

Analyse von modifizierten Konversionsschichten auf galvanisch Zink mit Hilfe der optischen Glimmentladungsspektrometrie

Dr. rer. nat. Gerd Teichert¹⁾, Dr.-Ing. Bernd Halbedel²⁾, Dipl.-Ing. Marcus Wilke³⁾

1) MFA Weimar

2) Technische Universität Ilmenau

3) Bundesamt für Strahlenschutz, Salzgitter

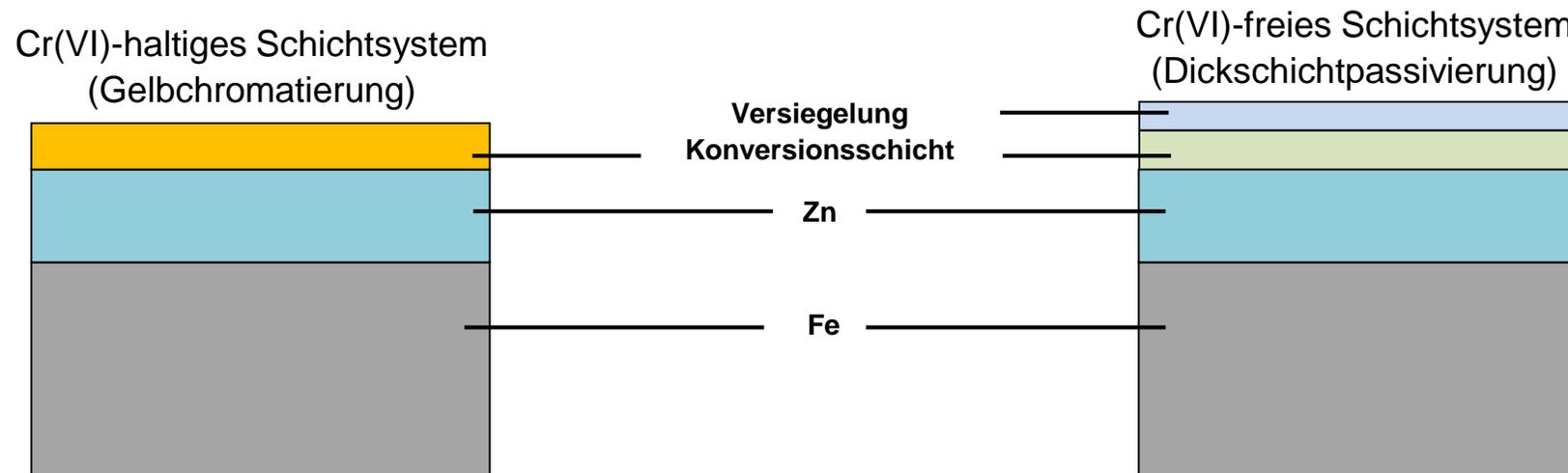
Gliederung:

1. Motivation
1. Bildung von Chromatierungsschichten (Passivierung- bzw. Konversionsschichten)
2. Verbesserung Verschleiß- und Kratzfestigkeit von Dickschichtpassivierungen
3. Schicht- und Partikelcharakterisierung
4. Glimmentladungsspektroskopie
 - a) Besonderheiten bei Passivierungsschichten
 - b) Ergebnisse incl. anderer Untersuchungsmethoden
5. Neues Projekt zur Modifizierung der Passivierungsschichten
6. Zusammenfassung

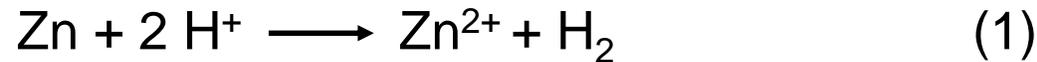
Dank für die finanzielle Unterstützung durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Thüringer Aufbaubank

Motivation

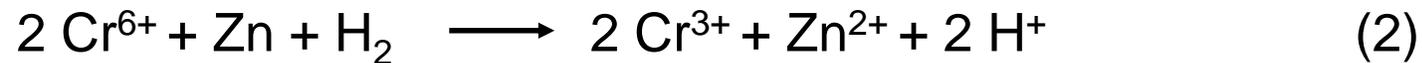
- durch Korrosion jährlicher volkswirtschaftlicher Schaden von 3,5 – 4 % des Bruttonationaleinkommens
- erfordert konsequente und beanspruchungsgerechte Anwendung von Korrosionsschutzmaßnahmen
- entscheidende Rolle spielt die moderne Oberflächentechnik
- mit ca. 30 % nimmt die Galvanotechnik das größte Segment in der Oberflächentechnik ein
- große Einschnitte durch Verbot des Einsatzes Cr(VI)-haltiger Gelb-, Schwarz und Olivchromatierungen für Zink- und Zinklegierungsschichten – excellenter Korrosionsschutz, Selbstheilungseffekt
- Ersatz primär durch Cr(III)-haltige Dickschichtpassivierungen mit Dicken von 200 nm bis 500 nm
- wegen schlechterer Korrosionsschutzeigenschaften zusätzlich organische bzw. silicatische Versiegelungen



Bildung der Chromatierungsschichten/Konversionsschichten Passivierung für Cr(VI)-freie Schichten



Anstieg pH-Wert an Oberfläche durch Protonenverbrauch



Entfällt für Cr(III)-Passivierungen; Cr(III) reagiert auf Grund des pH-Anstiegs sofort bevor es einen stabilen Komplex bilden kann zu einer unlöslichen Zn/Cr-Oxidschicht



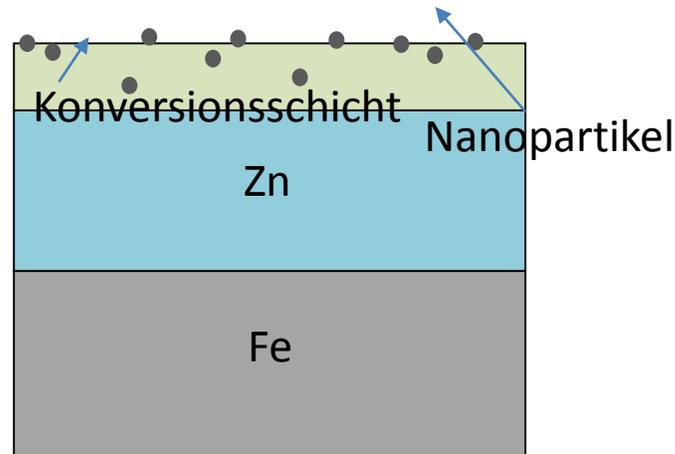
In diese Schichten wird auch Cr⁶⁺ eingebaut, Voraussetzung für Selbstheilung



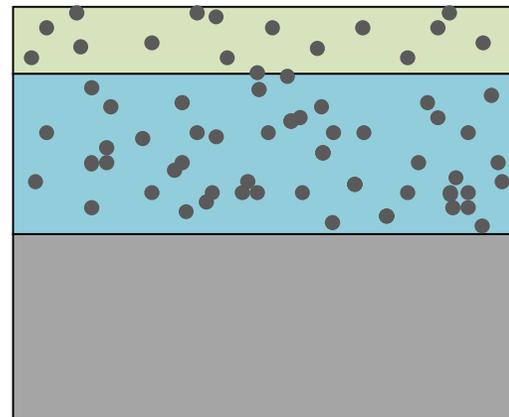
Verbesserung der Verschleiß- und Kratzfestigkeit von Dickschichtpassivierungen

Einbau von oxidischen oder carbidischen Hartstoffpartikeln in die Cr(III)-freie Konversionsschichten
 → Ziel Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch Verbesserung der Verschleiß und Kratzfestigkeit (Trommelware); überwiegend oxidische Partikel im Einsatz

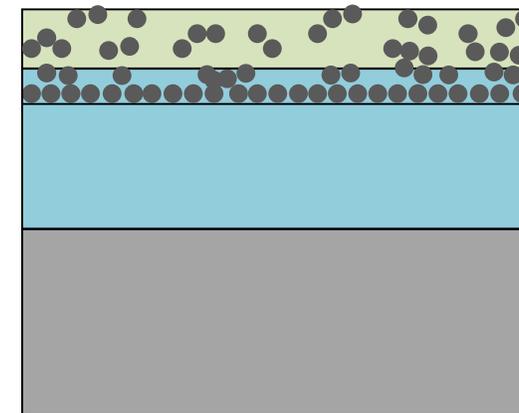
Dickschichtpassivierung
 Partikelquelle:
 Passivierungslösung



Dickschichtpassivierung
 Partikelquelle:
 Zinkdispersionsschicht



Dickschichtpassivierung
 Partikelquelle:
 adsorbierte Partikelschicht
 Duplexzinkschichten



