato K.: Highly Corrosion-resistant Zn-Mg Alloy Galvanized Steel Sheet for Building Construction Materials, Nippon Steel Technical Report 81 (2000), S. 85–88
- [182] Morimoto, Y.; Nishimura, K.; Takahashi, A.; Kurosaki, M.; Honda, K.; Tanaka, S.; Shindo, H.: Excellent Corrosion-resistant Zn-Al-Mg-Si Alloy Hot-dip Galvanized Steel Sheet "SUPER DYMA", Nippon Steel Technical Report 87 (2003), S. 24–26
- [183] Shimizu, T.; Andoh, A.; Asada, H.; Morikawa, S.: Application of Hot-Dip Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coated Steel Sheet to Automotive Body, in: : SAE Technical Paper Series, SAE 2005 World Congress & Exhibition, APR. 11, 2005, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 2005
- [184] Working Group "ZM coated product harmonization in Europe" of the Technical: Zinc-Magnesium-Aluminium Coatings for Automotive Industry, <https://www.stahl-online.de/wp-content/uploads/2013/08/ZM-Coatings-for-Automotive-Industry.pdf>
- [185] Hackl, A.; Zunko, H.; Antrekowitsch, H.; Brisberger, R.: Entwicklung von Zn-Al-Mg-Legierungen zum Verzinken von Warmband mittels CVGL[®]-Technologie, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 154 (2009), Nr. 9, S. 398–402
- [186] Davies, G.: Materials for automobile bodies, 2. ed., Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2012
- [187] Li, F.; Zhou, F.; Lv, J. S.; Yang, H. G.; Zhang, L.; Wang, E. D.: The Anti-Corrosion Study on Zn-Al-Mg Coated Steel Sheets, Applied Mechanics and Materials 490-491 (2014), S. 186–191
- [188] Laarmann, A.; Bach, F.-W.; Wenz, T.: Modern surface technology, Weinheim (etc.): John Wiley distributor, 2006
- [189] Yoichi, T.; Kazuhiro, A.: Hot-Dip Galvanized Steel Sheet with Excellent Surface Quality for Automotive Outer Panels, JFE Technical Reports (2004), Nr. 4, S. 55–60
- [190] Jagannathan, V.: Emerging technologies in the hot-dip coating of automotive sheet steel, JOM 45 (1993), Nr. 8, S. 48–51
- [191] Hong, M. H.; Tark, H. J.; Park, J. S.; Paik, D. J.: Improvement of surface texture on the hot dip galvanized and galvannealed steel sheets, La Metallurgia Italiana (2012), Nr. 6, S. 9–13
-

-
- [192] Saravanan, P.; Srikanth, S.: Surface Defects and their Control in Hot Dip Galvanized and Galvannealed Sheets, *International Journal of Advanced Research in Chemical Science* (2018), Nr. 5, S. 11–23
- [193] Akafuah, N.; Poozesh, S.; Salaimah, A.; Patrick, G.; Lawler, K.; Saito, K.: Evolution of the Automotive Body Coating Process—A Review, *Coatings* 6 (2016), Nr. 2, S. 24
- [194] Murray, J. L.: The Al–Zn (Aluminum-Zinc) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4 (1983), Nr. 1, S. 55–73
- [195] Zhu, Y. h.: General Rule of Phase Decomposition in Zn-Al Based Alloys (II), *MATERIALS TRANSACTIONS* 45 (2004), Nr. 11, S. 3083–3097
- [196] Mezbahul-Islam, M.; Mostafa, A. O.; Medraj, M.: Essential Magnesium Alloys Binary Phase Diagrams and Their Thermochemical Data, *Journal of Materials* 2014 (2014), S. 1–33
- [197] Okamoto, H.: Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Cs-In, Cs-K, Cs-Rb, Eu-In, Ho-Mn, K-Rb, Li-Mg, Mg-Nd, Mg-Zn, Mn-Sm, O-Sb, and Si-Sr, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 34 (2013), Nr. 3, S. 251–263
- [198] Hume-Rothery, W.; Rounsefell, E. D.: The system magnesium-zinc, *Journal of the Institute of Metals* (1929), Nr. 41, S. 119–138
- [199] Liang, H.; Chen, S.-L.; Chang, Y. A.: A thermodynamic description of the Al-Mg-Zn system, *Metallurgical and Materials Transactions A* 28 (1997), Nr. 9, S. 1725–1734
- [200] Liang, P.; Tarfa, T.; Robinson, J.; Wagner, S.; Ochinnikov, P.; Harmelin, M.; Seifert, H.; Lukas, H.; Aldinger, F.: Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Al–Mg–Zn system, *Thermochimica Acta* 314 (1998), 1-2, S. 87–110
- [201] Raghavan, V.: Al-Mg-Zn (Aluminum-Magnesium-Zinc), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 28 (2007), Nr. 2, S. 203–208
- [202] Raghavan, V.: Al-Mg-Zn (Aluminum-Magnesium-Zinc), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 31 (2010), Nr. 3, S. 293–294
- [203] Mondolfo, L. F.: *Aluminum alloys: Structure and properties*, Burlington: Elsevier Science, 2013
- [204] Hayashi, N.; Nakashima, K.; Enoki, M.; Ohtani, H.: Thermodynamic Analysis of the Al-Mg-Zn Ternary System, *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials* 84 (2020), Nr. 5, S. 141–150
- [205] Kaboli, S.; McDermid, J. R.: Effect of Process Variables on the Grain Size and Crystallographic Texture of Hot-Dip Galvanized Coatings, *Metallurgical and Materials Transactions A* 45 (2014), Nr. 9, S. 3938–3953
- [206] Strutzenberger, J.; Faderl, J.: Solidification and spangle formation of hot-dip-galvanized zinc coatings, *Metallurgical and Materials Transactions A* 29 (1998), Nr. 2, S. 631–646
- [207] Pohl, K.: *Surface Chemistry and Corrosion Studies of Zn–Al and Zn–Mg–Al Alloy Coatings*, Dissertation, Paderborn, University of Paderborn, 2013
- [208] Dutta, M.; Halder, A. K.; Singh, S. B.: Morphology and properties of hot dip Zn–Mg and Zn–Mg–Al alloy coatings on steel sheet, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), Nr. 7, S. 2578–2584
- [209] Weirmann, C.: *An examination of the corrosion resistance of zinc-magnesium and zinc-aluminium-magnesium coated steels*, Dissertation, United Kingdom, Swansea University, College of Engineering : Materials Research Centre, 2011
-

