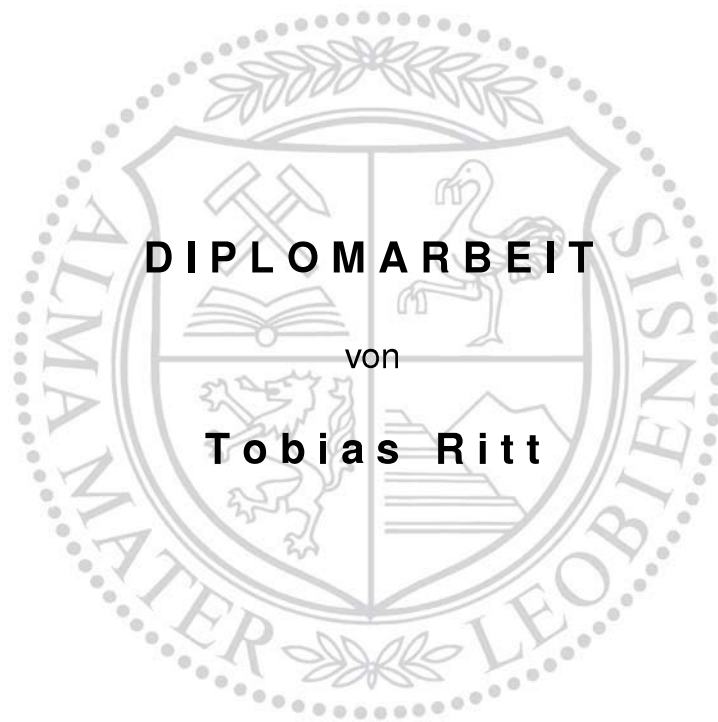


Montanuniversität Leoben

Herstellung und Charakterisierung von Eisen-Zink-Phasen



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit der voestalpine Stahl Linz GmbH durchgeführt.

Linz, Februar 2013

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbst verfasst und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel durchgeführt zu haben.

Linz, Februar 2013

(Tobias Ritt)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit der voestalpine Stahl Linz GmbH und dem Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben.

Ermöglicht wurde mir die Abfassung diese Arbeit von DI Josef Faderl, MBA, Leiter der F&E Oberflächentechnik der voestalpine Stahl Linz GmbH. Der Arbeitsplatz inmitten des Teams der F&E Oberflächentechnik, der mir für den Gesamtzeitraum meiner Arbeit von Mai 2012 bis Februar 2013 zur Verfügung gestellt wurde, schuf ein ausgezeichnetes Arbeitsumfeld für die Abfassung der Diplomarbeit.

Prof. Dr. Paul H. Mayrhofer danke ich für die Übernahme der Betreuung seitens der Universität, die genaue Begutachtung der Arbeit sowie die Unterstützung bei Versuchsplanungen und -durchführungen.

Mein besonderer Dank gilt DI Siegfried Kolnberger und Dr. Martin Rosner für die intensive Betreuung seitens der voestalpine. Die Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei Fragen jeglicher Art haben maßgeblich zur Qualität dieser Arbeit beigetragen.

Mein Herzlicher Dank gebührt außerdem Ernst Commenda und DI Thomas Steck, die mich ins besonders bei Versuchsdurchführungen zur elektrolytischen Abscheidung enorm unterstützten.

Bei Frau Dr. Andrea Bachmaier möchte ich mich zudem für die tatkräftige Unterstützung der HPT-Probenherstellung am ESI Leoben bedanken.

Mein Dank gebührt Prof. Dr. Christoph Eisenmenger-Sittner und Stefan Eder von der TU Wien, die mir die Versuchsdurchführungen an der Magnetronsputteranlage am Institut für Festkörperphysik ermöglichten und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Weiterer Dank gebührt außerdem dem gesamten Mitarbeiterstamm der F&E-Oberflächentechnik. Das äußerst angenehme Arbeitsklima und die gute Stimmung in der Abteilung trugen in hohem Maße zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die langjährige und vielseitige Unterstützung während meiner Studienzeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	2
1.2 Zielsetzung	2
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Presshärten	3
2.1.1 Stand der Technik	3
2.1.2 Presshärten – der Verarbeitungsprozess	4
2.1.3 phs-ultraform	7
2.2 Schichtsystem Eisen-Zink	7
2.2.1 Alpha-Fe mit gelöstem Zink	9
2.2.2 Γ -FeZn	9
2.2.3 Γ_1 -FeZn	10
2.2.4 δ -FeZn	10
2.2.5 ζ -FeZn	10
2.2.6 Schicht- und Phasenentwicklung bei <i>phs-ultraform</i>	11
2.3 Phasenherstellung	11
2.3.1 Elektrochemische Abscheidung	12

2.3.2	High Pressure Torsion	15
2.3.3	Physical Vapour Deposition	15
3	Anlagen und Geräte	17
3.1	Anlagen zur Schichtherstellung	17
3.1.1	Experimentelle elektrolytische Zelle	17
3.1.2	Elektrolytische Laborbeschichtungsanlage	17
3.2	Geräte zur Schichtcharakterisierung	19
4	Versuche zur Schichtherstellung	21
4.1	Elektrochemische Mehrschichtabscheidung	21
4.1.1	Eisenabscheidung	22
4.1.2	Zinkabscheidung	22
4.1.3	Schichtaufbau	22
4.2	Elektrochemische Legierungsabscheidung	23
5	Ergebnisse	28
5.1	Herstellung von α -Fe(Zn)	29
5.1.1	α -Fe(8%Zn)	30
5.1.2	α -Fe(13%Zn)	33
5.1.3	α -Fe(20%Zn)	35
5.1.4	Vergleich der α -Fe(Zn)-Proben	38
5.1.5	Zusammenfassung Ferritherstellung	38
5.2	Γ -Phase	39
5.3	Γ_1 -Phase	42
5.4	δ -FeZn	44
6	Zusammenfassung und Ausblick	48
6.1	Zusammenfassung	48

6.2 Ausblick	49
A Weitere Versuche und Ergebnisse	50
A.1 Elektrochemische Mehrschichtabscheidung	50
A.1.1 Versuche und Ergebnisse	50
A.1.2 Fazit	56
A.2 Physikalische Dampfphasenabscheidung	57
A.2.1 Versuche und Ergebnisse	57
A.2.2 Fazit	60
A.3 High Pressure Torsion Phasenherstellung	60
A.3.1 Versuche und Ergebnisse	60
A.3.2 Fazit	62
 Literaturverzeichnis	 64

Einleitung

Die Automobilindustrie stellt seit jeher hohe Anforderungen an die Forschungs- und Entwicklungsabteilungen von Stahlherstellern. Dies führt zu laufenden Neuentwicklungen und ständig neu gesetzten Maßstäben.

Von der Automobilindustrie wurden bis in die 1980er Jahre vorwiegend zwei Stahlsorten verarbeitet. Dieses Bild hat sich seither jedoch stark gewandelt. Während damals Stahlbauteile entweder aus Tiefziehstählen oder aus mikrolegierten Stählen hergestellt wurden, ist bis heute das verfügbare Werkstoffspektrum deutlich gewachsen. Nachdem um 1980 erste Lieferungen höherfester Stähle die Serienproduktion erreichten, wurde die Werkstoffentwicklung enorm vorangetrieben. Heute stehen der Automobilindustrie mehr als 200 Stahlsorten für verschiedenste Anforderungsbereiche zur Verfügung [1].

Ein relativ junges Werkstoffkonzept ist jenes der presshärtenden Stähle. Diese Werkstoffgeneration zeichnet sich durch ein hervorragendes Umformverhalten bei höchster Bauteilfestigkeit aus. Mit der Entwicklung von *phs-ultraform* ist es der *voestalpine* gelungen, dieses Werkstoffkonzept um den kathodischen Korrosionsschutz zu ergänzen. Technologien, an denen Forschungsabteilungen namhafter Automobilhersteller bis vor wenigen Jahren noch zweifelten, wurden mittlerweile bis zur Marktreife vorangetrieben. Der heutige Stand der Technik ermöglicht es, verzinktes Stahlband prozesstauglich für die Presshärtung darzustellen.

Unter dem Namen *phs-ultraform* ist ein hochfester Stahl erhältlich, welcher neben exzellentem Korrosionsschutz auch hervorragende Verarbeitungseigenschaften aufweist. Im Herstellzyklus entsteht aus einem feuerverzinkten Kaltband ein verzinktes Warmumformteil mit hoher Maßgenauigkeit und Festigkeiten von etwa 1500 MPa. Die durchdachte Kombination von mehreren Arbeitsschritten in einem Werkzeug ermöglicht eine äußerst kosteneffiziente Fertigung von Bauteilen für höchste Beanspruchungen. Der Einsatz von *phs-ultraform* in modernen Autokarosserien führt am Beispiel des aktuellen 5er BMW (Baureihe F10) zu einer Gewichtseinsparung von 23 kg je Fahrzeug [2].

1.1 Problemstellung

Während dem Presshärteprozess von *phs-ultraform* erreicht das Werkstück eine Temperatur von etwa 900 °C. Die Zinkschicht, welche bei 420 °C aufschmilzt, wandelt sich dabei in eine komplexe Eisenzinkschicht um. Durch die Reaktion mit der Atmosphäre bilden sich zudem komplexe Oxide. Besonders die Kinetik dieser Reaktionen ist noch weitgehend unerforscht. Auch die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften des mehrphasigen Schichtkomplexes konnten bisher noch nicht im Detail untersucht werden. Es sollen daher die einzelnen Gefügebestandteile, aus welchen das Schichtsystem eines *phs-ultraform* Bauteiles aufgebaut ist, gezielt hergestellt werden, um diverse Untersuchungen zu ermöglichen.

1.2 Zielsetzung

Im Zuge der Austenitisierung von *phs-ultraform* reagiert die Zinkschicht mit dem Stahlgrundwerkstoff. Dadurch kommt es zur Ausbildung verschiedener Phasen, wie sie dem *FeZn*-Phasensystem entsprechen. Abhängig von Reaktionszeit und Temperatur variiert die genaue Zusammensetzung der Schicht.

Um ein besseres Verständnis für das gesamte Schichtsystem zu erlangen, sind Kenntnisse über grundlegende Eigenschaften der einzelnen Gefügebestandteile unumgänglich. Für diesen Zweck sollen gezielt Proben hergestellt werden, welche jeweils nur genau eine Phase beinhalten und sich für die Bestimmung diverser Werkstoffeigenschaften eignen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die folgenden Phasen für weiterführende Untersuchungen herzustellen:

- α -*Fe*(*Zn*) mit verschiedenen Zinkanteilen von ca. 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%
- Γ -*FeZn* mit ca. 74 Gew.-%_{Zn}
- Γ_1 -*FeZn* mit ca. 82 Gew.-%_{Zn}
- δ -*FeZn* mit ca. 91 Gew.-%_{Zn}

Theoretische Grundlagen

2.1 Presshärten

2.1.1 Stand der Technik

In den letzten Jahrzehnten dominiert in der Automobilindustrie ein klarer Trend in Richtung Sicherheits-, Komfort- und Größensteigerung. Dies führt in weiterer Folge zu beträchtlichen Gewichtssteigerungen und einem damit verbundenem höheren Treibstoffverbrauch, welcher das CO₂ bedingte Treibhausproblem negativ beeinflusst.

Zumindest in Bezug auf Gewicht und Abmessungen ist die Automobilindustrie heute an einem Wendepunkt angelangt. Das Beispiel des VW Golf verdeutlicht den enormen Massenanstieg in den letzten Jahrzehnten. Während der VW Golf in erster Generation nur 750 kg wiegt, beträgt die Masse des Golf VI bereits 1217 kg [3, 4]. Das aktuelle Modell, der Golf VII, wiegt mit 1205 kg erstmals weniger als sein Vorgängermodell [5].

Diese Gewichtseinsparung ist vor allem der Weiterentwicklung der Werkstoffe zu verdanken. Demnach verlagern sich die Anforderungen der Automobilhersteller heute stärker in Richtung Leichtbau. Weil nach wie vor stark auf Stahl gesetzt wird, lässt sich eine Gewichtseinsparung vor allem durch geringere Bauteilwandstärke bei höherer Festigkeit realisieren. Die steigenden Festigkeiten bringen jedoch diverse Herausforderung mit sich: So sind hochfeste Werkstoffe beispielsweise schwieriger zu verarbeiten und lassen sich nur bedingt und mit sehr hohen Umformkräften in die Bauteilendform bringen.

Im Bereich der Massivumformung lässt sich eine Verringerung der auftretenden Umformkräfte einfach realisieren. Im Zuge einer Warmumformung wird das Halbzeug, je nach Werkstoff, auf etwa 40 % bis 50 % der Schmelztemperatur erhitzt und in diesem Zustand umgeformt. Die bei dieser Temperatur deutlich niedrigere Fließspannung sowie die ablaufende Rekristallisation begünstigen somit Fertigungsverfahren mit hohen Umformgraden. Nach dem Abkühlen liegt so ein Bauteil mit

geringen Eigenspannungen und hohen Zähigkeitswerten vor.

Im Bereich der Blechumformung ist die Nutzung derart einfacher und über Generationen erprobter Technologien schwieriger realisierbar. Die hohen Festigkeiten von moderneren Blechwerkstoffen wie TRIP-, TWIP- und DP-Stählen können nur durch eine komplexe thermomechanische Behandlung realisiert werden. Die speziellen Eigenschaften dieser Werkstoffe würden durch eine klassische Warmumformung verloren gehen.

Eine hervorragende Möglichkeit, um dennoch Blechumformteile aus höchstfesten Stählen herzustellen, ist das Presshärten. Das erste Unternehmen, welches sich intensiv mit diesem Thema beschäftigte, war der schwedische Stahlkonzern *Norrbottnens Järnverk*, welcher 1975 in Kooperation mit *Volvo-Trucks* ein Forschungsprojekt auf diesem Gebiet startete und kurz darauf das erste Patent anmeldete [6].

Den ersten Einsatz in einem Automobil fand ein pressgehärtetes Bauteil 1984 als Türverstärkung im Saab 9000 [7]. Seit 2000 ist der Bedarf an der neuen Stahlgeneration rasant gestiegen: Wurden im Jahr 2007 bereits 107 Millionen Bauteile verbaut, so wird für 2015 ein Jahresbedarf von 600 Millionen Bauteilen prognostiziert [7, 8]. Heute sind presshärtende Stähle vor allem in sicherheitsrelevanten Komponenten wie A-Säule, B-Säule, Tunnel, Seiten- und Stirnwand, Längsträger sowie Schweller im Einsatz.

2.1.2 Presshärten – der Verarbeitungsprozess

Die Technologie des Presshärtens hat sich seit den 90ern rapide weiterentwickelt und mittlerweile sind komplexe Teile darstellbar. Auch wenn sich Beschichtungskonzepte und Verarbeitungsanlagen sehr verbessert haben, lässt sich die grundsätzliche Technologie nach wie vor durch folgende drei Prozessschritte beschreiben: Beim Austenitisieren wird der Werkzeugstahl über die Austenitisierungstemperatur erhitzt. Für die nachfolgende Umformung wird das heiße Vormaterial in ein Presswerkzeug transferiert und dort umgeformt. Die abschließende Härtung erfolgt durch die gekühlte Werkzeugoberfläche und das austenitische Gefüge wandelt sich direkt nach der Umformung vollständig in martensitisches Gefüge um.

Das Ausgangsmaterial für den Presshärteprozess basiert üblicherweise auf einem Stahl der Güte 22MnB5 (EN 1.5528). Eine handelsübliche chemische Zusammensetzung ist Tabelle 2.1 zu entnehmen.

Tabelle 2.1 – Zusammensetzung von Stahl der Güte 22MnB5. Angaben in Gew.-%.

C	Si	Mn	Al	Cr	Ti	B
0,21 – 0,23	0,15 – 0,20	1,20 – 1,30	0,03 – 0,06	0,20 – 0,30	0,03 – 0,04	0,0025 – 0,0035

Bei diesem niedrig legierten Bor-Mangan-Stahl handelt es sich um einen Vergütungsstahl mit

ferritisch-perlitischem Gefüge, welcher sich mit einer Zugfestigkeit R_m von etwa 600 MPa bei einer Bruchdehnung A_{80} von etwa 25 % schon im kalten Zustand gut verarbeiten lässt. Nachdem sich das Gefüge bei der Glühung im Ofen bei Temperaturen von etwa 900 °C vollständig in Austenit umwandelt, liegen die Umformparameter hier bei einer Zugfestigkeit R_m von 200 MPa und einer Bruchdehnung A_{80} von 40 % [9].

Das Vormaterial wird in heißem Zustand in ein Presswerkzeug transferiert und dort im Temperaturbereich von 800 °C bis 600 °C umgeformt und gleichzeitig durch das gekühlte Werkzeug abgeschreckt. Diese Wärmebehandlung führt zu einer vollständigen Gefügeumwandlung des Austenits in Martensit und das pressgehärtete Bauteil erreicht eine Festigkeit R_m von bis zu 1500 MPa bei einer Bruchdehnung A_{80} von etwa 6 % [9].

Prinzipiell ist je nach Prozessablauf zwischen zwei Verfahren zu unterscheiden: dem direkten Prozess und dem indirekten Prozess.

Direkter Prozess

Beim direkten Verfahren wird nach dem Austenitisieren der gesamte Umform- und Härteprozess in einem Werkzeug kombiniert. Danach kommt es zum Beschnitt des Bauteiles auf die endgültige Form und Geometrie. Je nach Werkstoff- und Beschichtungssystem kann als letzter Schritt eine entsprechende Oberflächenkonditionierung erforderlich sein. Das Ablaufschema ist Abbildung 2.1 zu entnehmen.

Aufgrund der Umformung bei höherer Temperatur lassen sich hier relativ hohe Umformgrade mit niedrigen Umformkräften realisieren. Des Weiteren können auch Werkstoffe mit Schichtsystemen verarbeitet werden, welche im kalten Zustand nicht für den Umformprozess geeignet wären, wie es zum Beispiel bei Beschichtungen auf Basis von Aluminium und Silizium der Fall ist [10].

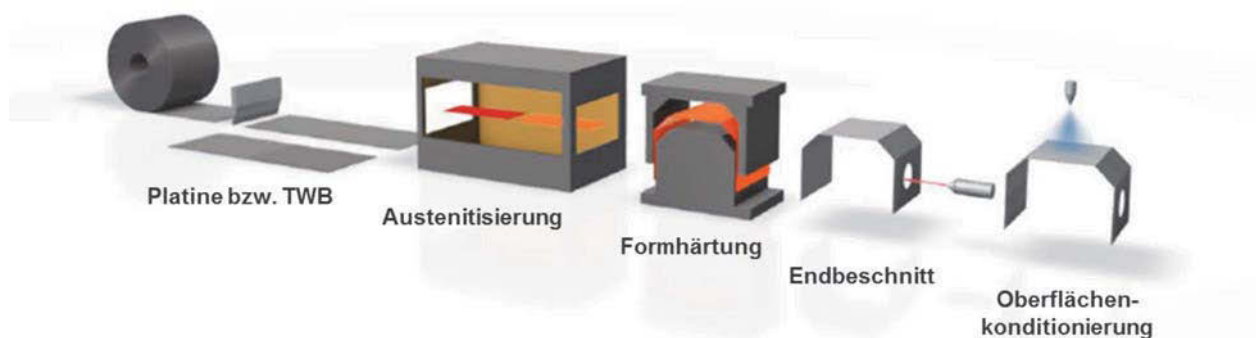


Abbildung 2.1 – Direktes Presshärten ermöglicht auch die Verarbeitung von Werkstoffen mit spröden Schichtsystemen.

Indirekter Prozess

Der indirekte Prozess, siehe Abbildung 2.2, eignet sich auch für Werkstücke, welche geometriebedingt nicht in einem Umformschritt herstellbar sind. Noch vor dem Aufheizen wird das Flachprodukt in mehreren Schritten zur Endgeometrie umgeformt. Auch Zuschnitt und spanabhebende Bearbeitung lassen sich im kalten, ungehärteten Zustand werkzeugschonend realisieren. Das fertige Bauteil wird anschließend im Ofen auf Austenitisierungstemperatur gebracht und in weiterer Folge, ähnlich wie im direkten Prozess, in einem Werkzeug abgeschreckt und somit gehärtet.

Aufgrund der Möglichkeit, das Bauteil in mehreren Umformschritten zu bearbeiten, ist das Spektrum an realisierbaren Bauteilgeometrien hier beträchtlich höher als beim direkten Prozess. Dieser Prozess bringt jedoch auch spezielle Anforderungen an Werkstoff und Werkzeug mit sich: So muss die Kombination aus Werkstoff und Beschichtung für die Kaltumformung geeignet sein und der Austenitisierungsofen genügend Platz für die umgeformten Bauteile bieten. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren bisher nur für komplexe Teile wirtschaftlich, welche im direkten Prozess nicht hergestellt werden können [10].



Abbildung 2.2 – Indirektes Presshärten ermöglicht dank mehrerer Umformschritte auch komplexe Geometrien und werkzeugschonenden Zuschnitt.

Beschichtungskonzepte

Während die Technologien rund um das Presshärten immer weiter optimiert und weiterentwickelt werden, steigen auch die Anforderungen an die Oberflächen und Beschichtungen. Für Kunden aus der Automobilindustrie spielt die Gewährleistung eines ausreichenden Korrosionsschutzes die bedeutendste Rolle, weshalb die Nachfrage an entsprechenden Schutzschichtsystemen besonders hoch ist.

Für pressgehärtete Stähle sind derzeit drei Beschichtungskonzepte erhältlich. Den Markt eröffnete der französische Stahlhersteller *ArcelorMittal* mit dem Produkt *USIBOR*, einer Schmelztauchschicht auf Basis von Aluminium und Silizium. Der deutsche Stahlkonzern *ThyssenKrupp* setzt auf ein organisches Lackbeschichtungssystem mit dem Handelsnamen *x-tec*. Die jüngste Innovati-

on lieferte die *voestalpine* im Jahr 2008 mit dem Produkt *phs-ultraform*, einer Schmelztauchschicht auf Basis von Zink.

2.1.3 phs-ultraform

Bei *phs-ultraform* handelt es sich um eine von der *voestalpine* entwickelte Technologie zur Herstellung höchstfester korrosionsbeständiger Blechumformteile im Presshärteprozess. Im Wesentlichen beinhaltet diese Neuentwicklung sowohl die Kombination eines presshärtbaren Werkstoffes mit einer Zinkbeschichtung als auch die Vorbehandlung des Stahlsubstrates.

Basis dieses Produktes ist der borlegierte Mangan-Stahl *22MnB5*, welcher im Zuge einer Schmelztauchverzinkung mit einer Zinkschicht von etwa 10 µm bis 15 µm beschichtet wird. Da der Stahl für den Presshärteprozess auf etwa 900 °C erwärmt werden muss, Zink jedoch bei etwa 420 °C schmilzt und bei 907 °C verdampft, galt ein verzinktes, presshärtbares Stahlband vor der Entwicklung von *phs-ultraform* als nicht darstellbar.

Beim Austenitisieren von *phs-ultraform* an Luft bildet sich jedoch eine Oxidschicht, die das metallische Zink am Verdampfen hindert und so für den kathodischen Korrosionsschutz bewahrt.

Eine besondere Eigenschaft dieses Schichtsystems im Vergleich zu Systemen auf Basis von Al-Si ist die hervorragende Eignung für Kaltumformung. Somit kann es für den indirekten Presshärteprozess eingesetzt werden und bietet außerdem einen ausgezeichneten Korrosionsschutz durch die kathodische Schutzwirkung von Zink.

2.2 Schichtsystem Eisen-Zink

Das Phasensystem Eisen-Zink wurde 1936 erstmals beschrieben [11] und seither mehrmals überarbeitet und korrigiert [12, 13, 14, 15, 16]. Die Untersuchungen der letzten beiden Jahrzehnte stimmen hinsichtlich der auftretenden Phasen weitgehend mit dem Phasensystem nach *P. Perrot* von 1993 [16] überein. Demnach gibt es acht Phasen. Jüngere Optimierungen der Phasengrenzen mittels thermodynamischer Simulationen [17, 18] führten nur mehr zu minimalen Korrekturen der Umwandlungspunkte und sind in der grafischen Darstellung des Phasensystem kaum zu erkennen. Abbildung 2.3 zeigt eine der jüngsten Optimierungen von *J. Nakano* aus dem Jahr 2005 [17].

Im Phasensystem existieren neben der Flüssigphase vier binäre Verbindungen (Γ -FeZn, Γ_1 -FeZn, δ -FeZn und ζ -FeZn) und die drei Mischkristalle α -Fe(Zn), γ -Fe(Zn) und η -Zn(Fe). Die kristallographischen Eigenschaften der Festphasen sind Tabelle 2.2 zu entnehmen.

Tabelle 2.2 – Kristallographische Daten der festen Phasen im FeZn-Phasensystem.

Phase	Pearson Symbol	Raumgruppe	Struktur	Gitterparameter						Ref.
				a / Å	α	b / Å	β	c / Å	γ	
α -Fe	cI2	$Im\bar{3}m$	krz	2,860	90°	a	α	a	α	[19]
γ -Fe	cF4	$Fm\bar{3}m$	kfz	3,552	90°	a	α	a	α	[19]
Γ -FeZn	cI52	$I\bar{4}3m$	krz	8,994	90°	a	α	a	α	[20]
Γ_1 -FeZn	cF408	$F\bar{4}3m$	kfz	17,963	90°	a	α	a	α	[21]
δ -FeZn	hP556	$P6_3/mmc$	hex	12,787	120°	a	α	57,222	90°	[20]
ζ -FeZn	mC28	$C2/m$	mon	13,410	90°	7,606	127,3°	5,076	90°	[22]
η -Zn	hP2	$P6_3/mmc$	hex	2,665	90°	a	α	4,947	120°	[23]

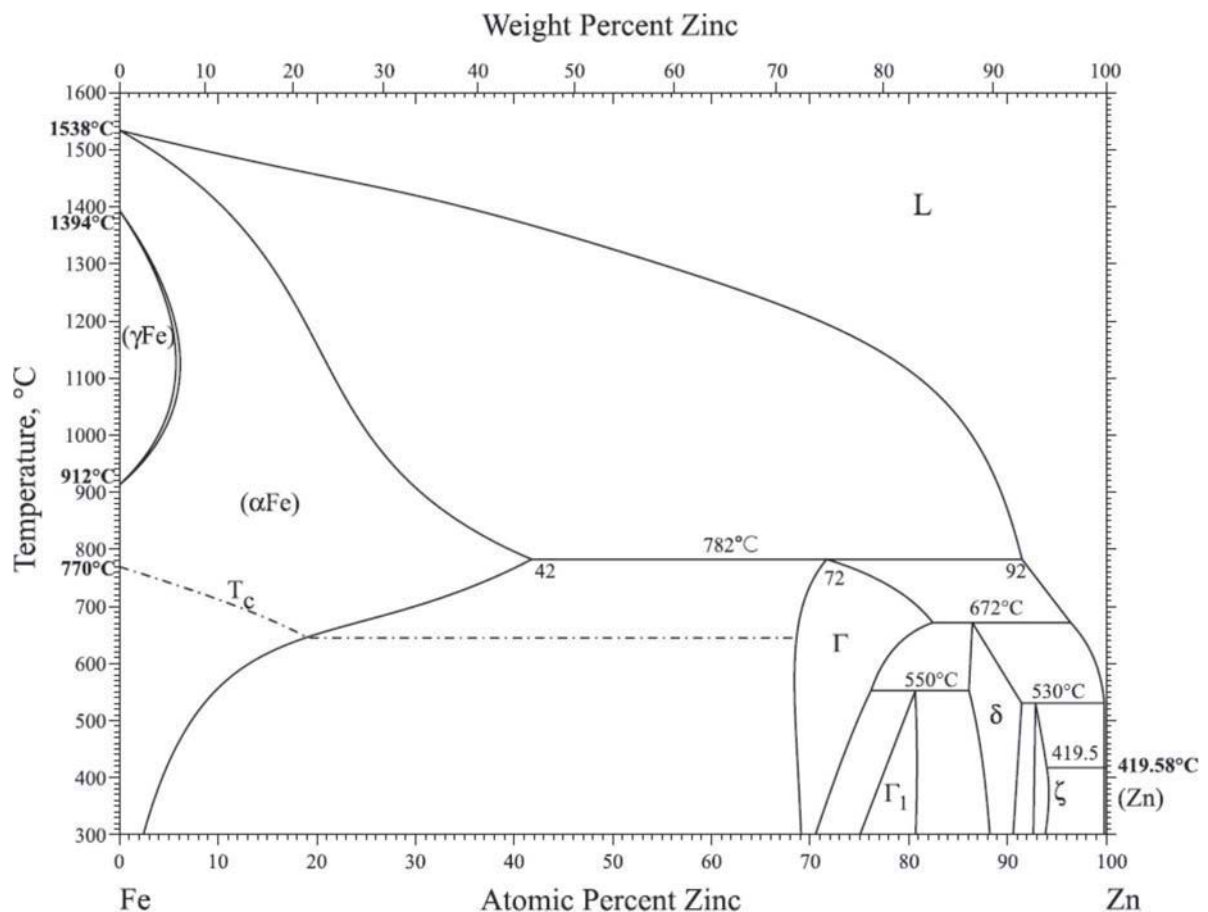


Abbildung 2.3 – Eisen-Zink-Phasensystem nach J. Nakano (2005).