Schicht- und Partikelcharakterisierung

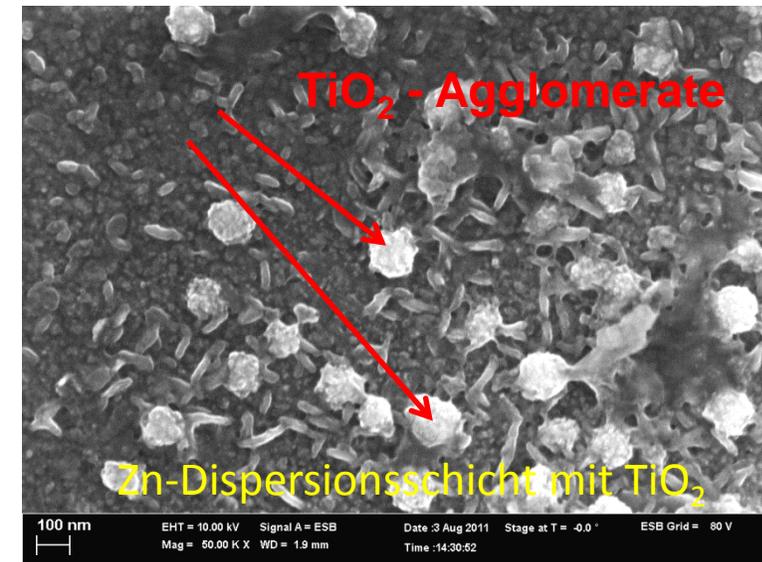
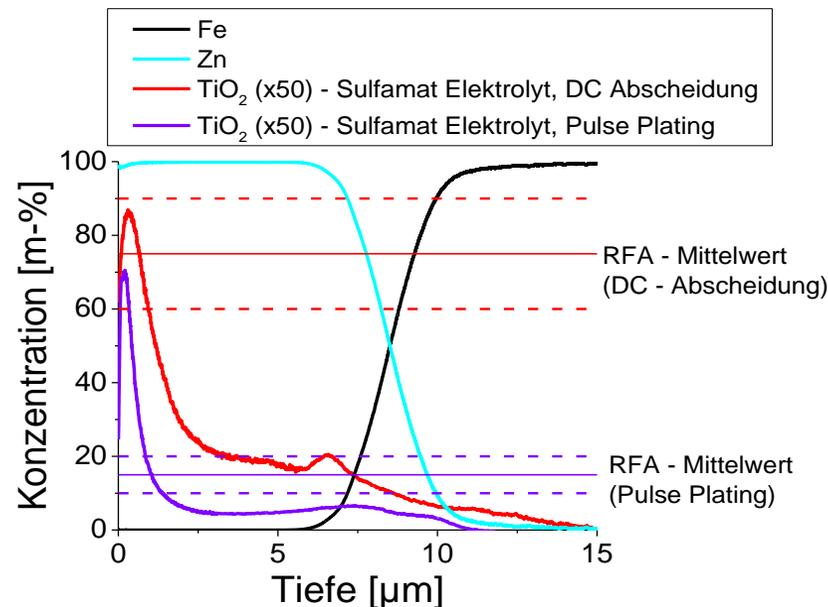
Eigenschaften der Dispersionssysteme schließen standardanalytische Verfahren aus:

- Partikelanalytik in Suspensionen - hohe Elektrolytkonzentrationen
- geringe Schichtdicke Konversionsschicht (200 – 400 nm)
- hohe Oberflächenrauigkeit im Vergleich zur Schichtdicke
- geringer Härte Zink- (40 – 80 HV) und Konversionsschicht
($HM_{\text{Konverss..}} \leq HM_{\text{Zink}}$) beeinflusst Härtemessungen

→ Auswahl und Anpassung von Analyseverfahren notwendig für korrekte Messergebnisse

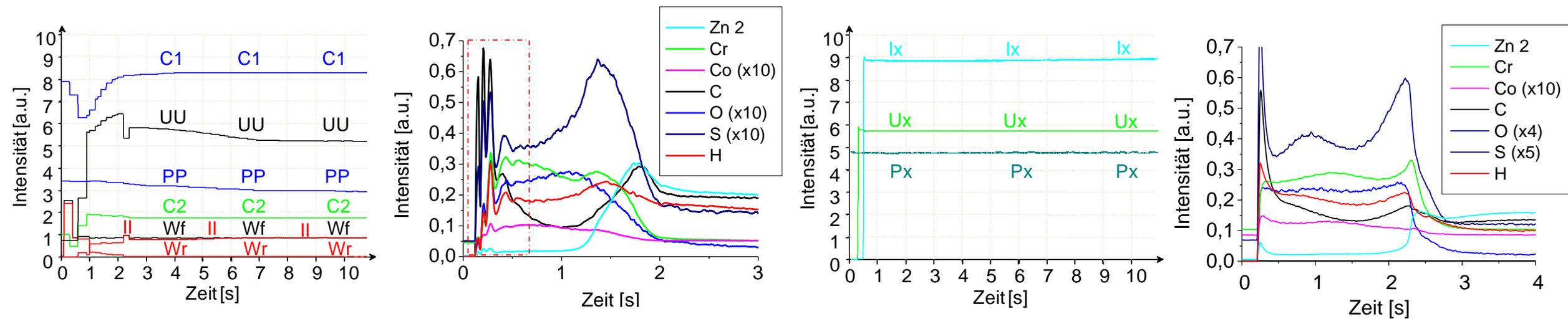
Oberflächenadsorption und Referenzverfahren

- Oberflächenadsorption bzw. oberflächennaher Einbau von Nanopartikeln und Agglomeraten häufiges Erscheinungsbild in Dispersionssystemen
 - in vielen Literaturstellen werden mittels EDX- oder RFA-Messungen bestimmte Partikelgehalte angegeben, diese sind aber aufgrund der OF-Adsorption häufig verfälscht
- nur Tiefenprofilverfahren geeignet inhomogenen Partikeleinbau abzubilden, EDX und RFA führen aufgrund der Oberflächensensitivität und Annahme homogener Schichtzusammensetzungen zu Fehlbestimmung



Einfluss RF-Generator und Probenkühlung auf Messergebnisse

- Freischwinger ermöglicht saubere Abbildung der dünnen Passivierungsschichten durch schnellere Stabilisierungszeiten ($\ll 10\text{ms}$) im Vergleich zu dem früheren Matchbox-System
- Probenkühlung verhindert thermische Schädigung der amorphen Passivschichten infolge Temperatureintrag während Messung / Sputterabtrag \rightarrow reproduzierbare Ergebnisse