-
- [210] Oh, M.-S.; Kim, S.-H.; Kim, J.-S.; Lee, J.-W.; Shon, J.-H.; Jin, Y.-S.: Surface and cut-edge corrosion behavior of Zn-Mg-Al alloy-coated steel sheets as a function of the alloy coating microstructure, *Metals and Materials International* 22 (2016), Nr. 1, S. 26–33
- [211] Truglas, T.; Duchoslav, J.; Riener, C.; Arndt, M.; Commenda, C.; Stifter, D.; Angeli, G.; Groiss, H.: Correlative characterization of Zn-Al-Mg coatings by electron microscopy and FIB tomography, *Materials Characterization* 166 (2020), S. 110407
- [212] Hao, X.; Yue, C.; Jiang, S.; Zhang, Q.; Bai, Y.; Li, L.: Effect of Mg content on the microstructure and properties of a Zn-Al-Mg alloy, in: Patty, A.; Peijiang, Z. (Hrsg.): *Advances in Materials Sciences, Energy Technology and Environmental Engineering: Proceedings of the International Conference on Materials Science, Energy Technology and Environmental Engineering, MSETEE 2016, Zhuhai, China, May 28-29, 2016*, [Place of publication not identified]: CRC Press LLC; CRC Press, 2017, S. 405–408
- [213] Jiang, G.; Liu, G.: Microstructure and Corrosion Resistance of Solidified Zn-Al-Mg Alloys, *Journal of Chinese Society for Corrosion and protection* (2018), Nr. 38, S. 191–196
- [214] Yao, C.; Tay, S. L.; Zhu, T.; Shang, H.; Gao, W.: Effects of Mg content on microstructure and electrochemical properties of Zn–Al–Mg alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 645 (2015), S. 131–136
- [215] Vida, T. A.; Freitas, E. S.; Brito, C.; Cheung, N.; Arenas, M. A.; Conde, A.; Damborenea, J. de; Garcia, A.: Thermal Parameters and Microstructural Development in Directionally Solidified Zn-Rich Zn-Mg Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016), Nr. 6, S. 3052–3064
- [216] Vida, T. A.; Conde, A.; Freitas, E. S.; Arenas, M. A.; Cheung, N.; Brito, C.; Damborenea, J. de; Garcia, A.: Directionally solidified dilute Zn-Mg alloys: Correlation between microstructure and corrosion properties, *Journal of Alloys and Compounds* 723 (2017), S. 536–547
- [217] Vida, T. A.; Brito, C.; Lima, T. S.; Spinelli, J. E.; Cheung, N.; Garcia, A.: Near-eutectic Zn-Mg alloys: Interrelations of solidification thermal parameters, microstructure length scale and tensile/corrosion properties, *Current Applied Physics* 19 (2019), Nr. 5, S. 582–598
- [218] Takata, N.; Nishimoto, M.; Kobayashi, S.; Takeyama, M.: Morphology and formation of Fe–Al intermetallic layers on iron hot-dipped in Al–Mg–Si alloy melt, *Intermetallics* 54 (2014), S. 136–142
- [219] Gao, L.; Li, Z.; Kuang, X.; Yin, F.; Ji, H.: Formation of periodic layered structure during hot-dip galvanizing in Al-Zn-Mg bath, *Surface and Coatings Technology* 304 (2016), S. 306–315
- [220] Yokoi, H.; Takata, N.; Suzuki, A.; Kobashi, M.: Formation sequence of Fe–Al intermetallic phases at interface between solid Fe and liquid Zn–6Al–3Mg alloy, *Intermetallics* 109 (2019), S. 74–84
- [221] Duchoslav, J.; Truglas, T.; Groiß, H.; Riener, C. K.; Arndt, M.; Stellnberger, K. H.; Luckeneder, G.; Angeli, G.; Stifter, D.: Structure and chemistry of surface oxides on ZnMgAl corrosion protection coatings with varying alloy composition, *Surface and Coatings Technology* 368 (2019), S. 51–58
- [222] Bruycker, E. de; Zermout, Z.; Cooman, B. C. de: Zn-Al-Mg Coatings: Thermodynamic Analysis and Microstructure Related Properties, *Materials Science Forum* 539-543 (2007), S. 1276–1281
- [223] Kollárová, M.; Hrabčáková, L.; Graban, J.; Šohajová, M.: Structural Properties of Zinc and ZnMgAl Coatings on Steel Sheets, *Materials Science Forum* 782 (2014), S. 623–626
-

