

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

- 1 Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH, Dresden (IKS)
- 2 Institut für Lackeung Farben e. V. Magdeburg (ILF)
- 3 Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM)

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16093**

"Vorbehandlungsverfahren zur Herstellung definierter Magnesiumoberflächen"

(Bewilligungszeitraum: 01.06.2009 bis 31.05.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenvorbehandlung e. V.

Dresden, 31.08.12

Dr. Andrea Rudolf

Dr. Ute Holzhausen

Dr. Thorsten Fladung

Rudolf
Ute Holzhausen
T. Fladung

Ort, Datum

Gefördert durch:
Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

1 Zusammenfassung

Analytische Untersuchungen (IFAM)

Das Fraunhofer IFAM hat sich im Rahmen dieses Projekts mit der analytischen Charakterisierung der Magnesiumlegierungen im Ausgangszustand, nach der Reinigung sowie nach dem Beizprozess beschäftigt. Mit diesen Untersuchungen sollen die chemischen und topographischen Strukturen der Oberflächen in den jeweiligen Zuständen analysiert werden. Auf diese Weise wurden in einem ersten Schritt die Legierungen im Ausgangszustand hinsichtlich der jeweiligen Fertigungseinflüsse wie z.B. Trennmittelkontaminationen oder ggfs. Gushautstrukturen untersucht. Darauf aufbauend wurden die verschiedenen Reinigungsverfahren im Hinblick auf ihre Reinigungswirkung und auf die durch sie hervorgerufene Oberflächenmodifizierung analytisch verglichen. Hierbei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen der Lösemittelreinigung einerseits und der Reinigung mit den beiden kommerziellen Systemen andererseits. So zeigte die Lösemittelreinigung nur eine mäßige Reinigungswirkung, die aber die topographische Struktur der Legierungsoberflächen nicht beeinträchtigte. Umgekehrt ist bei den kommerziellen Reinigern eine wesentlich stärkere Reinigungswirkung zu beobachten, die jedoch auch mit einem deutlichen Materialabtrag und mit einer massiven Veränderung der Oberflächentopographie verbunden ist. Bei der Untersuchung der Beizprozesse wurde zunächst das Beizen mit Phosphorsäure betrachtet. Hierbei wurden sowohl die Konzentration des Beizmediums als auch die Beizdauer variiert. Als Ergebnis dieser Untersuchungen zeigte sich, dass ein Beizprozess mit 5%iger Phosphorsäure und einer Beizdauer von 90 s ausreicht, um die Anreicherungszone auf den Oberflächen, die sich während der Fertigung der Legierungsmaterialien ausgebildet haben, vollständig zu entfernen. Im Vergleich zu diesem Prozess wurden dann Beizexperimente mit organischen Beizmedien durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass auch diese Beizmedien in der Lage sind, die Anreicherungszone der Legierungsoberflächen komplett zu entfernen. Allerdings sind zwischen dem Beizen mit Phosphorsäure und den Beizprozessen mit organischen Säuren deutliche Unterschiede zwischen den chemischen Zusammensetzungen der Magnesiumoberflächen zu beobachten. So bildet sich durch den Beizangriff der Phosphorsäure eine Phosphatschicht auf den Oberflächen aus. Bei den organischen Beizmedien sind dagegen Carbonat- oder Carbonsäurespezies zu finden.

Korrosionsschutzuntersuchungen von Beschichtungen (IKS)

Die Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH hat innerhalb des vorliegenden Projekts den Einfluss unterschiedlicher Entfettungs- und Beizverfahren auf das Korrosionsschutzverhalten von beschichteten Magnesiumlegierungen (AMZ 30, AZ 91, AZ 31B und ZE 10) untersucht. Dabei wurde die Wirksamkeit unterschiedlicher Entfettungsmittel (organisches Lösemittel, kommerzielle alkalische Reiniger) und Beizsäuren (Phosphorsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Milchsäure und Essigsäure/ NaNO_3) auf das Korrosionsschutzverhalten einer Polyester-Pulverbeschichtung näher untersucht. Das Entfetten allein mit organischen Lösemitteln führte nur teilweise zur Reduzierung der Kohlenstoffbelegung auf der Oberfläche. Kommerzielle alkalische Reiniger besitzen eine bessere Reinigungswirkung, wobei jedoch Bestandteile der Reiniger auf der Oberfläche verbleiben. So konnte trotz ausreichenden Spülens eine Zunahme des Phosphor- und Sauerstoffgehaltes auf der Oberfläche festgestellt werden. Der Masseabtrag der Magnesiumproben nach Reinigung war in der Regel gering. Die Korrosionsschutzwirkung war bei alleiniger Reinigung mit einem organischen Lösemittel unzureichend, bei Verwendung von alkalischen kommerziellen Reinigern geringfügig besser.

Ein Masseabtrag nach Reinigung fand kaum statt, deutlich höhere Materialabträge wurden nach Beizen beobachtet. Die höchsten Abtragsraten wurden beim Beizen mit Essigsäure/ NaNO_3 festgestellt. Bezüglich der Abtragsraten bei den einzelnen Legierungen zeigte sich bei AMZ 30 die höchste Abtragsrate, abgestuft folgen AZ 91, AZ 31B und ZE 10.

Die Erhöhung der Beizdauer wirkte sich generell positiv auf die Korrosionsbeständigkeit des untersuchten Beschichtungssystems aus. Es konnten festgestellt werden, dass eine Beizdauer von 30 Sekunden nicht ausreichend war, diese Proben zeigten verstärkt Unterwanderung der Beschichtung am Ritz. Eine Beizdauer von 90 Sekunden erwies sich als optimal. Bei einer Beizdauer > 90 Sekunden sind nur noch geringere Verbesserungen in der Leistungsfähigkeit festzustellen. Die untersuchten Säuren führten teilweise zu Schichtbildung auf der Oberfläche. Diese konnte beim Beizen mit Oxalsäure und Phosphorsäure mittels Infrarot-Spektren nachgewiesen werden. Die mit Phosphorsäure gebeizten und beschichteten Al-haltigen Magnesiumlegierungen besitzen eine sehr gute Kor-

rosionsschutzwirkung, wobei eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration besteht und beim Beizen mit ca. 5 %iger Phosphorsäure ein Optimum vorhanden ist. Allerdings führten die gebildeten Schichten teilweise zur Störung des optischen Erscheinungsbildes der Pulverbeschichtung und müssen für einen Praxiseinsatz noch optimiert werden. Die Wirksamkeit von Phosphatschichten ist mit kommerziellen Konversionsschichten vergleichbar oder besser. Auch bei Konversionsschichten ist die Beizdauer von Einfluss.

Das neue Verfahren wurde an der Legierung AM 50 angewendet, um Trennmittel aus dem Herstellungsprozess zu entfernen. Als Vergleich wurde die Wirksamkeit einer Konversionsschicht geprüft. Es zeigten sich im Falle der Phosphorsäurebeize sehr gute Korrosionsschutzeigenschaften mit gering ausgeprägter Abhängigkeit von der Art des Trennmittels.

Die untersuchte Legierung ZE 10 zeigte eine deutlich höhere Korrosionsanfälligkeit als die Al-haltigen Legierungen. Die Wirksamkeit der Beizen mit Phosphorsäure bzw. der organischen Säuren war hier zu gering.

Elektrochemische Untersuchungen (ILF)

Bei einer nasschemischen Vorbehandlung von Magnesiumlegierungen müssen mindestens die Prozessschritte Reinigen/Entfetten und Beizen durchgeführt werden, um eine definierte Magnesiumoberfläche (untersucht für AZ91, AMZ30, ZE10 und AZ31B) für die nachfolgende Beschichtung zu erhalten.

Das alleinige Entfetten mit Isopropanol im Ultraschallbad oder mit kommerziellen Reinigern auf der Basis der Inhaltsstoffe Na-carbonat bzw. Na-carbonat und Phosphat bietet keinen ausreichenden Korrosionsschutz. Dieses ergaben die SPK-Untersuchungen.

Durch das Beizen mit Phosphorsäure bzw. organischen Säuren in einer Volumenkonzentration von 5% kann die Korrosionsbeständigkeit deutlich verbessert werden. Voraussetzung für die Verbesserung ist, dass beim Beizen ein Materialabtrag von ca. 5 µm oder mehr erzielt wird.

Eine Verwendung dieser Beizmedien kann bei der Vorbehandlung den Prozessschritt des Passivierens (chromfreie Konversionsbehandlung) einsparen. Aus Sicht der elektrochemischen SPK-Messungen ist die Korrosionsbeständigkeit der mit den „Modellbeizen“ behandelten Mg-Legierungen mit der von kommerziellen Badlösungen absolut vergleichbar. Lediglich die Al-freie Legierung ZE 10 zeigt hier ein etwas anderes Verhalten, insbesondere bei Beizzeiten von 90 Sekunden und länger.

Die Ergebnisse elektrochemischer SPK-Messungen und die der Prüfungen zur Beständigkeit gegen Filiformkorrosion gem. DIN EN 3665 zeigen eine sehr gute Korrelation.

Es konnte bestätigt werden, dass bei Verwendung der neuen Modellbeizen der Prozessschritt des chemischen Passivierens eingespart werden kann, ohne Verschlechterungen in der Korrosionsbeständigkeit hinnehmen zu müssen.