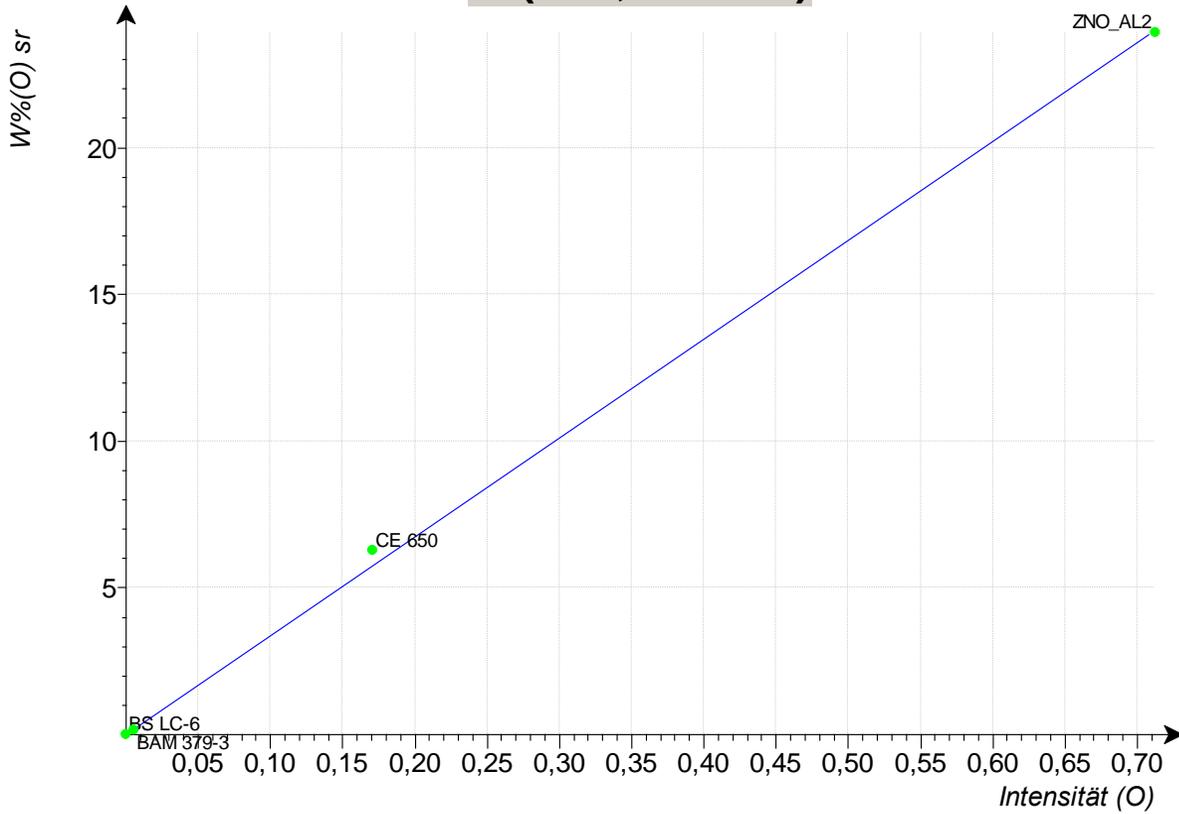


Matchbox – System

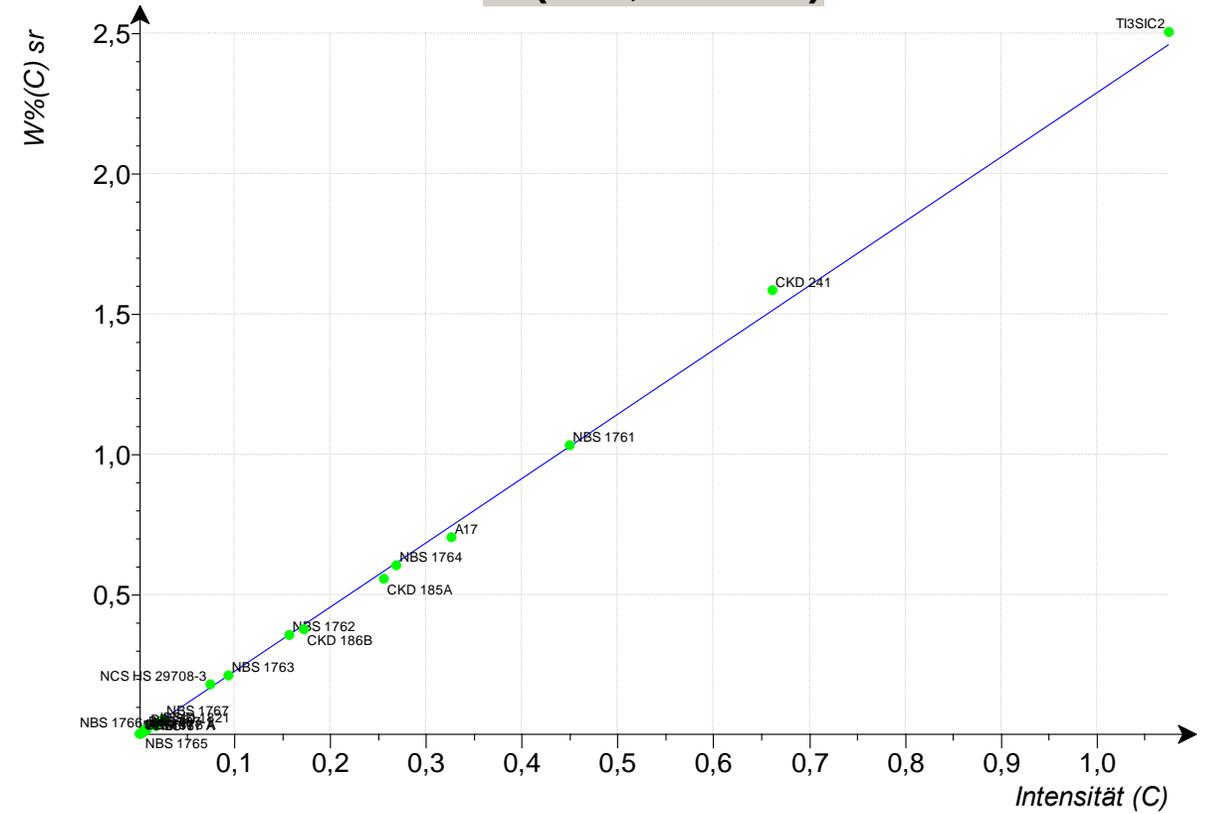
Freischwinger - System

Weitere Kalibrierkurven

O (130,217 nm)

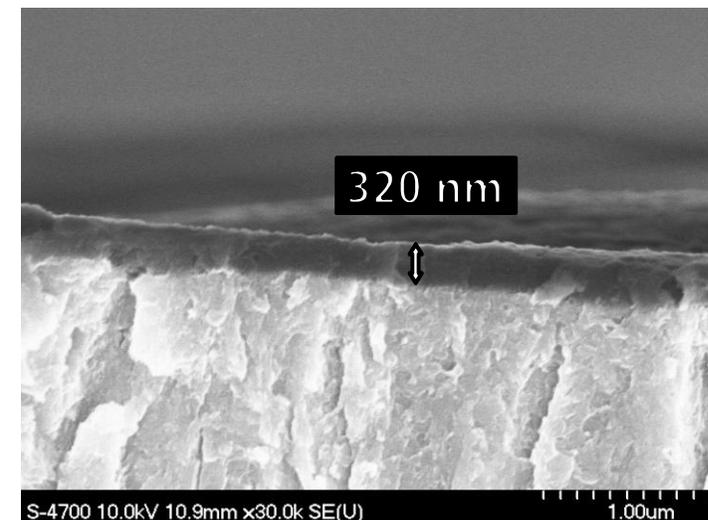
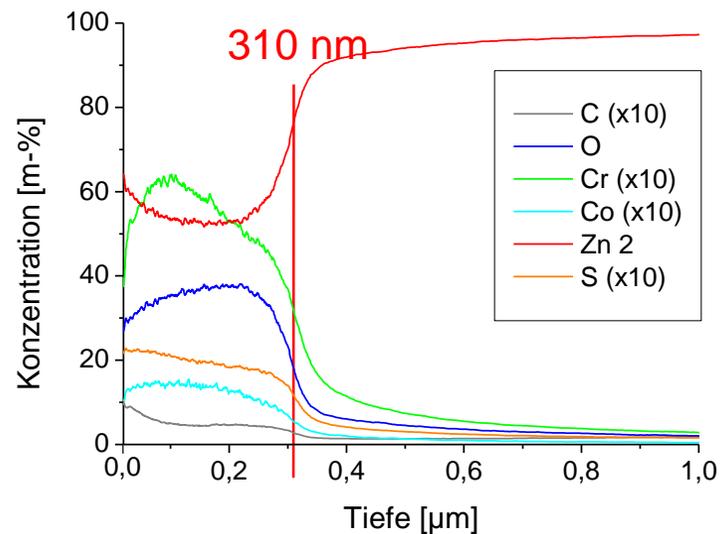


C (156,143 nm)



Schichtdicke der Passivierungsschichten SLOTAPAS HK 30 (Fa. Schlötter)

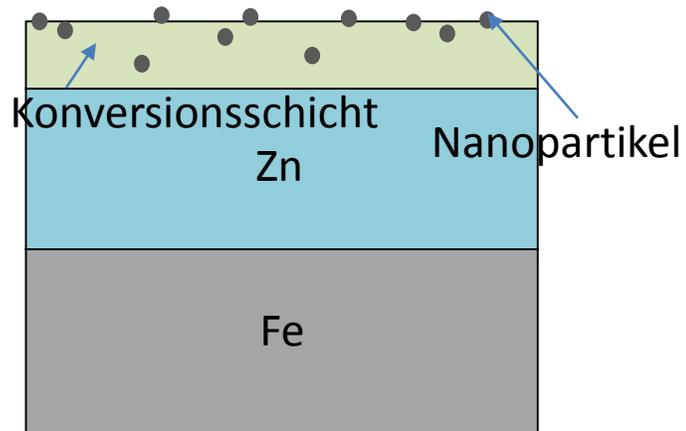
Tauchzeit	Bruchkante - REM	Ellipsometrie	GDOES _{korr.}
75 s	254 nm	260 nm	250 nm
120 s	326 nm	330 nm	320 nm
300 s	578 nm	630 nm	610 nm