-
- [224] Dong, A.; Li, B.; Lu, Y.; Zhu, G.; Xing, H.; Shu, D.; Sun, B.; Wang, J.: Effect of mg on the microstructure and corrosion resistance of the continuously hot-dip galvanizing zn-mg coating, *Materials (basel, switzerland)* 10 (2017), no. 8
- [225] Li, F.; Lv, J. S.; Yang, H. G.; Zhou, F.; Zhang, L.; Wang, H. K.: The Effect of Composition and Microstructure on Corrosion Behavior in SST of Zn-Al-Mg Galvanized Steel Sheet, *Applied Mechanics and Materials* 442 (2013), S. 64–69
- [226] Prosek, T.; Hagström, J.; Persson, D.; Fuertes, N.; Lindberg, F.; Chocholatý, O.; Taxén, C.; Šerák, J.; Thierry, D.: Effect of the microstructure of Zn-Al and Zn-Al-Mg model alloys on corrosion stability, *Corrosion Science* 110 (2016), S. 71–81
- [227] Wint, N.; Cooze, N.; Searle, J. R.; Sullivan, J. H.; Williams, G.; McMurray, H. N.; Luckeneder, G.; Riener, C.: The Effect of Microstructural Refinement on the Localized Corrosion of Model Zn-Al-Mg Alloy Coatings on Steel, *Journal of The Electrochemical Society* 166 (2019), Nr. 11, C3147-C3158
- [228] Persson, D.; Thierry, D.; LeBozec, N.; Prosek, T.: In situ infrared reflection spectroscopy studies of the initial atmospheric corrosion of Zn–Al–Mg coated steel, *Corrosion Science* 72 (2013), S. 54–63
- [229] Tong, C.; Su, X.; Wang, J.; Wu, C.: Effect of Mg Addition on Solidification Structure and Corrosion Resistance of Zn-6%Al Alloy Coating, *Hot Working Technology* 12 (2012)
- [230] Elvins, J.; Spittle, J. A.; Sullivan, J. H.; Worsley, D. A.: The effect of magnesium additions on the microstructure and cut edge corrosion resistance of zinc aluminium alloy galvanised steel, *Corrosion Science* 50 (2008), Nr. 6, S. 1650–1658
- [231] K Shukla, S.; Deepa, M.; Kumar, S.: Effect of Mg Addition (in Zinc Bath) on Galvanized Sheet Quality, *International Journal of Materials Engineering* 2 (2013), Nr. 6, S. 105–111
- [232] *Korrosion und Korrosionsschutz: Beurteilung, Prüfung, Schutzmaßnahmen ; Normen*, 4. Aufl., Berlin: Beuth, 2009. (DIN-Taschenbuch, 219)
- [233] Volovitch, P.; Allely, C.; Ogle, K.: Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel, *Corrosion Science* 51 (2009), Nr. 6, S. 1251–1262
- [234] Schürz, S.; Luckeneder, G. H.; Fleischanderl, M.; Mack, P.; Gsaller, H.; Kneissl, A. C.; Mori, G.: Chemistry of corrosion products on Zn–Al–Mg alloy coated steel, *Corrosion Science* 52 (2010), Nr. 10, S. 3271–3279
- [235] Volovitch, P.; Vu, T. N.; Allély, C.; Abdel Aal, A.; Ogle, K.: Understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn–Al–Mg coatings on steel, *Corrosion Science* 53 (2011), Nr. 8, S. 2437–2445
- [236] LeBozec, N.; Thierry, D.; Rohwerder, M.; Persson, D.; Luckeneder, G.; Luxem, L.: Effect of carbon dioxide on the atmospheric corrosion of Zn–Mg–Al coated steel, *Corrosion Science* 74 (2013), S. 379–386
- [237] Duchoslav, J.; Arndt, M.; Steinberger, R.; Keppert, T.; Luckeneder, G.; Stellnberger, K. H.; Hagler, J.; Riener, C. K.; Angeli, G.; Stifter, D.: Nanoscopic view on the initial stages of corrosion of hot dip galvanized Zn–Mg–Al coatings, *Corrosion Science* 83 (2014), S. 327–334
- [238] Han, J.; Ogle, K.: Editors' Choice—Dealloying of MgZn 2 Intermetallic in Slightly Alkaline Chloride Electrolyte and Its Significance in Corrosion Resistance, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017), Nr. 14, C952-C961
-