Das Ziel des Vorhabens wurde teilweise erreicht.

Ausblick

Im Rahmen des vorliegenden Projektes konnten Oberflächenschichten gefunden werden, die eine Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften bei beschichteten Magnesiumlegierungen bewirken. Aufgrund der möglichen Einsparung eines Prozessschrittes bei der Oberflächenvorbehandlung bei Magnesium bei zusätzlich verbesserten Korrosionsschutzeigenschaften, stellt das neue Verfahren eine interessante Alternative zu derzeit angewendeten kommerziellen Verfahren dar. Um eine zuverlässige Umsetzung der Ergebnisse in die Praxis zu ermöglichen, besteht zu folgenden Punkten weiterer Forschungsbedarf zur Problematik:

- Anwendung auf weitere Magnesiumlegierungen
- Einbeziehung weiterer Beschichtungssysteme
- Entwicklung eines sauren Reinigers für Magnesiumlegierungen
- Optimierung der Schichteigenschaften beim Beizen mit Phosphorsäure
- Optimierung der Prozessparameter beim Beizen mit Phosphorsäure
- Reduzierung der Wasserstoffentwicklung beim Beizen mit Phosphorsäure
- Untersuchungen zum Korrosionsschutzmechanismus

2 Thema des Forschungsprojekts

Vorbehandlungsverfahren zur Herstellung definierter Magnesiumoberflächen

3 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Magnesiumlegierungen, insbesondere beschichtete Mg-Legierungen, werden wegen der Möglichkeit der Gewichtseinsparung in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt, z. B. Automobilbau und deren Zulieferer, Medizintechnik, Gerätebau, Luftfahrt [1, 2, 3].

Magnesium ist aufgrund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe ein sehr unedles Element [4]. Es ist deshalb sehr korrosionsanfällig sowohl im Falle von Eigenkorrosion als auch - bei Kontakt mit anderen Metallen - gegen Kontaktkorrosion (Bimetallkorrosion).

Der Vorteil des geringen Gewichts von Magnesiumlegierungen kann nur dann voll ausgeschöpft werden, wenn die Korrosion des Magnesiums beherrschbar ist. Diese Diskrepanz führte in der Vergangenheit noch immer zu relativ zögerlichem Einsatz des Magnesiums in der Praxis. In nicht korrosionsrelevanten Bereichen oder in Bereichen wo die Korrosion weder strukturell noch optisch kritisch ist, wird jedoch Magnesium schon seit vielen Jahren verwendet.

Eine Möglichkeit zur Minimierung von Korrosion ist die Beeinflussung durch Legierungsbestandteile und die Vermeidung von Verunreinigungen in der Legierung selbst, also die Legierungszusammensetzung, dem z. B. durch den Einsatz von hochreinen Legierungen (High-Purity-Legierungen) Rechnung getragen wird [5, 6, 7]. Das definierte Zulegieren von Mangan und seltenen Erden soll das Korrosionsverhalten positiv beeinflussen [8].

Das Korrosionsverhalten von Magnesium wird neben der Legierungszusammensetzung auch vom Zustand der Oberfläche des Magnesiums beeinflusst. Herstellungsbedingt treten bei Mg-Legierungen sowohl bei Knetlegierungen für Blechmaterial als auch bei Gusslegierungen unterschiedliche Oberflächenzustände auf. Diese sind durch Unterschiede in der Zusammensetzung des Grundmaterials und der oberflächennahen Bereiche charakterisiert, hervorgerufen durch Walzhaut, Oxidschichten, Gushaut (Anguss, Poren, Lunker etc.) heterogene Elementverteilung, Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess und Trennmittel vom Gießen oder können z. T. auch Folge von der durchgeführten Oberflächenbehandlung sein, Abb. 1.



Abb. 1: Zunderschicht auf Magnesiumblech (AZ 31)

Unterschiedliche Oberflächenzustände induzieren unterschiedliches Korrosionsverhalten, sowohl des unbeschichteten als auch des beschichteten Magnesiums und führen beim Einsatz von Magnesium zu Unsicherheiten und Risiken, die einem verstärkten Einsatz dieses Materials entgegenstehen. Gerade der Eintrag bzw. die Anreicherung von Schwermetallspuren wie Eisen, Kupfer und Mangan in die Magnesiumoberfläche über die Toleranzgrenze hinaus hat erhebliche Auswirkungen auf die Korrosionsstabilität des Magnesiums [9, 10, 11].

Die Oberflächenbehandlung von Magnesium wurde in der Vergangenheit überwiegend basierend auf Chrom(VI)-haltigen Agenzien ausgeführt [12, 13]. Diese Verfahren sind aus Arbeits- und Umweltschutzgründen nicht mehr zeitgemäß.

Die derzeitigen Empfehlungen der Hersteller [14] von Oberflächenvorbehandlungschemikalien für Reinigen und Beizen von Magnesium basieren auf einem zweistufigen Prozess, bestehend aus

1. alkalischem Entfetten und
2. saurem Beizen.

Diese Verfahrensweise ähnelt der Oberflächenvorbehandlung von Aluminium. Oftmals wird beim Anwender auch Aluminium und Magnesium in einer Anlage vorbehandelt, was ein einheitliches Procedere wünschenswert macht. Magnesium ist jedoch ein Element, das im Gegensatz zu Aluminium in stark alkalischen Medien beständig ist. In alkalischen Agenzien $\text{pH} > 10$ wird deshalb kein Abtrag erfolgen. Eigene Untersuchungen zeigen, dass die Behandlung mit alkalischen Entfettungsmitteln zu einer Erhöhung der Oxidbelegung auf der Magnesiumoberfläche führt, die meist keinen optimalen Korrosionsschutz bieten und das o. g. Problem der Inhomogenität von Grundmaterial und Oberfläche nicht lösen.

Für den 2. Schritt, das Beizen, werden für Magnesium in der Regel Schwefelsäure, Salpetersäure, auch Flusssäure verwendet, wobei letztere aus Arbeitsschutzgründen für den Anwender problematisch sind. Auch diese Verfahrensweise ähnelt der beim Aluminium. Beim Beizen wird auf einen Materialabtrag von ca. 2 g/m^2 orientiert, jedoch auch höhere Beizabträge sind einstellbar. Für Aluminium konnte in jüngsten Untersuchungen gezeigt werden, dass bei einer nachfolgenden chromfreien Konversionsbehandlung in Abhängigkeit vom Legierungstyp Beizabträge von 2 g/m^2 bis 4 g/m^2 erforderlich sind, um eine tolerierbare Korrosionsanfälligkeit zu erzielen [15]. Inwieweit dies auch für Magnesiumlegierungen zutreffend ist, ist bisher nicht bekannt. Eigene Untersuchungen zeigen auch hier, dass bei geringem Beizabtrag Zunder und andere oxidische Schichten nicht vollständig entfernbar sind. Es ist weiterhin nicht systematisch untersucht, welche arteigenen - z. B. Legierungsbestandteile - oder artfremden Bestandteile - z. B. Trennmittel vom Gießen - auf der Metalloberfläche durch die jeweiligen Prozessschritte verbleiben und welcher Oberflächenzustand tatsächlich vorliegt. Andere saure Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung von Magnesium arbeiten z. B. mit Essigsäure [16] bei deutlich höheren Abtragsraten (ca. 10 bis 15 g/m^2), verzichten auf einen separaten Reinigungsschritt mit alkalischen Medien und erzeugen Oberflächen, die neben einem gewissen Sauerstoffgehalt nur die Legierungsbestandteile aufweisen und zudem eine definierte Oberflächenmorphologie besitzen. Diese haben sich aus korrosionsschutztechnischer Sicht als günstiger erwiesen, möglicherweise können unerwünschte Legierungseinflüsse auf diese Weise deutlich zurückgedrängt werden. Diese Verfahren werden in der Praxis bisher nicht kommerziell verwendet, sondern werden von Blechherstellern zur Entfernung von Zunderschichten empfohlen. Das Arbeiten mit Essigsäure ist großtechnisch auch auf Grund von Umwelt- und Arbeitsschutzgesichtspunkten nicht zu vertreten. Andererseits sind eine reproduzierbare Oberfläche und Verfahren zum Erreichen dieser Oberflächen Voraussetzung für einen zuverlässigen Korrosionsschutz, für Verfahrenssicherheit und daraus resultierende gute Produktqualität.

Für das Beizen von Magnesium wird auch die Verwendung von Phosphorsäure empfohlen. Genaue Untersuchungen zu diesbezüglich erhaltenen Beizergebnissen sind jedoch nicht veröffentlicht.

Die gegenwärtige Situation zeigt, dass sich die Oberflächenvorbehandlung von Magnesium stark an die von Aluminium anlehnt, dies ist jedoch wegen des unterschiedlich chemischen Verhaltens nicht gerechtfertigt. Es ist das Anliegen des Projekts, ein mehrstufiges Reinigungs- und Beizverfahren für Magnesium zu entwickeln, das speziell die Eigenschaften des Materials Magnesium berücksichtigt und eine Magnesiumoberfläche erzeugt, die folgenden Ansprüchen genügt.