2.2.1 α -Fe(Zn)

Reineisen, welches sich bei Raumtemperatur in einem thermodynamisch stabilen Zustand befindet, wird α -Fe genannt. Diese ferromagnetische, kubisch raumzentrierte Struktur hat den Curiepunkt bei 769 °C und ist bis 911 °C stabil.

Das Gitter ist im Stande, bis zu 42 at% Zink (bei 782 °C) in Form eines Substitutionsmischkristalles einzulagern. Die Zinkatome belegen in diesem Fall Gitterplätze des Eisengitters, wie es Abbildung 2.4 am Beispiel von 25 at% gelöstem Zink veranschaulicht.

Die Einlagerung der etwas größeren Zinkatome führt zu einer Verzerrung des kubisch raumzentrierten Kristalles, was zu einer Erhöhung der Gitterkonstante führt. Während Reineisen eine Gitterkonstante von 2,860 Å¹ aufweist, wurde für einen Mischkristall mit 33 % gelöstem Zink eine Gitterkonstante von 2,941 Å gemessen [24]. Die Gitteraufweitung kann durch eine lineare Funktion (Formel 2.1) in Abhängigkeit des atomaren Zinkanteiles im Gitter beschrieben werden [25]².

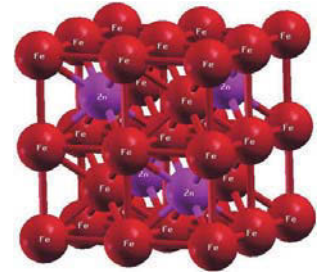


Abbildung 2.4 – α -Fe mit 25% gelöstem Zink

Die Einlagerung von Zinkatomen in das kubisch raumzentrierte Gitter steht auch in direktem Zusammenhang mit dem Anstieg der Mikrohärtete. Während für reines Eisen eine Härte nach Knoop von $HK_0 \approx 120$ gemessen wird, steigt diese durch Einlagerung von 20 Gew.-% Zink auf $HK_0 \approx 180$ [26].

$$\alpha\text{-Fe(Zn): } a_0/\text{\AA} = 2.8664 + 0.202 \times N_{\text{Zn}}/\text{at\%} \quad (2.1)$$

2.2.2 Γ -FeZn

Die Γ -Phase bildet sich durch eine peritektische Reaktion von α -Fe mit Schmelze. Der peritektische Umwandlungspunkt liegt bei 72,6 at%_{Zn} und 782 °C [18]. Den breitesten Existenzbereich weist die Γ -Phase bei einer Temperatur von 672 °C auf, wo der stabile Konzentrationsbereich zwischen 68,5 at%_{Zn} und 81,9 at%_{Zn} liegt [16].

Die in dieser Phase vorliegende Einheitszelle besteht aus 52 Atomen und wird meist mit den Summenformeln Fe₃Zn₇ oder Fe₃Zn₁₀ beschrieben. Trotz der relativ großen Einheitszelle ist in der Gitterstruktur der Γ -Phase eine Verwandtschaft zum α -Fe-Mischkristall erkennbar. So lässt sich die Γ -FeZn-Einheitszelle konstruieren, indem eine α -Fe krz-Zelle in allen drei Raumrichtungen um den Faktor 3 vervielfacht wird. In Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskop sind die Reflexe dieses Übergitters deutlich erkennbar [27].

¹Gitterkonstante nach Pearson, 1967

²Gitterkonstante nach Wriedt, 1967

Die Zinkatome lagern sich in der Γ -Phase nach einer ganz bestimmten Ordnung ein. So werden Tetraederlücken ausschließlich von Zink besetzt und in Oktaederlücken werden je nach vorliegender Konzentration Zink- und Eisenatome abwechselnd eingebaut [17]. Die Gitterkonstante der Einheitszelle der Γ -Phase liegt mit $8,95 \text{ \AA}$ auch in etwa beim dreifachen der Gitterkonstante von $\alpha\text{-Fe(Zn)}$, welches durch Zinkeinlagerung aufgeweitet ist [27].

Die Γ -Phase weist eine Mikrohärtigkeit von $VHN(25 \text{ mg}) = 326$ auf [28].

2.2.3 $\Gamma_1\text{-FeZn}$

Die Γ_1 -Phase wird durch eine peritektische Reaktion aus Γ -Phase und δ -Phase bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ und $81,0 \text{ at\%Zn}$ gebildet [18]. Diese Phase weist eine stöchiometrische Zusammensetzung von $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{39}$ auf und tritt immer als kompakte, trennende Schicht zwischen Γ - und δ -Phase auf. Die Kristallstruktur weist wiederum bedeutende Ähnlichkeiten mit den vorherigen beiden kubischen Phasen auf, die Γ_1 -Einheitszelle lässt sich diesmal aus acht Γ -Phasen-Einheitszellen konstruieren. Wird diese in jede der drei Raumrichtungen um den Faktor 2 erweitert und das kubisch raumzentrierte Gitter in ein flächenzentriertes transformiert, bilden die 408 beteiligten Atome die Γ_1 -Einheitszelle [27].

Mit einer Mikrohärtigkeit von $VHN(25 \text{ mg}) = 505$ ist $\Gamma_1\text{-FeZn}$ die härteste der FeZn -Phasen.

2.2.4 $\delta\text{-FeZn}$

Zur Bildung der δ -Phase kommt es durch die peritektische Reaktion von Γ -Phase mit der Flüssigphase. Der invariante Punkt liegt bei $86,5 \text{ at\%Zn}$ und $672 \text{ }^\circ\text{C}$, die stöchiometrische Zusammensetzung des hexagonalen Gitters liegt zwischen $\text{FeZn}_{6,67}$ und FeZn_{11} [29]. Da die δ -Phase in zwei Morphologien auftritt, wurde in der Vergangenheit zwischen der kompakten (δ_K) und der Palisaden-Morphologie (δ_P) unterschieden [30]. Nachdem Untersuchungen ergaben, dass beide Morphologien die gleiche Kristallstruktur aufweisen, wird seither nur noch von einer δ -Phase gesprochen [31].

Mit einer Härte von $VHN(25 \text{ mg}) = 358$ ist die δ -Phase etwas härter als die Γ -Phase [28].

2.2.5 $\zeta\text{-FeZn}$

Bei einer Temperatur von etwa $530 \text{ }^\circ\text{C}$ entsteht durch die peritektische Reaktion von δ -Phase und Flüssigphase die ζ -Phase, welche einen Zinkgehalt zwischen $92,8 \text{ at\%}$ und 94 at\% aufweist [17]. In Diffusionsversuchen konnte nachgewiesen werden, dass sich die ζ -Phase zwischen der δ -Phase und der η -Phase mit der Kristallstruktur einer monoklinen Einheitszelle ausbildet. Die ζ -Phase weist eine Härte von $VHN(25 \text{ mg}) = 208$ auf [28].

2.2.6 Schicht- und Phasenentwicklung bei *phs-ultraform*

Die Entstehung und Entwicklung der einzelnen Phasen aus der Zink Schmelztauchschicht während dem Presshärteprozess wird in der Dissertation von *R. Autengruber* ausführlich diskutiert [32]. Eine Hochtemperaturröntgenbeugung während dem Aufheizvorgang einer 10 μm dicken Zinkschicht mit einer Heizrate von 4 K s^{-1} bis 7 K s^{-1} zeigt demnach die folgende Schichtentwicklung:

Im ersten Schritt kommt es zwischen $500 \text{ }^\circ\text{C}$ und $550 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Eisenanreicherung der flüssigen Zinkphase und somit zur Ausbildung von $\delta\text{-FeZn}$. Wird die Temperatur weiter erhöht, begünstigt dies eine fortschreitende Diffusion von Eisen in die zinkreiche Schicht. Bei etwa $650 \text{ }^\circ\text{C}$ startet die Umwandlung von $\delta\text{-FeZn}$ in die Phase $\Gamma\text{-FeZn}$. Nach Erreichen von etwa $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ist diese Phasenumwandlung weitgehend abgeschlossen. Wird die Temperatur weiter gesteigert, so kommt es schlussendlich bei Temperaturen ab $750 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Einlagerung von Zinkatomen in das Eisengitter und somit zur Ausbildung von $\alpha\text{-Fe(Zn)}$. Durch die Diffusionsprozesse wächst die Schicht bis zum Ende der Wärmebehandlung auf etwa $20 \mu\text{m}$ an.

Bei einer typischen *phs-ultraform* Wärmebehandlung kommt es nach Erreichen einer Werkstücktemperatur von etwa $870 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer anschließenden Haltezeit von 45 s zur Abkühlung im Presswerkzeug. Das abgeschreckte Schichtsystem besteht vorwiegend aus $\Gamma\text{-FeZn}$ und $\alpha\text{-Fe(Zn)}$. Den typischen Aufbau einer *phs-ultraform* ZnFe-Schicht zeigt Abbildung 2.5.

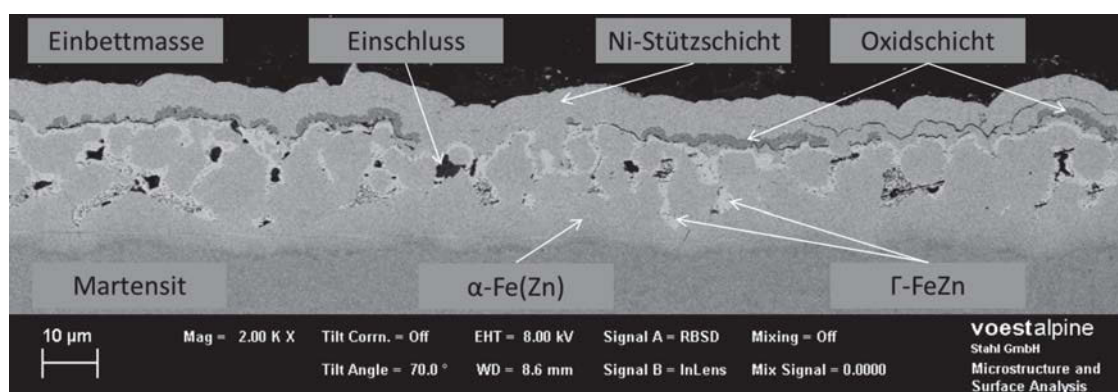


Abbildung 2.5 – Typischer Aufbau einer *phs-ultraform* FeZn-Schicht. Präparationsbedingt wird das Schichtsystem an der oxidierten Oberseite von der Nickelstüttschicht und unten von martensitischem Stahl umgeben. Neben den großflächigen $\alpha\text{-Fe(Zn)}$ Bereichen sind auch noch nicht umgewandelte Reste von $\Gamma\text{-FeZn}$ zu erkennen.

2.3 Phasenherstellung

Für die Herstellung der verschiedenen FeZn-Phasen werden unterschiedliche Methoden in Betracht gezogen. In der Vergangenheit wurden bereits öfters FeZn-Phasen hergestellt, wobei die Untersuchungen meist eine präzisere Beschreibung des FeZn-Systems oder die Bestimmung der Gitterparameter zum Ziel hatten. Die gängigste Methode hierfür ist die Mischung von Zink- und

Eisenpulver im Verhältnis der gewünschten Phase. Eine Glühung des Gemenges in einer evakuierten Quarzröhre und nachfolgendes Abschrecken in Wasser oder flüssigem Stickstoff führen zur Entstehung der gewünschten Phasen [31, 33]. Nach diesem Prinzip lassen sich monokristalline Pulver oder poröse Presslinge herstellen, welche vorwiegend zur präziseren Beschreibung der Phasengrenzen herangezogen wurden. Diese Proben eignen sich auch für die Bestimmung von Gitterstrukturen und Gitterparametern. Des Weiteren können die vermengten Pulver vor der Glühung noch mechanisch legiert und verpresst werden, wonach sich die Proben gut für XRD-Untersuchungen eignen [34]. In anderen Arbeiten wurden beispielsweise Phasen untersucht, welche durch Schmelztauchverzinkung hergestellt wurden [35]. Dies führt jedoch zur Entstehung eines mehrphasigen und mehrlagigen Schichtsystems und nicht zu getrennt vorliegenden Einzelphasen.

Diese Arten der Probenherstellung erfüllen die Anforderungen an die Zielsetzung der Diplomarbeit nicht, denn Messungen mechanischer Kennwerte an porösen Proben sind wenig aussagekräftig und auch für den Vergleich elektrochemischer Messwerte werden deckende Schichten mit definierter Dicke benötigt.

Um ein möglichst breites Spektrum an Messmöglichkeiten darzustellen, werden mehrere Methoden zur Phasenherstellung in die engere Auswahl genommen. Auf diese Methoden wird im Folgenden näher eingegangen.

2.3.1 Elektrochemische Abscheidung

Die Schichtaufbringung durch eine elektrochemische Abscheidung, auch Galvanik genannt, ist weit verbreitet und nach der Schmelztauchverzinkung das meistgenutzte Verfahren zur Verzinkung von Stahlband. Mittels diesem Verfahren lassen sich metallische Substrate mit definierten Schichten überziehen.

Das Prinzip dieser Methode ist die chemische Abscheidung von Metallionen aus einem Elektrolyt an einer Oberfläche durch Anlegen einer elektrischen Spannung. Das zu beschichtende Werkstück wird als Kathode mit der Spannungsquelle verbunden, während die Elektrode mit dem Beschichtungsmaterial als Anode fungiert (vgl. Abbildung 2.6). Bei ausreichender Stromdichte lösen sich Metallionen von der Anode und wandern durch den Elektrolyten zur Kathode, wo diese abgeschieden werden.

Mit zunehmender Zeitdauer wandern immer mehr Ionen an die Oberfläche der Kathode, was zu einem Schichtwachstum führt. Sind Parameter wie Elektrolytzusammensetzung und Temperatur des Elektrolyten, sowie Kathoden-Anoden-Abstand und die Strömungsverhältnisse bekannt, so lassen sich über Variation von Stromdichte und Beschichtungsdauer gezielt Schichten abscheiden.

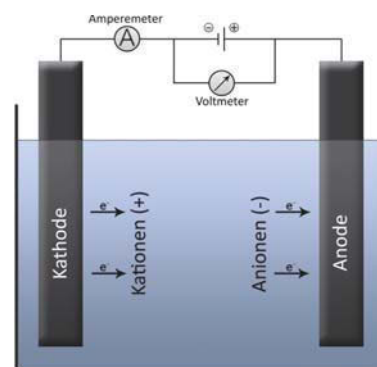


Abbildung 2.6 – Aufbau einer elektrolytischen Zelle [36]

Für die entstehende Schicht und deren Aufbau sind nachfolgende Parameter relevant:

Elektrolytzusammensetzung: Die gelösten Metallionen im Elektrolyt bestimmen, welche Elemente in die abgeschiedene Schicht eingebaut werden können. Sind verschiedene Metalle im Elektrolyt in Lösung, können diese auch als Legierung abgeschieden werden. Auch der pH-Wert spielt eine wichtige Rolle: ist dieser zu hoch, kann es zur übermäßigen Bildung von Wasserstoff kommen, welcher Gasblasen bildet und die Abscheidung lokal blockiert.

Stromdichte: Da die Anzahl der Ionen, welche von der Anode abgelöst werden, maßgeblich von der vorliegenden Stromdichte abhängt, bestimmt diese als wichtigster Parameter die Abscheiderate. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich Ionen durch den Elektrolyt und die Reaktionsgrenzschicht zur Kathode bewegen können, wird durch die auftretenden Diffusionsprozesse limitiert. Deshalb kann auch die Stromdichte nicht beliebig erhöht werden. Die maximale Stromdichte wird somit durch den Diffusionsgrenzstrom beschränkt. Bei der elektrolytischen Legierungsabscheidung ist die Stromdichte überdies maßgeblich für die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht verantwortlich.

Beschichtungsdauer: Die Beschichtungsdauer ist neben der Stromdichte der wichtigste Parameter zur Bestimmung der Schichtdicke. Je länger der Ionentransport aufrecht erhalten bleibt, desto mehr Ionen werden an der Kathode abgeschieden. Bei zu langen Beschichtungszeiten ist jedoch darauf zu achten, dass auch andere sich ändernde Parameter berücksichtigt werden. So kommt es beispielsweise bei hohen Stromdichten und langen Beschichtungsdauern zu starker Hitzeentwicklung, Veränderung der Elektrolytzusammensetzung, Abnutzung der Elektroden oder in Folge dessen zur Änderung des pH-Wertes.

Elektrolyttemperatur: Wie schnell sich Ionen durch den Elektrolyt bewegen können, hängt stark von der Temperatur ab. Auch die Dicke der Diffusionsgrenzschicht und somit die Grenzstromdichte, der pH-Wert oder die Änderung der Zusammensetzung durch Elektrolytverdampfung sind Parameter, welche sich mit der Elektrolyttemperatur ändern und zu beachten sind.

Elektrolytumwälzung: Um zu jeder Zeit einen ausreichenden Antransport von Metallionen an die Substratoberfläche zu gewährleisten, ist eine gewisse Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten in der Zelle erforderlich. Ist die Strömung zu gering, führt dies zu einer Verarmung des Elektrolyten an der Grenzschicht, wodurch der Abscheidemechanismus behindert wird. Prinzipiell sollte eine Erhöhung der Stromdichte mit einer Erhöhung der Umwälzung einhergehen, wobei die Umwälzung maßgeblich durch den Zellenaufbau und die Pumpenleistung der Beschichtungsanlage limitiert wird.

Um die eben genannten Parameter für ein Abscheidungsexperiment möglichst genau zu definieren, sind eine Vielzahl an Mess- und Regelungseinrichtungen erforderlich. Je nach Anforderungen

an das Experiment werden die Abscheideversuche mit zwei unterschiedlichen Versuchsaufbauten durchgeführt, auf welche in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 näher eingegangen wird.

Elektrochemische Mehrschichtabscheidung

Mithilfe des Prinzips der elektrolytischen Abscheidung sollte ein alternierender Schichtaufbau aus Eisen- und Zinklagen erreicht werden. Die einzelnen Schichtdicken von Eisen und Zink sollten dazu jene Dickenverhältnisse aufweisen, welche den Zusammensetzungen der jeweiligen Phasen im *FeZn*-System entsprechen. Eine nachfolgende Wärmebehandlung soll den mehrlagigen Aufbau durchmischen und eine homogene *FeZn*-Phase bilden.

Die Abscheidungen von Eisen und Zink sind als zwei völlig unabhängige Prozesse zu betrachten und werden auch in verschiedenen Anlagen durchgeführt.

Elektrochemische Legierungsabscheidung

Bei der elektrochemischen Legierungsabscheidung liegen Ionen mehrerer Metalle in gelöster Form in einem Elektrolyt vor. Ähnlich wie bei der klassischen elektrolytischen Abscheidung wird zwischen zwei Elektroden ein Potential angelegt, wodurch es zu einer Abscheidung an der Kathode kommt. Durch Variation der Randparameter wie pH-Wert, Elektrolyttemperatur, Stromdichte, Elektrolytzusammensetzung, Elektrodenabstand und Strömungsgeschwindigkeit kann die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht innerhalb gewisser Grenzen variiert werden.

In dem sehr umfangreichen Standardwerk *Electrodeposition of alloys* [37] von A. Brenner werden die Vorgänge bei der elektrolytischen Legierungsabscheidung in fünf Klassen eingeteilt. Demnach ist zwischen der regulären, irregulären, anomalen, induzierten und der Gleichgewichtslegierungsabscheidung zu unterscheiden.

Diesem Einteilungsschema zufolge wird das Legierungssystem Eisen-Zink als anomale Legierungsabscheidung klassifiziert, da sich entgegen der Gesetze der klassischen Elektrochemie unter den meisten Bedingungen das unedlere Zink bevorzugt abscheidet. In diesem Fall geschieht dies, weil für die beiden Metalle unterschiedliche Abscheidungsmechanismen dominieren. Während die Abscheidung des edleren Eisens durch langsam ablaufende Diffusionsprozesse limitiert wird, ist die Abscheidung des unedleren Zinks durchtrittskontrolliert und kann deutlich schneller ablaufen [37].

Für die Abscheidung von Eisen-Zink-Legierungen steht eine ganze Reihe an Elektrolyten zur Auswahl, wobei mit jedem dieser Elektrolyte, unter Variation bestimmter Parameter, ein anderer Konzentrationsbereich abgeschieden werden kann.

Die tatsächlich verwendeten Elektrolyte und deren Zusammensetzungen werden in Kapitel 4.2 noch detailliert behandelt.

2.3.2 High Pressure Torsion

Verfahren, mit denen sich kompakte Proben mit sehr speziellen Zusammensetzungen herstellen lassen, sind jene aus dem Bereich der Hochumformung. Unter dem Überbegriff *severe plastic deformation* sind Verfahren zusammengefasst, mittels deren nanokristalline Verbunde unterschiedlicher Festkörper hergestellt werden können.

Ein Verfahren aus diesem Bereich ist *High Pressure Torsion* oder kurz *HPT*, welches auf Torsionsabscherung unter sehr hohen hydrostatischen Drücken basiert. Der aufgebrachte Spannungszustand in der Probe begünstigt das plastische Verformungsverhalten. Es sind Umformungen mit beliebig hohen Umformgraden ohne Materialversagen möglich. Bedingt durch die plastische Umformung kommt es zur Abscherung der einzelnen Körner, wodurch sich feinstverteilte, nanokristalline Partikel bilden [38].

Der Aufbau einer HPT-Anlage ist Abbildung 2.7 zu entnehmen und basiert im Grunde auf einer scheibenförmigen Probe, welche zwischen zwei Stempel eingelegt wird. Unter Aufbringung einer axialen Druckspannung von etwa 5 GPa werden die beiden Stempel gegeneinander verdreht. Dieser Druck ist bei den meisten Materialien ausreichend, um ein Abgleiten zwischen Probe und Stempel zu unterbinden und die Rotationsarbeit in plastische Umformung zu leiten [38].

Um die Dimension der Umformgrade zu veranschaulichen, soll folgendes Beispiel dienen. Werden an eine Probe mit der Dicke $h=0,8$ mm und dem Durchmesser $d=8$ mm 100 Umdrehungen durchgeführt, entspricht dies einer Äquivalenzdehnung von $\varepsilon=180000$ %. Umformgrade in diesem Ausmaß sind mit nahezu keinem anderen Verfahren realisierbar [38].

2.3.3 Physical Vapour Deposition

Bei der physikalischen Dampfphasenabscheidung (PVD) wird das Ausgangsmaterial verdampft, in der Gasphase dann zum beschichtenden Substrat geführt und dort kondensiert. Es gibt unterschiedliche PVD-Verfahren, mit welchen sich eine Vielzahl an chemischen Elementen und Verbindungen abscheiden lassen. Da es auch möglich ist, mehrere Metalle parallel in die Dampfphase überzuführen, eignen sich einzelne Varianten auch hervorragend für Legierungsabscheidungen.

Magnetronspütern

Ein gängiges PVD Verfahren ist das Magnetronspütern mit Argon als Arbeitsgas. Ein magnetisches Feld führt dazu, dass der Weg der Elektronen verlängert wird, wodurch die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasteilchen steigt. Eine höhere Anzahl an Ar^+ -Ionen steigert die Sputterrate und beschleunigt somit das Schichtwachstum. Der Aufbau einer Magnetronspüternanlage ist Abbildung 2.8 zu entnehmen [39].

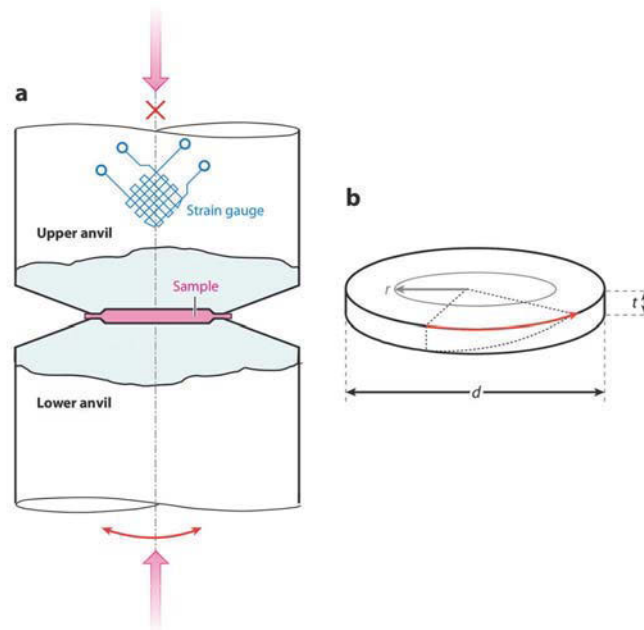


Abbildung 2.7 – Versuchsaufbau einer Hochverformungsanlage mittels High Pressure Torsion. Wie Abbildung (a) zu entnehmen ist, wird die eingelegte Probe verformt und ein kleiner Anteil des Probenmaterials fließt aus dem Werkzeug. Dies führt zu einem Rückstau und ist unter anderem verantwortlich für den hydrostatischen Druck in der Prozesszone. Abbildung (b) veranschaulicht die Verformung der Probe und die Abhängigkeit des Umformgrades vom Radius [40].

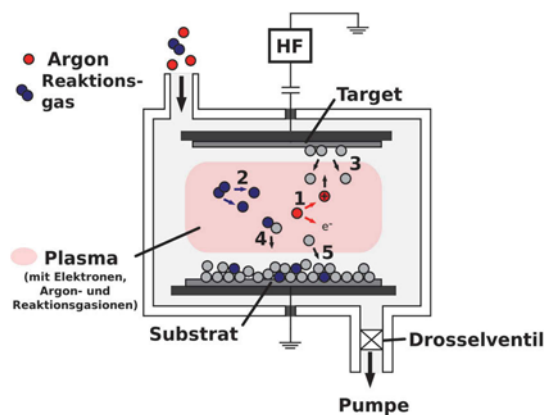


Abbildung 2.8 – Schematischer Aufbau einer Magnetonsputterkammer [39]: Z.B. das Arbeitsgas Argon wird ionisiert und in Richtung des Targets beschleunigt. Beim Auftreffen werden Targetteilchen atomar herausgeschlagen und so in die Dampfphase überführt. Durch die dabei übertragene kinetische Energie bewegen sich diese zum Substrat und scheiden sich dort ab.

Da das Target aus mehreren verschiedenen Materialien aufgebaut werden kann, ist auch das Abscheiden von Legierungen auf einem Substrat möglich.

Anlagen und Geräte

3.1 Anlagen zur Schichtherstellung

3.1.1 Experimentelle elektrolytische Zelle

Diese relativ einfach aufgebaute Zelle besteht aus einem Elektrolytbecken, wie dieses in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Für die Variation von Elektrolytströmung und Elektrolyttemperatur können eine Umwälzpumpe und ein Thermostat angebracht werden. Um eine beidseitige Beschichtung der Probe zu ermöglichen, kann die Anode in Form von zwei Blechen ausgeführt werden, zwischen denen die kathodisch angeschlossene Probe mit definiertem Abstand eingebracht ist. Über Klemmen sind die Elektroden mit einem Galvanostaten verbunden, womit sich Stromstärke und Abscheidungs-dauer regeln lassen.