-
- [239] Lee, J.-W.; Park, B. R.; Oh, S.-Y.; Yun, D. W.; Hwang, J. K.; Oh, M.-S.; Kim, S. J.: Mechanistic study on the cut-edge corrosion behaviors of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets in chloride containing environments, *Corrosion Science* 160 (2019), S. 108170
- [240] Salgueiro Azevedo, M.; Allély, C.; Ogle, K.; Volovitch, P.: Corrosion mechanisms of Zn(Mg,Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes, *Corrosion Science* 90 (2015), S. 482–490
- [241] Diler, E.; Rioual, S.; Lescop, B.; Thierry, D.; Rouvellou, B.: Chemistry of corrosion products of Zn and MgZn pure phases under atmospheric conditions, *Corrosion Science* 65 (2012), S. 178–186
- [242] Schuerz, S.; Fleischanderl, M.; Luckeneder, G. H.; Preis, K.; Haunschmied, T.; Mori, G.; Kneissl, A. C.: Corrosion behaviour of Zn–Al–Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment, *Corrosion Science* 51 (2009), Nr. 10, S. 2355–2363
- [243] Salgueiro Azevedo, M.; Allély, C.; Ogle, K.; Volovitch, P.: Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate, *Corrosion Science* 90 (2015), S. 472–481
- [244] Duchoslav, J.; Steinberger, R.; Arndt, M.; Keppert, T.; Luckeneder, G.; Stellnberger, K. H.; Hagler, J.; Angeli, G.; Riener, C. K.; Stifter, D.: Evolution of the surface chemistry of hot dip galvanized Zn–Mg–Al and Zn coatings on steel during short term exposure to sodium chloride containing environments, *Corrosion Science* 91 (2015), S. 311–320
- [245] LeBozec, N.; Thierry, D.; Peltola, A.; Luxem, L.; Luckeneder, G.; Marchiaro, G.; Rohwerder, M.: Corrosion performance of Zn-Mg-Al coated steel in accelerated corrosion tests used in the automotive industry and field exposures, *Materials and Corrosion* 64 (2013), Nr. 11, S. 969–978
- [246] Raab, A. E.; Berger, E.; Freudenthaler, J.; Leomann, F.; Walch, C.: Tribology and Tool Wear of Hot Dip Galvanized Zinc Magnesium Alloys on Cold Rolled Steel Sheets, in: THE 14TH INTERNATIONAL ESAFORM CONFERENCE ON MATERIAL FORMING: ESAFORM 2011, Belfast, (United Kingdom), 27–29 April 2011, AIP, 2011, S. 1794–1799
- [247] Raab, A. E.; Berger, E.; Freudenthaler, J.; Leomann, F.; Walch, C.: ZnAlMg Hot-Dip Galvanised Steel Sheets – Tribology and Tool Wear, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 157 (2012), Nr. 3, S. 126–131
- [248] Kubásek, J.; Vojtěch, D.; Pospíšilová, I.; Michalcová, A.; Maixner, J.: Microstructure and mechanical properties of the micrograined hypoeutectic Zn–Mg alloy, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 23 (2016), Nr. 10, S. 1167–1176
- [249] Junge, F.; Altgassen, C.; Lewe, T.; Cetinkaya, B. W.: Verfahren zur Modifikation von feuerverzinkten Oberflächen, C23C2/26, 2018
- [250] Junge, F.; Schulz, J.; Lewe, T.; Cetinkaya, B. W.: Verfahren zur Neukonditionierung von feuerverzinkten Oberflächen, C23F1/02, 2019
- [251] Richard, J.; Jacqueson, E.; Lhermeroult, A.; Feltin, P.; Lemaire, J. M.: METHOD FOR PRODUCING A METAL SHEET HAVING ZN-AL-MG COATINGS, COMPRISING THE APPLICATION OF AN ACID SOLUTION AND AN ADHESIVE, AND CORRESPONDING METAL SHEET AND ASSEMBLY, C23C2/06;B32B15/08;C23C2/26;C23C22/06, 2013
- [252] Riener, C. K.; Fritz, D. R.; Hagler, J.; Haslinger, H.; Holzer, E.; Luckeneder, G.: Method for improving adherence to a steel sheet with a protective coating, C23C2/26;C23C22/34;C23C22/68;C23G1/10;C23G1/24, 2013
-