- Möglichkeiten der Entfernung unterschiedlicher Oberflächenverunreinigungen einschließlich Oxidschichten, intermetallische Ausscheidungen, Hilfsstoffe bei der Herstellung, temporären Korrosionsschutzmitteln
- geringe Korrosionsanfälligkeit der resultierenden Magnesiumoberfläche
- Eignung für eine nachfolgende Beschichtung
- Anwendbarkeit bei unterschiedlichen praxisrelevanten Legierungen (Blech-, Strang- und Gussmaterial)
- einfache Handhabung
- unbedenklich im Hinblick auf Arbeitsschutz und Umweltschutz

Dieses Verfahren soll für unterschiedliche Magnesiumwerkstoffe anwendbar sein und derzeitig verwendete oder in Entwicklung befindliche Legierungszusammensetzungen berücksichtigen. Dabei werden unterschiedliche Entfettungs- und Beizsysteme (einschließlich organische Säuren als Beizmedium) hinsichtlich der Erzielung einer definierten Oberfläche untersucht und vergleichend derzeitige auf dem Markt befindliche Produkte einbezogen.

Durch die Entwicklung entsprechender Vorbehandlungsverfahren soll die Marktposition des wegen seines spezifischen Gewichts interessanten Leichtmetalls Magnesium ausgebaut werden.

4 Stand der Forschung

Im Gegensatz zu dem ebenfalls als Leichtbauwerkstoff verwendeten Aluminium bildet das reaktive und unedle Magnesium keine schützende stabile natürliche Oxidschicht aus [17]. Zwar entsteht unter Einbindung von Wasser eine Passivierungsschicht aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ an der Oberfläche, diese ist jedoch nur in basischen Milieus mit pH-Werten > 10 stabil. Unterhalb dieses Wertes bilden sich aufgrund des erhöhten Volumenbedarfs des Hydroxids gegenüber dem Grundwerkstoff durch Fehlanpassung immer wieder Risse bis auf das Magnesiumsubstrat aus, sodass die Korrosion nicht zum Erliegen kommt. In [18] wird als Ursache für die ungenügende Schutzwirkung von Oxidschichten bei Magnesium ein Pilling/Bedworth-Verhältnis von 0,8 und das damit verbundene „Aufbrechen“ der Schichten infolge zu hoher Zugspannungen genannt. In wässrigen Lösungen mit Anteilen an Chlor-, Sulfat- oder Carbonationen u. a. (mit Ausnahme von Fluoriden) kommt es zu einer chemischen Auflösung der Hydroxid-Schicht [19, 20, 21]. Der Werkstoff geht dabei durch flächigen Abtrag unter Freisetzung von Wasserstoff in Lösung.

Eine Verunreinigung der Legierung mit edleren Substanzen wie Eisen, Kupfer oder Nickel kann zur Ausbildung von Lokalelementen durch den edleren Charakter der Verunreinigung führen und damit zu Korrosion des Magnesiums [22, 23, 24].

Die Korrosionsanfälligkeit der Magnesiumlegierung kann durch die gezielte Beimengung von Aluminium verbessert werden [25, 26]. Dabei kommt es an der Oberfläche der erstarrenden Schmelze zur Bildung der aluminiumreichen $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -Phase, aus der Magnesium bei der Korrosion herausgelöst wird, so dass eine stabilere, schützende Aluminiumoxid-Schicht zurückbleibt. Wenn allerdings die $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -Phase nicht geschlossen ist, zum Beispiel durch Verletzungen der Oberfläche (Kratzer, Poren, inhomogene Erstarrung), so kann dies durch Ausbildung eines Lokalelements zu einer verstärkten Korrosion führen.

Für den Korrosionsschutz kann es je nach Anwendung und Formverfahren erforderlich sein, das Bauteil mechanisch vorzubereiten. Insbesondere bei Gussteilen spielt das Entgraten eine Rolle. Daneben können abtragende Verfahren wie Strahlen, Schleifen oder Gleitschleifen bei schlechter Oberflächenqualität die Weiterverarbeitung und Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes verbessern. Verunreinigung des Werkstoffes durch den Formprozess (Gießen, Walzen, Pressen, Schmieden) kann ebenfalls zu verstärkter Korrosion führen.

Weiterhin ist die Entfernung von Walz- oder Ziehölen sowie Trennmitteln für die Weiterverarbeitung (Schweißen, Kleben, mechanisches Fügen) meist erforderlich. Dies erfolgt durch basische Reiniger, die größtenteils aus der Aluminiumvorbehandlung hervorgegangen sind.

Der Markt bietet zurzeit eine Vielzahl von Oberflächenvorbehandlungen mit Korrosionsschutzwirkung für Magnesium, die jedoch größtenteils von der Aluminiumanwendung übernommen wurden und nicht auf die spezifischen Probleme des Werkstoffes angepasst wurden.

Generell lassen sich drei Klassen unterscheiden:

- a) nasschemische Verfahren,
- b) elektrochemische Behandlung und
- c) physikalische Methoden.

Zu a) gehört unter anderem die noch weit verbreitete Chromatierung, deren Einsatz ab 07/2003 im Automobilbau mengenbegrenzt und ab 2007 faktisch verboten wurde. Die cancerogenen und sensibilisierenden $\text{Cr}(\text{VI})$ -Ionen besitzen eine hervorragende selbstheilende Wirkung im Falle einer Schichtverletzung [27]. Durch eindringendes Wasser werden Chromationen aus der Schicht gelöst und können so die verletzte Stelle zumindest teilweise wieder schließen.

Neuere chromfreie Verfahren versuchen diesen Effekt mit Chrom-ähnlichen Elementen nachzuahmen. Darunter fallen Manganat-, Vanadat-, Titanat- und Zirkonatverfahren, die auch gemischt und in Kombination mit Polymeren verwendet werden. Weiterhin lassen sich dieser Kategorie auch Schichten zuordnen, die durch selbstorganisierende Moleküle (Self Assembling Molecules, SAM) mit funktionellen Gruppen an die Bauteiloberfläche angreifen und dabei auch Quervernetzungen eingehen können. Das breiteste Anwendungsgebiet haben derzeit Verfahren auf Zr-Ti-Fluorid-Basis, auch durch Manganzugabe gefärbte Schichten ergebend, gefunden. Diese werden kommerziell angeboten. Allerdings ist auch hier wie unter Pkt. 1 für die Entfettungs- und Beizverfahren bereits beschrieben, keine systematische Untersuchung der Oberflächen erfolgt bzw. deren Zusammenhang mit dem Korrosionsverhalten herausgestellt worden und man findet auf den Oberflächen z. T. Inhomogenitäten [28, 29, 30].

Für das Aufbringen einer nachfolgenden Beschichtung spielt die Reinheit der Oberfläche eine entscheidende Rolle. Vor dem Beschichten wird derzeit eine Oberflächenvorbehandlung bestehend aus Entfettung - Beizen - Applikation einer Konversionsschicht gemeinhin durchgeführt. Bei dem sauren Beizprozess wird die inhomogene Oxid-Hydroxid-Schicht zur besseren Anbindung der Konversionsschicht entfernt. Derzeitig bestehende Probleme beim Entfetten und Beizen von Magnesium wurden unter Pkt. 1 beschrieben und sind Anlass für die Beantragung dieses Projekts.

b) Die elektrochemische Schichtabscheidung lässt sich weiter untergliedern in Anodisierung, Galvanisierung [31] und außenstromlose Metallabscheidung. Exemplarisch sei hier zum einen das Aluminiumverfahren genannt, bei dem eine elektrolytische Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Gradientsschichten durch Verwendung metallorganischer Ausgangssubstanzen erreicht wird. Zum anderen sei auf die Methode der Plasmaanodisierung im Elektrolyten bei Verwendung von Spannungen größer 100 V verwiesen, die von mehreren Firmen angeboten werden (z. B. Magoxide, Keronite etc. [32, 33, 34, 35]). Diese Verfahren sind jedoch eher für Spezialanwendungen, zum Beispiel im Luftfahrtbereich oder bei mechanisch hochbelasteten Bauteilen geeignet.

c) Zur Gruppe der physikalischen Verfahren gehören neben dem Physical Vapour Deposition (PVD), auch Plasmaspritzen, die gezielte Oberflächenmodifikation mit Lasern, sowie die Abscheidung von plasmapolymerten Schichten wie sie zum Beispiel zum Korrosionsschutz von Aluminium und Stahlbauteilen auch im Automobilbereich eingesetzt wird.

Wird das Bauteil mit einer Beschichtung versehen, so ist die Verfahrensfolge Entfetten - Beizen - Konversionsschicht wegen Ihrer Wirtschaftlichkeit die zurzeit bevorzugte Methode. Die unter b) und c) beschriebenen Verfahren bleiben Spezialanwendungen vorbehalten.

Die Arbeiten und Veröffentlichungen der Automobilindustrie und -zulieferbetriebe [36, 37, 38] zeigen deutlich, dass die Problematik der Korrosion von Magnesium in allen Industriebereichen erkannt wurde. Für einen Ersatz der Chromatierung, der zusätzlich auch noch die strengen Vorgaben zum Recycling von Magnesium erfüllen muss, besteht allerdings nach wie vor Entwicklungsbedarf. Die besten Aussichten haben dabei chromatähnliche Verfahren, die sich bemühen den Selbstheilungseffekt der Chromatierung so gut wie möglich nachzuahmen. Dabei wurden nach den jeweiligen Herstellerangaben bei Gusswerkstoffen bereits gute Ergebnisse erzielt [39, 40, 41]. Die zwar für Aluminium geeigneten selbstorganisierenden Moleküle (SAM) und Silane [42] erscheinen trotz einiger viel versprechender Grundlagenuntersuchungen an technischen Magnesium-Substraten [43] aufgrund der chemischen wie mechanischen Instabilität der Magnesium-Oxid-Hydroxid-Schicht ungeeignet.