Diese Zelle eignet sich vor allem für erste Versuche und kleine Versuchsserien, da nur ein geringes Elektrolytvolumen von etwa 5 l benötigt wird. Ein Nachteil dieser Zelle ist, dass die Strömung an der Probenoberfläche beträchtliche Turbulenzen aufweist und die umströmte Probenfläche variiert. Dies kann zu inhomogenen Abscheidungsbedingungen und beträchtlichen Differenzen zwischen abgeschätzter und tatsächlicher Stromdichte führen.

3.1.2 Elektrolytische Laborbeschichtungsanlage

Für die Durchführung verschiedener Experimente zur elektrolytischen Abscheidung mit etwas genauer definierten Parametern kommt die elektrolytische Laborbeschichtungsanlage der *voestalpine* zum Einsatz. Diese Anlage wurde entwickelt, um den Gravitel-Verzinkungsprozess der großindustriellen elektrolytischen Bandverzinkungsanlage möglichst prozessnah darzustellen. Der wesentliche Aufbau und die wichtigsten Komponenten sind Abbildung 3.2 zu entnehmen.



Abbildung 3.1 – Experimentelle elektrolytische Zelle zur einseitigen und beidseitigen Schichtabscheidung. Die Zelle ist für Proben mit den Abmessungen 84 mm × 120 mm geeignet, wobei eine Fläche von etwa 80 mm × 80 mm beschichtet wird. Die Zelle fasst ein Elektrolytvolumen von etwa 5 l.

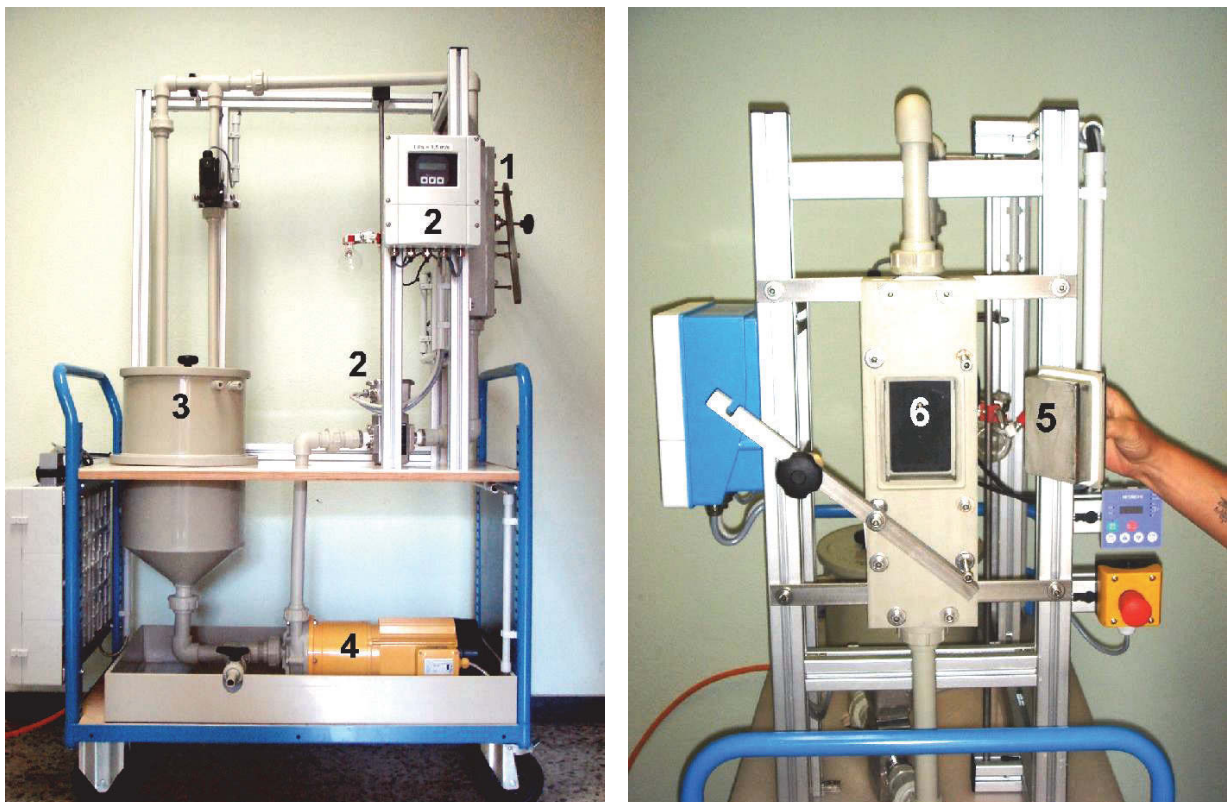


Abbildung 3.2 – Elektrolytische Laborbeschichtungsanlage mit 20 l Tank sowie Detailansicht der Strömungszelle. (1) Abscheidenzelle, (2) Magnetinduktiver Strömungsmesser, (3) Elektrolytbehälter, (4) Umwälzpumpe, (5) Kontaktblech für Kathode, (6) Dimensionstabile iridiumoxidbeschichtete Titananode (DSA). Dieser Versuchsaufbau eignet sich für das rechteckige Probenformat von 84 mm × 120 mm.

3.2 Geräte zur Schichtcharakterisierung

Die durch verschiedene Verfahren hergestellten Schichten wurden mittels der nachfolgenden Geräte und Methoden untersucht und charakterisiert. Als weiterführende Literatur zu metallografischen Arbeitsverfahren ist vor allem *Metallografie* von H. Schumann [41] zu empfehlen. Umfassende Erklärungen zu diversen Röntgenverfahren sind dem Buch *Moderne Röntgenbeugung* von L. Spieß [42] zu entnehmen.

Lichtoptisches Mikroskop: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen eignen sich hervorragend für eine erste Beurteilung von Materialaufbau und Beschaffenheit. Das Auflösungsvermögen gängiger lichtoptischer Mikroskope wird durch das Abbe-Limit beschränkt. Punkte und Linien im Abstand von ca. $0,2\ \mu\text{m}$ sind somit das unterste Limit für die Unterscheidung zweier getrennter Objekte. Da die Partikelgrößen und Schichtdicken in den meisten Fällen deutlich über diesem Limit lagen, war die lichtmikroskopische Untersuchung meist die erste Wahl. Um jedoch Kristallstrukturen, chemische Elemente und genaue Zusammensetzungen zu untersuchen, ist das lichtoptische Mikroskop nur bedingt geeignet. Durch Ätzung der Probenoberfläche lassen sich zwar einzelne Phasen gezielt auflösen und somit im Mikroskop unterscheiden, für genauere Analysen und weitere Untersuchungen sind jedoch andere Methoden besser geeignet.

Röntgenbeugungsanalyse: Die Analysemethode der Röntgenbeugung (engl. X-Ray Diffraction, XRD) eignet sich besonders gut für Untersuchungen der Kristallstrukturen und zur Bestimmung der Gitterparameter. Bei der Untersuchung von Mischkristallen kann mit diesem Verfahren beispielsweise die Änderung der Gitterkonstanten durch die Einlagerung oder Substitution von Fremdatomen nachgewiesen werden.

Elektronenmikroskop: Für Untersuchungen mit Auflösungen jenseits des Abbe-Limits eignet sich das Rasterelektronenmikroskop. Neben hochauflösenden grafischen Abbildungen der Beschichtungen im Querschliff ermöglicht der EDX-Detektor (energiedispersive Röntgenspektroskopie) auch quantitative Abschätzungen der Zusammensetzung einzelner Bereiche. Wenn auch die absoluten Messwerte mit deutlichen Fehlern behaftet sind, so ist dennoch eine Abschätzung der vorkommenden Elementhäufigkeit in einzelnen Bereichen gut möglich. Ein sinnvolles Werkzeug zur Schichtcharakterisierung ist hierbei die Aufnahme von mehreren EDX-Messpunkten über einen vorgegebenen Weg, ein sogenannter EDX-Linescan. Dieser gibt klaren Aufschluss über den Konzentrationsgradienten einzelner Elemente entlang eines Weges.

Elektronenstrahlmikrosonde: Für eine sehr genaue, ortsaufgelöste Analyse der chemischen Zusammensetzung in Festkörpern ist die Elektronenstrahlmikroanalyse ein geeignetes Verfahren. Die Funktionsweise basiert auf einem Rasterelektronenmikroskop, welches mit mehreren Detektoren für wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) ausgestattet ist.

Dieses Gerät ermöglicht eine genaue quantitative Analyse mit sehr geringen Nachweisgrenzen und ist somit ein hervorragendes Werkzeug für die Bestimmung der Zusammensetzung einzelner Bereiche.

Röntgenfluoreszenzanalyse: Für eine ungefähre Abschätzung von Schichtzusammensetzungen und Schichtdicke ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ein hervorragendes Werkzeug. Sind Schichtwerkstoff und Substratwerkstoff bekannt und unterschiedlich, so lässt sich unter bestimmten Bedingungen durch Auswertung der Elementsignale die Schichtdicke und deren Zusammensetzung abschätzen.

Versuche zur Schichtherstellung

4.1 Elektrochemische Mehrschichtabscheidung

Ziel dieser Versuchsreihe ist es, auf ein Stahlsubstrat abwechselnd dünne Schichten aus Eisen und Zink aufzubringen, welche durch eine anschließende Glühung zu einer homogenen $FeZn$ -Phase reagieren. Um den Einfluss des Substrates auf den entstehenden Schichtkomplex so gering wie möglich zu halten, werden möglichst dünne Einzelschichten hergestellt. Die somit sehr kurzen Diffusionswege begünstigen eine schnelle Reaktion zwischen Zinkschicht und Eisenschicht. Eine schematische Darstellung dieses Prinzips ist Abbildung 4.1 zu entnehmen.

Die Abscheidung der Zinkschicht und der Eisenschicht sind zwei eigenständige Arbeitsschritte, welche im Folgenden näher erklärt werden.

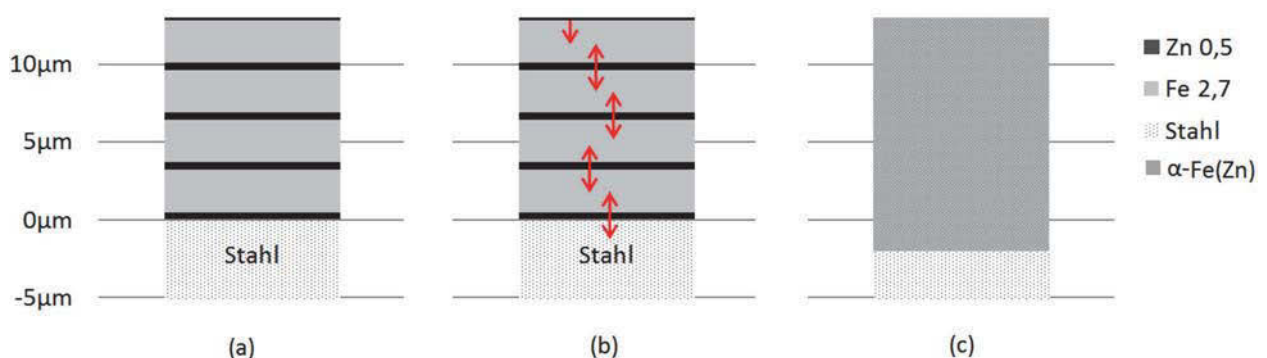


Abbildung 4.1 – Schematische Darstellung der Legierungsherstellung durch Reaktion eines Eisen-Zink-Schichtsystems. Abbildung (a) zeigt den ungeglühten Schichtaufbau bestehend aus abwechselnd 0,5 µm dicken Zinkschichten und 2,7 µm dicken Eisenschichten. Durch die richtige Wärmebehandlung löst sich das Zink im umliegenden Eisen, wie es in Abbildung (b) veranschaulicht wird. Abbildung (c) zeigt, dass nach ausreichender Haltezeit die beiden Schichten zu einer homogenen Eisen-Zink-Schicht reagiert sind. Um eine Verflüchtigung und Oxidation des Zinks zu verhindern, ist eine Oxidationsschutzschicht aufzubringen.

4.1.1 Eisenabscheidung

Die Eignung verschiedener Elektrolyte zur Aufbringung von Eisenschichten auf verzinktem Stahlblech wurde in einem internen Forschungsbericht bereits ausführlich untersucht [43]. Aufgrund der darin vorliegenden Erkenntnisse wird der Elektrolyt mit der chemischen Zusammensetzung aus Tabelle 4.1 verwendet. Im Elektrolyten fungieren Eisen(II)-chlorid und Eisen(II)-sulfat als Eisenquellen, Ammoniumchlorid als Leitsalz und Borsäure als Inhibitor.

Dieser Elektrolyt wird in der experimentellen Zelle, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, aufgeheizt und durch die Pumpe ausreichend umgewälzt. Um einer Veränderung des pH-Wertes während der Abscheidung entgegenzuwirken, wird dieser regelmäßig gemessen und durch Zugabe von H_2SO_4 bzw. NaHCO_3 auf einem konstanten Wert gehalten. Als Anodenmaterial wird Kupfer eingesetzt, welches sich in der sauren Umgebung passiviert. Die Parameter, welche für die Abscheidung herangezogen werden, sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.1 – Eisenelektrolyt

Chemikalie	Menge
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1250 g
H_3BO_3	100 g
$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	210 g
NH_4Cl	100 g
H_2O	5 l

Tabelle 4.2 – Eisen Abscheidungsbedingungen

Parameter	Wert
pH-Wert	2,4
Temperatur	40 °C
Stromdichte	10 A dm ⁻²
Strömungsgeschwindigkeit	3 m s ⁻¹
Anodenmaterial	Kupfer
Abscheiderate	1,25 µm min ⁻¹
Wirkungsgrad	57 %

4.1.2 Zinkabscheidung

Die Abscheidung der Zinkschichten erfolgt an der elektrolytischen Laborbeschichtungsanlage, deren Aufbau und Funktionsweise in Kapitel 3.1.2 beschrieben ist. Für die Abscheidung der Zinkschichten wird der Betriebselektrolyt aus der elektrolytischen Bandverzinkungsanlage herangezogen, dessen Hauptbestandteile Tabelle 4.3 zu entnehmen sind. Die weiteren Parameter aus der Versuchsanordnung sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

4.1.3 Schichtaufbau

Die ersten Vorversuche zeigen, dass eine minimale Zinkschichtdicke von 0,4 µm wenn möglich nicht unterschritten werden sollte, um eine deckende, homogene Schicht zu gewährleisten. Die angestrebte Dicke des reagierten Schichtsystems soll etwa 20 µm betragen, wie dies auch bei *phys-ultraform* der Fall ist. Je nach gewünschter Zusammensetzung wird eine Zinkschichtdicke zwischen 0,34 µm und 4,34 µm angestrebt. Die Dicke der einzelnen Eisenschichten soll hierbei je

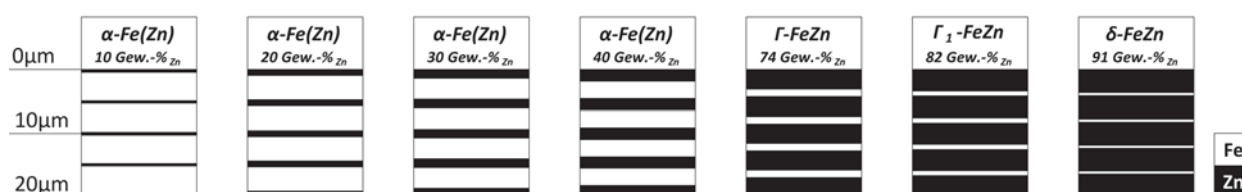
Tabelle 4.3 – Zink Betriebselektrolyt

Element	Menge
Zn	90 g l ⁻¹
Na	24 g l ⁻¹
Fe	3 g l ⁻¹

Tabelle 4.4 – Zink Abscheidungsbedingungen

Parameter	Wert
pH-Wert	1,83
Temperatur	40 °C
Stromdichte	50 A dm ⁻²
Strömungsgeschwindigkeit	3 m s ⁻¹
Anodenmaterial	Zink
Abscheiderate	14 μm min ⁻¹
Wirkungsgrad	98 %

nach Probe zwischen 0,53 μm und 3,73 μm liegen. Der ideale maßstabsgetreue Schichtaufbau der hergestellten Schichten ist Abbildung 4.2 zu entnehmen.

**Abbildung 4.2** – Schematischer Aufbau der elektrolytisch abgeschiedenen Mehrschichtproben.

Da die so hergestellten Schichten nach der Wärmebehandlung zum Teil jedoch noch deutliche Inhomogenitäten aufweisen, wird diese Herstellungsmethode als nur bedingt zielführend eingestuft. Details zu Schichtaufbau und Schichtcharakterisierung sind dem Anhang im Kapitel A zu entnehmen.

4.2 Elektrochemische Legierungsabscheidung

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 erwähnt, stehen für die elektrochemische Legierungsabscheidung verschiedene Elektrolyte zur Auswahl, die auf unterschiedlichen Anionen basieren. Es gibt verschiedene Elektrolyte auf Sulfatbasis, mit denen sich vor allem sehr eisenreiche Legierungen abscheiden lassen [44, 45, 46]. Ein Elektrolyt, der sich für die Herstellung von zinkreichen Phasen eignet, ist der Chloridelektrolyt [47]. Überdies wurde in [44] ein Phosphat-Chloridelektrolyt erwähnt, mit dem sich der mittlere Zusammensetzungsbereich darstellen lässt. Tabelle 4.5 zeigt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Elektrolyte und die in den jeweiligen Literaturstellen angegebenen, abbildbaren Konzentrationsbereiche.

Zur Überprüfung der realen Abscheidungsverhältnisse werden vier verschiedene Elektrolyte hergestellt. Die entsprechenden Zusammensetzungen sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Mit diesen Elektrolyten werden verschiedene Abscheidungsversuche unter Variation der einzelnen Abscheidungsparameter durchgeführt. Primäres Ziel der ersten Vorversuche ist es, den Zusammenhang zwischen

Tabelle 4.5 – Vergleich der abscheidbaren Konzentrationsbereiche verschiedener Elektrolyte.

Anionen im Elektrolyt	Zinkgehalt in %	Quelle
Chlorid	14 bis 99,7	[47]
Phosphat/Chlorid	50 bis 80	[44]
Sulfat	3 bis 56	[45]
Sulfat	3 bis 65	[44]
Sulfat	10 bis 90	[46]

Stromdichte und Zinkgehalt der Schicht zu veranschaulichen. Hierfür gilt es, ideale Werte für Temperatur, pH-Wert und Strömungsgeschwindigkeit zu finden.

Tabelle 4.6 – Zusammensetzung der vier hergestellten Elektrolyte, welche für die Eisen-Zink-Legierungsabscheidung in Frage kommen.

(a) Sulfatelektrolyt I		(b) Sulfatelektrolyt II	
Chemikalie	Menge	Chemikalie	Menge
ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	2000 g	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	1000 g
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	3000 g	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	2900 g
Na ₂ SO ₄	300 g	Na ₂ SO ₄	850 g
C ₂ H ₃ NaO ₂	120 g	C ₂ H ₃ NaO ₂	60 g
H ₂ O	101	H ₂ O	101

(c) Sulfatelektrolyt III		(d) Chloridelektrolyt	
Chemikalie	Menge	Chemikalie	Menge
ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	88 g	25 %ige NH ₄ OH-Lösung	2,91
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	2500 g	37 %ige HCl-Lösung	2,11
(NH ₄) ₂ SO ₄	1180 g	Zn	523 g
C ₆ H ₈ O ₇	5 g	40 %ige FeCl ₃ -Lösung	2,31
H ₂ O	101	H ₂ O	2,71

Zur ersten Abschätzung der Schichtzusammensetzung wird die elektrolytische Abscheidung auf Kupfersubstrat durchgeführt. Dadurch eignet sich die Schicht für eine Analyse der Zusammensetzung mittels RFA. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt durch die Auswertung der Zink-, Eisen-, und Kupferanteile im RFA-Spektrum. Um eine konkrete Aussage über die Schichtzusammensetzung machen zu können, wird eine Schichtdicke von 10 µm vorausgesetzt, da die Geräte-Software auf diesen Wert kalibriert ist und nur hier vertretbare Messabweichungen liefert.

Für jeden der verwendeten Elektrolyte werden geeignete Abscheidungsparameter nach folgendem Schema ermittelt:

1. Der pH-Wert, die Strömungsgeschwindigkeit, die Temperatur und die Stromdichte werden

auf einem konstanten Wert gehalten. Mit unterschiedlichen Abscheidungsauern werden verschiedene Schichten hergestellt, mittels RFA wird die jeweilige Schichtdicke bestimmt.

2. Hat man mit der passenden Abscheidungsauer 10 μm dicke Schichten hergestellt, kann die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht bestimmt werden.
3. Liegt die Zusammensetzung in etwa im gewünschten Bereich, kann diese durch die Variation der Stromdichte noch fein justiert werden. Vor einer erneuten Messung der Zusammensetzung muss jedoch die Abscheidedauer wieder so gewählt werden, dass eine 10 μm dicke Schicht entsteht.
4. Sobald eine homogene, fehlerfreie Schicht in der gewünschten Zusammensetzung vorliegt und die Abscheiderate bekannt ist, wird das Kupfersubstrat durch ein Stahlsubstrat ersetzt. Je nach gewählter Abscheidedauer können so die Proben für die nachfolgende Glühung mit beliebigen Schichtdicken hergestellt werden.
5. Weicht die Zusammensetzung stark von der gewünschten ab oder ist die Beschichtung fehlerhaft, so werden pH-Wert, Strömungsgeschwindigkeit oder Temperatur verändert und der Prozessablauf ab Schritt 1 wiederholt. Ist der Schichtaufbau trotz mehrmaliger Variation der Parameter noch nicht zufriedenstellend, muss die Elektrolytzusammensetzung geändert werden.

Bis zum Erreichen eines zufriedenstellenden Parametersatzes müssen viele der Abscheidungsparameter variiert werden. Die Wertebereiche, in welchen die einzelnen Parameter gewählt wurden, sind Tabelle 4.7 zu entnehmen.

Die Diagramme aus Abbildung 4.3 zeigen die Analyseergebnisse der Messung des Zinkgehaltes in der Schicht. Jeder der abgebildeten Messpunkte entstammt der Zusammensetzungsanalyse einer etwa 10 μm dicken Schicht. Es wurden nur Proben mit einwandfreien Beschichtungen der Schichtanalyse unterzogen. Jene Parameter, welche sich für die Herstellung von verschiedenen *FeZn*-Phasen eignen, sind farbig markiert. Diese Einstellungen werden in weiterer Folge für die Schichtherstellung auf dem Stahlsubstrat herangezogen.

Die Abscheideversuche mit dem Sulfatelektrolyt I sind in Abbildung 4.3(a) dargestellt. Sie weisen im Stromdichteintervall zwischen 70 A dm^{-2} und 200 A dm^{-2} nur relativ kleine Abweichungen vom linearen Zusammenhang mit dem Zinkgehalt auf. Für die Abscheidung der Schichtzusammensetzung, die für die Herstellung der δ -Phase herangezogen wird, werden die Temperatur und der pH-Wert geringfügig gesteigert. Die vollständigen Parametersätze für die Phasenherstellung sind dem Ergebnisteil, Kapitel 5, zu entnehmen.

In Abbildung 4.3(b) sind jene Probenzusammensetzungen aufgetragen, welche mit dem Sulfatelektrolyt II hergestellt wurden. Dieser Elektrolyt eignet sich demnach für die Herstellung von Γ -*FeZn* und Γ_1 -*FeZn*.

Sämtliche Proben für die Herstellung von $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ werden mit dem Sulfatelektrolyt III abgeschieden. In der Anordnung der Messpunkte im Diagramm 4.3(c) lässt sich zwar ein Trend erkennen, für die Herstellung der einzelnen Proben sind jedoch mehrere Parameter zu variieren. So muss zum Erreichen höherer Zinkgehalte nicht nur die Stromdichte gesenkt, sondern auch die Temperatur abgesenkt und der pH-Wert erhöht werden. Dadurch lassen sich die einzelnen Messpunkte nur bedingt vergleichen.

Der Chloridelektrolyt, der für die Probenherstellung der zinkreichsten Phasen herangezogen werden sollte, liefert sehr breit gestreute Messwerte, wie Abbildung 4.3(d) zeigt. Da alle benötigten Konzentrationsbereiche mit den drei Sulfatelektrolyten abgeschieden werden können, findet der Chloridelektrolyt in weiterer Folge keine Verwendung.

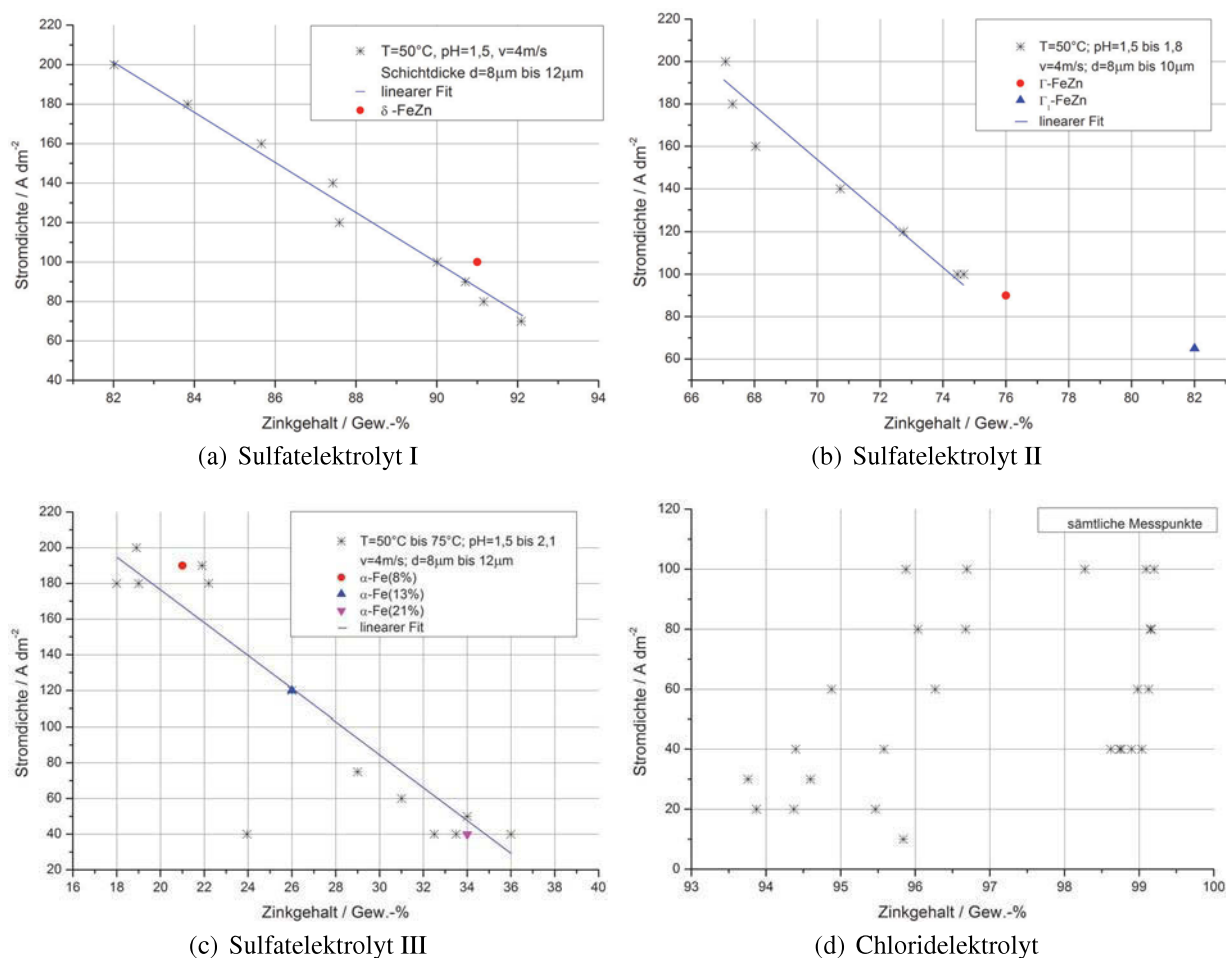


Abbildung 4.3 – Vergleich der abgeschiedenen Zn-Gehalte in den Schichten, abhängig von der Stromdichte, für verschiedene Elektrolyte. Die farbige markierten Punkte stellen die verwendeten Parameter für die Herstellung der jeweiligen Probe dar. Sulfatelektrolyt I (a) eignet sich für die Abscheidung des zinkreichsten Bereiches für $\delta\text{-FeZn}$. Sulfatelektrolyt II (b) scheint für den mittleren bis oberen Bereich gut geeignet zu sein, in welchem die Γ - und Γ_1 -Phasen liegen. Der eisenreiche Bereich, welcher für die Herstellung von $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ benötigt wird, lässt sich am besten mit Sulfatelektrolyt III (c) herstellen. Der Chloridelektrolyt (d) findet in weiterer Folge keine Verwendung.