-
- [253] Arndt, M.; Duchoslav, J.; Itani, H.; Hesser, G.; Riener, C. K.; Angeli, G.; Preis, K.; Stifter, D.; Hingerl, K.: Nanoscale analysis of surface oxides on ZnMgAl hot-dip-coated steel sheets, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403 (2012), Nr. 3, S. 651–661
- [254] Riener, C. K.; Preis, K.; Achammer, E.; Angeli, G.: Nano-characterisation of the surface of HDG Zn-Al-Mg-coated steel sheets, In *Proc Galvatech 2011* (2011)
- [255] Yasakau, K. A.; Giner, I.; Vree, C.; Ozcan, O.; Grothe, R.; Oliveira, A.; Grundmeier, G.; Ferreira, M.; Zheludkevich, M. L.: Influence of stripping and cooling atmospheres on surface properties and corrosion of zinc galvanizing coatings, *Applied Surface Science* 389 (2016), S. 144–156
- [256] Lammers, K. R.; van de Langkruis, J.; van Eenennaam, J.: FIB/TEM analysis of hot dip galvanised AlMgZn coatings for automotive steel applications, in: : *Proceedings of the 5th International Conference on Steels in Cars and Trucks, 5th International Conference on Steels in Cars and Trucks, Nordwijkerhout/Amsterdam, The Netherlands, JUN. 18, 2017, 2017*
- [257] Knust, S.; Kuhlmann, A.; Arcos, T. d. I.; Grundmeier, G.: Surface modification of ZnMgAl-coated steel by dielectric-barrier discharge plasma, *RSC Advances* 9 (2019), Nr. 60, S. 35077–35088
- [258] Schulz, W.-D.; Thiele, M.: Technologie der Feuerverzinkung und Schichtbildung, in: Maa, P.; Peiker, P. (Hrsg.): *Handbuch Feuerverzinken*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, S. 101–138
- [259] Wirtschaftsvereinigung Stahl Marketing: Schmelztauchveredeltes Band und Blech: Charakteristische Merkmale 095, https://www.stahl-online.de/wp-content/uploads/2013/10/CM_095-Schmelztauchv_2016_final_V2.pdf
- [260] Müller, K.-P.: Schmelztauchschichten, in: Müller, K.-P. (Hrsg.): *Praktische Oberflächentechnik: Vorbehandeln - Beschichten - Beschichtungsfehler - Umweltschutz*, 4. Aufl., JOT Fachbuch, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2003, S. 387–401
- [261] Fournier, V.; Marcus, P.; Olefjord, I.: Oxidation of magnesium, *Surface and Interface Analysis* 34 (2002), Nr. 1, S. 494–497
- [262] Fotea, C.; Callaway, J.; Alexander, M. R.: Characterisation of the surface chemistry of magnesium exposed to the ambient atmosphere, *Surface and Interface Analysis* 38 (2006), Nr. 10, S. 1363–1371
- [263] Puomi, P.; Fagerholm, H. M.; Rosenholm, J. B.; Sipilä, R.: Effect of skin pass rolling on the primer adhesion and corrosion resistance of hot-dip galvanized (HDG) steel, *Journal of Adhesion Science and Technology* 14 (2000), Nr. 4, S. 583–600
- [264] Awaja, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B.; Pigram, P. J.: Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science* 34 (2009), Nr. 9, S. 948–968
- [265] Walker, P.: Silane and Other Adhesion Promoters in Adhesive Technology, in: Pizzi, A.; Mittal, K. L. (Hrsg.): *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*, 2. Aufl., New York: CRC Press, 2003
- [266] G. Pape, P.: 15 - Adhesion Promoters, in: Ebnesajjad, S. (Hrsg.): *Applied handbook of adhesives technology and surface preparation*, Norwich, N.Y. (u.a.): William Andrew; Elsevier Science [distributor], 2011, S. 369–386
- [267] Meuthen, B.; Jandel, A.-S.: *Coil Coating: Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Märkte ; mit 43 Tabellen*, 2. Aufl., JOT-Fachbuch, Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2008
-