Neben den Bestrebungen der einzelnen Anbieter wurden im Rahmen von Forschungsprojekten, wie zum Beispiel dem SFB390, Teilprojekt A8 Grundlagen-Untersuchungen zur Korrosion von Magnesium durchgeführt [44].

5 Forschungsziel

Das Ziel des Projektes war die Entwicklung eines mehrstufigen Reinigungs- und Beizverfahrens für Magnesium, das folgenden Ansprüchen genügt:

- Möglichkeit der Entfernung unterschiedlicher Oberflächenverunreinigungen einschließlich Oxidschichten, intermetallischen Ausscheidungen, Hilfsstoffe bei der Verarbeitung und temporärer Korrosionsschutzmittel
- Geringe Korrosionsanfälligkeit des behandelten Magnesiums
- Eignung für eine nachfolgende Beschichtung
- Anwendbarkeit bei unterschiedlichen praxisgebräuchlichen Legierungen
- Einfache Handhabbarkeit
- Unbedenklich im Hinblick auf Arbeits- und Umweltschutz

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag in der Ermittlung des Zusammenhangs zwischen

- Oberflächenbehandlung des Magnesiums mit verschiedenen Entfettungs- und Beizmedien Unter Berücksichtigung der Parameter chemische Zusammensetzung, Einwirkungsdauer und Beizabtrag
- Analyse der daraus resultierenden Oberflächenzustände in Abhängigkeit der o. g. Parameter und dem
- Korrosionsverhalten des behandelten unbeschichteten und beschichteten Magnesiums.

Die Arbeiten wurden von den 3 Forschungsstellen

Forschungsstelle 1: Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH (IKS)
Gostritzer Straße 65
01217 Dresden
Tel.: 0351 871 7100
Fax: 0351 871 7150

Forschungsstelle 2: Institut für Lacke und Farben (ILF)
Fichtestraße 29
39112 Magdeburg
Tel.: 0391 6090 0
Fax: 0391 6090 217

Forschungsstelle 3: Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und
Angewandte Materialforschung (IFAM)
28359 Bremen
Tel.: 0421 22460
Fax: 0421 2246 300

durchgeführt. Aus dem im Projekt zu bearbeitenden Arbeitspaketen

- AP 1: Auswahl und Bereitstellung von Magnesiumlegierungen und Vorbehandlungschemikalien
AP 2: Charakterisierung der Ausgangszustände mittels analytischer Methoden
AP 3: Untersuchung des Entfettungsprozesses
AP 4: Untersuchung von temporären Schutzmaßnahmen und deren Entfernbarekeit vor dem Beschichten
AP 5: Untersuchung des Beizprozesses
AP 6: Passivierend wirkende Verfahren
AP 7, 8: Korrosionsschutzverhalten von Beschichtungen
AP 9: Bewertung der Verfahren, Dokumentation, Schlussbericht

wurden folgende Ergebnisse erzielt:

6 Ergebnisse

6.1 Analytische Untersuchungen der Magnesiumlegierungen (Ergebnisse der Forschungsstelle 3)

Das Fraunhofer IFAM hat sich im Wesentlichen mit der Charakterisierung der Oberflächenzustände der Magnesiumlegierungen im Anlieferungszustand sowie nach verschiedenen Reinigungs- und Beizprozessen beschäftigt. Hierbei wurden die topographischen Eigenschaften und die chemischen Zusammensetzungen der Magnesiumoberflächen analysiert. Die Topographie der jeweiligen Oberflächenzustände wurde jeweils mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) abgebildet. Zur Analyse der chemischen Elementzusammensetzungen der Oberflächen bzw. der oberflächennahen Bereiche kamen die Energiedispersive Röntgen-Emissions Spektroskopie (EDX) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zum Einsatz. Während das EDX-Verfahren mit seiner Informationstiefe von ca. 1-2 µm in erster Linie Informationen über die Legierungszusammensetzungen im oberflächennahen Bereich liefert, macht die XPS mit ihrer hohen Oberflächenempfindlichkeit von etwa 10 nm auch Aussagen über eventuell vorhandene Kontaminationen auf den Oberflächen. Zudem wurde die Tiefenstruktur der oberflächennahen Bereiche mittels TOF-SIMS-Tiefenprofilen und AES-Querschliffabbildungen untersucht. Sowohl die Dicke als auch Anreicherungszone der Oberfläche, beispielsweise in Form einer Guss- oder Walzhäuten, haben einen direkten Bezug zum Beizprozess. Diese Informationen tragen zu einem näheren Verständnis zur Beizwirkung und den daraus resultierenden Oberflächenzuständen bei. Im Folgenden sind Messprinzip und Messparameter der eingesetzten Analysenverfahren im Einzelnen dargestellt.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Messprinzip: Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem durch Röntgenstrahlung Photoelektronen aus einer Festkörperoberfläche ausgelöst werden. Die Bestimmung der kinetischen Energie dieser Elektronen erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Beschaffenheit der untersuchten Probenoberfläche. Die Analyse ist oberflächenempfindlich. Die zugehörige Informationstiefe, die durch die begrenzte Austrittstiefe der emittierten Elektronen bestimmt wird, beträgt ca. 10 nm. Die Methode erlaubt eine quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches. Dabei werden alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium erfasst.

Messparameter: Die XPS-Untersuchungen erfolgten mit einem Kratos-Ultra-System. Übliche Parameter: Hybridmode, Abnahmewinkel der Photoelektronen 0°, monochromatisierte AlK α -Anregung, CAE-Mode mit 160 eV Passenergie in den Übersichtsspektren sowie 20 eV in hoch aufgelösten Linienspektren, elliptische Analysenfläche mit Hauptachsen von 0,7 mm und 0,3 mm, Neutralisation der Proben mit niederenergetischen Elektronen (bis 5 eV).

Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS)

Messprinzip: Beim Beschuss eines Festkörpers mit Ionen hinreichender Energie werden von der Oberfläche u.a. positiv und negativ geladene Sekundärionen emittiert. Die Massenanalyse dieser Sekundärionen in einem Flugzeit-Massenspektrometer bildet die Grundlage des TOF-SIMS-Verfahrens. Mit der Sekundärionenmassenspektrometrie lassen sich prinzipiell alle Elemente nachweisen. Die hohe Nachweisempfindlichkeit des TOF-SIMS-Verfahrens ermöglicht selbst die Erfassung von Spurenelementen mit Konzentrationen bis in den ppm-Bereich. Aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit der Sekundärionenemission von der jeweiligen Umgebung des Emissionsortes (Matrixeffekt) erlauben die Intensitäten der Sekundärionensignale jedoch keine direkten Rückschlüsse auf die quantitative Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile. Im statischen Betriebsmodus werden während einer Messung weniger als 10% der Atome der obersten Monolage abgetragen. Die Informationstiefe umfasst in diesem Modus die obersten ein bis drei Monolagen.

Messparameter: Die TOF-SIMS-Untersuchungen wurden mit einem TOF-SIMS IV-Gerät (Fa. ION TOF) durchgeführt. Parameter: Anregung mit einer 25 keV Bi-Flüssigmetallionenquelle, Bunched mode, Analysefläche 500 x 500 µm², Ladungskompensation mit gepulster Elektronenquelle. Tiefen-

profilanalysen: Sputter-Anregung: 3 keV Ar⁺-Ionen, Sputterfläche 150 x 150 µm². Analyse-Anregung 25 keV Bi⁺-Ionen, Analysefläche 50 x 50 µm², interlaced-mode.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Messprinzip Während des Mikroskopiervorgangs wird ein mit Hilfe von elektromagnetischen Spulen abgelenkter und gebündelter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert. Dabei werden die Elektronen beim Auftreffen auf die Probenfläche abgebremst. Die freigesetzten Sekundärelektronen liefern durch ihren Intensitätskontrast in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur eine Darstellung der Probenoberfläche mit hoher Tiefenschärfe, während die rückgestreuten Elektronen ein Abbild des Materialkontrast der Probe liefern. Zusätzlich kann mit Hilfe der EDX-Analyse die lokale Elementzusammensetzung der Probe untersucht werden.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX): Bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe kann ein Teil der Energie des Elektronenstrahls an die Elektronen des Materials abgegeben werden. Dadurch können diese Elektronen ausreichend Energie erhalten, um die bindende Wirkung des Atomkerns zu überwinden und ihre Schale als Sekundärelektronen zu verlassen (Photoelektrischer Effekt). Die dabei entstehenden hochenergetischen Ionen relaxieren indem die Leerstelle durch Übergang eines Elektrons aus einer äußeren Schale unter Aussendung eines Röntgenquants gefüllt wird. Dabei ist die Energie des Röntgenquants charakteristisch für das Element. Durch eine Analyse der Energieverteilung der Röntgenstrahlung kann so die lokale Elementzusammensetzung der Probe für alle Element ab Bor halbquantitativ bestimmt werden, wobei die Methode besonders für schwerere Elemente geeignet ist (Sauerstoff aufwärts).