Tabelle 4.7 – Abscheidungsparameter und ihre untersuchten Bereiche für die vier Elektrolyte sowie die resultierende Schichtzusammensetzung.

Parameter	Sulfat I	Sulfat II	Sulfat III	Chlorid
Anodenmaterial	DSA	DSA	Eisen	Zink
Elektrolyttemperatur / °C	27 bis 60	50 bis 58	50 bis 76	50
pH-Wert	1,5 bis 1,9	1,5 bis 1,9	1,5 bis 2,5	2,0 bis 3,0
Strömungsgeschwindigkeit / m s ⁻¹	2,9 bis 4,0	3,9 bis 4,0	3,9	3,9
Stromdichte / A dm ⁻²	40 bis 200	20 bis 200	10 bis 200	10 bis 100
Zusammensetzung lt. RFA / Gew.-% _{Zn}	82 bis 92	67 bis 82	17 bis 34	94 bis 99

Die vollständigen Parametersätze sind in den jeweiligen Unterkapiteln zur Herstellung der einzelnen Phasen in Kapitel 5 dokumentiert.

Ergebnisse

Von den ursprünglich vier verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Eisen-Zink-Phasen hat sich die elektrochemische Legierungsabscheidung am besten bewährt. Aus diesem Grund wird im Ergebnisteil nur auf die mit diesem Verfahren hergestellten Proben eingegangen. Die Grundzüge dieser Art der Schichterstellung wurden im Kapitel 2.3.1 bereits erklärt. Eine Ergebniszusammenfassung der anderen Verfahren ist dem Anhang , Kapitel A, zu entnehmen.

Die hergestellten Proben weisen die mittleren Konzentrationen und Phasen auf, wie sie im Phasensystem in Abbildung 5.1 markiert sind. Der Abszisse sind die Zink-Gehalte in Gew.-% zu entnehmen. Die Ordinatenwerte der einzelnen Punkte entsprechen der maximalen Proben temperatur während der Wärmebehandlung.

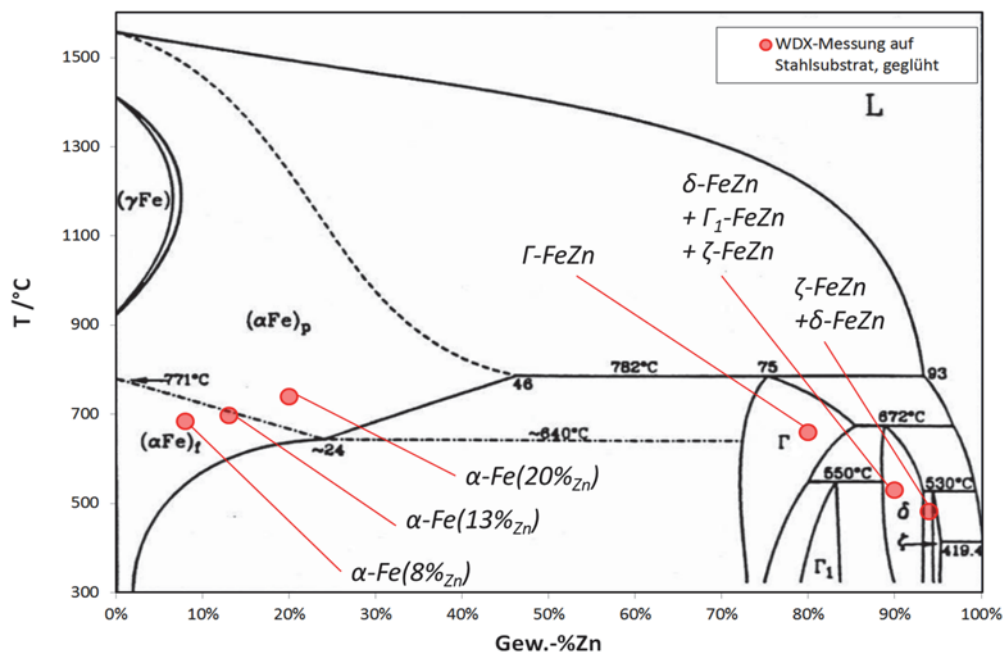


Abbildung 5.1 – FeZn-Phasensystem. Die markierten Punkte beschreiben die Lage im Phasensystem der hergestellten Proben.

Als zu beschichtendes Ausgangsmaterial dient das elektrolytisch verzinkte Feinblech der Stahlgüte DC01 mit einer Dicke von 0,7 mm. Die Zinkschicht wird durch wenige Sekunden Verweilzeit in einer verdünnten H_2SO_4 -Lösung abbeizt, wodurch die Stahloberfläche bis zum unmittelbaren Start des Beschichtungsvorganges vor äußeren Einwirkungen geschützt bleibt. Die unbeschichtete Probenoberfläche weist eine Rauigkeit R_a von etwa $1,4\ \mu\text{m}$ auf und ist somit eine gute Ausgangsbasis für die Aufbringung von Schichtauflagen zwischen $7\ \mu\text{m}$ und $25\ \mu\text{m}$.

Auf die Vorgehensweise zur Schichtherstellung wird im ersten der folgenden Kapitel detailliert eingegangen. Die Herstellungsrouten sind für alle Proben gleich, lediglich die verwendeten Elektrolyte sowie die Abscheidungs- und Wärmebehandlungsparameter werden für jede Probe neu gewählt.

Die verschiedenen Parametersätze für die Herstellung der einzelnen Phasen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Für die Herstellung der $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ -Proben wird als Anodenmaterial ein unlegierter Stahl verwendet. Zur Herstellung der zinkreichen FeZn -Phasen kommen dimensionsstabile Anoden zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um mit Iridiumoxid beschichtetes Titan.

Tabelle 5.1 – Abscheidungsparameter zur Herstellung verschiedener FeZn -Phasen. Als Elektrolyte kommen drei unterschiedliche Sulfatelektrolyte zum Einsatz, die Anoden bestehen entweder aus Eisen oder sind als dimensionsstabile Anode (DSA) ausgeführt. Zur Ermittlung des Wirkungsgrades wird die Zink- und Eisenmenge im Schichtsystem mit der transferierten Ladungsmenge in Relation gesetzt.

Parametersatz	1	2	3	4	5	6
Elektrolyt	Sulfat III	Sulfat III	Sulfat III	Sulfat II	Sulfat II	Sulfat I
geplante Phase	$\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$	$\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$	$\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$	$\Gamma\text{-FeZn}$	$\Gamma_1\text{-FeZn}$	$\delta\text{-FeZn}$
Zinkanteil / Gew.-%	8	13	20	76	82	95
Anodenmaterial	Eisen	Eisen	Eisen	DSA	DSA	DSA
Elektrolyttemperatur / °C	74	75	55	50	56	54
pH-Wert	1.52	1.72	2.15	1.53	1.80	1.88
Strömungsgeschwindigkeit / m s^{-1}	4	4	4	3,9	3,9	3,9
Stromdichte / A dm^{-2}	190	120	40	90	65	100
Wirkungsgrad / %	45	52	58	55	38	78

5.1 Herstellung von $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$

Für die Herstellung von $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ werden drei Proben mit unterschiedlichen Zinkanteilen zwischen 8 Gew.-% und 20 Gew.-% erzeugt. Es wird der Sulfatelektrolyt III verwendet, dessen Zusammensetzung Tabelle 4.6(c) beschreibt. Die Beschichtungsvorgänge werden auf der elektrolytischen Laborbeschichtungsanlage durchgeführt, deren Aufbau und Funktionsweise in Kapitel 3.1.2 erläutert wird.

5.1.1 α -Fe(8%Zn)

Bevor die tatsächlich verwertbare Probe auf Stahlsubstrat hergestellt wird, werden Abscheideversuche zur Parameterermittlung nach der Vorgehensweise aus Kapitel 4.2 durchgeführt. Mit den ermittelten Parametern wird dann auf einem Kupferblech, entsprechend dem Parametersatz 1 aus Tabelle 5.1, eine Schicht abgeschieden. Die Probe wird danach in VE-Wasser abgespült, mit Pressluft abgeblasen und im Warmluftstrom getrocknet.

Diese Kupferprobe wird für eine erste Beurteilung von Schichtdicke und Schichtzusammensetzung herangezogen. Die Ergebnisse der hierzu durchgeführten RFA-Analyse sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Aufgrund der Messwerte aus der RFA-Analyse kann die Abscheiderate mit dem Parametersatz 1 auf $20 \mu\text{m min}^{-1}$ abgeschätzt werden. Um eine gewünschte Schichtdicke von $20 \mu\text{m}$ auf dem Stahlsubstrat abzuschneiden, wird dementsprechend der elektrolytische Beschichtungsvorgang nach Parametersatz 1 für 60 s durchgeführt. Auch hier folgt die Spülung in VE-Wasser, das Abblasen mit Pressluft und die abschließende Trocknung im Warmluftstrom.

Querschliff

Die Stahlsubstrat-Probe sollte jetzt eine $20 \mu\text{m}$ dicke Schicht aus Zink und Eisen aufweisen. Um dies zu überprüfen, wird dem Probenblech ein Stück, quer zur Strömungsrichtung, entnommen. Für die Untersuchungen unter dem lichtoptischen Mikroskop wird die Probe zu einem Querschliff aufbereitet. Dazu wird die Probe in Aluminiumfolie gewickelt und anschließend eingebettet, geschliffen und poliert. Die Folie dient hierbei als Stüttschicht zur Stabilisierung der dünnen Eisen-Zink-Deckschicht während der Präparation.

Abbildung 5.2(a) zeigt eine lichtoptische Mikroskopaufnahme der so aufbereiteten Probe. Die Aufnahme gliedert sich in drei Bereiche, wobei es sich beim mittleren Bereich um die FeZn-Schicht handelt. Diese wird oben von der Aluminiumfolie und unten vom Stahlsubstrat begrenzt.

Eine erste lichtmikroskopische Betrachtung des Schliffbildes zeigt, dass es sich um eine homogene Schicht handelt. Die Vermessung der Schicht zeigt jedoch, dass die Schichtdicke nicht bei angestrebten $20 \mu\text{m}$ liegt, sondern lediglich eine mittlere Schichtdicke von $13 \mu\text{m}$ aufweist. Dies ist auf die unterschiedliche Abscheidungskinetik von Zink und Eisen auf Kupfer- und Stahlsubstrat, sowie auf Messfehler der Schichtdicke aufgrund eines unzureichend kalibrierten RFA-Geräts zurückzuführen.

Wärmebehandlung

Vor der Wärmebehandlung wird auf die Probenoberfläche eine Schutzschicht aus Bornitrid aufgebracht, um die Ausbildung von Oxiden und das Abdampfen von Zink zu vermindern. Dazu wird die Probe vollständig in einen Behälter mit der handelsüblichen Bornitridsuspension *Boron Nitride*

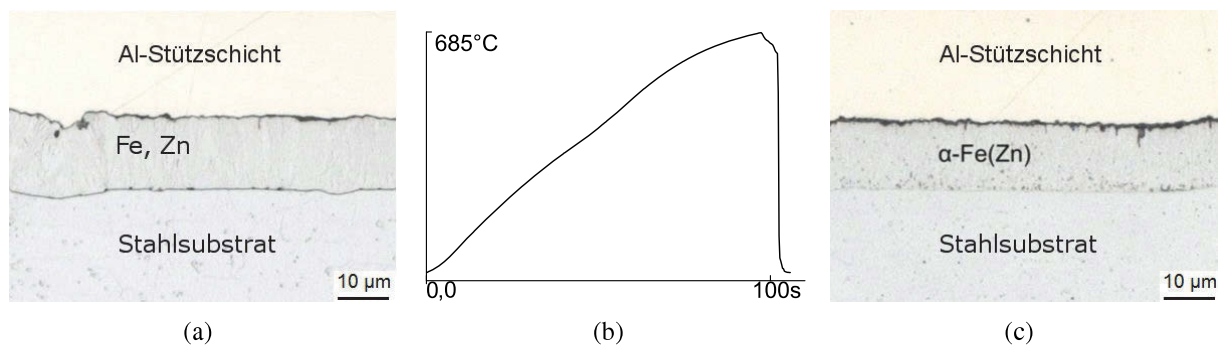


Abbildung 5.2 – In (a) ist ein ungeglühter Querschliff der Probe $\alpha\text{-Fe}(8\%_{\text{Zn}})$ zu sehen. Abbildung (b) zeigt den Zeit-Temperaturverlauf der Wärmebehandlung, bei dem die Probe nach einer Ofenzeit von 100 s eine maximale Probertemperatur von 685 °C erreicht. Eine Aufnahme der geglühten Probe ist in Abbildung (c) dargestellt.

Combat V [48] des Herstellers *SAINT GOBAIN* getaucht und dann in horizontaler Lage etwa 24 h an Luft getrocknet.

Zur Aufzeichnung des Temperaturverlaufes während der Wärmebehandlung dient ein Thermoelement. Dieses wird am Probenrand mittels einer Punktschweißung angebracht. Aufgrund der geringen Probendicke und der gleichmäßigen Abstrahlung des Ofens kann eine homogene Erwärmung über das gesamte Probenvolumen angenommen werden.

Um die Lösung von Zinkatomen in α -Ferrit zu erreichen, wird die Probe innerhalb von 100 s auf eine Maximaltemperatur von 685 °C erhitzt. Hierzu kommt ein Strahlungsofen des Herstellers *Nabertherm* zum Einsatz. Nach Erreichen der Zieltemperatur wird die Probe schnellstmöglich vom Ofen in ein Wasserbad mit Raumtemperatur übergeführt und dort abgekühlt. Der Zeit-Temperaturverlauf der Probe ist in Abbildung 5.2(b) dargestellt. Der langsame Temperaturabfall direkt nach Erreichen des Maximums ist auf die Transferzeit zwischen Ofen und Wasserbad zurückzuführen. Der rasche Abschreckvorgang im Wasser führt dazu, dass die Bornitridschicht großflächig abblättert und lediglich kleine Rückstände an der Probenoberfläche zurückbleiben.

Aus dem Probenblech werden mehrere Proben entnommen, um verschiedene Analysen durchzuführen. Eine lichtmikroskopische Aufnahme nach der Wärmebehandlung ist Abbildung 5.2(c) zu entnehmen. Die Schicht erscheint nach wie vor sehr homogen, auch ist keine Dickenzunahme des Schichtsystems durch die Glühung erkennbar. Der dünne, schwarze Film zwischen $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ und Aluminium beinhaltet Rückstände der Bornitridschicht sowie verschiedene Eisen- und Zinkoxide.

Mikrosondenanalyse

Die Mikrosondenanalyse zeigt, dass die tatsächliche Schichtzusammensetzung doch deutlich von der vermuteten abweicht. Die Probe wird auf die Elemente *Fe, Zn, B, N* und *O* analysiert, um neben den *FeZn*-Phasen auch Oxide und Rückstände von Bornitrid darzustellen.

Die Analysen zu Bor, Stickstoff und Sauerstoff zeigen, dass diese Elemente ausschließlich an der unmittelbaren Probenoberfläche auftreten. Im Inneren des hergestellten FeZn-Schichtsystems sind diese Elemente trotz der geringen Nachweisgrenze des WDX-Spektrometers nicht detektierbar.

Das Analyseergebnis aus Abbildung 5.3 zeigt die Konzentrationsverteilung von Zink im Schichtsystem. Demnach liegt die Zinkkonzentration über einen Dickenbereich von etwa 13 μm zwischen 7 Gew.-% und 9 Gew.-%.

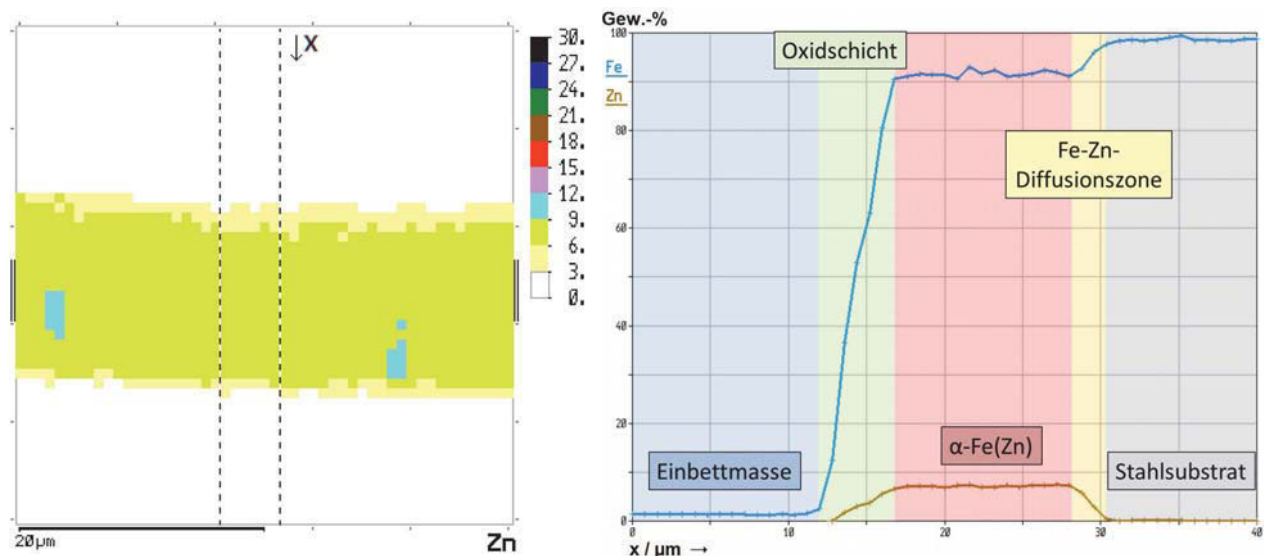


Abbildung 5.3 – Mikrosondenanalyse eines Querschliffes der Probe α -Fe(8%Zn). Auf einer Fläche von 40 μm \times 40 μm werden mit einem Rasterabstand von 1 μm WDX-Analysen durchgeführt. Im links abgebildeten 2D-Mapping stellt die Farbskala den Zinkgehalt in Gew.-% dar. Der Verlauf der Zinkkonzentration entlang des markierten Bereiches quer zur Schichtdicke ist in der rechten Abbildung dargestellt. Hierbei kann der blaue Bereich der Bismut-Zinn-Einbettmasse zugeordnet werden. Da diese eine Interferenzüberlappung mit dem Eisenspektrum hat, wird hier fälschlicherweise eine von Null abweichende Eisenkonzentration detektiert. Im darauffolgenden grün dargestellten Bereich liegen vorwiegend Zink- und Eisenoxide, sowie Reste von Bornitrid vor. Dadurch steigt sowohl die Zink-, als auch die Eisenkonzentration. Im roten Bereich liegt eine homogene Eisenzinkschicht aus α -Fe(Zn) vor. Der gelbe Bereich markiert die Eisen-Zink-Diffusionszone, in welcher ein Konzentrationsgradient vorliegt. Der darauffolgende graue Bereich kennzeichnet das Stahlsubstrat.

Röntgenbeugungsanalyse

Wie im Röntgenspektrum aus Abbildung 5.4 ersichtlich ist, besteht das Schichtsystem aus α -Fe(Zn), BN sowie Zink- und Eisenoxiden. Da sich die Oxide und Nitride jedoch ausschließlich auf der Oberfläche befinden, kann davon ausgegangen werden, dass das gesamte Schichtgefüge zu 100 % aus α -Fe mit Zinkeinlagerungen von etwa 8 Gew.-% besteht.

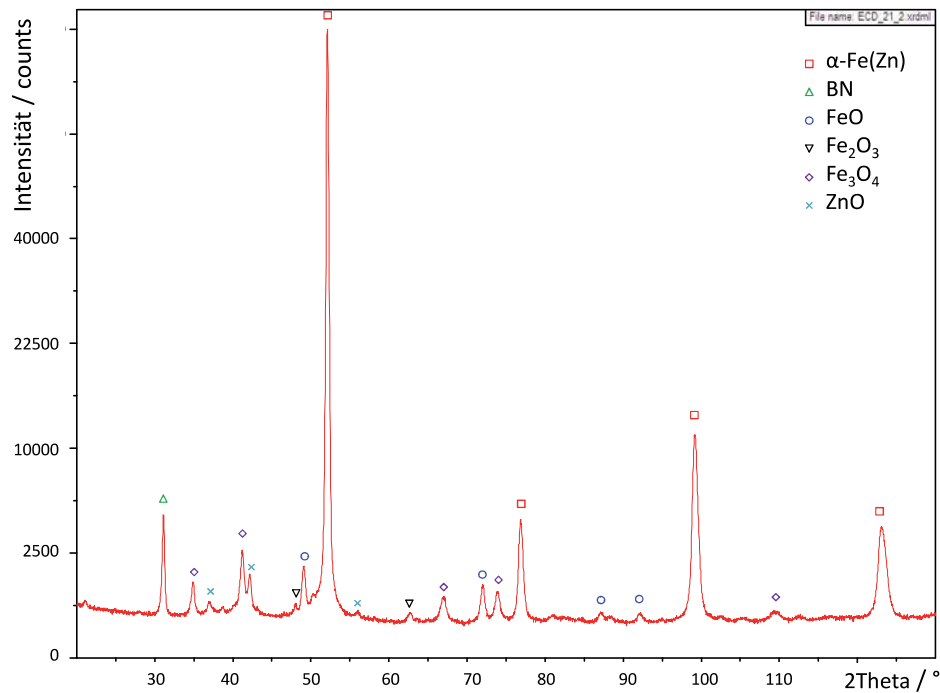


Abbildung 5.4 – Röntgenspektrum der XRD-Analyse von Probe $\alpha\text{-Fe}(8\%_{\text{Zn}})$. Als Strahlungsquelle kommt eine Cobaltröhre zum Einsatz. Das Diagramm zeigt die Messung (rote Kurve) und die charakteristischen Peaks.

Fazit

Entsprechend der Untersuchungsergebnisse kann mit dem Parametersatz 1 aus Tabelle 5.1 eine Schicht hergestellt werden, die ausschließlich aus $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ besteht. Die Schichtdicke und Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Tabelle 5.2 – Erste Abschätzung von Dicke und Zusammensetzung der Probe $\alpha\text{-Fe}(8\%_{\text{Zn}})$ mittels RFA-Analyse auf Kupfersubstrat, sowie genaue Analyse der Schichtzusammensetzung auf Stahlsubstrat mittels WDX-Detektor.

Parametersatz	Substrat	Beschichtungsdauer / s	Schichtdicke / μm	Zn-Gehalt / Gew.-%	Messmethode
1	Kupfer	30	10	21	RFA
1	Stahl	60	13	8	WDX

5.1.2 $\alpha\text{-Fe}(13\%_{\text{Zn}})$

Für die Herstellung von $\alpha\text{-Fe}$ mit 13 Gew.-% Zinkeinlagerung wird der Parametersatz 2 aus Tabelle 5.1 herangezogen. Die Probe wird gleich hergestellt wie die vorhergehende aus Kapitel 5.1.1.

Aus der RFA-Analyse der Schichtprobe auf Kupfersubstrat lässt sich eine Abscheiderate von $15 \mu\text{m min}^{-1}$ ermitteln. Der Zinkgehalt in der Schicht liegt anhand dieser Messung bei 26 Gew.-%.

Querschliff und Wärmebehandlung

Während eine Abscheidedauer von 80 s zu einer angestrebten Schichtdicke von 20 μm führen sollte, beläuft sich die tatsächliche Schichtdicke auf lediglich 13 μm .

Das Gefüge der ungeglühten Probe, siehe Abbildung 5.5(a), sieht weitgehend homogen aus. Nach Durchlaufen der 62 s dauernden Wärmebehandlung und Erreichen einer maximalen Probentemperatur von 697 °C erscheint auch die gebildete $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ -Phase homogen. Eine lichtmikroskopische Aufnahme dazu ist in Abbildung 5.5(c) ersichtlich. Außerdem ist ein deutlicher Anstieg der Oberflächenrauheit erkennbar.

Die Schwankungen im Anfangsbereich des Zeit-Temperaturverlaufes in Abbildung 5.5(b) sind auf die Handhabung der Probe beim Einlegen in den Ofen zurückzuführen.

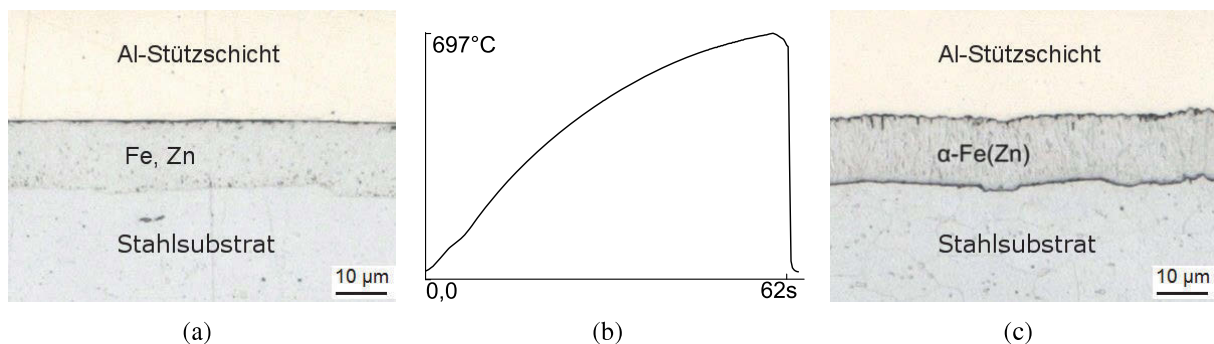


Abbildung 5.5 – In (a) ist ein ungeglühter Querschliff der Probe $\alpha\text{-Fe}(13\%_{\text{Zn}})$ zu sehen. Abbildung (b) zeigt den Zeit-Temperaturverlauf der Wärmebehandlung, bei dem die Probe nach einer Ofenzeit von 62 s eine maximale Probentemperatur von 697 °C erreicht. Eine Aufnahme der geglähten Probe ist in Abbildung (c) dargestellt.

Röntgenbeugungsanalyse

Das bei der Röntgenbeugung entstehende Spektrum, Abbildung 5.6, wird klar von den charakteristischen Eisenlinien dominiert. Neben Rückständen der Bornitrid-Beschichtung ist auch ein kleiner, aber für die FeZn -Schichtzusammensetzung vernachlässigbarer Anteil an Oxiden an der Schichtoberfläche vorhanden.

Bei genauer Betrachtung der charakteristischen Eisenlinien zeigt sich, dass diese bereits etwas geringere 2θ -Winkel aufweisen, als es in der vorhergehenden Probe der Fall ist. Dies deutet bereits auf einen höheren Anteil an eingelagertem Zink hin.

An dieser Probe wird keine Mikrosondenanalyse durchgeführt, der Zink-Gehalt kann jedoch durch die Verschiebung des Beugungsmaximums im Röntgenspektrum bestimmt werden. Hierzu werden die Beugungswinkel verschiedener $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ -Proben verglichen. Über die Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstante, Abbildung 5.10, kann der Zinkgehalt des homogenen $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$ -Gefüges auf etwa 13 Gew.-% abgeschätzt werden.