-
- [268] Lostak, T.; Maljusch, A.; Klink, B.; Krebs, S.; Kimpel, M.; Flock, J.; Schulz, S.; Schuhmann, W.: Zr-based conversion layer on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets: insights into the formation mechanism, *Electrochimica Acta* 137 (2014), S. 65–74
- [269] Pantoja, M.; Abenojar, J.; Martínez, M. A.; Velasco, F.: Silane pretreatment of electrogalvanized steels: Effect on adhesive properties, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 65 (2016), S. 54–62
- [270] Pohl, K.; Otte, J.; Thissen, P.; Giza, M.; Maxisch, M.; Schuhmacher, B.; Grundmeier, G.: Adsorption and stability of self-assembled organophosphonic acid monolayers on plasma modified Zn–Mg–Al alloy surfaces, *Surface and Coatings Technology* 218 (2013), S. 99–107
- [271] Duchoslav, J.; Kehrer, M.; Truglas, T.; Groiß, H.; Nadlinger, M.; Hader-Kregl, L.; Riener, C. K.; Arndt, M.; Stellnberger, K. H.; Luckeneder, G.; Angeli, G.; Stehrer, T.; Stifter, D.: The effect of plasma treatment on the surface chemistry and structure of ZnMgAl coatings, *Applied Surface Science* 504 (2020), S. 144457
- [272] Ruge, J.: Kleben von metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen, in: Ruge, J. (Hrsg.): *Handbuch der Schweißtechnik*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993, S. 275–291
- [273] Dickie, R. A.: Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry, *Progress in Organic Coatings* 25 (1994), Nr. 1, S. 3–22
- [274] Junge, F.: *Aktivierungsmechanismus und Phosphatkristallwachstum: Untersuchungen zum Mechanismus der Aktivierung, Keimbildung und des Zinkphosphatkristallwachstums*, 1. Aufl., Saarbrücken: Südwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften, 2014
- [275] Zimmermann, D.: *Der Einfluss von Nickel auf die Phosphatierung von Zink*, Dissertation, Düsseldorf, Heinrich-Heine Universität, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, 2003
- [276] Saarimaa, V.; Lange, C.; Paunikallio, T.; Kaleva, A.; Nikkanen, J.-P.; Levänen, E.; Väisänen, P.; Markkula, A.: Evaluation of surface activity of hot-dip galvanized steel after alkaline cleaning, *Journal of Coatings Technology and Research* 17 (2020), Nr. 1, S. 285–292
- [277] Pohl, K.; Ozcan, O.; Grundmeier, G.: Adhesion and corrosive delamination of epoxy films on chemically etched ZnMgAl-alloy coatings, *Materials and Corrosion* 67 (2016), Nr. 10, S. 1020–1026
- [278] Puigdomènech, I.; Colàs, E.; Grivé, M.; Campos, I.; García, D.: A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility, *MRS Proceedings* 1665 (2014), S. 111–116
- [279] Weißbach, W.; Dahms, M.; Jaroschek, C.: *Werkstoffprüfung*, in: Weissbach, W. (Hrsg.): *Werkstoffkunde: Strukturen, eigenschaften, prfung*, [Place of publication not identified]: Morgan Kaufmann, 2015, S. 497–563
- [280] Mayer, J.; Giannuzzi, L. A.; Kamino, T.; Michael, J.: TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage, *MRS Bulletin* 32 (2007), Nr. 5, S. 400–407
- [281] Swanson, H. E.: *Standard x-ray diffraction powder patterns*, vol. 539, NBS circular, Washington, DC: U.S. Gov. Print. Off, 1953
- [282] Friel, J.: Private Communication, Bethlehem, USA, 1983
- [283] Carr, M. J.; Chambers, W. F.; Melgaard, D.; Himes, V. L.; Stalick, J. K.; Mighell, A. D.: *Nist/sandia/icdd electron diffraction database: a database for phase identification by electron*
-

-
- diffraction, *Journal of research of the national institute of standards and technology* 94 (1989), no. 1, pp 15–20
- [284] Xu, Y.; Yamazaki, M.; Villars, P.: *Inorganic Materials Database for Exploring the Nature of Material*, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011), Nr. 11, 11RH02
- [285] Baumgartner, L.: *Klärung polymerer Anbindungsmechanismen und Untersuchungen zu deren Benetzungsverhalten auf Stahloberflächen*, Manuskript unv. Diss., Düsseldorf, 2021
- [286] Lide, D. R. (ed.): *Crc handbook of chemistry and physics 81st edition: A ready-reference book of chemical and physical data (student edition)*, 81. ed., Boca Raton: CRC Press, 2000
- [287] Sullivan, J.; Cooze, N.; Gallagher, C.; Lewis, T.; Prosek, T.; Thierry, D.: *In situ monitoring of corrosion mechanisms and phosphate inhibitor surface deposition during corrosion of zinc-magnesium-aluminium (zma) alloys using novel time-lapse microscopy*, *Faraday discussions* 180 (2015), pp 361–379
- [288] MENG, Y.; JIANG, G.; JU, X.; HAO, J.: *TEM study on the microstructure of the Zn-Al-Mg alloy*, *Materials Characterization* 129 (2017), S. 336–343
- [289] Grabke, H. J.: *Surface and interface segregation in the oxidation of metals*, *Surface and Interface Analysis* 30 (2000), Nr. 1, S. 112–119
- [290] Parezanović, I.: *Selective oxidation and segregation in commercial steels and model alloys (tools for improving the surface wettability by liquid Zn during hot dip galvanizing): [doctoral thesis]*, Aachen, 2005
- [291] Grabke, H. J.; Steinhorst, M.; Brumm, M. W.; Wagemann, B.; Tolygo, V. K.; Rommerskirchen, I.; Katsman, A.: *Intergranular Oxidation and Pesting of Intermetallic Compounds*, *Materials Science Forum* 207-209 (1996), S. 725–728
- [292] Powell, C.: *X-ray photoelectron spectroscopy database xps, version 4.1, Nist standard reference database 20*, National Institute of Standards and Technology, 1989
- [293] Splinter, S. J.; McIntyre, N. S.; Lennard, W. N.; Griffiths, K.; Palumbo, G.: *An AES and XPS study of the initial oxidation of polycrystalline magnesium with water vapour at room temperature*, *Surface Science* 292 (1993), 1-2, S. 130–144
- [294] Yao, H.; Li, Y.; Wee, A.: *An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg*, *Applied Surface Science* 158 (2000), 1-2, S. 112–119
- [295] Santamaria, M.; Di Quarto, F.; Zanna, S.; Marcus, P.: *Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS)*, *Electrochimica Acta* 53 (2007), Nr. 3, S. 1314–1324
- [296] Zähr, J.; Oswald, S.; Türpe, M.; Ullrich, H. J.; Füssel, U.: *Characterisation of oxide and hydroxide layers on technical aluminum materials using XPS*, *Vacuum* 86 (2012), Nr. 9, S. 1216–1219
- [297] Alexander, M. R.; Thompson, G. E.; Beamson, G.: *Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level*, *Surface and Interface Analysis* 29 (2000), Nr. 7, S. 468–477
- [298] Su, X.; Zhou, J.; Wang, J.; Wu, C.; Liu, Y.; Tu, H.; Peng, H.: *Thermodynamic analysis and experimental study on the oxidation of the Zn-Al-Mg coating baths*, *Applied Surface Science* 396 (2017), S. 154–160
- [299] Graedel, T. E.: *Corrosion mechanisms for aluminum exposed to the atmosphere*, *Journal of the electrochemical society* 136 (1989), no. 4, 204C-212C
-