Lösungsansätze Partikeleinbau

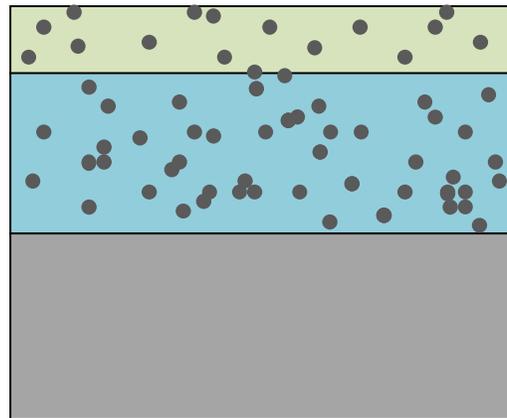
Dickschichtpassivierung

Partikelquelle:
Passivierungslösung



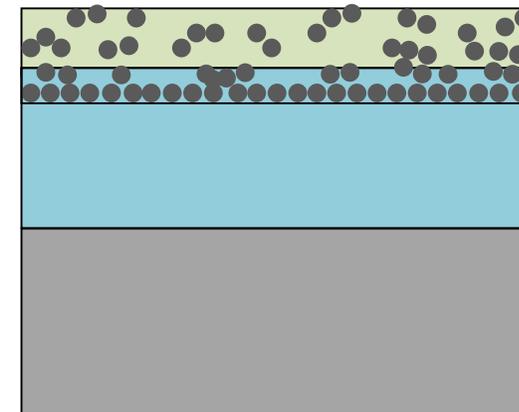
Dickschichtpassivierung

Partikelquelle:
Zinkdispersionsschicht



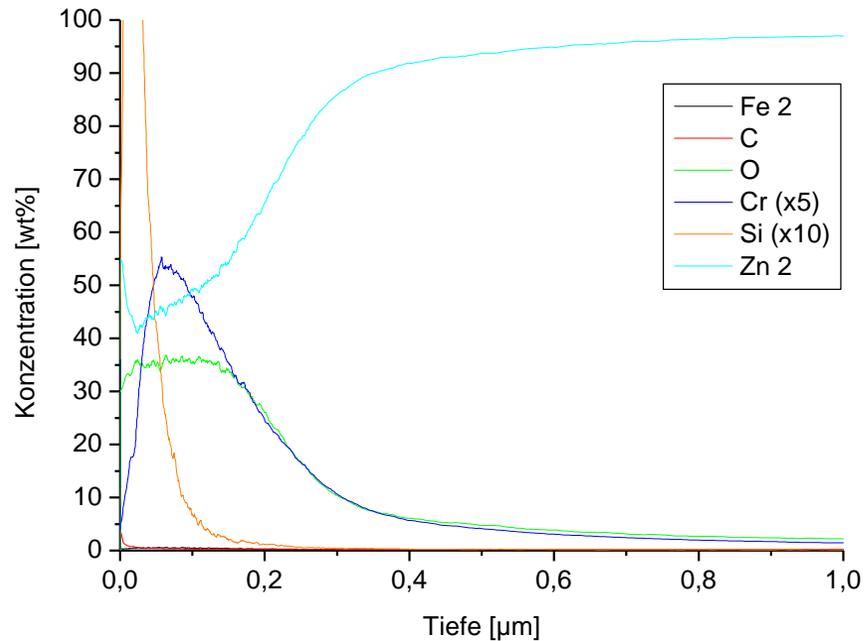
Dickschichtpassivierung

Partikelquelle:
adsorbierte Partikelschicht
Duplexzinkschichten



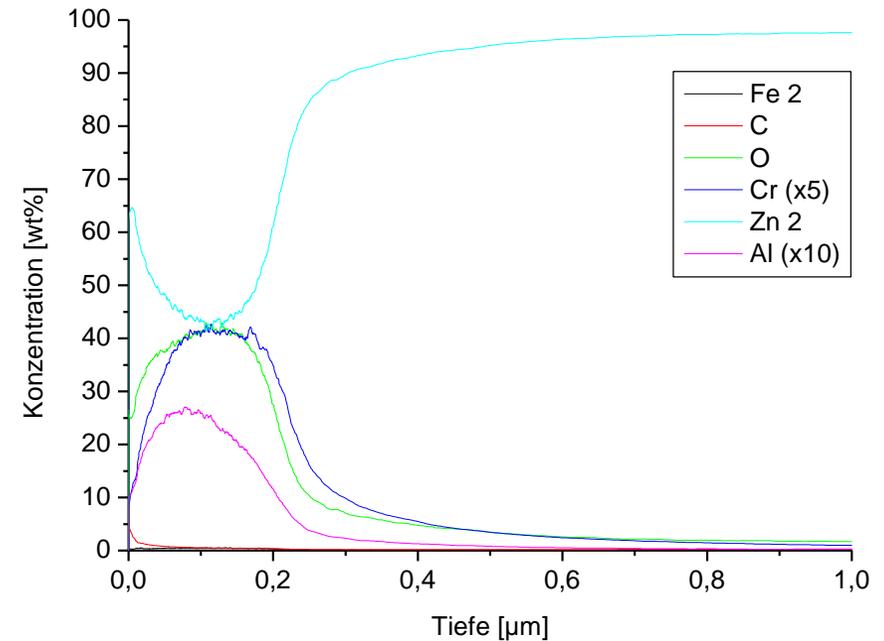
Partikelquelle Passivierungslösung

AERODOSP WK1330 – Partikel SiO_2



- Ablagerung auf Passivierungsoberfläche
- < 4 m-% SiO_2

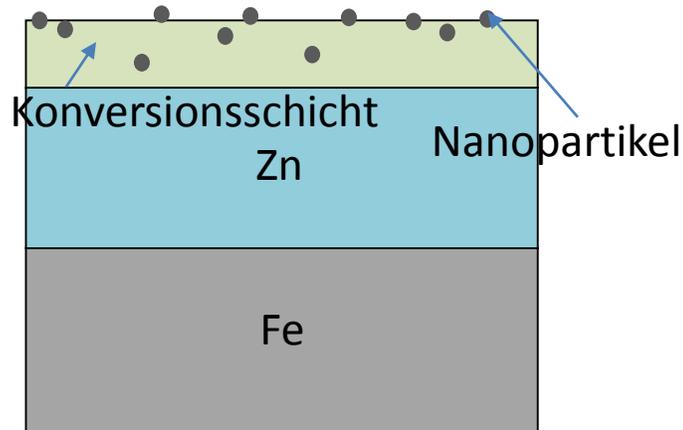
AERODISP W440 – Partikel Al_2O_3



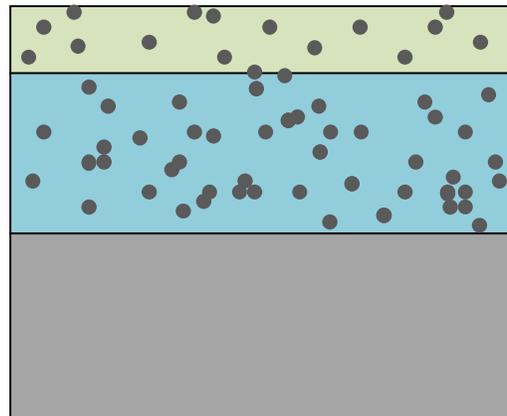
- Partikel in Passivierungsschicht
- Konzentration < 2 m-% Al_2O_3

Lösungsansätze Partikeleinbau

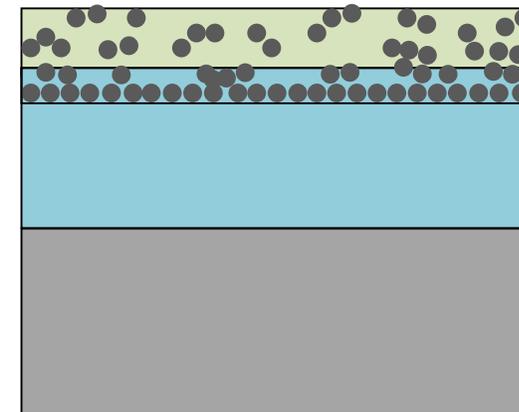
Dickschichtpassivierung
 Partikelquelle:
 Passivierungslösung