Messparameter IFAM LEO 1530-Gemini: Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden mit einem Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop mit einer nominalen Auflösung von 1 nm durchgeführt. Die Aufnahmen der Probenoberflächen werden mit einer Beschleunigungsspannung von 5-30 kV mit einem Sekundärelektronendetektor oder einem Rückstreudetektor in einem Arbeitsabstand von 10-20 mm erzeugt.

Röntgenfluoreszenz (XRF)

Messprinzip: Die Röntgenfluoreszenz ist eine physikalische Methode zur Elementbestimmung von Proben. Die Atome in einer Materialprobe werden durch Röntgenstrahlung angeregt, wodurch Elektronen aus einer kernnahen Schale eines Atoms herausgeschlagen werden. Die so entstandene Lücke wird durch ein Elektron eines höheren Energieniveaus aufgefüllt. Die hierbei freiwerdende Energie wird in Form einer elementspezifischen Röntgenstrahlung vom Atom abgegeben. Diese elementspezifische Röntgenstrahlung wird in einem Detektor erfasst und zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Probenoberfläche genutzt. Die Nachweisgrenze der Messmethode liegt im Bereich Mikrogramm pro Gramm (ppm-Bereich). Zusätzlich kann der Messkopf mit Helium gespült werden, um die Nachweisgrenze zu erhöhen.

Messparameter: Mit dem eingesetzten Röntgenfluoreszenzanalysator NITON-XI3t GOLDD der Firma Thermo Scientific können alle Elemente im Ordnungszahlenbereich von Magnesium bis Radium detektiert werden. Die Anregungsenergie liegt bei 40 KV. Für die Messung der Proben wurden drei verschiedene Filter eingesetzt. Der Mainfilter ermöglicht eine Übersicht im Energiebereich von 0 bis 50 keV, ist jedoch für die Detektion von leichten Elementen (Magnesium bis Calcium) nicht optimiert. Der Low-Filter ist speziell für die Detektion der Elemente Ti, V und Cr im keV Bereich von 4 bis 6 keV optimiert. Der Light-Filter ist für eine Analyse im Energiebereich von 0 bis 6,2 keV optimiert und ermöglicht in diesem Bereich die Detektion von leichten Elementen (Mg bis Ca).

6.1.1 Magnesiumlegierungen im Ausgangszustand

6.1.1.1 Gusslegierung AMZ30

6.1.1.1.1 Oberfläche der Gusslegierung AMZ30

Die Proben der AMZ30-Legierung wiesen im Anlieferungszustand, wie in Abb. 2 zu sehen ist, eine optisch inhomogene Oberflächenstruktur auf. Dementsprechend wurden an diesem Probenmaterial verschiedene Proben aus den optisch unterschiedlichen Bereichen entnommen und hinsichtlich ihrer Topographie und ihrer chemischen Zusammensetzungen untersucht.

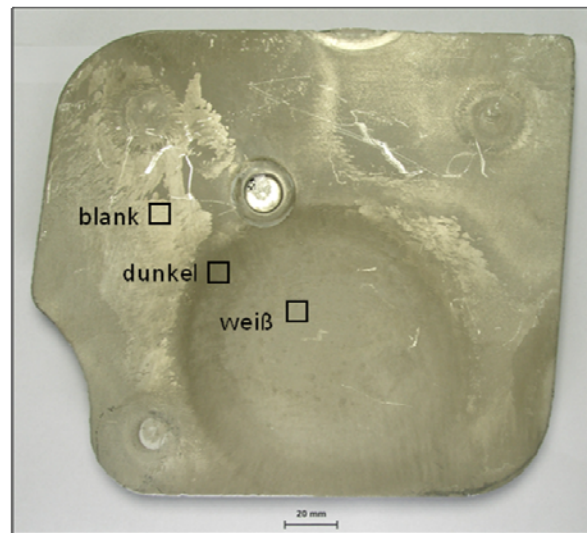


Abb. 2: AMZ30-Probe im Anlieferungszustand mit Markierung der makroskopisch unterschiedlichen Bereiche

Diese makroskopisch unterschiedlichen Bereiche weisen in den REM-Abbildungen signifikante Unterschiede hinsichtlich ihrer topographischen Strukturen auf. Ebenso werden zwischen den verschiedenen Bereichen mit dem XPS-Verfahren deutliche Unterschiede in den quantitativen Elementzusammensetzungen gefunden (vergleiche Tab. 1).

Tab. 1: Relative chemische Zusammensetzung der Oberflächen nach XPS-Analyse (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Al (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	S (at.%)
AMZ30 Ausgangszustand „blank“	5,2	<2,7*	55,6	38,0	-	1,2
AMZ30 Ausgangszustand „dunkel“	2,4	<0,5*	76,2	21,0	-	0,4
AMZ30 Ausgangszustand „weiß“	4,1	<2,4*	67,4	27,6	0,4	0,6

* Nachweisgenauigkeit durch Signalüberlagerungen mit Mg-Signalen vermindert.

Diese Unterschiede beziehen sich allerdings nur auf den oberflächennahen Bereich, denn schon die EDX-Spektren der verschiedenen Ausgangszustände zeigen mit ihrer höheren Informationstiefe eine hohe Ähnlichkeit (vergleiche

Tab. 2).

Tab. 2: Relative chemische Zusammensetzung nach EDX-Analyse ohne Berücksichtigung von C- und O-Anteilen (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Al (at.%)	Mn (at.%)	Si (at.%)	Ca (at.%)	K (at.%)
AMZ30 Ausgangszustand „blank“	91,9	6,7	1,3	0,2	-	-
AMZ30 Ausgangszustand „dunkel“	91,5	6,2	1,2	0,4	0,5	0,3
AMZ30 Ausgangszustand „weiß“	93,4	5,4	1,0	0,2	-	-

Die folgende Tab. 3 gibt die chemische Zusammensetzung der Volumenphasen (bulk), an Atmosphäre präpariert, wieder.

Tab. 3: Relative chemische Zusammensetzung nach XPS-Analyse der Oberfläche präparierten Volumenmaterials (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Al (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	S (at.%)
AMZ30 Volumen, präpariert durch Kratzen	14,9	*	32,4	52,7	-	-
AMZ30 Volumen, präpariert durch Bruch, #1	11,3	*	40,4	48,3	-	-
AMZ30 Volumen, präpariert durch Bruch, #2	12,3	*	38,9	48,7	-	-

* Nachweisgenauigkeit durch Signalüberlagerungen mit Mg-Signalen vermindert.

Die detektierten C-Anteile sowie z.T. auch O-Anteile stammen aus der üblichen Adsorption einer dünnen Kohlenwasserstoffsorptionsschicht auf metallischen Oberflächen aus der Umgebungsluft. Die Unterschiede im C-Anteil liegen in der unterschiedlichen Oberflächenrauigkeit durch die unterschiedlichen Präparationen begründet. Die O-Anteile können z.T. auch der Kohlenwasserstoffsorptionsschicht zugeordnet werden, der überwiegende Teil ist jedoch Oxiden zuzuordnen, welche durch Reaktion mit Luftsauerstoff gebildet werden. In der Volumenphase wird somit, wie erwartet, nahezu ausschließlich Magnesium als Legierungsbestandteil beobachtet.

6.1.1.1.2 Gusshaut Legierung AMZ30

Im Querschliff der Legierung AMZ30 sind mittels REM/EDX, wie in Abb. 3 zu sehen, keine dicken Schichten unterschiedlicher Legierungszusammensetzung im oberflächennahen Bereich zu erkennen, die auf dickere Gusshautstrukturen hindeuten. Dementsprechend wurden an diesem Probenmaterial weitergehende Analysen mit AES und TOF-SIMS durchgeführt.

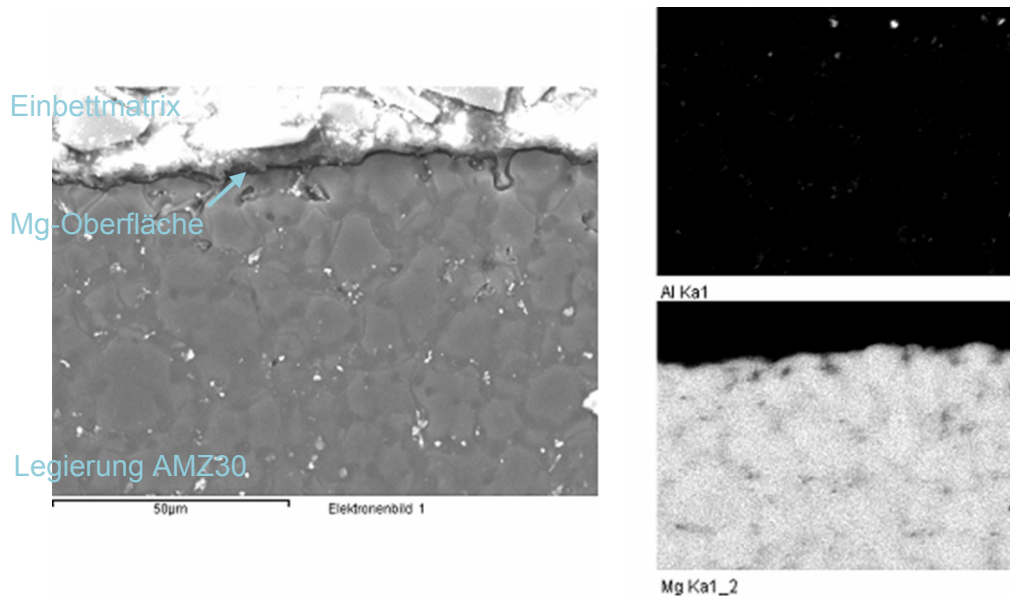


Abb. 3: REM-Abbildung eines Querschliffs durch die AMZ30-Legierungs Oberfläche mit Verteilungsbildern der Magnesium- und Aluminium-EDX-Signale

Anhand dieser Raster-AES-Aufnahmen konnte, wie in Abb. 4 zu sehen, festgestellt werden, dass eine inhomogene Kohlenstoffanreicherungszone im oberflächennahen Bereich bis etwa 5 µm Tiefe vorliegt. Im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit der Verteilungsbilder konnten dabei keine Anreicherungen der Legierungsbestandteile Aluminium, Mangan und Zink beobachtet werden.