-
- [300] Shahabi-Navid, M.; Cao, Y.; Svensson, J. E.; Allanore, A.; Birbilis, N.; Johansson, L. G.; Esmaily, M.: On the early stages of localised atmospheric corrosion of magnesium-aluminium alloys, *Scientific reports* 10 (2020), no. 1, p 20972
- [301] Feliu, S.; Maffiotte, C.; Galván, J. C.; Barranco, V.: Atmospheric corrosion of magnesium alloys AZ31 and AZ61 under continuous condensation conditions, *Corrosion Science* 53 (2011), Nr. 5, S. 1865–1872
- [302] Feliu Jr, S.; Merino, M. C.; Arrabal, R.; Coy, A. E.; Matykina, E.: XPS study of the effect of aluminium on the atmospheric corrosion of the AZ31 magnesium alloy, *Surface and Interface Analysis* 41 (2009), Nr. 3, S. 143–150
- [303] Bargel, H.-J.; Schulze, G.: Grundlagen der Metall- und Legierungskunde, in: Bargel, H.-J.; Schulze, G. (Hrsg.): *Werkstoffkunde*, 11. Aufl., Springer-Lehrbuch, Berlin: Springer Berlin, 2011, S. 1–80
- [304] Peterson, I. M.: Recrystallization kinetics of zinc by polarized light microscopy: [doctoral thesis], *Retroperspective Theses and Dissertations*, 1968
- [305] Liu, S.; Kent, D.; Zhan, H.; Doan, N.; Dargusch, M.; Wang, G.: Dynamic recrystallization of pure zinc during high strain-rate compression at ambient temperature, *Materials Science and Engineering: A* 784 (2020), S. 139325
- [306] Siegert, K.: Grundlagen der Blechumformung, in: Siegert, K. (Hrsg.): *Blechumformung*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, S. 1–72
- [307] Pawelski, O.: Untersuchung des Nachwalzens von metallisch beschichtetem Feinblech: 1.1.1993-31.12.1997 ; Abschlußbericht, Bd. 19876, *Technische forschung stahl*, Luxemburg: Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften, 2001
- [308] Holleman, A. F.; Wiberg, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter Reference Global, Berlin: de Gruyter, 2007
- [309] Reichle, R. A.; McCurdy, K. G.; Hepler, L. G.: Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from 12.5–75 °C, *Canadian Journal of Chemistry* 53 (1975), Nr. 24, S. 3841–3845
- [310] Grauer, R.; Wiedmer, E.: Elektrochemische Untersuchungen an aluminiumreichen intermetallischen Phasen, *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion* 31 (1980), Nr. 7, S. 550–555
- [311] Pourbaix, M.: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Houston: NACE International, 1974
- [312] Medhashree, H.; Shetty, A. N.: Electrochemical investigation on the effects of sulfate ion concentration, temperature and medium pH on the corrosion behavior of Mg–Al–Zn–Mn alloy in aqueous ethylene glycol, *Journal of Magnesium and Alloys* 5 (2017), Nr. 1, S. 64–73
- [313] Ikeuba, A. I.; Kou, F.; Duan, H.; Zhang, B.; Wang, J.; Han, E.-H.; Ke, W.: Understanding the electrochemical behavior of bulk-synthesized MgZn₂ intermetallic compound in aqueous NaCl solutions as a function of pH, *Journal of Solid State Electrochemistry* 23 (2019), Nr. 4, S. 1165–1177
- [314] Wloka, J.; Virtanen, S.: Detection of nanoscale η -MgZn₂ phase dissolution from an Al-Zn-Mg-Cu alloy by electrochemical microtransients, *Surface and Interface Analysis* 40 (2008), Nr. 8, S. 1219–1225
-