Dickschichtpassivierung
 Partikelquelle:
 Zinkdispersionsschicht



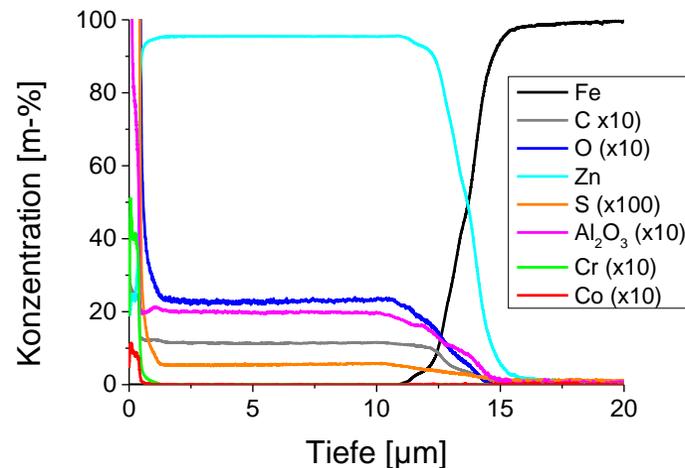
Dickschichtpassivierung
 Partikelquelle:
 adsorbierte Partikelschicht
 Duplexzinkschichten



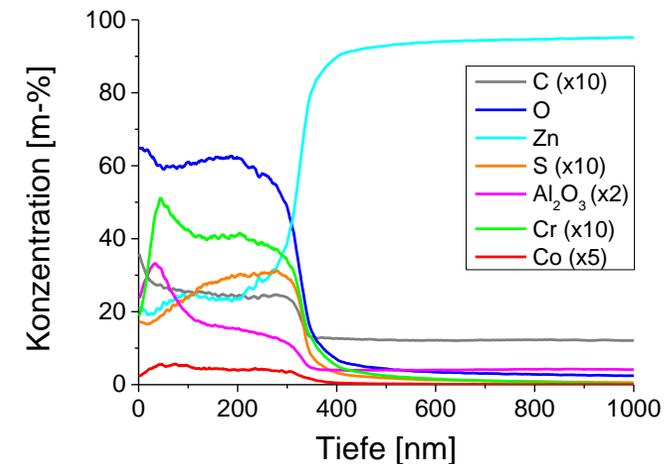
Zinkdispersionsschichten – Vergleich DC-Abscheidung und Puls Plating

- Elektrolytsuspension auf Basis SLOTANIT OT (Fa. Schlötter) mit 20 g/l Al_2O_3 (pyrolytisch hergestellt bei Evonik, Partikelgröße 13 nm)
 - Elektrosterische Stabilisierung mit einem Polycarboxylatether (PCE)
 - Zusatz eines amphoteren Tensids
- DC- Abscheidung 1 - 4 A/dm², gleichmäßiger Einbau von ca. 1 Masse-% Al_2O_3
- Puls-Plating mit 100 ms/900 ms; 0,5 - 2 A/dm², gleichmäßiger Einbau von ca.2,5 Masse-% Al_2O_3
- Passivierung mit SLOTAPAS HK10 (Fa. Schlötter), bis ca. 5 Masse-% Al_2O_3

Dispersionsschicht Puls-Plating



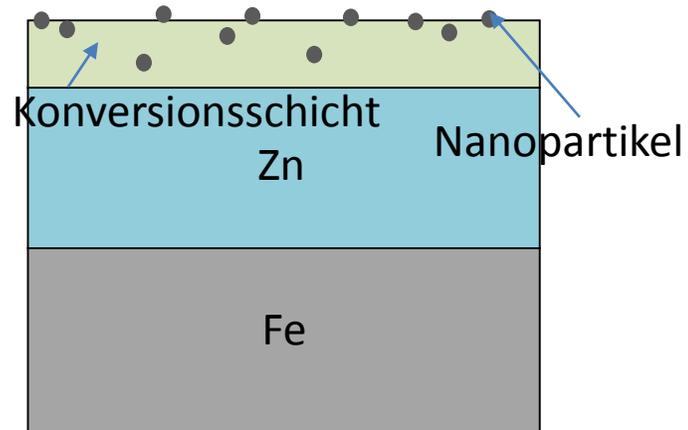
Passivierungsschicht



Lösungsansätze Partikeleinbau

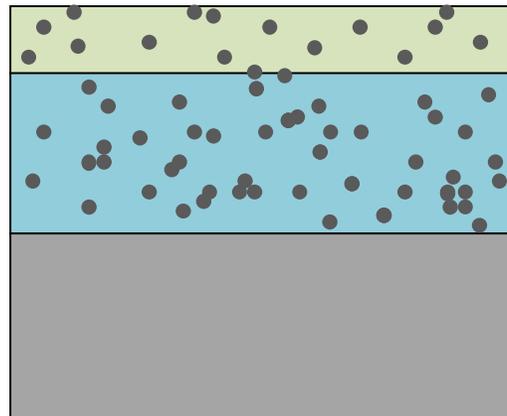
Dickschichtpassivierung

Partikelquelle:
Passivierungslösung



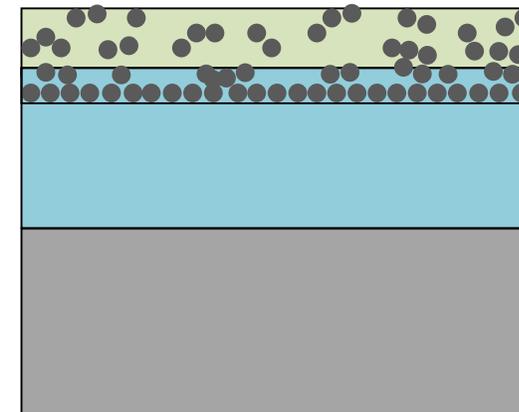
Dickschichtpassivierung

Partikelquelle:
Zinkdispersionsschicht

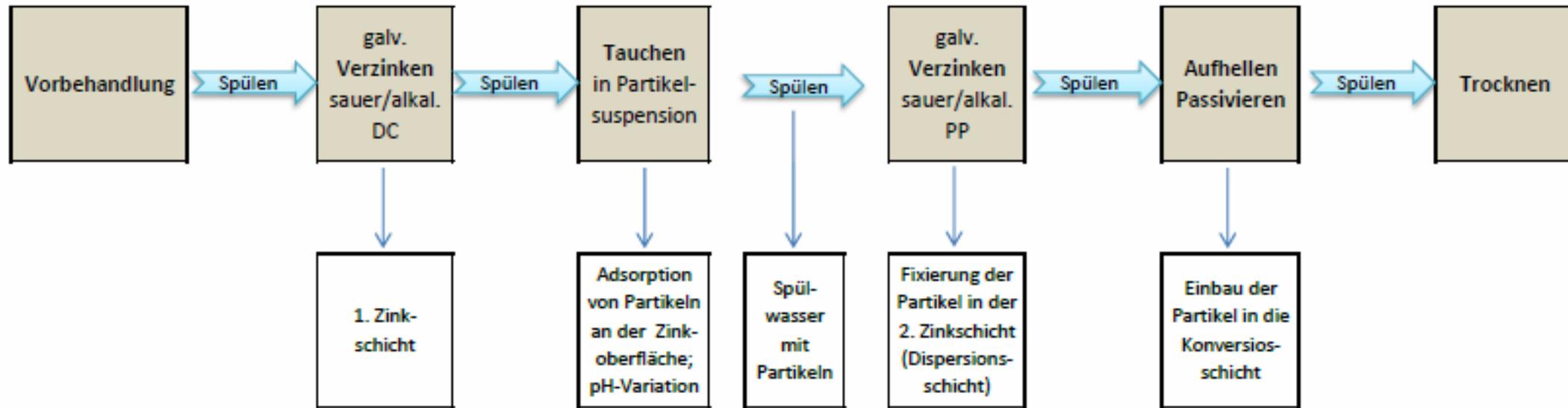


Dickschichtpassivierung

Partikelquelle:
adsorbierte Partikelschicht
(Duplexzinkschichten)



Schematischer Verfahrensablauf Duplexzinkschichten



Partikelquelle – adsorbierte Partikel

- Erste Zinkschicht ca. 15 μm
- Adsorption Al_2O_3
- Zweite Zn-Schicht ca. 2 μm – Einbau der Al_2O_3 -Partikel, 1 - 2 m-%
- Passivierungsschicht mit Partikelgehalt 10 - 25 m-% Al_2O_3



AMTLICHE PRÜFSTELLE
Akreditiertes Prüflaboratorium

MTPA Weimar
Außenstelle Ilmenau
Gustav-Kirchhoff-Str. 5
98693 Ilmenau

Probenbezeichnung
1306/01_3

GDS-Bedingungen:
550V, 60mA / 2,0 hPa

Datum/Zeit:
18.06.2013 14:30:25

Fe 2 - (x 10000)

C - (x 10)