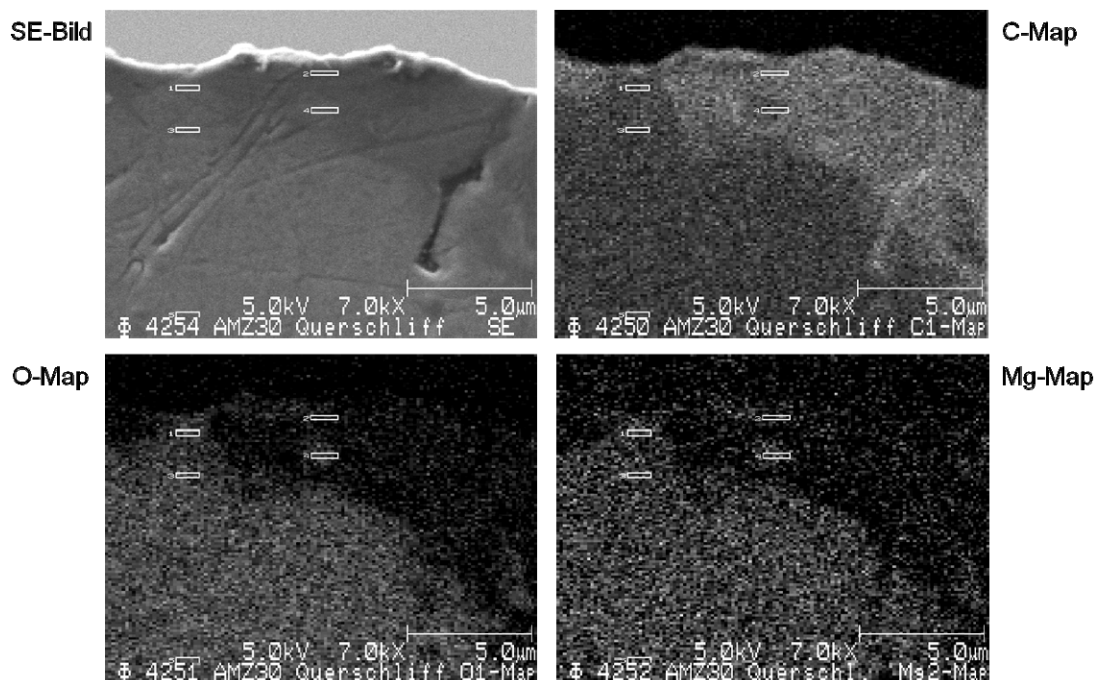


Abb. 4: REM-Abbildung eines Querschliffs durch die AMZ30-Legierungs Oberfläche mit Verteilungsbildern der Magnesium- und Aluminium-EDX-Signale

Weitergehende Analysen der TOF-SIMS-Tiefenprofile durch die Oberflächenstruktur zeigen, dass relative Anreicherungen von Aluminium (Al) und Mangan (Mn) im oberflächennahen Bereich bis etwa 1 µm Tiefe reichen. Die Proben der AMZ30-Legierung weisen im Anlieferungszustand eine optisch inhomogene Oberflächenstruktur auf. Wie die TOF-SIMS-Tiefenprofile zeigten, sind an dunkler erscheinenden Stellen Na-/Ca-/K-Anreicherungen bis etwa 3 µm Tiefe zu beobachten. Die Al- und Mn-Anreicherungen reichen jedoch auch an diesen Stellen nur bis etwa 1 µm Tiefe.

6.1.1.2 Gusslegierung AZ91

6.1.1.2.1 Oberfläche Legierung AZ91:

Im Gegensatz zur AMZ30-Legierung zeigten die Oberflächen der AZ91-Legierungen, wie in Abb. 5 dargestellt, ein optisch relativ homogenes Erscheinungsbild.

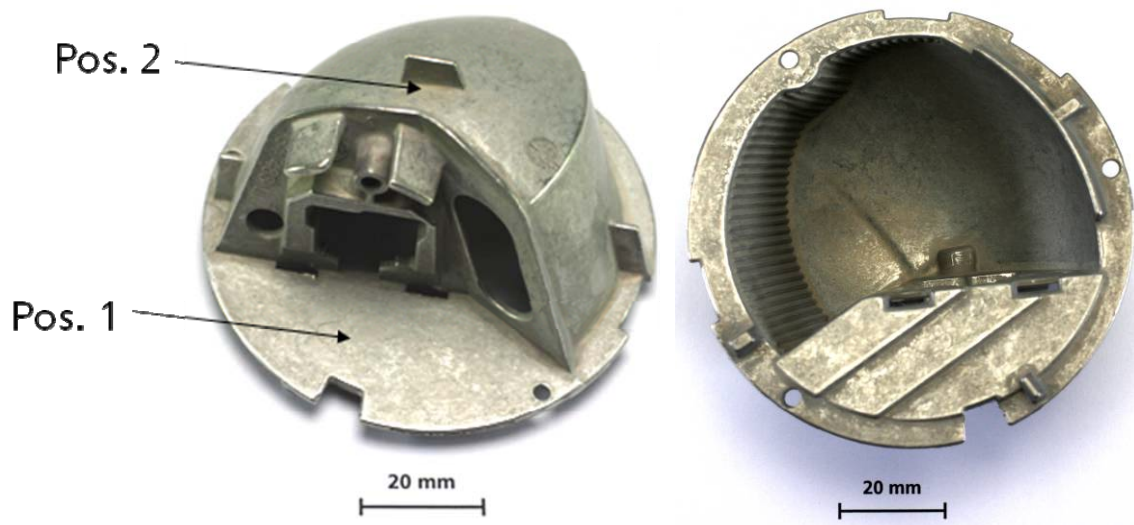


Abb. 5: AZ91-Probe im Anlieferungszustand (mit Markierung der XPS-Analysepositionen)

Tab. 4 gibt die relativen chemischen Zusammensetzungen der Oberflächen nach XPS-Analyse einer Probe im Anlieferzustand an zwei unterschiedlichen Messpositionen wieder. Position 1 entspricht einer Fläche, welche im üblichen Gebrauch leicht in Kontakt mit Fingerabdrücken oder ähnlichem kommen kann. Position 2 entspricht einer Kante, die im üblichen Gebrauch vor Fingerabdrücken wahrscheinlich geschützt ist.

Tab. 4: Relative chemische Zusammensetzung der Oberflächen nach XPS-Analyse (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Al (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	S (at.%)	Ca (at.%)	Cl (at.%)	Si (at.%)
AZ91 Ausgangszustand Pos.1	0,9	1,3	77,0	19,5	-	0,9	0,9	-	-
AZ91 Ausgangszustand Pos.2	3,7	1,7	53,4	37,6	0,1	0,1	2,7	0,2	0,4

Wie anhand der XPS-Ergebnisse ersichtlich, ergeben sich vor allem im C-Anteil signifikante Unterschiede. Die Position 1 ist deutlich stärker mit C-haltigen Verbindungen verunreinigt. Ein noch folgender Vergleich mit der Lösemittelreinigung wird zeigen, dass die Oberflächenzusammensetzung an Position 2 – bis auf die geringen Cl- und Si-Anteil – der lösemittelgereinigten Position entspricht. Offensichtlich ist die Oberfläche an Pos. 1 mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt. Ein Teil des C-Anteils ist aber offenbar auch der Gusshaut zuzuordnen.

Tab. 5 gibt die chemische Zusammensetzung der Volumenphase (bulk), an Atmosphäre präpariert wieder.

Tab. 5: Relative chemische Zusammensetzung der Oberflächen nach XPS-Analyse (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Al (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	S (at.%)	Ca (at.%)	Cl (at.%)	Si (at.%)
AZ91, bulk, gekratzt	14,7	*	31,7	53,5	-	-	-	-	-
AZ91, bulk, Bruch	15,0	*	32,1	52,9	-	-	-	-	-

* Nachweisgenauigkeit durch Signalüberlagerungen mit Mg-Signalen vermindert.

Auch hier ergibt sich ein ähnliches Ergebnis wie bei vorher betrachtete Legierung. In der Volumenphase wird nahezu ausschließlich Magnesium als Legierungsbestandteil beobachtet. Erwartete Anteile an Aluminium sind durch mögliche Signalüberlagerungseffekte nicht eindeutig und exakt bestimmbar. Die detektierten C-Anteile sowie z.T. auch O-Anteile stammen aus der üblichen Adsorption einer dünnen Kohlenwasserstoffsorptionsschicht auf metallischen Oberflächen aus der Umgebungsluft. Die O-Anteile können z.T. der Kohlenwasserstoffsorptionsschicht zugeordnet werden, der überwiegende Teil ist Oxiden zuzuordnen, welche durch Reaktion mit Luftsauerstoff gebildet werden.