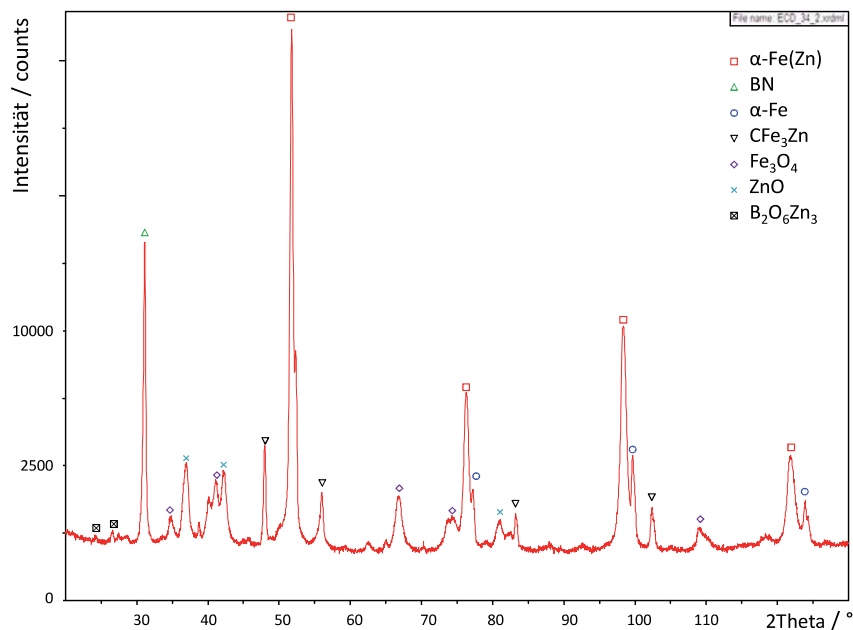


Abbildung 5.6 – Röntgenspektrum der XRD-Analyse von Probe α -Fe(13%Zn) mittels einer Cobalt-Strahlungsquelle. Das Diagramm zeigt die Messung (rote Kurve) und die charakteristischen Peaks.

Fazit

Die Ergebnisse aus den Abscheidungen mit Parametersatz 2, Tabelle 5.1, führen zu der Erkenntnis, dass sich auch dieser Parametersatz zur Herstellung reiner α -Fe(Zn) Proben eignet. Die Schichtdicke und Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit der Beschichtungszeit sind Tabelle 5.3 zu entnehmen.

Tabelle 5.3 – Erste Abschätzung von Dicke und Zusammensetzung der Probe α -Fe(13%Zn) mittels RFA-Analyse auf Kupfersubstrat sowie berechnete Zusammensetzung durch die Verschiebung der charakteristischen Eisenlinien im Spektrum der Röntgenbeugungsanalyse.

Parametersatz	Substrat	Beschichtungsdauer / s	Schichtdicke / μm	Zn-Gehalt / Gew.-%	Messmethode
2	Kupfer	40	10	26	RFA
2	Stahl	80	13	13	XRD

5.1.3 α -Fe(20%Zn)

Die α -Ferrit Probe mit dem höchsten Zinkgehalt wird nach dem Parametersatz 3 aus Tabelle 5.1 hergestellt. Diese Schicht weist auf Kupfersubstrat lt. RFA-Messung einen Zinkgehalt von 34 Gew.-% und eine Dicke von 10 μm auf. Die auf dem Stahlsubstrat bestimmte Schichtdicke liegt etwa 30 % unter jener, mittels RFA-Messung auf Kupfersubstrat bestimmten.

Querschliff und Wärmebehandlung

Die abgeschiedene Schicht vor der Wärmebehandlung zeigt der Querschliff in Abbildung 5.7(a). Auch die Wärmebehandlung nach dem Zeit-Temperaturverlauf aus Abbildung 5.7(b) führt zu einer weitgehend homogenen Schicht. Wie in Abbildung 5.7(c) sichtbar, weist die Probe an der Oberfläche eine deutlich dickere Schicht an Verunreinigungen auf. Dies ist unter anderem auf die höhere Wärmebehandlungstemperatur von bis zu 740 °C zurückzuführen, wodurch die Bildung von Oxiden und Nitriden begünstigt wird.

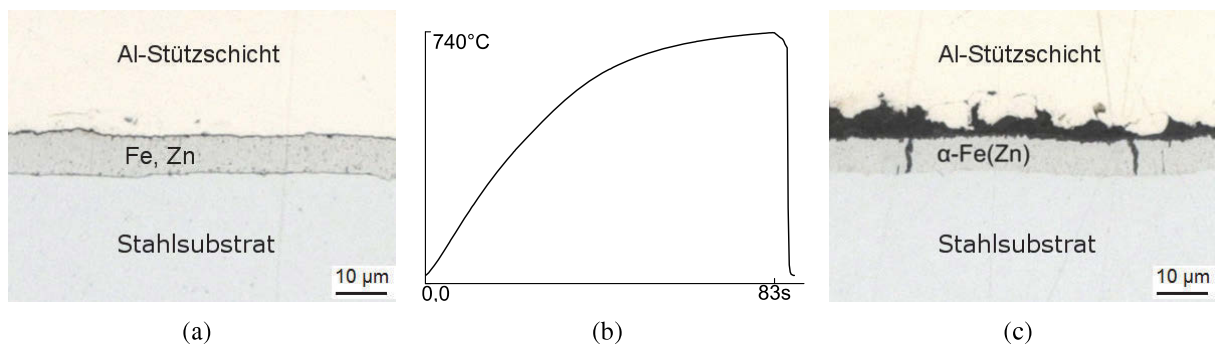


Abbildung 5.7 – In (a) ist ein ungeglühter Querschliff der Probe α -Fe(20%Zn) zu sehen. Abbildung (b) zeigt den Zeit-Temperaturverlauf der Wärmebehandlung, bei dem die Probe nach einer Ofenzeit von 83 s eine maximale Proben­temperatur von 740 °C erreicht. Eine Aufnahme der geglähten Probe ist in Abbildung (c) dargestellt.

Mikrosondenanalyse

Zur Analyse in der Mikrosonde wird die Probe aus der Querschliffeinbettung entnommen und gemeinsam mit sieben weiteren Stahlsubstratproben in eine metallische Bismut-Zinn-Legierung eingebettet. Die Oberseite des Schichtsystems liegt demnach direkt an der Rückseite der Nachbarprobe an, wobei der Zwischenraum zum Teil starke Verunreinigungen aufweist.

Auffallend an dieser Schicht ist die relativ geringe Dicke von etwa 7 µm. Dennoch zeigt die Mikrosondenanalyse über eine Dicke von etwa 5 µm einen relativ konstanten Wert für den Zink-Gehalt. Dieser liegt zwischen 18 Gew.-% und 21 Gew.-%. Der Anstieg des Zinkanteiles im Bereich der Oberfläche kann auf ausgebildete Zinkoxide zurückgeführt werden.

Röntgenbeugungsanalyse

Das Röntgenspektrum dieser Probe, Abbildung 5.9, zeigt deutlich mehr Beugungsreflexe als die beiden vorhergehenden Spektren. Eine Auswertung des Spektrums zeigt einen großen Anteil an Oxiden, Karbiden und Nitriden, deren Bildung bei höheren Temperaturen begünstigt wird. So werden beispielsweise CFe_3Zn und $\text{B}_2\text{O}_6\text{Zn}_3$ detektiert.

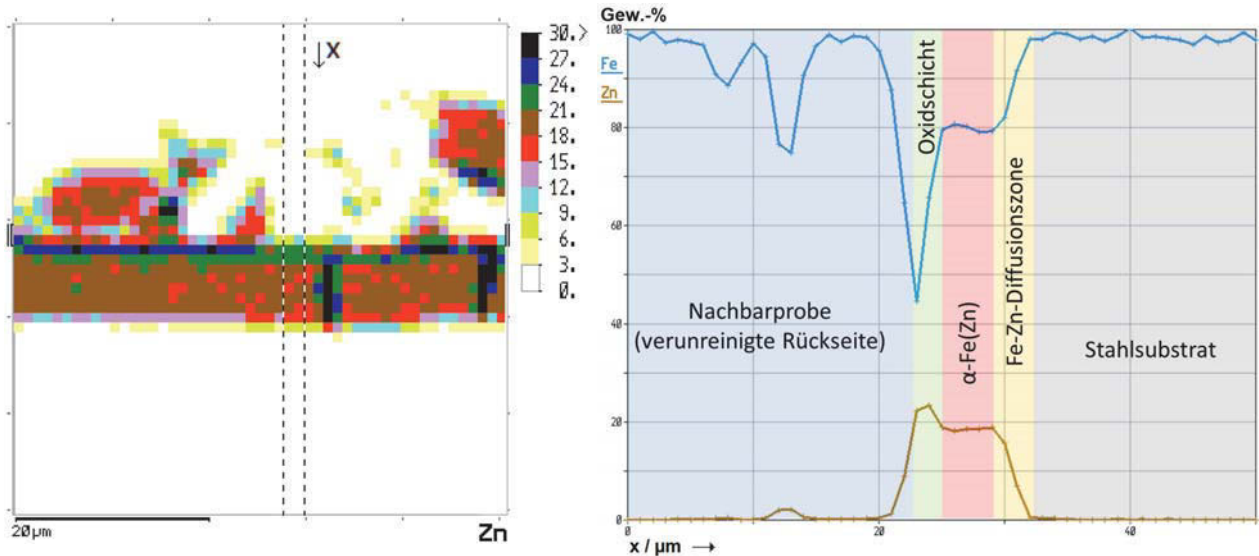


Abbildung 5.8 – Mikrosondenanalyse eines Querschliffes der Probe α -Fe(20%Zn). Auf einer Fläche von $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ werden mit einem Rasterabstand von $1\ \mu\text{m}$ WDX-Analysen durchgeführt. Im links abgebildeten 2D-Mapping stellt die Farbskala den Zinkgehalt in Gew.-% dar. Der Verlauf der Zinkkonzentration entlang des markierten Bereiches quer zur Schichtdicke ist in der rechten Abbildung dargestellt. Da für diese Untersuchung mehrere Proben direkt nebeneinander eingebettet sind, beginnt die Aufnahme der WDX-Messpunkte nicht in der Einbettmasse, sondern an der Rückseite der benachbarten Probe. Das Schichtsystem selbst besteht aus Oxidschicht, α -Fe(Zn) und der Diffusionszone, in der der Zinkgehalt bis zum Stahlsubstrat wieder auf 0 % abfällt.

Da die Schicht auch deutlich dünner ist als die der vorhergehenden Proben, wird auch ein Beugungsreflex vom darunterliegenden Stahlsubstrat gemessen. Dies zeigt sich dadurch, dass im Spektrum rechts neben den α -Fe(Zn)-Reflexen die Signale von reinem α -Ferrit ohne Zinkeinlagerung erkennbar sind. Die 2θ -Winkel-Verschiebung dieser beiden Messsignale nimmt geometriebedingt mit steigendem Winkel zu.

Fazit

Auch mit Parametersatz 3, Tabelle 5.1, lassen sich reine α -Fe(Zn)-Proben herstellen. Die Schichtdicke und Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit der Beschichtungszeit sind Tabelle 5.4 zu entnehmen.

Tabelle 5.4 – Erste Abschätzung der Schichteigenschaften der Probe α -Fe(20%Zn) mittels RFA-Analyse auf Kupfersubstrat sowie genaue Analyse der Schichtzusammensetzung auf Stahlsubstrat mittels WDX-Detektor.

Parametersatz	Substrat	Beschichtungsdauer / s	Schichtdicke / μm	Zn-Gehalt / Gew.-%	Messmethode
3	Kupfer	110	10	34	RFA
3	Stahl	110	7	20	WDX

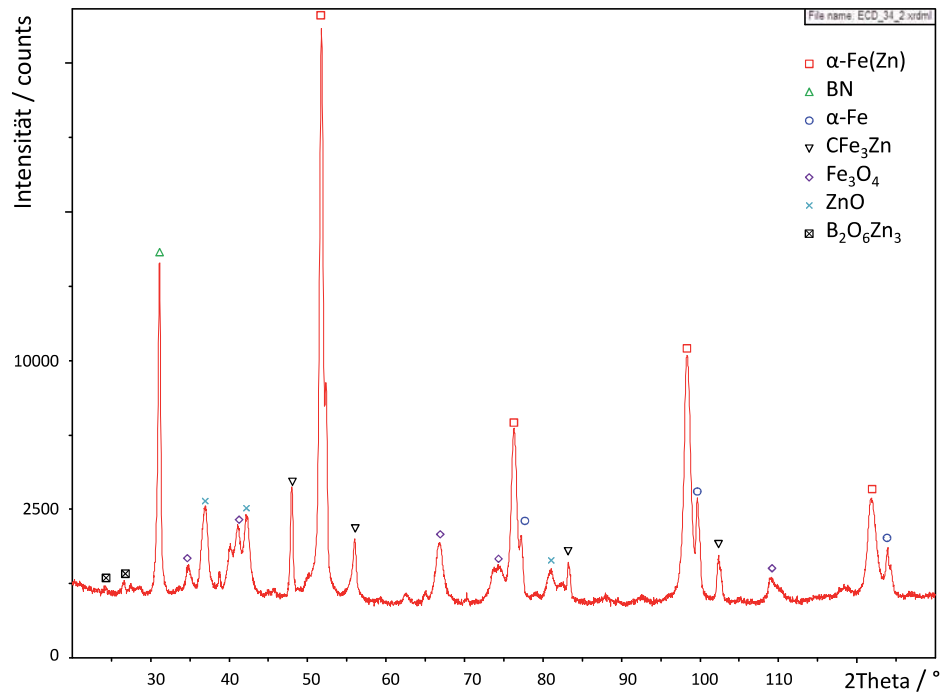


Abbildung 5.9 – Röntgenspektrum der XRD-Analyse von Probe α -Fe(20%Zn) mittels einer Cobalt-Strahlungsquelle. Das Diagramm zeigt die Messung (rote Kurve) und die charakteristischen Peaks.

5.1.4 Vergleich der α -Fe(Zn)-Proben

Gitteraufweitung

Die Spektren der Röntgenbeugungsanalysen an den α -Fe(Zn) Mischkristallen zeigen ihre charakteristischen Beugungsreflexe bei unterschiedlichen 2θ -Winkeln. Mit zunehmendem Zinkgehalt verschieben sich die Beugungsspitzen in Richtung kleinerer Winkel. Dies ist durch einen Anstieg der Gitterkonstante mit zunehmender Zinkeinlagerung bedingt. Die vom eingelagerten Zinkgehalt abhängigen Gitterparameter sind Abbildung 5.10 zu entnehmen. Hierzu wird ergänzend zu den α -Fe(Zn) Proben auch ein unbeschichtetes Substrat einer Röntgenbeugungsanalyse unterzogen, um so einen Referenzmesswert für die α -Fe Gitterkonstante ohne eingelagertes Zink zu generieren.

Zwischen der WDX-Messung der Zinkkonzentration und den Zinkeinlagerungen, die mittels Formel 2.1 aus den Beugungswinkeln berechnet werden, kommt es zu leichten Abweichungen. Dies lässt sich unter anderem auf die Druckeigenspannung an der Probenoberfläche zurückführen, die durch das rasche Abkühlen entstehen.

5.1.5 Zusammenfassung Ferritherstellung

Für die Herstellung der α -Fe(Zn)-Phasen eignet sich der Sulfat III-Elektrolyt mit der Zusammensetzung aus Tabelle 4.6(c). Für sehr eisenreiche Schichten erweist sich ein niedriger pH-Wert, eine hohe Temperatur und eine hohe Stromdichte als zielführend.

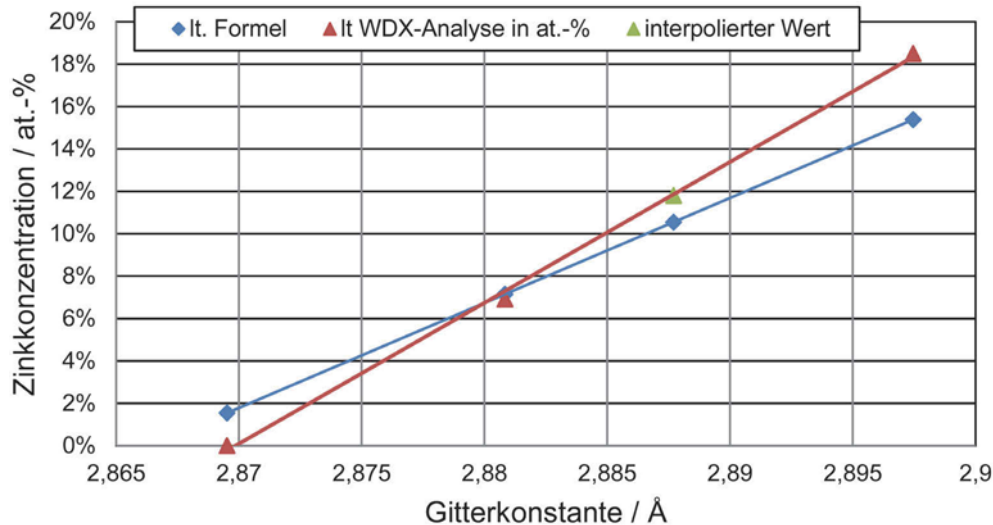


Abbildung 5.10 – Die Gitterkonstanten werden mittels dem Bragg Gesetz aus den Beugungswinkeln der 211 und 200 Ebenen aus den jeweiligen Röntgenspektren berechnet. Die so ermittelten Gitterkonstanten sind im Diagramm auf der Abszisse aufgetragen. Mittels Formel 2.1 kann die zugehörige Zinkeinlagerung errechnet werden, wie diese in der blauen Kurve dargestellt ist. Die rot markierten Punkte entsprechen den zugehörigen Ergebnissen der WDX-Analyse. Der grün markierte Punkt entspricht der Probe α -Fe(13 Gew.-%Zn). Da für diese Probe keine WDX-Messung vorliegt wird der Zinkgehalt mittels der Gitterkonstante interpoliert.

Eine Steigerung der Zinkkonzentration ist sowohl durch Senkung der Stromdichte als auch durch Steigerung des pH-Wertes möglich. Auch eine Absenkung der Temperatur behindert die diffusionskontrollierte Eisenabscheidung und führt somit zu höheren Zinkkonzentrationen. Eine schematische Darstellung der Auswirkung dieser Einflussparameter ist Abbildung 5.11 zu entnehmen.

Es ist zu vermuten, dass sich durch eine Erhöhung der Zinkionenkonzentration im Sulfatelektrolyt III die Zinkkonzentration in der α -Fe(Zn)-Schicht deutlich steigern lässt.

5.2 Γ -Phase

Für die Herstellung der zinkreichen FeZn-Phasen wird ein Sulfatelektrolyt mit deutlich höherem Zinkanteil herangezogen. Die genaue Zusammensetzung von Sulfatelektrolyt II ist Tabelle 4.6(b) zu entnehmen. Die Abscheidung der Γ -FeZn-Phase wird nach Parametersatz 4 aus Tabelle 5.1 durchgeführt. Als Anode kommt hierbei eine dimensionsstabile Iridiumoxid-Anode zum Einsatz.

Der RFA-Analyse beim Kupfersubstrat zufolge liegt die Abscheiderate bei $13 \mu\text{m min}^{-1}$ und liefert eine Zinkkonzentration in der Schicht von 76 Gew.-%.

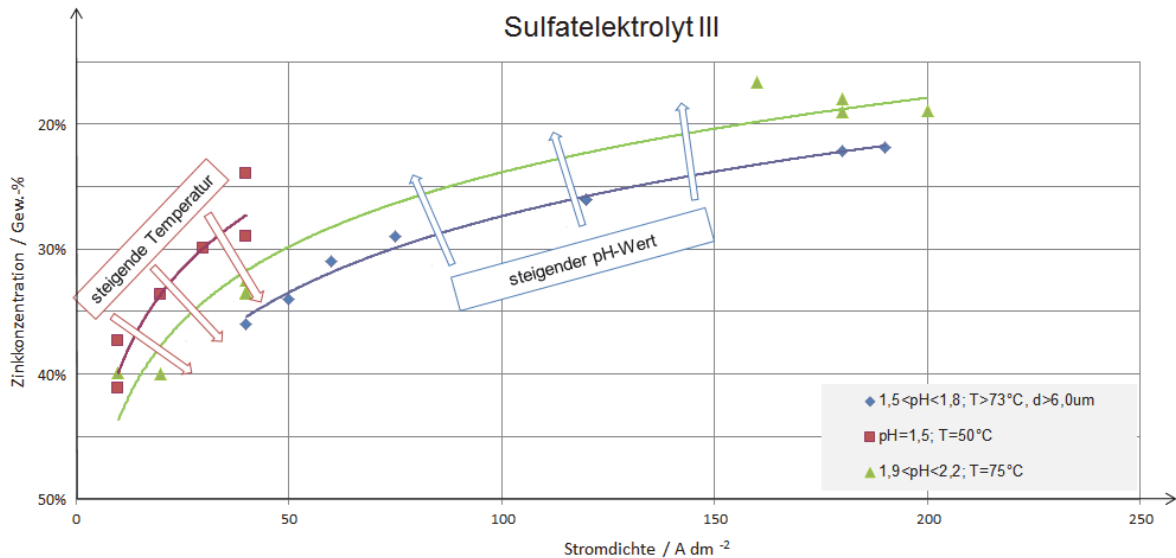


Abbildung 5.11 – Einfluss von Parametervariationen auf die Schichtzusammensetzung am Beispiel des Sulfatelektrolyts III zur Herstellung von α -Fe(Zn)-Phasen mit verschiedenen Zinkkonzentrationen.

Querschliff

Während eine Abscheidedauer von 90 s zur angestrebten Schichtdicke von 20 μm führen sollte, ergibt sich bei dieser Probe eine tatsächliche Schichtdicke von etwa 25 μm .

Das Gefüge der ungeglühten Probe, siehe Abbildung 5.12(a), weist bereits eine mehrlagige Struktur auf, in welcher die oberste Schicht zinkreicher erscheint. Auch die Wärmebehandlung nach dem Zeit-Temperaturverlauf aus Abbildung 5.12(b) reicht nicht aus, um das mehrlagige Gefüge zu homogenisieren. Der nach wie vor zweilagige Schichtaufbau nach der Wärmebehandlung ist in Abbildung 5.12(c) dargestellt.

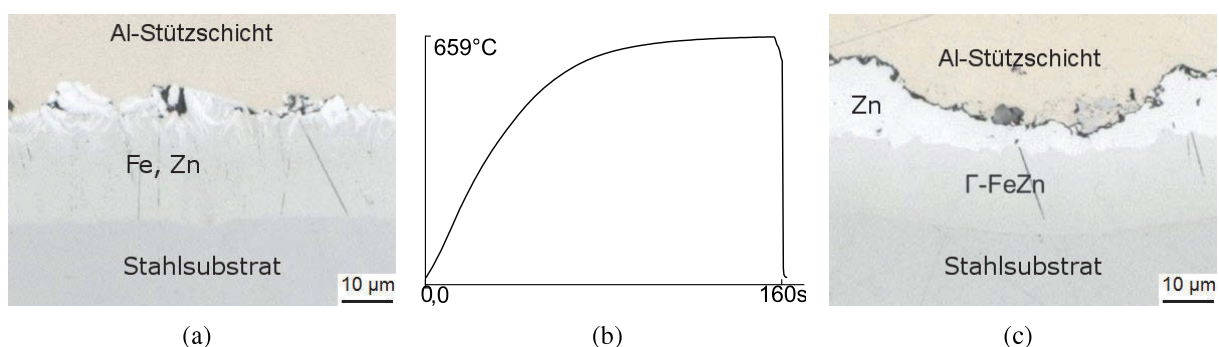


Abbildung 5.12 – In (a) ist ein ungeglühter Querschliff der Probe Γ -FeZn zu sehen. Abbildung (b) zeigt den Zeit-Temperaturverlauf der Wärmebehandlung, bei dem die Probe nach einer Ofenzeit von 160 s eine maximale Proben­temperatur von 659 $^{\circ}\text{C}$ erreicht. Eine Aufnahme der geglühten Probe ist in Abbildung (c) dargestellt.

Mikrosondenanalyse

Eine Analyse der Schichtzusammensetzung mittels Mikrosonde führt zu folgendem Ergebnis: Die substratnahe Schicht weist einen Zinkgehalt von 70 % bis 80 % auf, dies lässt auf Γ - $FeZn$ schließen. Die darüber liegende Schicht weist einen deutlich höheren Zinkgehalt mit Bereichen bis nahezu 100 % auf, wie in Abbildung 5.13 ersichtlich. Dieser Schichtaufbau ist vermutlich auf inhomogene Abscheidungsbedingungen zurückzuführen.

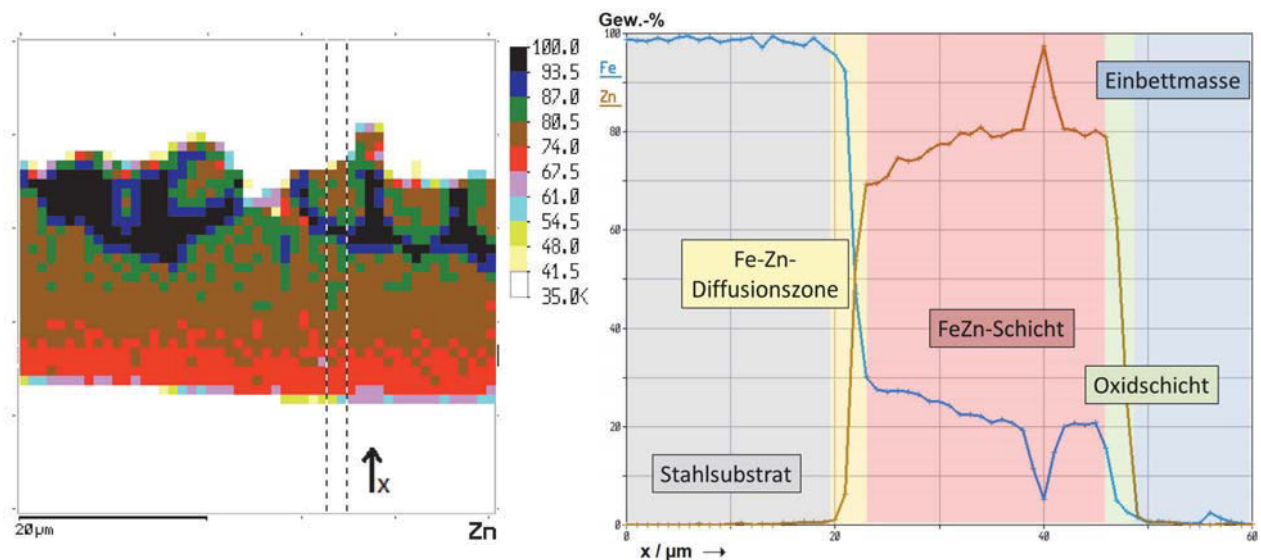


Abbildung 5.13 – Mikrosondenanalyse eines Querschliffes der Probe Γ - $FeZn$. Im links abgebildeten 2D-Mapping stellt die Farbskala den Zinkgehalt in Gew.-% dar. Der Verlauf der Zinkkonzentration entlang des markierten Bereiches quer zur Schichtdicke ist in der rechten Abbildung dargestellt. Die Messung erfolgt aus der Richtung des Stahlsubstrates. Getrennt durch eine dünne Diffusionszone folgt die Γ - $FeZn$ -Phase. Zum Teil liegen sehr zinkreiche Bereiche vor, welche aus δ - $FeZn$ und ζ - $FeZn$ bestehen. Die Messung endet nach durchlaufen der Oxidschicht in der Einbettmasse, welche weder Eisen noch Zink enthält.

Röntgenbeugungsanalyse

Das Spektrum der Röntgenbeugungsanalyse aus Abbildung 5.14 wird von den charakteristischen Linien von Γ - $FeZn$ dominiert. Neben diesen Linien weist das Spektrum jedoch auch beträchtliche Anteile von δ -Phase und ζ -Phase auf.