O

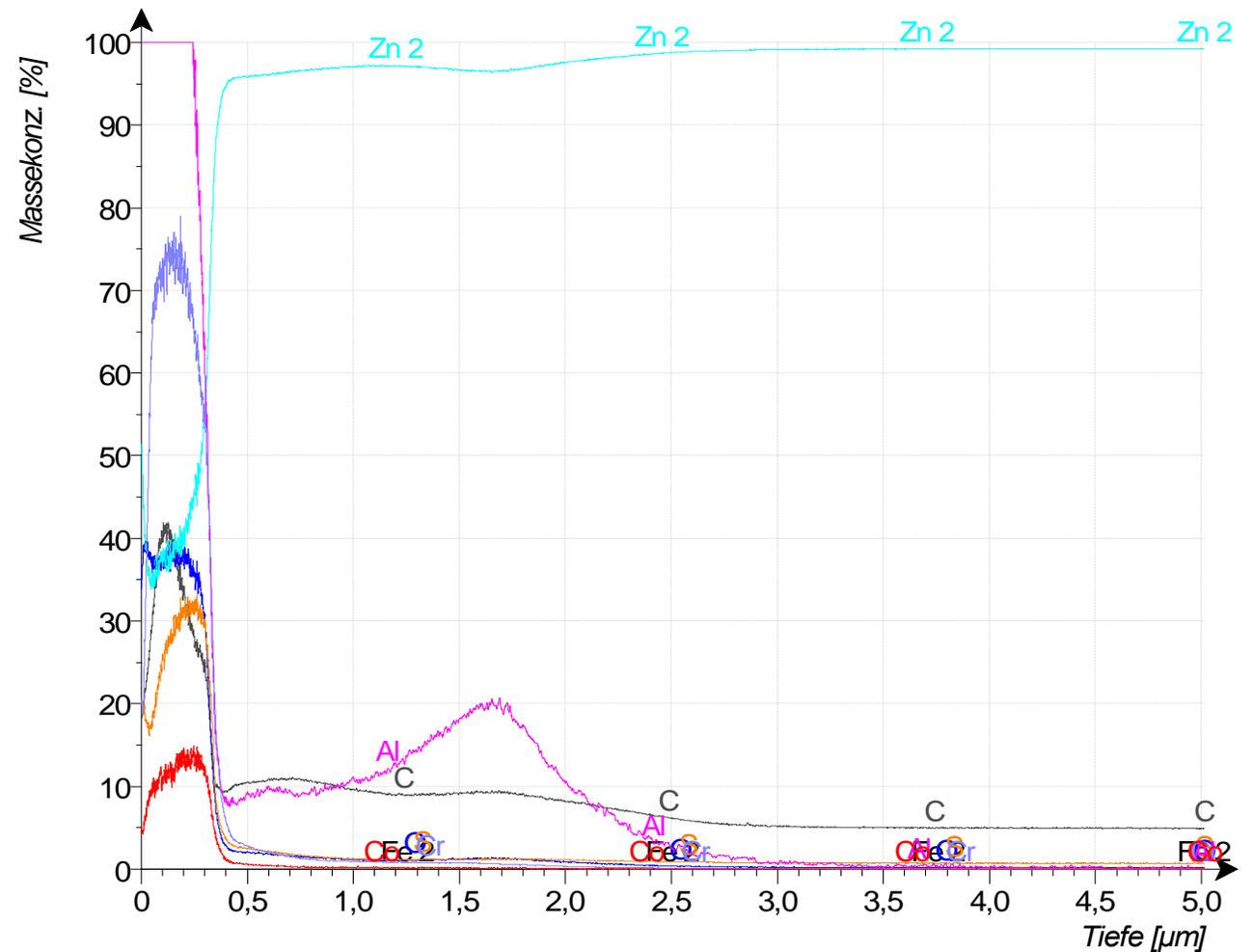
Zn 2

S - (x 10)

Al - (x 18,9)

Cr - (x 10)

Co - (x 10)



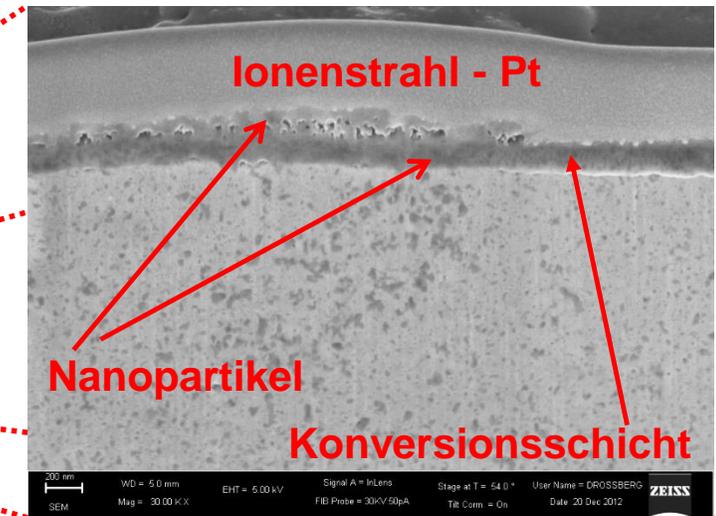
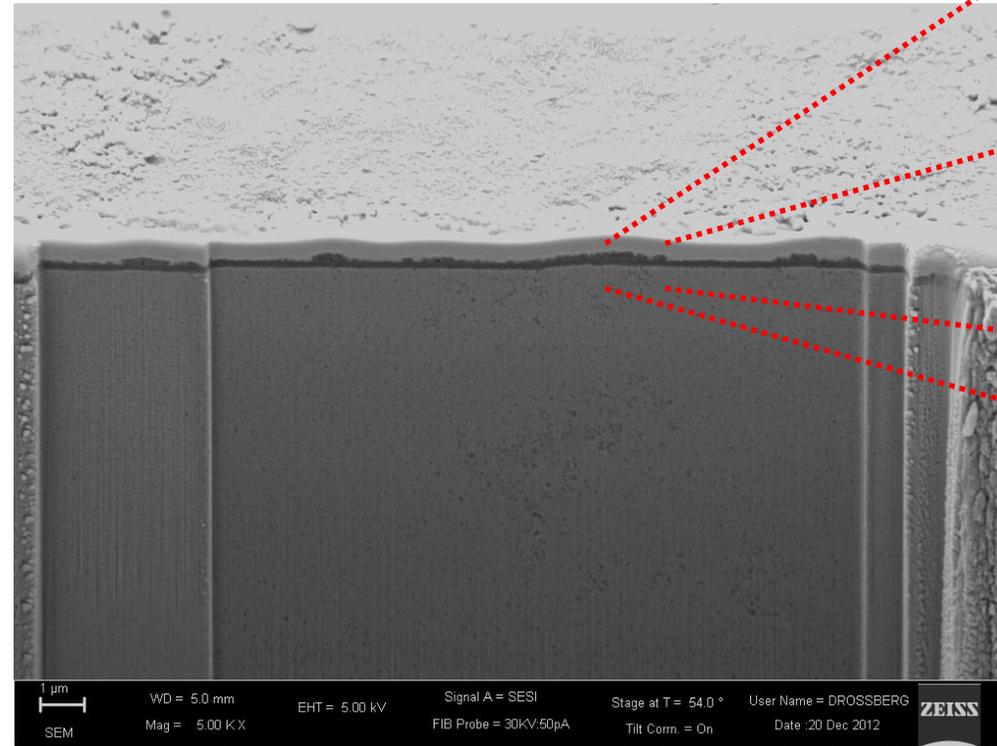
Diskussion der Ergebnisse

Partikelherkunft	Passivierungslösung	Zinkdispersionsschicht	Duplex-Zinkschichten
Probleme	Partikel vorrangig an der Oberfläche, ganz extrem bei SiO ₂	Stabilität der partikelhaltigen Elektrolyte	Haftfestigkeit der adsorbierten Partikel
Ergebnisse	Geringe Einbauraten < 2 m-% für Al ₂ O ₃ < 4 m-% für SiO ₂	9 – 13 m-% Al ₂ O ₃ bisher nur im Labor, im größeren Maßstab noch keine stabile Elektrolyte für die Dispersionsabscheidung	bis 20 m-% für Al ₂ O ₃ im Labor bis 6 m-% für Al ₂ O ₃ im Demonstrator bis 10 m-% für SiC im Labor

FIB-Schnitt durch System galv. Zn / Zn-Dispersionsschicht / Passivierung

homogener Partikeleinbau kann im FIB – Schnitt bestätigt werden

- kleine Agglomerate auf der Oberfläche
- eingebaute Agglomeratgröße entspricht Messungen in Ausgangsdispersion ($d_{50} = 60 \text{ nm}$)