6.1.1.2.2 Gusshaut Legierung AZ91

Im Querschliff der Legierung AZ91 sind mittels REM/EDX, wie in Abb. 6 zu sehen, wie bei der Gusslegierung AMZ30 keine dickeren Schichten unterschiedlicher Legierungszusammensetzung im oberflächennahen Bereich im Vergleich zum Volumenmaterial zu erkennen. Dementsprechend wurden auch an diesem Probenmaterial Analysen mit AES und TOF-SIMS durchgeführt.

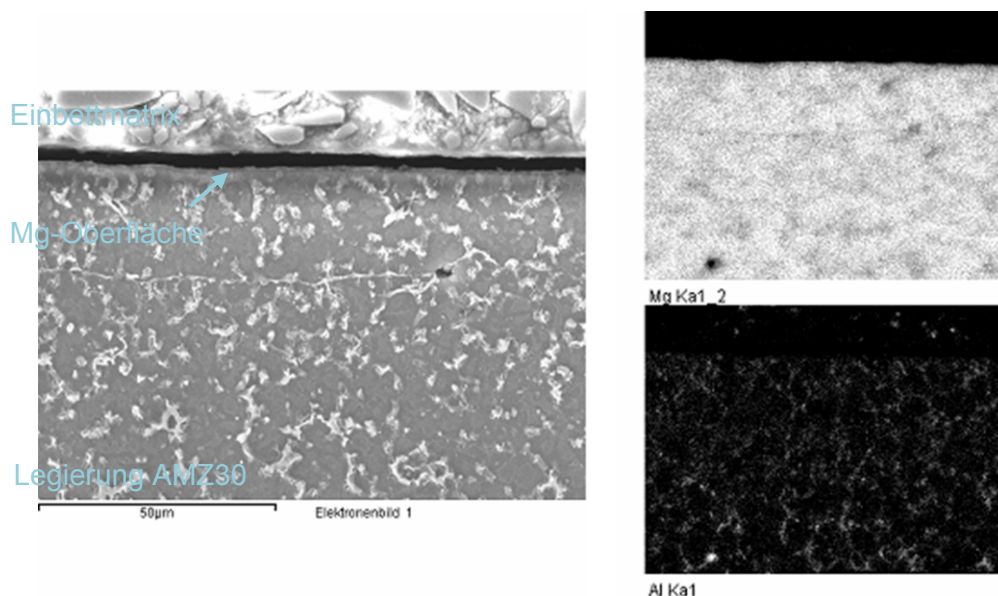


Abb. 6: REM-Abbildung eines Querschliffs durch die AZ91-Legierungsoberfläche mit Verteilungsbildern der Magnesium- und Aluminium-EDX-Signale

Anhand der Raster-AES-Aufnahmen konnte, wie in Abb. 7 zu sehen, festgestellt werden, dass eine homogene Oberflächenstruktur vorliegt, mit vereinzelt Kohlenstoffanreicherungen in tieferen Schichten.

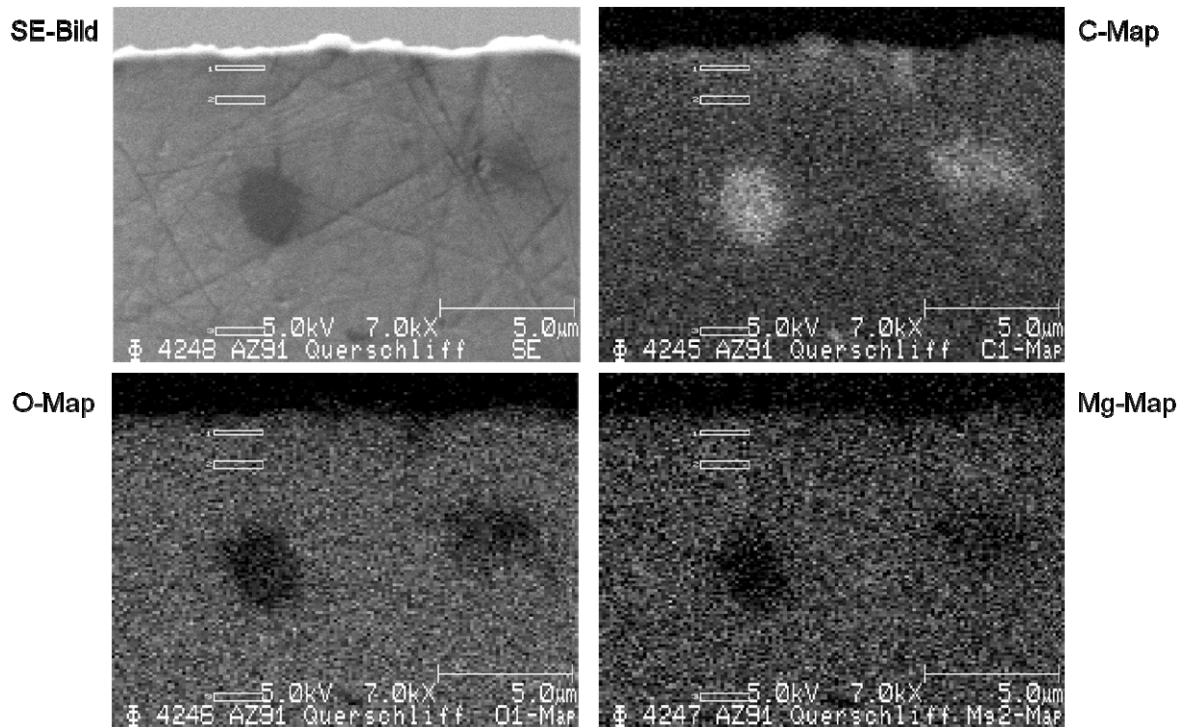


Abb. 7: Raster-AES-Abbildungen eines Querschliffs durch die AZ91-Legierungsoberfläche mit Verteilungsbildern der Magnesium-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Signale

Die TOF-SIMS-Tiefenprofile durch die Oberflächenstruktur zeigen, dass relative Anreicherungen von Aluminium (Al) und Mangan (Mn) im oberflächennahen Bereich vorliegen und die Volumenzusammensetzung ab etwa 1 µm Tiefe konstant ist. Des Weiteren ist festzustellen, dass auf der Oberfläche signifikante Calcium-Anteile vorliegen, im Volumenmaterial jedoch nicht.

6.1.1.3 AZ31B

Die Knetlegierung AZ31B wurde als Blechmaterial geliefert. Visuell makroskopisch erscheint die Materialoberfläche weitgehend homogen. Tab. 6 gibt die chemische Zusammensetzung nach den XPS-Analysen an der Oberfläche im Anlieferzustand an zwei unterschiedlichen Positionen, Tab. 7 die Ergebnisse der REM/EDX-Analysen.

Tab. 6: Relative chemische Zusammensetzung der Oberflächen nach XPS-Analyse (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Al (at.%)	Zn (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	K (at.%)	P (at.%)
AZ31B Ausgangszustand Pos.1	8,0	-*	<0,1	26,0*	58,8	0,2	6,4	0,7
AZ31B Ausgangszustand Pos.1	7,7	-*	-	33,4*	54,9	0,1	3,5	0,4

* Al-Nachweisgenauigkeit durch mögliche Signalüberlagerungen mit Mg-Signalen möglicherweise vermindert, C- und K-Nachweisgenauigkeit durch gegenseitige Überlagerungen teilweise vermindert/gestört

Tab. 7: Relative chemische Zusammensetzung nach REM/EDX-Analyse ohne Berücksichtigung von C- und O-Anteilen (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Al (at.%)	Zn (at.%)
AZ31B Anlieferzustand	97,6	2,2	0,3

6.1.1.4 ZE10

Die Knetlegierung ZE10 wurde ebenfalls als Blechmaterial geliefert. Es handelt sich hierbei – im Unterschied zu den anderen Legierungen – um eine Al-frei Legierung. Visuell makroskopisch erscheint die Materialoberfläche ebenfalls homogen. Tab. 8 gibt die chemische Zusammensetzung gemäß XPS-Analysen an der Oberfläche im Anlieferzustand an zwei unterschiedlichen Positionen wieder, Tab. 9 die Ergebnisse der REM/EDX-Analysen.

Tab. 8: Relative chemische Zusammensetzung der Oberflächen nach XPS-Analyse (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Zn (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	S (at.%)	N (at.%)
ZE10 Ausgangszu- stand Pos.1	3,6	<0,1	61,9*	32,5	0,1	0,2	1,3
ZE10 Ausgangszu- stand Pos.1	4,4	-	57,7*	35,7	-	0,2	1,9

* Al-Nachweisgenauigkeit durch mögliche Signalüberlagerungen mit Mg-Signalen möglicherweise vermindert, C- und K-Nachweisgenauigkeit durch gegenseitige Überlagerungen teilweise vermindert/gestört

Tab. 9: Relative chemische Zusammensetzung nach REM/EDX-Analyse ohne Berücksichtigung von C- und O-Anteilen (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Zn (at.%)
ZE10 Anlieferzustand	99,4	0,6

6.1.2 Magnesiumlegierungen nach Reinigung

Bei der Betrachtung der Reinigungsprozesse wurde zum einen der Frage nachgegangen, inwieweit die einzelnen Reinigungsverfahren in der Lage sind, Kontaminationen von den Legierungsoberflächen zu entfernen. Zum anderen wurde untersucht, wie sich die Reinigungsprozesse auf die Oberflächenstruktur der Legierungen auswirken.