Fazit

Die Abscheidung und Herstellung von Γ -Phase ist mit dem Sulfatelektrolyt II und Parametersatz 4 aus Tabelle 5.1 möglich. Die Schichtdicke und Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit der Beschichtungszeit sind Tabelle 5.5 zu entnehmen. In der Schicht liegen jedoch neben der erwünschten Γ -Phase auch die unerwünschten Phasen δ - $FeZn$ und ζ - $FeZn$ vor. Um dies zu vermeiden, wäre

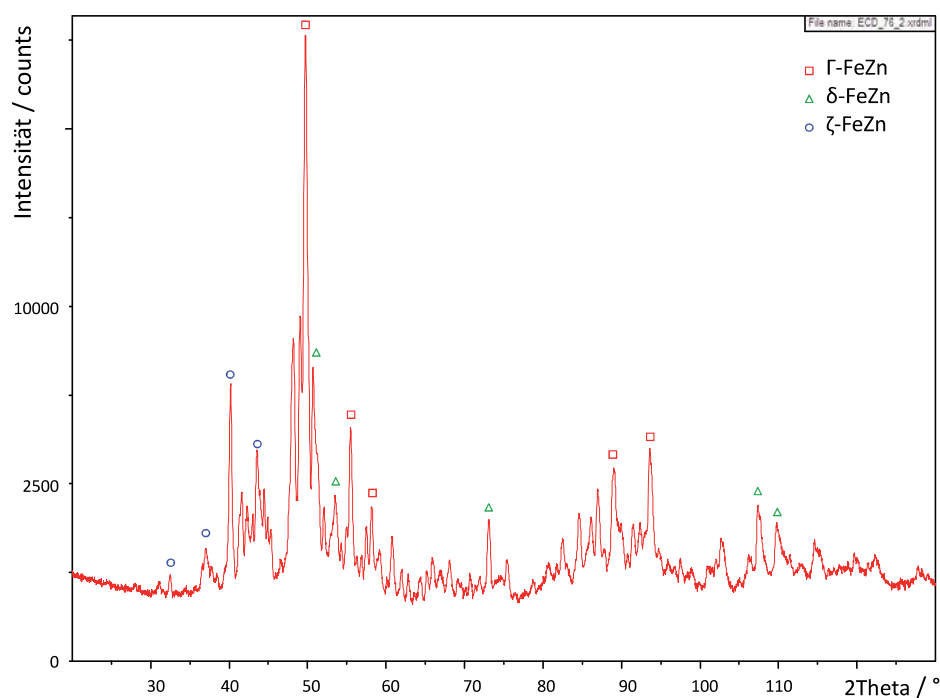


Abbildung 5.14 – Röntgenspektrum der XRD-Analyse von Probe Γ -FeZn. Als Strahlungsquelle kommt eine Cobaltröhre zum Einsatz. Das Diagramm zeigt die Messung (rote Kurve) und die charakteristischen Peaks.

eine erneute Versuchsserie mit geringeren Stromdichten sowie längeren Glühzeiten empfehlenswert.

Tabelle 5.5 – Erste Abschätzung von Dicke und Zusammensetzung der Probe Γ -FeZn mittels RFA-Analyse auf Kupfersubstrat sowie genaue Analyse der Schichtzusammensetzung auf Stahlsubstrat mittels WDX-Detektor.

Parametersatz	Substrat	Beschichtungsdauer / s	Schichtdicke / μm	Zn-Gehalt / Gew.-%	Messmethode
4	Kupfer	45	10	76	RFA
4	Stahl	90	25	80	WDX

5.3 Γ_1 -Phase

Um Γ_1 -FeZn herzustellen, wird der gleiche Sulfatelektrolyt herangezogen, der auch für die Herstellung der Γ -Phase verwendet wird. Nach Anpassung von Stromdichte, Temperatur und pH-Wert nach Parametersatz 5 aus Tabelle 5.1 eignet sich der Elektrolyt auch für die Herstellung dieser Phase.

Aus der Abscheidung auf dem Kupfersubstrat ergibt die RFA-Analyse eine Abscheiderate von $14 \mu\text{m min}^{-1}$ und einen Zinkanteil von 82 Gew.-%.

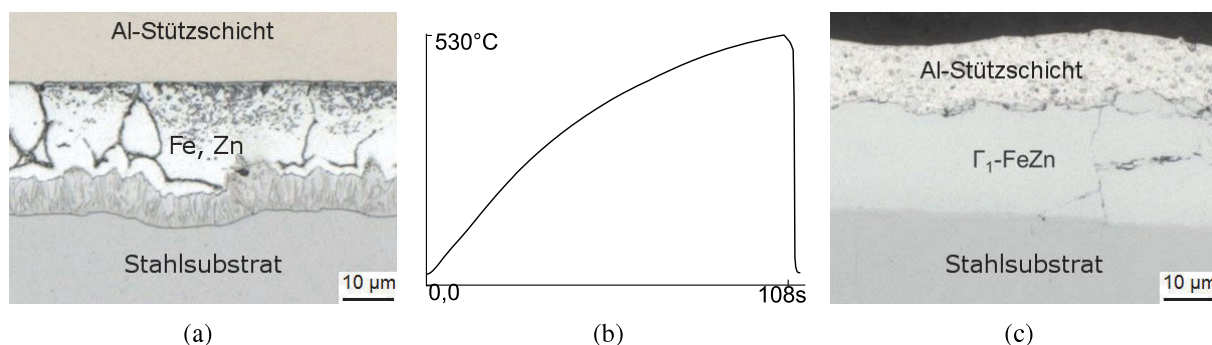


Abbildung 5.15 – In (a) ist ein ungeglühter Querschliff der Probe Γ_1 -FeZn zu sehen. Abbildung (b) zeigt den Zeit-Temperaturverlauf der Wärmebehandlung, bei dem die Probe nach einer Ofenzeit von 108 s eine maximale Probertemperatur von 530 $^{\circ}\text{C}$ erreicht. Eine Aufnahme der geglühten Probe ist in Abbildung (c) dargestellt.

Querschliff

Eine Abscheidedauer von 90 s führt zu einer Schichtdicke von 21 μm und entspricht somit in etwa dem angestrebten Wert. Der Schichtaufbau im ungeglühten Zustand, wie in Abbildung 5.15(a) dargestellt, weist mit diesem Elektrolyten eine zweilagige Struktur auf. Eine Wärmebehandlung nach dem Zeit-Temperaturverlauf, wie ihn Abbildung 5.15(b) zeigt, führt zur Umwandlung in eine homogene Schicht. Diese erscheint im Querschliff, Abbildung 5.15(c), als einphasig.

Mikrosondenanalyse

Die Mikrosondenanalyse der Γ_1 -Probe aus Abbildung 5.16 zeigt die Konzentrationsverteilung von Zink über den Querschliff. Im Übergangsbereich vom Stahlsubstrat zur FeZn-Schicht steigt der Zinkgehalt innerhalb von 5 μm von 0 % auf etwa 88 % an und bleibt dann über die Schichtdicke von etwa 21 μm relativ konstant bei etwa 90 %. Im Bereich der Oberfläche kommt es zu einem starken Abfall des Zinkgehaltes auf wenige Prozent. Dass dieser nicht auf 0 % abfällt, kann auf Zinkoxide zurückgeführt werden.

Röntgenbeugungsanalyse

Das Röntgenspektrum aus Abbildung 5.17 weist charakteristische Linien der FeZn-Phasen Γ_1 , δ und ζ auf. Bedingt durch die Zinkkonzentration von etwa 90 % und die Wärmebehandlung bei 530 $^{\circ}\text{C}$ sollte die Phase ausschließlich aus δ -FeZn bestehen. Dass dies nicht der Fall ist, kann vermutlich auf eine unzureichende Glühzeit und ein dadurch bedingtes, thermodynamisches Ungleichgewicht zurückgeführt werden.

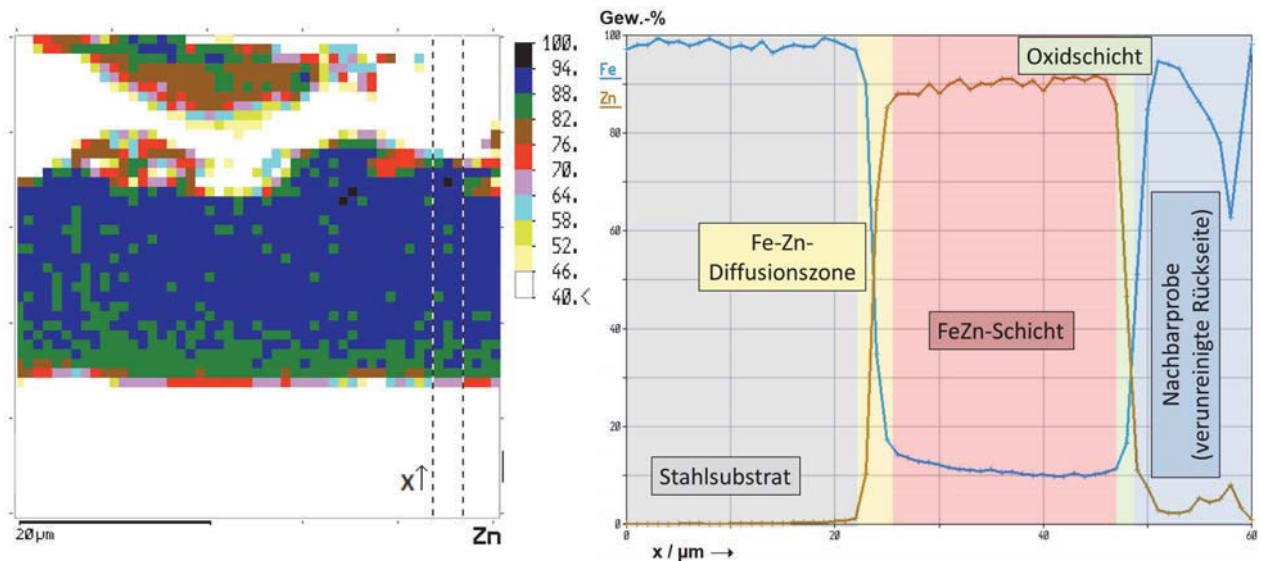


Abbildung 5.16 – Mikrosondenanalyse eines Querschliffes der Probe Γ_1 -FeZn. Im links abgebildeten 2D-Mapping stellt die Farbskala den Zinkgehalt in Gew.-% dar. Der Verlauf der Zinkkonzentration entlang des markierten Bereiches quer zur Schichtdicke ist in der rechten Abbildung dargestellt. Die Messung startet im Stahlsubstrat mit 0 % Zink. In der etwa 5 μm ausgedehnten Diffusionszone steigt die Zinkkonzentration rasch auf etwa 90 % an und liegt folglich im Phasengebiet der δ -Phase. Bedeckt wird die δ -Phase durch eine dünne Oxidschicht.

Fazit

Eine Herstellung der Γ_1 -Phase mit dem Sulfatelektrolyt II und dem Parametersatz 5 aus Tabelle 5.1 ist möglich. Die Schichtdicke und Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit der Beschichtungszeit sind Tabelle 5.6 zu entnehmen. Um die Anteile an unerwünschten Phasen in der Probe zu minimieren, sind weitere Versuche zur Optimierung des Parametersatzes und im Besonderen eine längere Glühzeit notwendig.

Tabelle 5.6 – Erste Abschätzung von Dicke und Zusammensetzung der Probe Γ_1 -FeZn mittels RFA-Analyse auf Kupfersubstrat sowie genaue Analyse der Schichtzusammensetzung auf Stahlsubstrat mittels WDX-Detektor.

Parametersatz	Substrat	Beschichtungsdauer / s	Schichtdicke / μm	Zn-Gehalt / Gew.-%	Messmethode
5	Kupfer	45	10	82	RFA
5	Stahl	90	21	90	WDX

5.4 δ -FeZn

Für die Herstellung der δ -Phase wird der Sulfatelektrolyt I mit der Zusammensetzung entsprechend Tabelle 4.6(a) verwendet. Die Abscheidungsparameter der elektrolytischen Laborverzinsungsanlage sind dem Parametersatz 6 aus Tabelle 5.1 zu entnehmen.

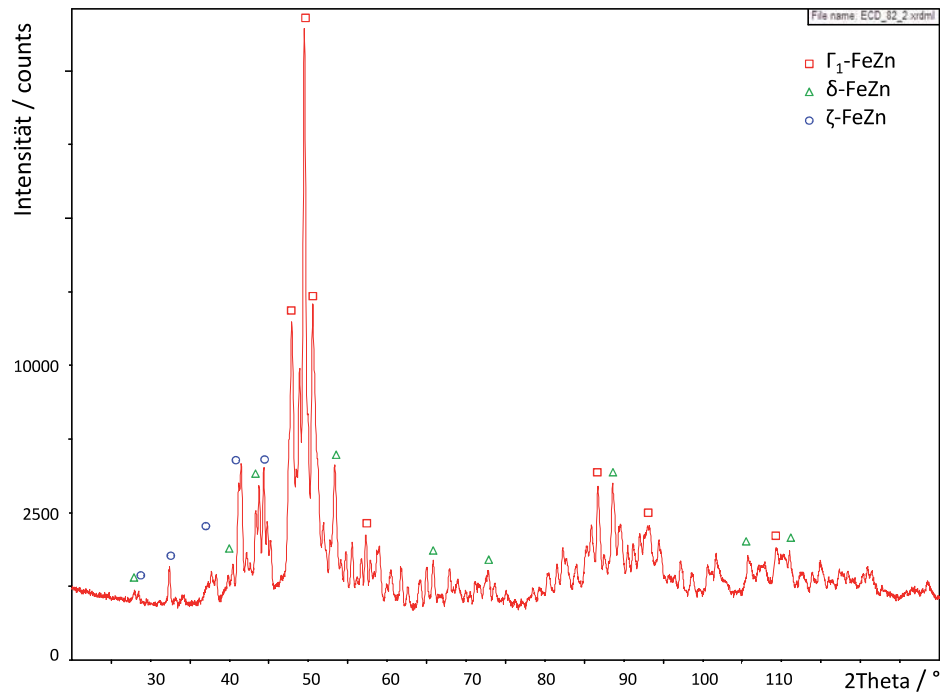


Abbildung 5.17 – Röntgenspektrum der XRD-Analyse von Probe Γ_1 -FeZn mittels einer Cobalt-Strahlungsquelle. Das Diagramm zeigt die Messung (rote Kurve) und die charakteristischen Peaks.

Aufgrund der Ergebnisse der RFA-Analyse wird die Abscheiderate auf $22 \mu\text{m min}^{-1}$ bei einem mittleren Zinkgehalt von 91 Gew.-% abgeschätzt.

Querschliff

In der Querschliffaufnahme der ungeglühten Probe aus Abbildung 5.18(a) ist wie bei den beiden vorhergehenden Proben ein zweilagiger Aufbau erkennbar. Die Dicke der Schicht beträgt nach der Messung aus dem Querschliff etwa $24 \mu\text{m}$ und stimmt somit gut mit der RFA-Abschätzung überein. Nach der Wärmebehandlung, Abbildung 5.18(b), ist der zweilagige Aufbau der hergestellten Probe ausgeglichen. Die Probe erscheint im Lichtmikroskop weitgehend homogen, wie Abbildung 5.18(c) zeigt.

Mikrosondenanalyse

Die Mikrosondenanalyse dieser Probe zeigt einen weitgehend homogenen Schichtaufbau. Vom Substrat ausgehend steigt der Zinkgehalt innerhalb weniger Mikrometer auf 90 Gew.-% an und erreicht in der Mitte der FeZn-Schicht ein Maximum von etwa 95 Gew.-%. Der Vergleich des Phasensystems lässt darauf schließen, dass sich δ -FeZn und ζ -FeZn ausbilden.

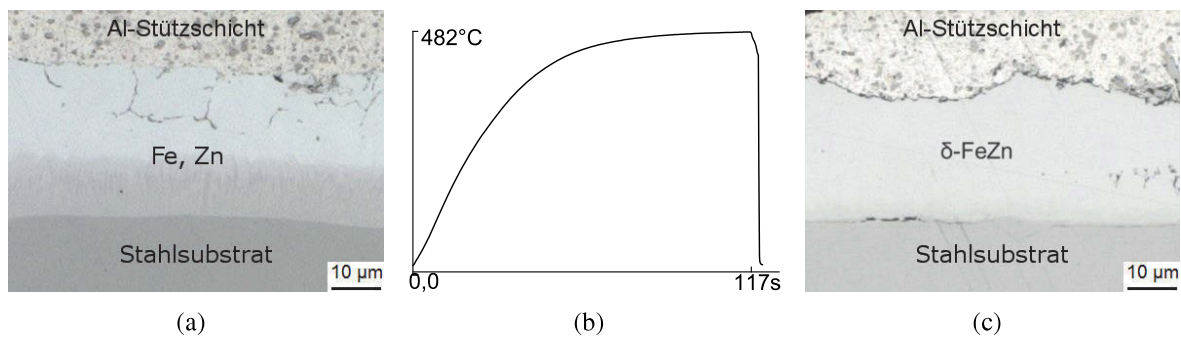


Abbildung 5.18 – In (a) ist ein ungeglühter Querschliff der Probe δ -FeZn zu sehen. Abbildung (b) zeigt den Zeit-Temperaturverlauf der Wärmebehandlung, bei dem die Probe nach einer Ofenzeit von 117 s eine maximale Probertemperatur von 482 °C erreicht. Eine Aufnahme der geglühten Probe ist in (c) dargestellt.

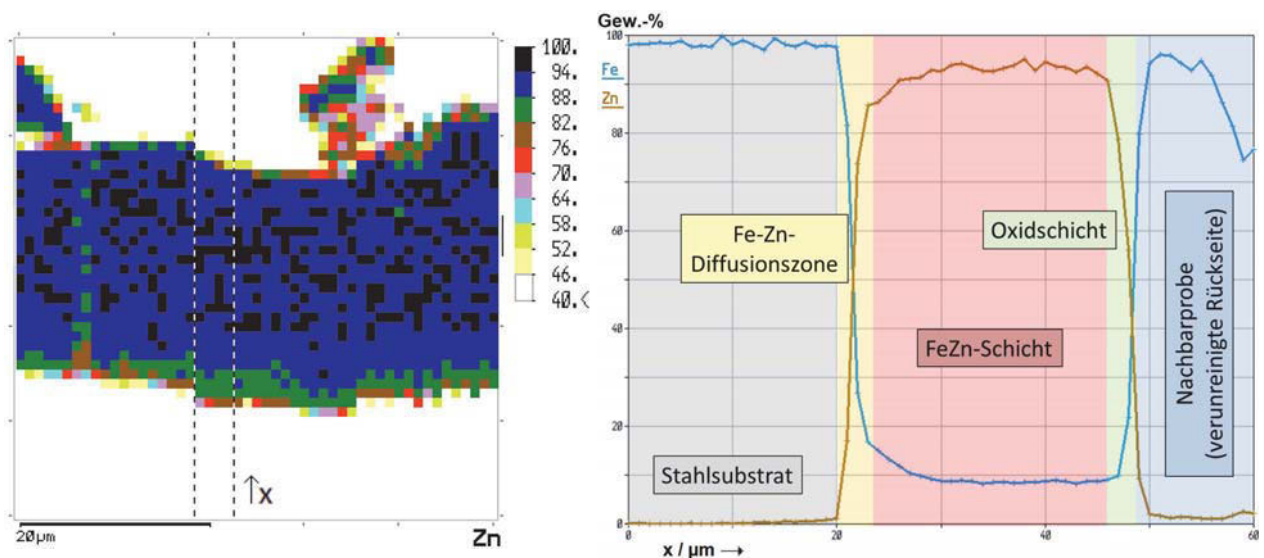


Abbildung 5.19 – Mikrosondenanalyse eines Querschliffes der Probe δ -FeZn. Im links abgebildeten 2D-Mapping stellt die Farbskala den Zinkgehalt in Gew.-% dar. Der Verlauf der Zinkkonzentration entlang des markierten Bereiches quer zur Schichtdicke ist in der rechten Abbildung dargestellt. Zwischen Stahlsubstrat und FeZn-Schichtsystem zeigt sich ein starker Anstieg der Zinkkonzentration in der Diffusionszone, bis ein Maximalwert von etwa 95 Gew.-%_{Zn} erreicht wird. Die FeZn-Schicht, die zum größten Teil aus δ -FeZn und Anteilen von ζ -FeZn besteht, wird von einer Oxidschicht bedeckt.

Röntgenbeugungsanalyse

Eine Analyse des Röntgenspektrums zeigt, dass sich in diesem Spektrum ausschließlich Reflexe von δ -FeZn und ζ -FeZn finden. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erwartungen aus der Mikrosondenanalyse überein.

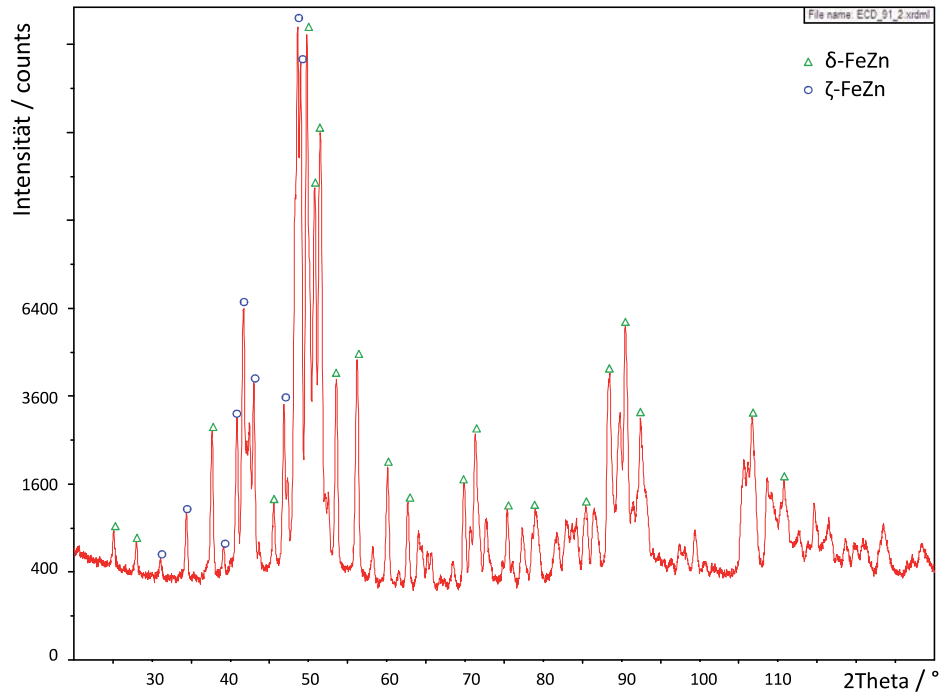


Abbildung 5.20 – Röntgenspektrum der XRD-Analyse von Probe δ -FeZn mittels einer Cobalt-Strahlungsquelle. Das Diagramm zeigt die Messung (rote Kurve) und die charakteristischen Peaks.

Fazit

Mit dem Parametersatz 6 aus Tabelle 5.1 lassen sich Proben mit δ -FeZn herstellen. Die Schichtdicke und Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit der Beschichtungszeit sind Tabelle 5.7 zu entnehmen. Der Konzentrationsbereich der Probe liegt im Zweiphasengebiet zwischen δ -FeZn und ζ -FeZn. Eine Erhöhung der Stromdichte würde zu einem höheren Anteil der δ -Phase in der Probe führen.

Tabelle 5.7 – Erste Abschätzung von Dicke und Zusammensetzung der Probe δ -FeZn mittels RFA-Analyse auf Kupfersubstrat sowie genaue Analyse der Schichtzusammensetzung auf Stahlsubstrat mittels WDX-Detektor.

Parametersatz	Substrat	Beschichtungsdauer / s	Schichtdicke / μm	Zn-Gehalt / Gew.-%	Messmethode
6	Kupfer	30	10	91	RFA
6	Stahl	60	24	93	WDX

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Beim Herstellungsprozess von Bauteilen aus *phs-ultraform* Blechen kommt es zur Ausbildung eines Schichtsystems, das sich aus verschiedenen Eisen-Zink-Phasen zusammensetzt. Ziel dieser Arbeit war es, einzelne dieser Phasen gezielt herzustellen, um diese für weiterführende mechanische und elektrochemische Untersuchungen zugänglich zu machen.

Das Schichtsystem besteht vorwiegend aus $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$, $\Gamma\text{-FeZn}$ und $\delta\text{-FeZn}$. Daher war vor allem die Herstellung dieser Phasen das Ziel dieser Arbeit.

Nach einem Überblick über frühere Arbeiten zur Herstellung von Eisen-Zink-Phasen wurden vier Methoden beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit zur Phasenherstellung herangezogen wurden.

Zwei Verfahren basieren auf der elektrochemischen Abscheidung. Bei einem Verfahren erfolgte die Phasenherstellung durch Legierungsabscheidung aus einem Elektrolytbad mit gelösten Zink- und Eisenionen. Beim anderen erfolgte die Abscheidung von abwechselnden Zink- und Eisenlagen in getrennten Elektrolytbädern.

Bei der elektrolytischen Mehrschichtabscheidung kam es durch die häufigen Elektrolytwechsel zu einer relativ großen Einbringung von Fehlern und Verunreinigungen. Auch führten die Wärmebehandlungen der Schichtsysteme nur zu einer unzureichenden Durchmischung der Eisen- und Zinkbereiche.

Ein Ansatz, der nicht auf der Schichtentwicklung, sondern auf dem mechanischen Legieren von Metallpulvern basiert, ist die Hochumformung. Hierfür wurde das Verfahren *High Pressure Torsion (HPT)* angewendet. Grundsätzlich eignet sich diese Methode für die Herstellung von Eisen-Zink-Phasen. Die relativ kleinen Proben eignen sich aber nur bedingt für Korrosionstests oder Umformversuche.

Eine elegante Methode zur Herstellung hochreiner, dünner Schichten ist die *physikalischen Dampf-*

phasenabscheidung (PVD). Mit einer Magnetronspalteranlage wurde ein Eisen-Zink-Schichtsystem aus der Gasphase auf Glassubstrat abgeschieden. So lassen sich sehr reine und homogene Eisen-Zink-Phasen herstellen. Die zur Verfügung stehende Magnetronspalteranlage eignete sich jedoch nur sehr bedingt für die Herstellung genau definierter Konzentrationsbereiche.

Die besten Ergebnisse für die Herstellung von $\alpha\text{-Fe}(\text{Zn})$, $\Gamma\text{-Fe}(\text{Zn})$ und $\delta\text{-Fe}(\text{Zn})$ konnten mittels elektrochemischer Legierungsabscheidung und nachfolgender Wärmebehandlung erzielt werden. Es wurden geeignete Elektrolyte sowie Abscheide- und Wärmebehandlungsbedingungen genannt und die Ergebnisse der Analysen mittels Lichtmikroskop, Elektronenmikroskop und Röntgenstrahlung (RFA, WDX und XRD) dargestellt.

6.2 Ausblick

Für die Herstellung von homogenen Eisen-Zink-Phasen bietet die elektrochemische Legierungsabscheidung großes Potential. Mit diesem Verfahren lassen sich vielseitig einsetzbare Proben mit verhältnismäßig geringem Kosten- und Zeitaufwand gut reproduzierbar herstellen. Auch die Vielzahl der variierbaren Parameter bietet eine gute Möglichkeit, den Abscheidungsprozess an verschiedenste Bedürfnisse anzupassen.

Allerdings erweist sich die Abscheidungskinetik als äußerst komplex. So verändert bereits die Bildung der ersten Monolage einer FeZn -Phase die weitere Abscheidungskinetik von Eisen- und Zinkionen. Um einphasige FeZn -Schichten mit gewünschten Zusammensetzungen zu erhalten, sind weiterführende Versuche mit dem Fokus auf der Abscheidungskinetik unumgänglich.

Um die hergestellten Schichten weiterführenden Untersuchungen wie Korrosionstests zu unterziehen, braucht es überdies noch einer Methode, um die Inhomogenitäten in Oberflächennähe (Oxide, Zinkgradient) zu entfernen.

Weitere Versuche und Ergebnisse

Von den ursprünglich vier ausgewählten Verfahren zur Herstellung von Eisen-Zink-Phasen wird das Verfahren der elektrolytischen Legierungsabscheidung im Hauptteil dieser Arbeit ausführlich behandelt. Exemplarische Ergebnisse zu den Versuchen der weiteren drei Verfahren sind im Folgenden dargestellt.