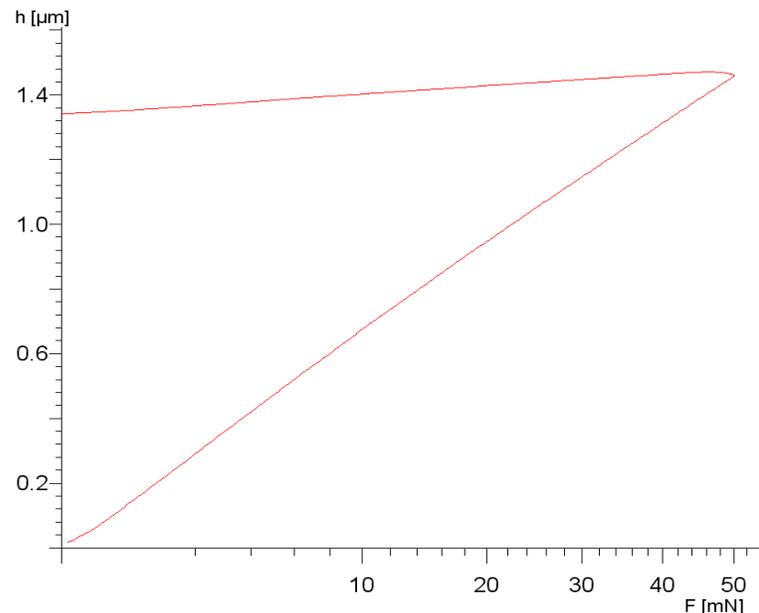


Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der FIB - Schnittfläche

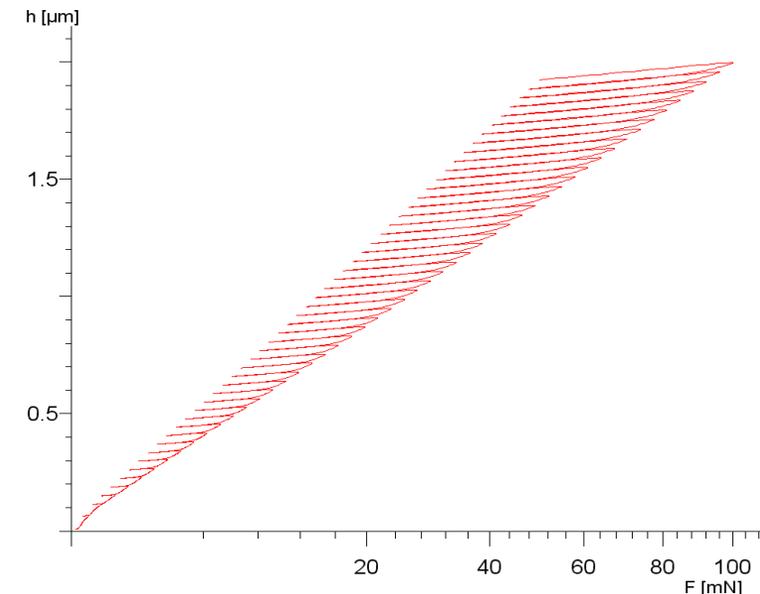
Instrumentierte Eindringprüfung - Martenshärte

- ermöglicht Härtebestimmung dünner Schichten durch Prüfkräfte bis in den pN – Bereich
- Probleme Passivierungsschichten:
 - geringe Härte Gesamtsystem (Passivierung + Zink)
 - hohe Oberflächenrauigkeit
- nur durch konsequente Optimierung Prüfregime, Substratrauigkeit und Schichtdicken sind sinnvolle Messungen möglich
- ESP – Modus ermöglicht Aussagen zum Härteverlauf bzw. Inhomogenitäten im System

1 Be- und Entlastungszyklus

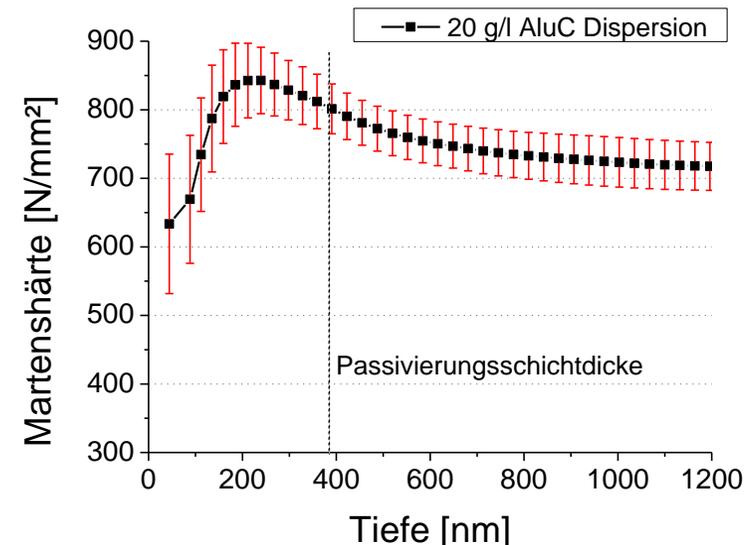
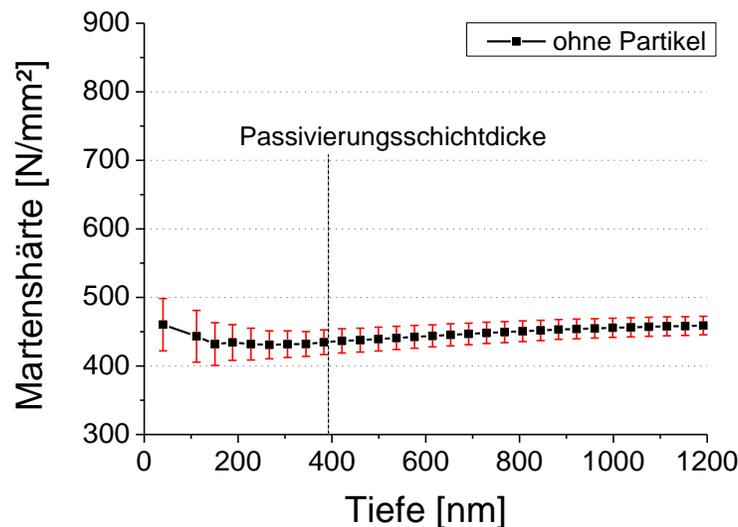


ESP – Modus



Martenshärtemessungen am System galv. Zn / Zn-Dispersionsschicht mit 20 g/l AluC / Passivierung

- Martenshärte Zinkschicht steigt infolge Partikeleinbau (GD-OES 0,6 m-% Al₂O₃)
 - 450 N/mm² (Martenshärte) - ohne Partikel (~ 50 HV)
 - 700 N/mm² (Martenshärte) - 20 g/l AluC (~ 80 HV)
- Partikelagglomerate an der Passivierungsoberfläche und teilweise eingebaute Agglomerate führen zu einer Erhöhung über den gesamten Schichtbereich
 - bis 850 N/mm² (Martenshärte) in der Konversionsschicht (~ 120 HV)

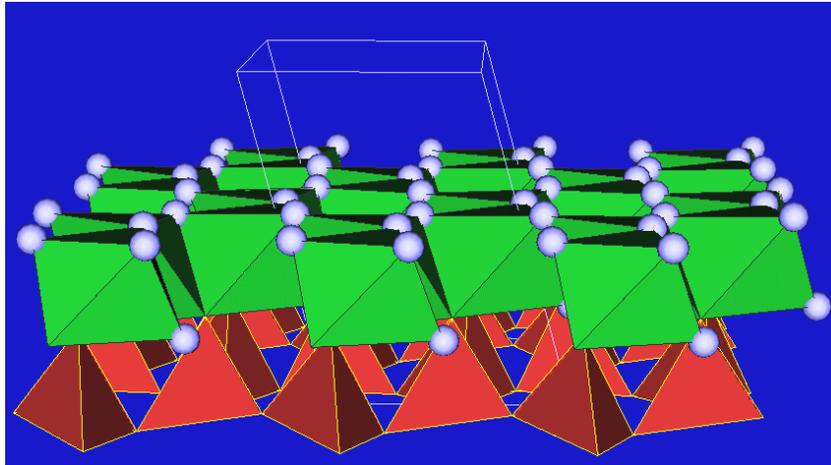


Neues Projekt – Modifizierung der tribologische Eigenschaften der Konversionsschicht