-
- [315] Pape, P. G.: Adhesion Promoters, in: Kutz, M. (Hrsg.): Applied plastics engineering handbook: Processing and materials, PDL handbook series, Amsterdam [u.a.]: Elsevier, William Andrew, 2016, S. 503–517
- [316] Dilger, K.; Burchardt, B.; Frauenhofer, M.: Automotive Industry, in: da Silva, L. F. M.; Öchsner, A.; Adams, R. D. (Hrsg.): Handbook of Adhesion Technology, 2. Aufl., Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 1333–1366
- [317] Ruths, M.: Surface Forces, Surface Tension, and Adhesion, in: Wang, Q.; Chung, Y.-W. (Hrsg.): Encyclopedia of tribology: With 3650 figures and 493 tablets, New York: SpringerReference, 2013, S. 3435–3443
- [318] Little, E. J.; Jones, M. M.: A complete table of electronegativities, *Journal of Chemical Education* 37 (1960), Nr. 5, S. 231
- [319] Rudnick, L. R.: Lubricant additives: Chemistry and applications, third edition, Chemical Industries, Portland: CRC Press, 2017
- [320] Zheng, R.; Lin, J.; Wang, P.-C.; Wu, Y.-R.: Effect of hot-humid exposure on static strength of adhesive-bonded aluminum alloys, *Defence Technology* 11 (2015), Nr. 3, S. 220–228
- [321] Winiarski, J.; Tylus, W.; Winiarska, K.; Szczygieł, I.; Szczygieł, B.: XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions, *Journal of Spectroscopy* 2018 (2018), S. 1–14
- [322] Duchoslav, J.; Steinberger, R.; Arndt, M.; Stifter, D.: XPS study of zinc hydroxide as a potential corrosion product of zinc: Rapid X-ray induced conversion into zinc oxide, *Corrosion Science* 82 (2014), S. 356–361

Danksagung

In den vergangenen vier Jahren hatte ich im Zuge meiner Promotion bei der *thyssenkrupp Steel Europe AG* die Gelegenheit, industrienahe an spannenden Themenfeldern zu forschen. Neben neuen Technologien, Methoden und Konzepten durfte ich auf meinem Weg viele neue Menschen kennenlernen. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die diese Promotionszeit zu einem besonders schönen Abschnitt meines Lebens gemacht haben, an den ich mich gerne zurückerinnern werde.

Ein herzliches Dankeschön geht an meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr. Klaus Schierbaum für die unkomplizierte Zusammenarbeit, das entgegengebrachte Vertrauen und die konstruktiven Gespräche. Ebenfalls danken möchte ich Prof. Dr. Mathias Getzlaff für seine Rolle als Mentor und Zweitgutachter während meines Promotionsverfahrens.

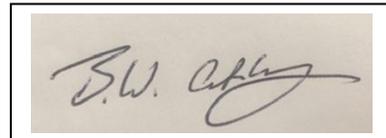
Vielen Dank den Kolleginnen des Forschungszentrums Jülich: Doris Meertens und Lidia Kibkalo für die Präparation von Lamellen für das Transmissionselektronenmikroskop sowie Dr. Marta Lipinska-Chwalek für die Unterstützung bei der Analyse von Lamellen im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer und Mentor im Unternehmen Dr. Fabian Junge. Danke dir für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, für die motivierende und respektvolle Zusammenarbeit sowie die Hilfe beim Knüpfen von Kontakten innerhalb der Organisation. Außerdem bedanken möchte ich mich bei Dr. Gregor Müller für das Teilen seiner Expertise und seine Unterstützung an der ToF-SIMS. Ein großes Dankeschön geht auch an die vielen Abteilungen, mit denen ich während meiner Zeit bei *thyssenkrupp* zusammenarbeiten durfte. Hervorheben möchte ich hierbei das Team der Oberflächenentwickler, der organischen Analytik, der Metallografie, der Metallkunde, der Klebtechnik und vor allem meinem eigenen Team der Oberflächenanalytik und Korrosion.

Spezieller Dank gebührt an dieser Stelle meinen Freunden und meiner Familie: meinen Eltern Mehmet Akif und Sheila Ann, die zu jedem Zeitpunkt meines Lebens immer da waren, wenn ich sie brauchte; meinem Bruder Melik, der mir in stressigen Phasen meiner Promotion Mut zusprechen konnte. Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Auschra-Antonia Lerch bedanken. Vielen Dank für deine unermüdliche Geduld, deine Liebe und deinen Zuspruch.

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Burak William Cetinkaya, versichere an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Charakterisierung der Oxidschichten von Zink-Magnesium-Überzügen und deren Einfluss auf die Klebeignung“ von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

A rectangular box containing a handwritten signature in black ink. The signature appears to be 'B.W. Cetinkaya' written in a cursive style.

Düsseldorf, den 27. Februar 2022

(Burak William Cetinkaya)