A.1 Elektrochemische Mehrschichtabscheidung

Bei der Herstellung von Eisen-Zink-Phasen mittels elektrochemischer Mehrschichtabscheidung werden Proben abwechselnd mit Zink und Eisen beschichtet und anschließend geglüht. Auf die Methode sowie die verwendeten Elektrolyte wird im Kapitel 4.1 eingegangen.

A.1.1 Versuche und Ergebnisse

Mit diesem Verfahren wurden sieben verschiedene Proben hergestellt. Die chemischen Zusammensetzungen und maximal erreichten Probentemperaturen während der Glühung sind dem Phasensystem aus Abbildung A.1 zu entnehmen.

Lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben vor und nach der Wärmebehandlung sind in der Abbildungen A.2 gezeigt.

α -Fe(Zn)

Für die Herstellung der α -Fe(Zn)-Proben liefert dieses Verfahren zum Teil verwertbare Ergebnisse. Eine Wärmebehandlung des Schichtsystemes ELO-30 aus Abbildung A.2(e) bei 700 °C für 3 min führt zu einer nahezu homogenen Struktur wie in Abbildung A.2(f) gezeigt. Eine genauere Betrachtung unter dem REM führt zur Aufnahme aus Abbildung A.3. Diese verdeutlicht die vollständige Auflösung des Zinks im Eisengitter, es sind jedoch Oxidrückstände der Einzellagen

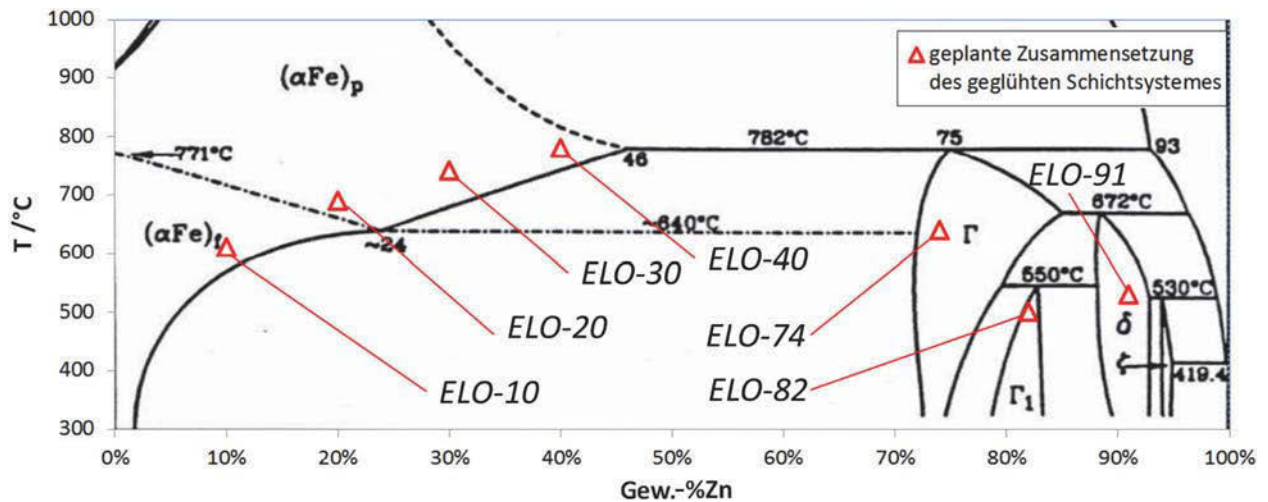


Abbildung A.1 – Chemische Zusammensetzung und maximale Probestemperatur der mittels elektrolytischer Mehrschichtabscheidung hergestellten Proben im Eisen-Zink-Phasensystem. Die hier dargestellte Zusammensetzung ergibt sich aus dem angestrebten Schichtdickenverhältnis der Zink- und Eisenlagen.

erkennbar. Die Analyse der Schichtzusammensetzung im markierten Messpunkt mit dem EDX-Detektor ergibt einen Zinkgehalt von etwa 19 Gew.-%. Die Ergebnisse einer Röntgenbeugungsanalyse aus Abbildung A.4 bestätigen, dass die Probe ausschließlich aus α -Fe(Zn) und Oxidrückständen besteht.

Γ -, Γ_1 - und δ -FeZn

Auch bei den zinkreichen Schichtsystemen kommt es zu einer Vermischung von Eisen und Zink, jedoch bilden sich unter anderem großflächige oxidhaltige Schichten zwischen den einzelnen Lagen aus. Abbildung A.5 zeigt die Entwicklung des Schichtsystems ELO-30 mit unterschiedlichen Glühdauern bei 640 °C. Der Großteil des Diffusionsvorganges läuft innerhalb der ersten 10 min ab, danach ist nur noch eine generelle Schichtdickenzunahme erkennbar, während sich die Zusammensetzung nur noch minimal ändert.

Abbildung A.6 zeigt eine Aufnahme mittels REM sowie zwei EDX-Messpunkte. Wie im Messpunkt MP1 ersichtlich, liegt der Zinkgehalt in den metallischen Bereichen des Schichtsystems nach der Glühung bei etwa 61 %, also im Zweiphasengebiet zwischen α -Fe(Zn) und Γ -FeZn. Aufgrund des größeren Anregungsvolumens der EDX-Messung kann aus dieser Probe keine genauere Aussage über die Verteilung der Phasen in der Schicht gemacht werden. Eine EDX-Messung im Messpunkt MP2 zeigt auch einen deutlichen Anteil an Sauerstoff. Da auch hier das Anregungsvolumen die Dicke der Zwischenlage übersteigt, kann ein noch deutlich höherer Sauerstoffanteil in der Zwischenschicht nicht ausgeschlossen werden.

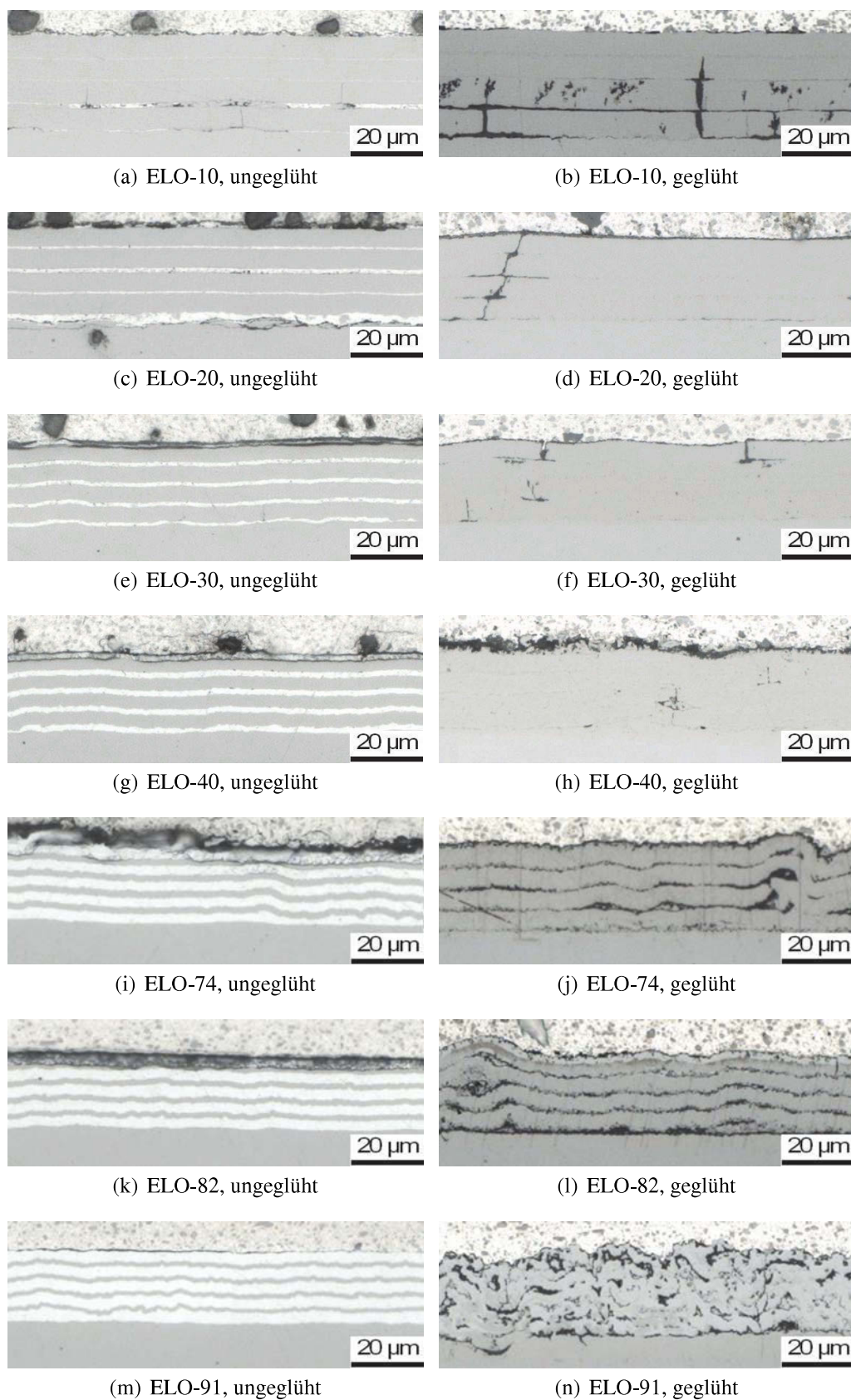


Abbildung A.2 – Abbildungen der Proben vor und nach der Wärmebehandlung. Die jeweiligen Glühtemperaturen sind Abbildung A.1 zu entnehmen. Das Schichtsystem wird jeweils oben von einer Aluminiumfolie und unten vom Stahlsubstrat begrenzt.

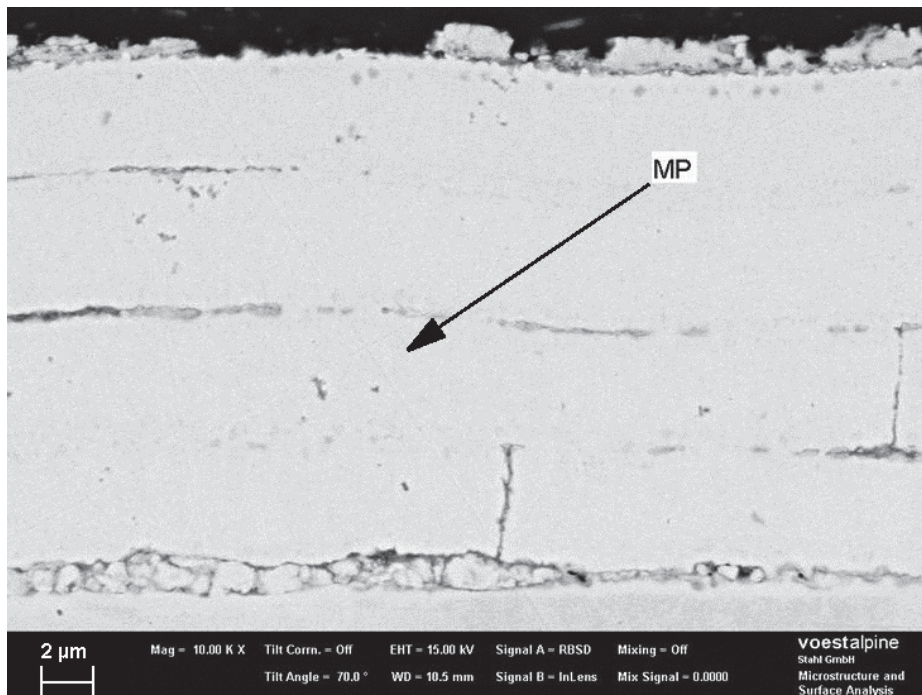


Abbildung A.3 – REM-Aufnahme der Probe ELO-30 nach 3 min Glühung bei 740 °C. Eine EDX-Messung im Punkt MP ermittelt einen Zinkgehalt von etwa 19 Gew.-%.

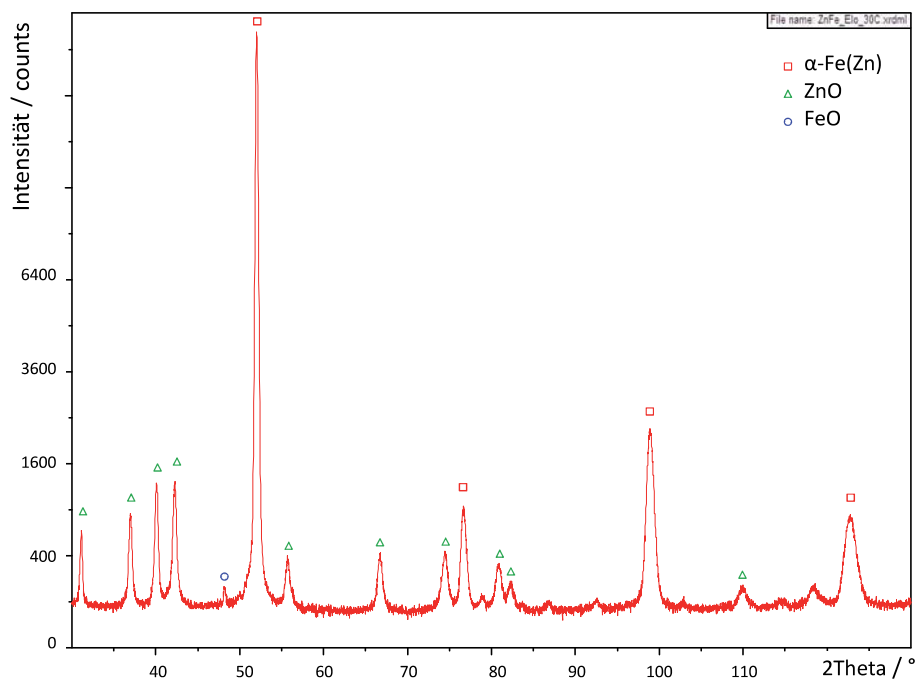


Abbildung A.4 – Röntgenspektrum der Probe ELO-30. Neben α -Fe(Zn) sind Zink- und Eisenoxide erkennbar. Zink in metallischer Form liegt nicht mehr vor, dieses hat sich vollständig im α -Ferrit gelöst.

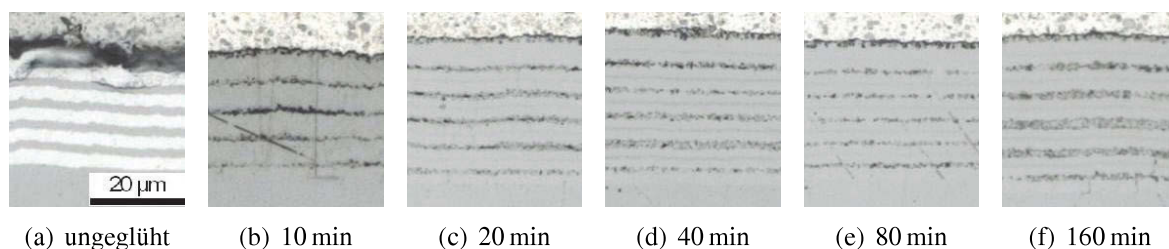


Abbildung A.5 – Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe ELO-74 nach unterschiedlichen Glühzeiten bei etwa 640 °C.

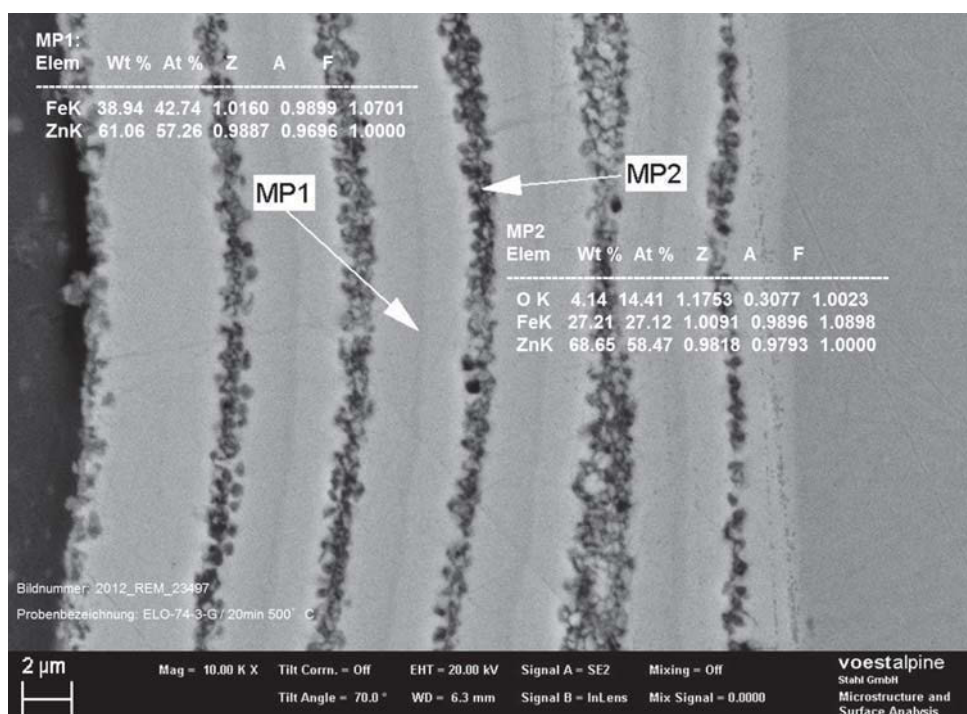


Abbildung A.6 – Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Probe ELO-74 nach 10 min Glühzeit bei 640 °C. Eine EDX-Messung im Punkt MP1 ergibt einen Zinkgehalt von 61 Gew.-%, während in MP2 68 Gew.-% gemessen werden.

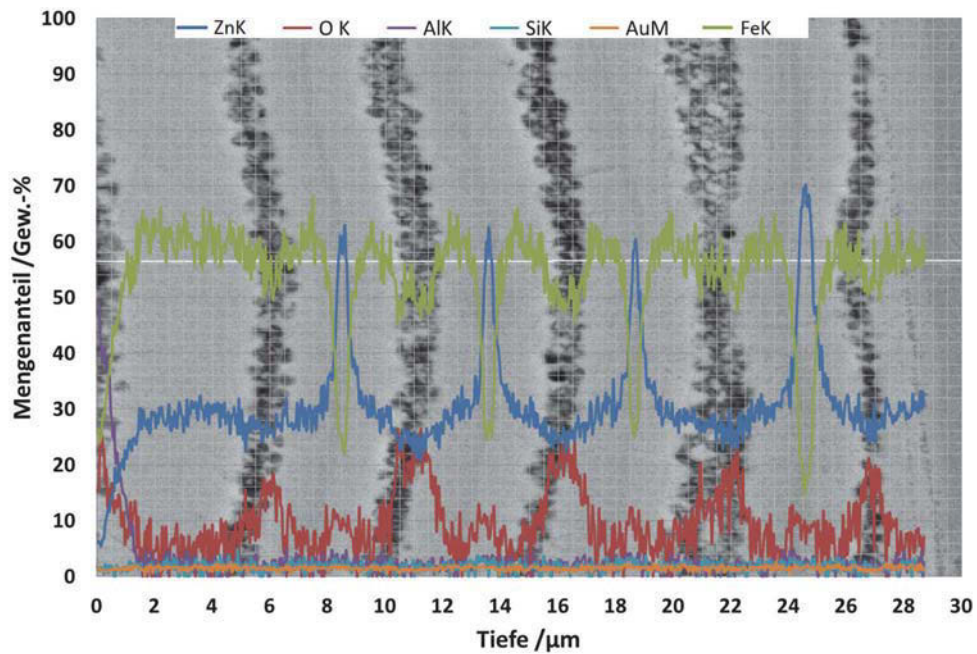


Abbildung A.7 – REM-Aufnahme der Probe ELO-74 nach 10 min Glühzeit bei 640 °C sowie einen EDX-Linescan quer zur Schichtdicke. Die weiße Linie markiert den Messweg.

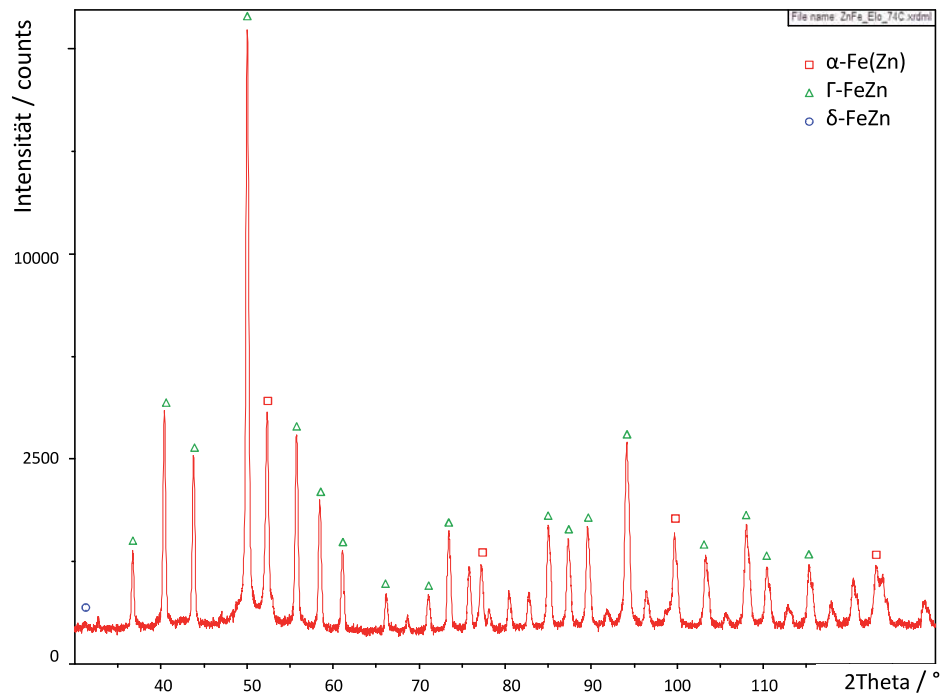


Abbildung A.8 – Röntgenspektrum der Probe ELO-74. Neben großen Anteilen an α -Fe(Zn) und γ -FeZn sind auch geringe Anteile von δ -FeZn detektierbar.

Eine Aneinanderreihung mehrere EDX-Messpunkte gibt Aufschluss über die Zusammensetzungsänderungen in Abhängigkeit der Schichtdicke. Der EDX-Linescan aus Abbildung A.7 zeigt einen derartigen Verlauf der geglühten Probe ELO-74. Hier ist ersichtlich, dass es zu deutlichen Konzentrationsschwankungen der Zink-, Eisen- und Sauerstoffanteile kommt. Aufgrund des EDX-Anregungsvolumens sollten die Zink-Spitzen noch deutlicher ausgeprägt sein, da diese auf Γ -FeZn mit einem Zinkgehalt von etwa 74 % zurückzuführen sind. Ein Röntgenspektrum der Probe ELO74 ist in A.8 dargestellt. Dieses Spektrum weist neben den Hauptbestandteil α -Fe(Zn) und Γ -FeZn außerdem geringe Anteile an δ -FeZn auf.

A.1.2 Fazit

Für die Herstellung von α -Fe(Zn) ist das Verfahren der Mehrschichtabscheidung durchwegs geeignet. Aufgrund der aufwendigen Herstellung durch die häufigen Elektrolytwechsel und der damit verbundenen größeren Fehlereinbringung wird diese Methode für die α -Fe(Zn)-Phasen jedoch nicht weiter optimiert.

Die elektrochemische Mehrschichtabscheidung eignet sich nicht für die Herstellung der zinkreichen FeZn-Phasen. Durch die Glühung kommt es zu keiner ausreichenden Durchmischung der einzelnen Zink- und Eisenlagen. Noch nicht geklärt ist das Auftreten des Sauerstoffes zwischen den einzelnen geglühten Lagen, da vor der Glühung zwischen den Zink- und Eisenschichten keine Fehler und Einschlüsse erkennbar sind.

A.2 Physikalische Dampfphasenabscheidung

A.2.1 Versuche und Ergebnisse

Zur Herstellung von Eisen-Zink-Phasen mittels PVD kommt eine Magnetronsputteranlage der TU Wien zum Einsatz. Die hergestellten Proben und deren Lage im Phasensystem ist Abbildung A.9 zu entnehmen.

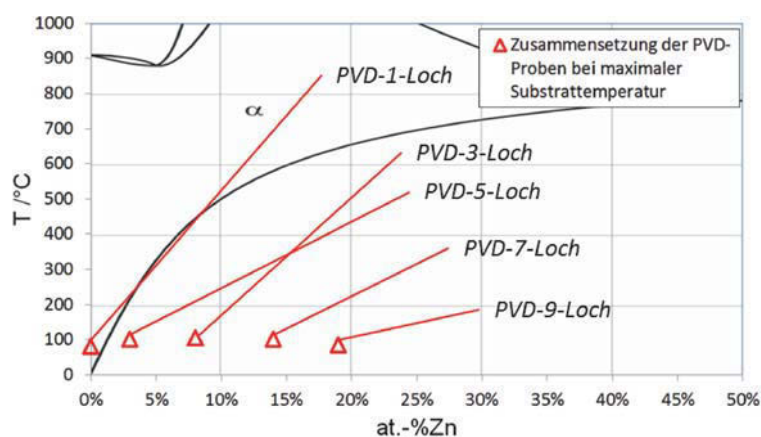


Abbildung A.9 – Eisen-Zink-Phasensystem und die Lage der mittels PVD hergestellten Proben. Da die Schichten keiner Wärmebehandlung unterzogen wurden, erreichen die Substrate maximal Temperaturen von etwa 100 °C durch den Beschichtungsvorgang. Da sich die Schichten jedoch aus der heißen Dampfphase abscheiden, entstehen üblicherweise Hochtemperaturphasen, die eigentlich bei der Substrattemperatur thermodynamisch nicht stabil wären.

Zur Abscheidung kam ein Glassubstrat zum Einsatz, auf dem sich eine Schicht auf einer Kreisfläche mit einem Durchmesser von 20 mm niederschlägt.

Als Target findet eine Scheibe aus Reinzink mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 5 mm Verwendung, wie sie in Abbildung A.10(a) dargestellt ist.

Auf dieses Zinktarget wird jeweils eine der gelochten Eisenfolien (Durchmesser 35 mm, Dicke 0,1 mm) aus Abbildungen A.10(b) bis (g) gelegt. Das mittlere Loch in der ferromagnetischen Folie ist notwendig, um den Beschichtungsprozess starten zu können. Über die Anzahl der äußeren Löcher wird das Oberflächenverhältnis zwischen Zink und Eisen variiert. Die eingebrachten Löcher weisen einen Durchmesser von 5 mm auf. Dadurch kann die Zusammensetzung der Dampfphase und somit der Zinkgehalt in der hergestellten Schicht beeinflusst werden.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung A.11 dargestellt, in welcher der Targethalter mit angebrachtem Zink- und Eisentarget in der Sputterkammer zu sehen ist.

Der Druck in der Vakuumkammer wird vor den Versuchen jeweils auf unter 5×10^{-5} mbar reduziert. Als Ionengas kommt Argon mit den in Tabelle A.1 angegebenen Drücken zum Einsatz. Nach erfolgreicher Zündung des Plasmas auf einem frischen Target bleibt der Shutter, der sich zwischen



Abbildung A.10 – Verschiedene verwendete Sputtertargets. Abbildung (a) zeigt das Zinktarget, eine Scheibe aus hochreinem Zink mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 5 mm. Die Abbildungen (b) bis (g) zeigen die Stahlfolien mit unterschiedlicher Lochanzahl, welche auf das Zinktarget gelegt wurden. Die Folienscheiben weisen einen Durchmesser von 35 mm bei einer Dicke von 0,1 mm auf.