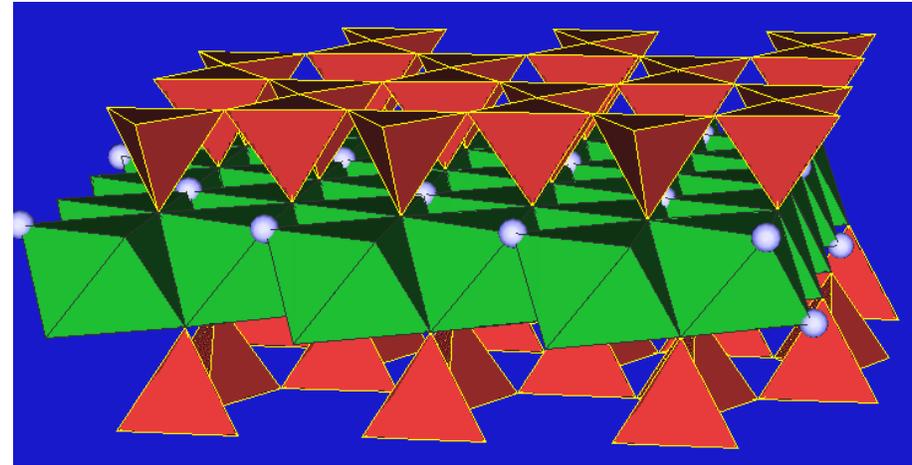
Einbau von Schichtsilicaten in die Passivierungsschicht (z. Z. Kaolinit)

- Nutzung der Spaltbarkeit der Schichtsilikate und des damit möglichen Gleitens der Schichtpakete → Tribologie, reibungsarme Schichten
- Nutzung der Barrierewirkung für Korrosionsschutz – dazu hohes Aspektverhältnis notwendig
- Erhöhung des Aspektverhältnisses durch
 - Delamination durch Nutzung Scherkräfte (Mahlprozess)
 - Delamination durch Interkalation oder Wärmebehandlung
 - Einfluss auf Stabilität Suspension
- Adsorption der Schichtsilicate auf der Zn-Schicht, Fixierung, Passivierung

Schichtsilicate

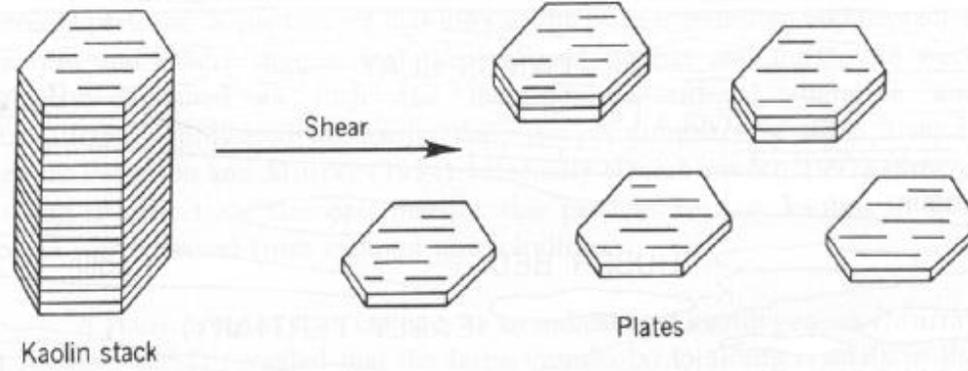
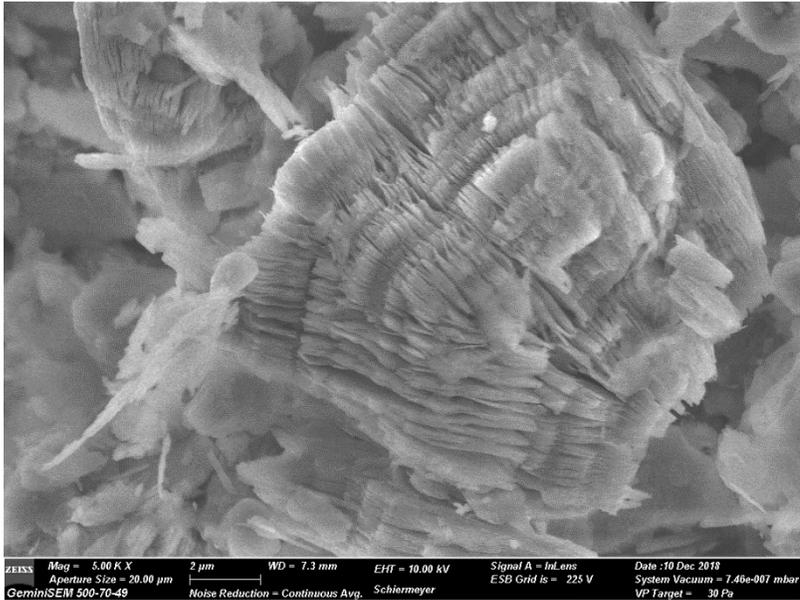


Zweischichtsilicate - Kaolinit

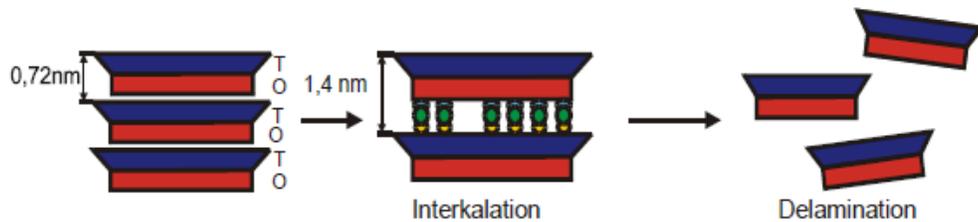


Dreischichtsilicate – Talk, Montmorillonit

Delamination der Schichtsilicate



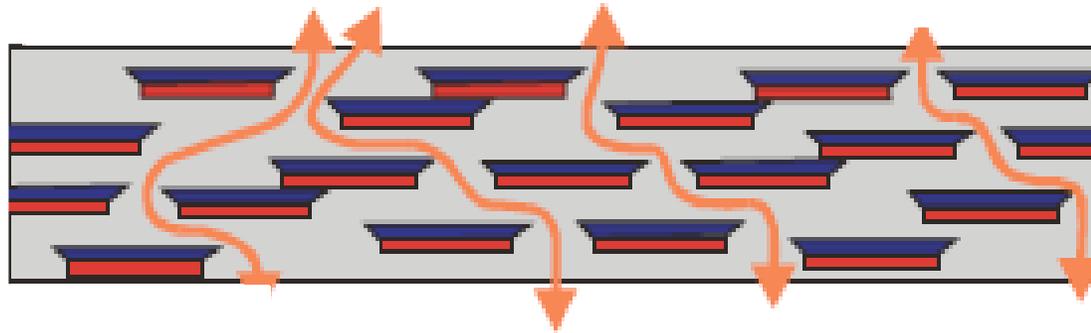
Nutzung Scherkräfte



Direkte und indirekte Interkalation (z. B. Kaliumacetat, HEMA) in Verbindung mit Polymerisaton

Kombination der Methoden

Korrosionsschutz Barrierewirkung



Verlängerung Diffusionswege

- Aspektverhältnis
- Ausrichtung der Partikel (Textur)

Extreme Aspektverhältnis der delaminierten Schichtsilicate und zu erwartende Texturen bringen neue Herausforderungen an Schicht- und Partikelcharakterisierung

- GD-OES an diesen Passivierungsschichten (Einfluss Partikelmorphologie auf Sputterprozess usw.)
- Röntgendiffraktometrie (quantitative Phasenanalyse, Charakterisierung Interkalations- und Delaminierungszustand)
- Partikelgrößenbestimmung in den Suspensionen usw.

Zusammenfassung

- Multimatrix-Kalibrationen erlauben Tiefenprofilierung komplexer Schichtsysteme incl. Dispersionsschichten mit unterschiedlichen Abtragsraten
 - Oberflächenanalytische Verfahren (EDX, RFA) erlauben keine Aussagen zum Partikeleinbau
- Hohe Tiefenauflösung sowie Nachweisgrenzen für leichte Elemente wie N, C, O und H (nitridische, carbidische und oxidische Nanopartikel) auch bei technischen Substraten mit $R_a > 1 \mu\text{m}$
- Gepulste HF-Analyse:
 1. Verringerung der Abtragsrate für dünne Schichten
 2. Verbesserung der Tiefenauflösung
 3. Minimierung Wärmeeintrag in die Probe (zusätzliche Nutzung Probenkühlung)
- Vorteile für Charakterisierung Dispersionsschichten
 - Sichere Zuordnung zur Art des Partikeleinbaus
 - Oberflächenadsorption
 - homogener Einbau
 - Gradientenschichten
 - Hohe Nachweisgrenze bis 0,1 ppm (geringe Einbaurate)
 - Kurze Messzeiten, geringe Anforderungen an Probenvorbereitung, hoher Probendurchsatz

Ich danke für ihre Aufmerksamkeit und
wünsche allen eine gute Heimreise