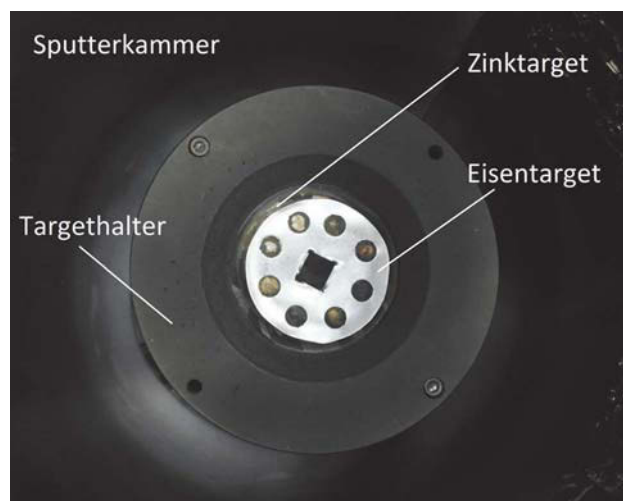
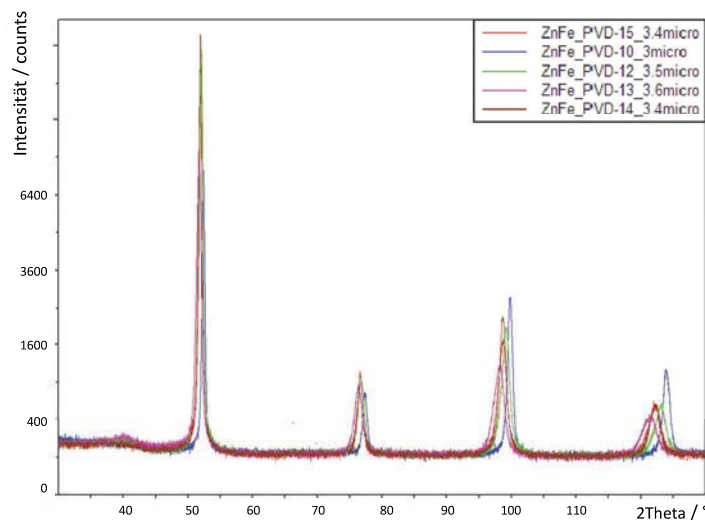


Abbildung A.11 – Übersichtsaufnahme der Sputterkammer und des Targethalters. Direkt auf der Zinkscheibe liegt die Stahlfolie, in diesem Fall die 7-Loch-Probe aus Abbildung A.10(e).

Target und Substrat befindet, jeweils für 5 min geschlossen, um danach eine homogene und reine Targetabdampfung zu gewährleisten.

Tabelle A.1 – Abscheidungsparameter zur Herstellung verschiedener PVD-Proben.

Probenbezeichnung	Target	Druck / Pa	Stromstärke / A	Leistung / W	Substrattemperatur / °C	Abstand / cm	Beschichtungsdauer / min	Schichtdicke / µm
PVD-10	1-Loch	0,5	0,18	100	80	3,5	30	3,0
PVD-14	3-Loch	0,5	0,18	100	104	3,5	30	3,4
PVD-12	5-Loch	0,5	0,19	100	100	3,5	30	3,5
PVD-15	7-Loch	0,5	0,18	100	101	3,5	30	3,4
PVD-13	9-Loch	0,5	0,18	100	84	3,5	30	3,6

**Abbildung A.12** – Spektren der Röntgenbeugungsanalysen: Mit zunehmendem Zinkgehalt in der Schicht nimmt der Beugungswinkel der Reflexe ab. Die Reflexe entsprechen Zinkgehalten in Atomprozent zwischen 0 % (Probe PVD-10) und 19 % (Probe PVD-13).

Bei den stabil ablaufenden Prozessen wurden folgende Parameter variiert: Argon-Gasdruck, Stromstärke, Leistung, Abstand zwischen Target und Substrat sowie die Beschichtungsdauer. Die stabilsten Abscheidungsbedingungen liefern die Parameterkonfigurationen aus Tabelle A.1.

Röntgenbeugungsanalyse

Die Untersuchungen der hergestellten Proben mittels Röntgenbeugungsanalyse geben Aufschluss über die Zusammensetzung. Demnach bestehen sämtliche PVD-Proben ausschließlich aus α -Ferrit. Im Vergleich der Spektren, Abbildung A.12, ist die deutliche Verschiebung der Beugungsmaxima deutlich erkennbar.

Die Berechnung der Gitterkonstanten nach dem Bragg-Gesetz ergibt, dass diese zwischen $2,87 \text{ \AA}$ und $2,90 \text{ \AA}$ liegen. Mit Formel 2.1 kann mithilfe der Gitterkonstante die Zinkeinlagerung bestimmt werden. Demnach liegt der Zinkgehalt im α -Ferrit zwischen 0 at\% (Probe PVD-10) und 19 at\% (Probe PVD-13).

A.2.2 Fazit

Die Herstellung von Eisen-Zink-Phasen mittels PVD ist eine elegante Methode, welche zu sehr reinen und homogenen Schichten führt. Aufgrund der ferromagnetischen Eigenschaften von Eisen ist Magnetronspütern jedoch nur sehr bedingt geeignet. Mittels anderer PVD-Verfahren und Anlagenaufbauten, welche für die parallele Abdampfung von mehreren unterschiedlichen Targets ausgelegt sind, würden sich jedoch hervorragende Schichten mit gezielten Zusammensetzungen herstellen lassen.

A.3 High Pressure Torsion Phasenherstellung

A.3.1 Versuche und Ergebnisse

Für die Herstellung der Proben mittels HPT-Verfahren werden Zink- und Eisenpulver vermengt. Die jeweilige Lage der Proben im Phasensystem ist Abbildung A.13 zu entnehmen.

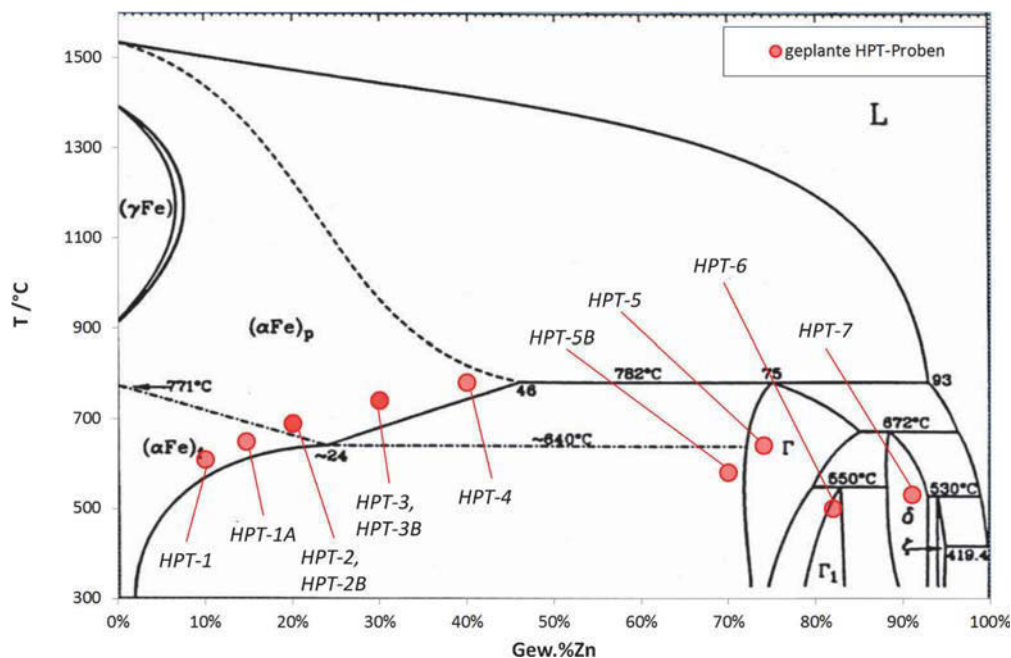


Abbildung A.13 – Eisen-Zink-Phasensystem und die Lage der Proben, welche mittels HPT hergestellt werden sollten.

Als Ausgangsbasis dienen Zink- und Eisenpulver mit unterschiedlichen Korngrößen. Die Mengenanteile und Korngrößen der einzelnen Pulver in den unterschiedlichen Proben sind in Tabelle A.2 aufgelistet.

Die Pulver werden gut durchgemischt und in einer Hochumformungsanlage der Montanuniversität Leoben zu Proben verpresst. Hierbei werden jeweils 1 bis 3 Stempelumdrehungen mit einer Rotationsgeschwindigkeit von $18^\circ \text{ min}^{-1}$ durchgeführt. Die Proben weisen nach der Umformung einen

Tabelle A.2 – Zusammensetzungen der Pulver, welche für die Herstellung der HPT-Proben herangezogen wurden.

Proben- bezeichnung	Zinkanteil / Gew.-%	Pulverkörnung / μm		spezifische Dichte / g/cm^3	Schüttdichte / g/cm^3
		Eisen	Zink		
HPT-1	10	≤ 150	≤ 30	7,79	2,6
HPT-1A	15	≤ 150	≤ 30	7,75	2,8
HPT-2B	20	≤ 10	≤ 30	7,71	2,6
HPT-2	20	≤ 150	≤ 30	7,71	2,8
HPT-3B	30	≤ 10	≤ 30	7,64	2,7
HPT-3	30	≤ 150	≤ 30	7,64	3,0
HPT-4	40	≤ 150	≤ 30	7,56	3,2
HPT-5B	70	≤ 10	≤ 30	7,34	3,0
HPT-5	74	≤ 10	≤ 30	7,32	3,0
HPT-6	82	≤ 10	≤ 30	7,26	3,2
HPT-7	91	≤ 10	≤ 30	7,20	3,4

Durchmesser von 14 mm und eine Dicke von 1 mm auf. Bedingt durch die Herstellung kommt es bei einigen der Proben zu Verformungsbrüchen. Einige der scheibenförmigen Proben zerbrechen bereits bei der Entnahme aus dem Presswerkzeug in mehrere Teile.

Eine Querschliffaufnahme in der Gesamtansicht der ungeglühten Probe HPT-3B ist Abbildung A.14 zu entnehmen.

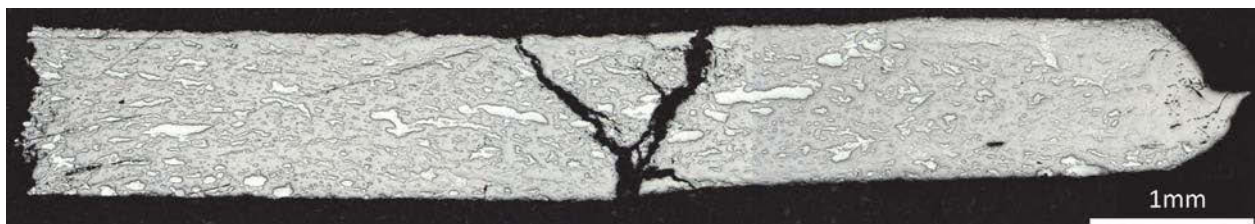


Abbildung A.14 – Querschliffaufnahme der ungeglühten HPT-3B Probe. Diese besteht aus 30 Gew.-% Zinkpulver mit einer Körnung von $30\ \mu\text{m}$ und 70 Gew.-% Eisenpulver mit einer Körnung von $10\ \mu\text{m}$. Die Probe mit dem Durchmesser von 14 mm und einer Dicke von 1 mm wurde unter einem Druck von 5 GPa in drei Stempelrotationen umgeformt.

REM-Aufnahmen der Probe HPT-3B in 10000-facher Vergrößerung zeigen die Abbildungen A.15 und A.16. Die hellen Zinkbereiche und die dunklen Eisenkörner liegen weitgehend unvermischt nebeneinander vor.

Eine Wärmebehandlung der Probe HPT-3B von 15 min bei $900\ ^\circ\text{C}$ führt zu einer vollständigen Rekristallisation des Gefüges, bei der sich das Zink vollständig im Eisen löst. Die neu ausgebildeten Korngrenzen sind in Abbildung A.17 deutlich zu erkennen. Zwei EDX-Messungen in den Messpunkten m1 und m2 ergeben Zinkgehalte von jeweils etwa 9 %. Die Zusammensetzung des Ausgangspulvers, welches einen Zinkgehalt von 30 Gew.-% aufweist, weicht stark von den EDX-Messungen der geglühten Probe ab, welche einen Zinkgehalt von 9 Gew.-% ermittelt. Diese Ab-

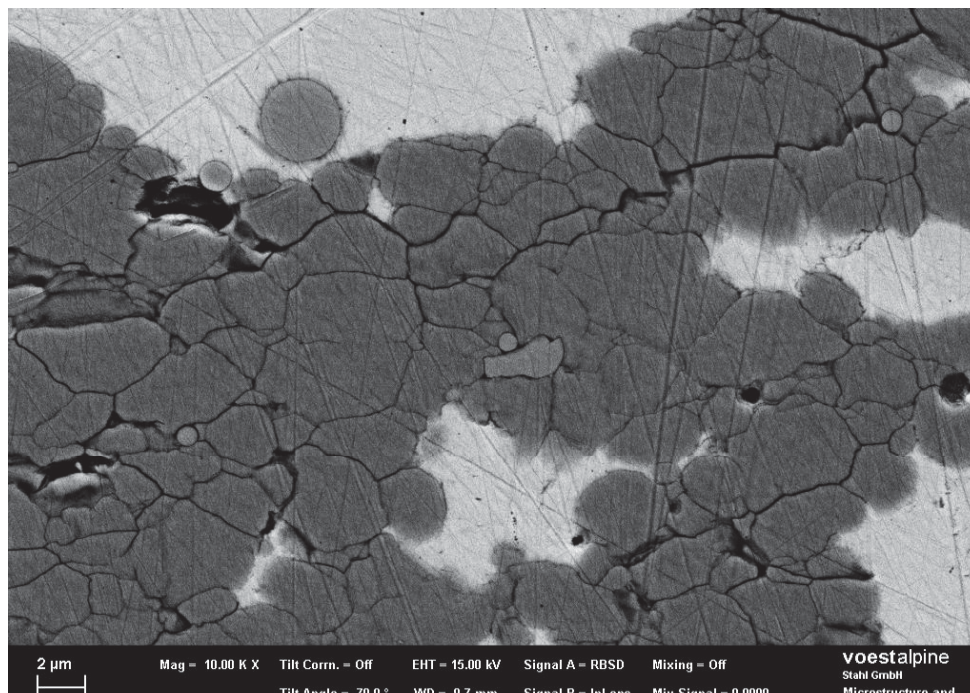


Abbildung A.15 – Die Abbildung zeigt eine Querschliffaufnahme der Probe HPT-3B im REM. Es ist gut erkennbar, dass die Probe enormem Druck ausgesetzt war. In die Leerräume zwischen den dunklen Eisenkörnern ist zum größten Teil das hell dargestellte Zink eingedrungen. Wodurch die perfekt runden Gefügebestandteile entstehen und woraus diese bestehen, wurde bisher nicht weiter untersucht.

weichung kann möglicherweise auf Probeninhomogenitäten, bedingt durch die schlechte Durchmischung beim HPT-Experiment bzw. zu kurze Wärmebehandlung, zurückgeführt werden.

A.3.2 Fazit

Um mittels Hochumformung Proben herzustellen, welche sich für weiterführende Experimente eignen, bedarf es noch einer intensiven Methodenentwicklung. Die HPT-Versuche dieser Arbeit führen zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen.

Die Proben im ungeglühten Zustand weisen eine zu hohe Porosität und zu große Körner auf, was auf unzureichende Umformgrade zurückzuführen ist. Die Handhabung der Proben bei der Wärmebehandlung stellt bedingt durch die kleinen Probenabmessungen ebenfalls eine gewisse Herausforderung dar. Auch lässt sich aufgrund der geringen Probenabmessungen kein Thermoelement zur genauen Temperaturmessung anbringen.

Des Weiteren eignen sich die Proben nicht für Korrosionstests oder Umformversuche. Der beträchtliche Aufwand zur Herstellung einzelner Proben ist ebenfalls ein Grund, weshalb dieses Verfahren im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurde.

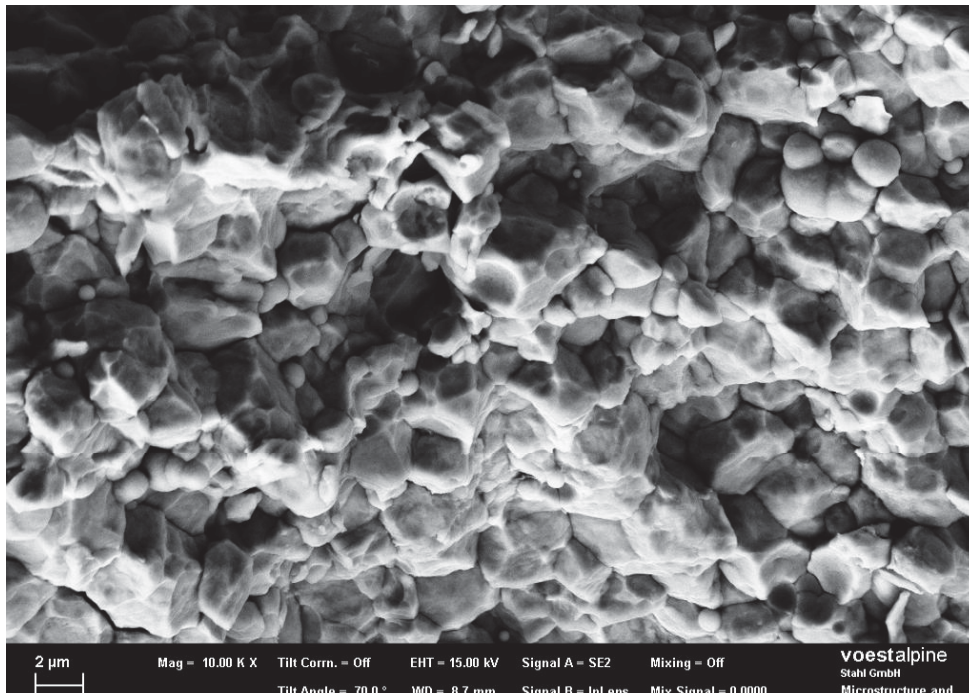


Abbildung A.16 – Darstellung einer Bruchflächen der Probe HPT-3B in 10.000 facher Vergrößerung. Die stark verformten Eisenkörner sind in der REM-Aufnahme deutlich erkennbar.

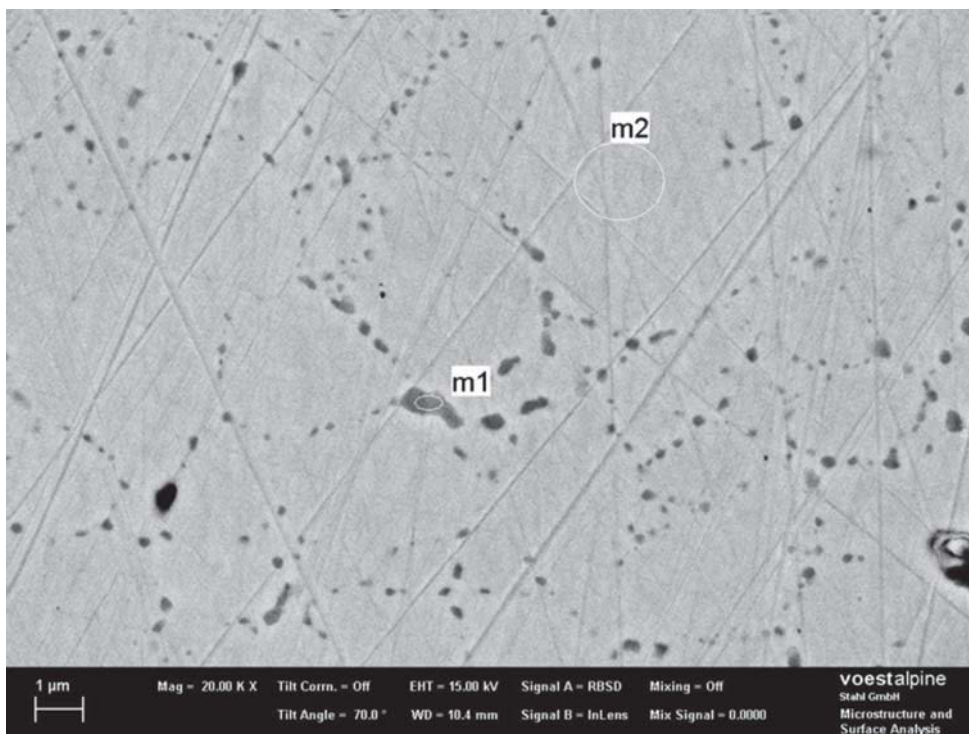


Abbildung A.17 – Querschliffaufnahme der Probe HPT-3B nach einer Glühung für 15 min bei 900 °C. Das Gefüge scheint vollständig rekristallisiert zu sein. An den Korngrenzen finden sich Ablagerungen, welche aufgrund der geringen Größe mit dem EDX jedoch nicht eindeutig identifizierbar sind. Die EDX-Analyse ergibt sowohl für die Messpunkte m1 und m2 einen Zinkgehalt von 9 Gew.-%.

Literaturverzeichnis

- [1] ThyssenKrupp Steel Europe. 125 Jahre Stahl im Automobilbau. *compact - Das Kundenmagazin*, 2:8–9, 2011.
- [2] voestalpine Stahl GmbH. Ein neuer Superstahl für das Automobil. *voestalpine Corporate Blog*, Okt. 2009.
- [3] Volkswagen. *Datenblatt Golf I iG, 1.1l*, 1982.
- [4] Volkswagen. *Datenblatt Golf VI, 1.6l*, 2008.
- [5] Volkswagen. *Datenblatt Golf VII, 1.2l TSI*, 2012.
- [6] Norrbottens Järnverk A.B. Manufacturing a hardened steel article, 1977. GB19740048077 19741106.
- [7] Jens Aspacher. Form hardening concepts. In *1st International Conference on Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel*, 2008.
- [8] M. Schupfer. Market development and technological perspectives in press hardening of UHSS. In *3rd International Conference on Hot Sheet Metal Forming of High-Performance Steel*, 2011.
- [9] Dong Wei Fan and Bruno C. De Cooman. State-of-the-knowledge on coating systems for hot stamped parts. *steel research international*, 83(5):412–433, 2012.
- [10] H. Karbasian. *Formgenauigkeit und mechanische Eigenschaften pressgehärteter Bauteile*. PhD thesis, Technische Universität Dortmund, 2010.
- [11] V.J. Schramm. *Zeitschrift für Metallkunde*, 28:203–207, 1936.
- [12] V.J. Schramm. *Zeitschrift für Metallkunde*, 30:131–135, 1938.
- [13] V.S. Budurov. *Zeitschrift für Metallkunde*, 63:348–350, 1972.

- [14] G. Kirchner, H. Harving, K.-R. Moquist, and M. Hillert. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 44:227–234, 1973.
- [15] P.J. Gellings. *Zeitschrift für Metallkunde*, 71:150–154, 1980.
- [16] B. Burton and P Perrot. Fe-Zn (Iron-Zinc). *Phase Diagrams of Binary Alloys*, pages 459–466, 1993.
- [17] J. Nakano, D.V. Malakhov, and G.R. Purdy. A crystallographically consistent optimization of the Zn–Fe system. *Calphad*, 29(4):276 – 288, 2005.
- [18] Wei Xiong, Yi Kong, Yong Du, Zi-Kui Liu, Malin Selleby, and Wei-Hua Sun. Thermodynamic investigation of the galvanizing systems. *Calphad*, 33(2):433 – 440, 2009.
- [19] I. Seki and K. Nagata. Lattice constant of iron and austenite including its supersaturation phase of carbon. *ISIJ*, 45:1789–1794, 2005.
- [20] C. H. E. Belin and R. C. H. Belin. Synthesis and crystal structure determinations in the gamma and delta phase domains of the iron-zinc system. *Journal of Solid State Chemistry*, 151:85–95, 2000.
- [21] A. S. Koster and J. C. Schoone. Structure of the cubic iron-zinc phase Fe₂₂Zn₇₈. *Acta Crystallographica Section B*, 37(10):1905–1907, Oct 1981.
- [22] Oswald N.C. Uwakweh, Zhentong Liu, Aszetta Jordan, Bryan Chakoumakos, Stephen Spooner, and Philip Maziasz. Neutron diffraction & phase evaluation of the mechanically alloyed intermetallic compound zeta-FeZn₁₃. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A:2739–2745, 2000.
- [23] Eric R. Jette and Frank Foote. Precision determination of lattice constants. *The Journal of Chemical Physics*, 3(10):605–616, 1935.
- [24] W.B. Pearson. *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. International series of monographs on metal physics and physical metallurgy. Pergamon Press, 1967.
- [25] H. A. Wriedt. Thermodynamics of ferritic solutions of the iron-zinc system at 700C to 900C. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 239:1120–1128, 1967.
- [26] S. A. Loureiro. Macroscale and microscale evolutions of mechanically alloyed Fe–Zn systems. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68:1845–1855, 2007.
- [27] Jinshan Yu, Junliang Liu, Weimin Zhou, Jinxu Zhang, and Jiansheng Wu. Cross-sectional TEM observation of iron-zinc intermetallic gamma and gamma₁ phases in commercial galvanized IF steel sheets. *Materials & Design*, 28(1):249 – 253, 2007.

- [28] A.R. Marder. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*, 45:191 – 271, 2000.
- [29] S. Wienströer, M. Fransen, H. Mittelstädt, C. Nazikkol, and M. Völker. Zinc/iron phase transformation studies on galvanized steel coatings by x-ray diffraction. *International Centre for Diffraction Data*, 46:291–296, 2003.
- [30] J. Mackowiak and N. R. Short. Metallurgy of galvanized coatings. *International Materials Reviews*, 24:1–19, 1979.
- [31] P. J. Gellings, E. W. D. Bree, and G. Gierman. Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds. *Zeitschrift für Metallkunde*, 70:312–314, 1979.
- [32] Robert Autengruber. *Korrosionsverhalten von pressgehärtetem feuerverzinktem Stahlband*. PhD thesis, JKU Linz, 05 2012.
- [33] Guillaume F. Bastin, Frans J. J. van Loo, and Gerard D. Rieck. On the delta-phase in the Fe-Zn system. *Zeitschrift für Metallkunde*, 68:359–361, 1977.
- [34] Jae-Hwa Hong, Sei-Jin Oh, and Soon Ju Kwon. Mössbauer analysis of the iron–zinc intermetallic phases. *Intermetallics*, 11:207 – 213, 2003.
- [35] Syahbuddin, P.R. Munroe, and B. Gleeson. The development of Fe–Zn intermetallic compounds in solid Fe/Zn and Fe/Zn–Al diffusion couples during short-term annealing at 400C. *Materials Science and Engineering: A*, 264(1–2):201 – 209, 1999.
- [36] Niko Lang. Skizze der Allgemeinen Elektrolyse. Grafik auf Wikipedia.de, 01 2007.
- [37] A. Brenner. *Electrodeposition of Alloys*. Academic Press, 1963.
- [38] R. Pippan. *Bulk Nanostructured Materials*, chapter 9. Zehetbauer, M.J. and Zhu, Y.T., 2009.
- [39] Sandro Knauß. Skizze des schematischen Aufbaus des Magnetonsputterns. Grafik auf Wikipedia.de, 01 2013.
- [40] R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, and A. Bachmaier. Saturation of fragmentation during severe plastic deformation. *Annual Review of Materials Research*, 40:319–343, 2010.
- [41] H. Oettel and H. Schumann. *Metallografie*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2011.
- [42] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner, 2008.
- [43] B3E voestalpine Stahl GmbH Linz. Interner Forschungsbericht: FuE-Bericht Zn-Fe.doc. Technical report, 2011.

- [44] Hellmuth Fischer. *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1954.
- [45] T. Watanabe, M. Ohmura, T. Honma, and T. Adaniya. Iron-zinc alloy electroplated steel for automotive body panels. *Society of Automotive Engineers*, 13:1–8, 1982.
- [46] M. Yano, W. Maw Soe, T. Ohgai, T. Akiyama, and H. Fukushima. Electrodeposition behavior of zinc alloys with iron-group metals in the presence of catalyst. In *4th International Conference of Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*, pages 503–508, 1998.
- [47] Y. Liao, D.R. Gabe, and G.D. Wilcox. A study of zinc-iron alloy electrodeposition using a rotating cylinder hull cell. *Plating and Surface Finishing*, 85:60–66, 1998.
- [48] Saint Gobain. *COMBAT Boron Nitride Coatings - Aqueous coatings for high temperature release*, 2011.