Als Reinigungsverfahren wurden die folgenden drei Prozesse betrachtet:

- 1) Lösemittelreinigung
 - Isopropanol, 10 min im Ultraschallbad
 - Spülen mit Aceton
 - Trocknen an Luft
- 2) Henkel P3 almeco 18
 - Ansatz 20 g/l, 65°C, 10 min Tauchzeit
 - 1 min Spülen mit deionisiertem Wasser
 - Trocknen mit Laborföhn (Kaltluft)
- 3) Chemetall Gardoclean T5374
 - Ansatz 30 g/l, 60°C, 4 min Tauchzeit
 - 1 min Spülen mit deionisiertem Wasser
 - Trocknen mit Laborföhn (Kaltluft)

Die Auswirkungen dieser drei Reinigungen auf die Oberflächenstruktur im Vergleich zum jeweiligen Ausgangszustand werden im Folgenden für die Magnesiumlegierungen getrennt dargestellt.

6.1.2.1 AMZ30

Für die Legierung AMZ30 wurden die Reinigungsversuche entsprechend dem optischen Erscheinungsbild der Oberfläche jeweils an drei unterschiedlichen Bereichen durchgeführt. Abb. 8 zeigt eine zusammenfassende Abbildung der Reinigungsergebnisse, Tab. 10 fasst die quantitativen XPS-Analysen zusammen. Die Ergebnisse der Analysen an den gereinigten Proben werden im Folgenden für die drei betrachteten Reinigungsverfahren dargestellt.

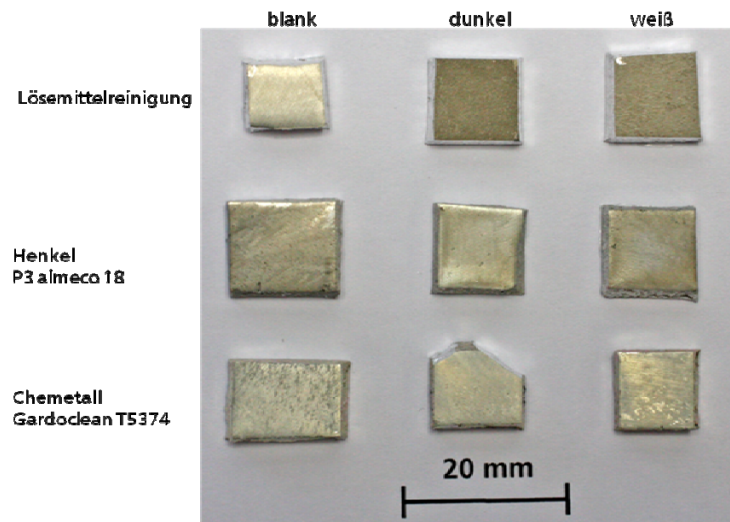


Abb. 8: Legierung AMZ30 nach Entfettung

Tab. 10: Relative chemische Zusammensetzung der Oberflächen nach XPS-Analyse (Angaben in at.%)

Probe		Mg at. %	Al* at. %	Mn at. %	Zn at. %	C at. %	O at. %	Na at. %	S at. %	P at. %	Ca at. %	F at. %
Ausgangszustand	blank	5,2	*			55,6	38,0		1,2			
	dunkel	2,4	*			76,2	21,0		0,4			
	weiß	4,1	*			67,4	27,6	0,4	0,6			
Lösungsmittelreinigung	blank	7,5	*	-	-	41,5	48,7	0,2	1,3	-	0,1	-
	dunkel	2,7	*			72,7	23,8		0,5		0,3	
	weiß	4,1	*			63,9	31,1	0,2	0,7			
Henkel P3 almecco 18	blank	10,2	3,0	-	0,8	17,5	59,6	-	-	8,5	-	0,4
	dunkel	10,8	2,8	-	0,6	18,0	60,2	-	-	7,2	-	0,4
	WeiB	10,6	3,4	-	0,4	18,3	59,3	-	-	7,2	-	0,8
Chemetall GCT5374	blank	8,9	-	0,7	-	14,4	60,3	0,5	-	14,9	-	0,2
	dunkel	8,5	-	0,4	-	15,5	60,2	0,7	-	14,3	-	0,3
	weiß	8,7	-	0,4	-	14,8	60,6	0,7	-	14,9	-	-

* Al-Nachweisgenauigkeit durch Signalüberlagerungen mit Mg-Signalen beeinträchtigt.

Lösemittelreinigung:

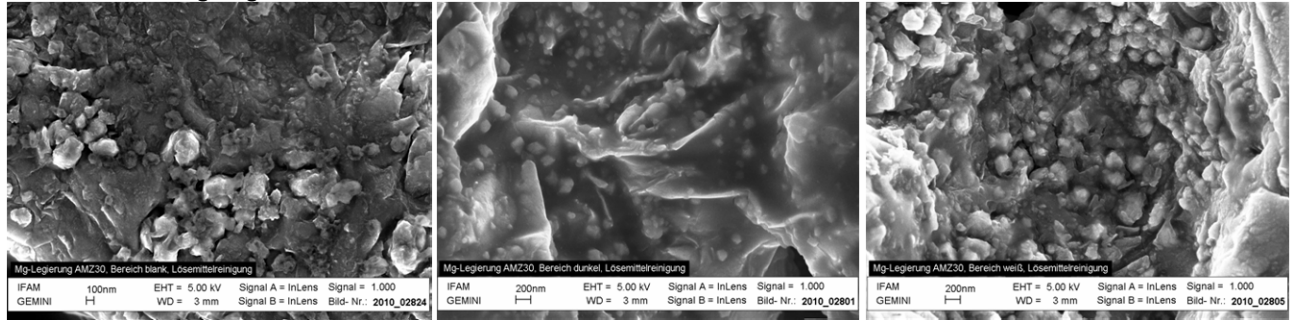


Abb. 9: REM-Abbildungen der Oberfläche der Legierung AMZ30 der Zustände blank (links), dunkel (mitte) und weiß (rechts) nach Lösemittelreinigung

Abb. 9 zeigt REM-Abbildungen der drei Oberflächenzustände nach der Lösemittelreinigung. Insgesamt zeigen diese keine signifikanten Unterschiede zum Anlieferzustand (hier nicht dargestellt). Auch makroskopisch ergaben sich keine signifikanten Unterschiede. Bei allen drei Proben war nur ein geringer Rückgang des Kohlenstoff-Gehalts zu beobachten. Die Unterschiede, die die drei Proben im Ausgangszustand hinsichtlich ihrer topographischen und chemischen Struktur aufwiesen, blieben auch nach dem Reinigungsprozess bestehen. Die Lösemittelreinigung zeigte eine nur mäßige Reinigungswirkung.

Henkel P3 almecco 18:

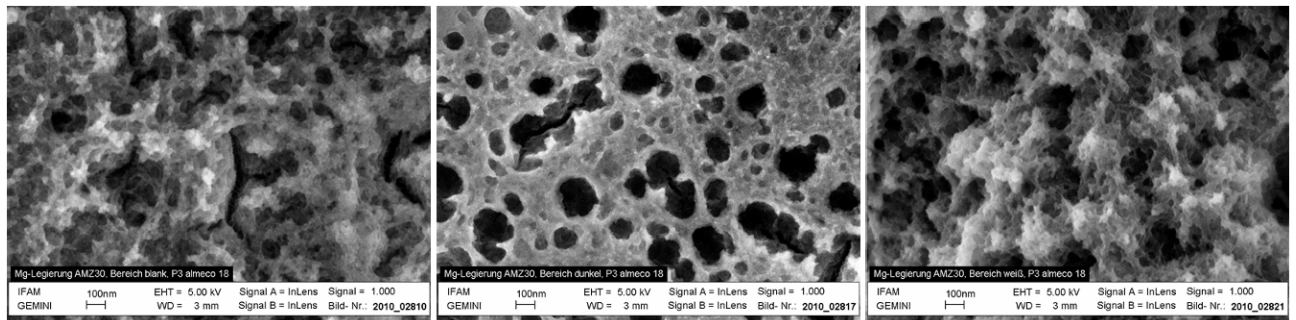


Abb. 10: REM-Abbildungen der Oberfläche der Legierung AMZ30 der Zustände blank (links), dunkel (mitte) und weiß (rechts) nach Reinigung mit Henkel P3 almecco 18

Im Vergleich zur Lösemittelreinigung war nach diesem Prozess eine deutlich höhere Reinigungswirkung zu beobachten. Zudem war eine starke Vereinheitlichung der drei unterschiedlichen Ausgangszustände festzustellen. Nach der Reinigung wurden bei allen drei Proben erhöhte Aluminium- und Zinkkonzentrationen detektiert. Außerdem wurden Rückstände des Reinigungsmittels (P) auf den Oberflächen nachgewiesen.

Chemetall Gardoclean T5374:

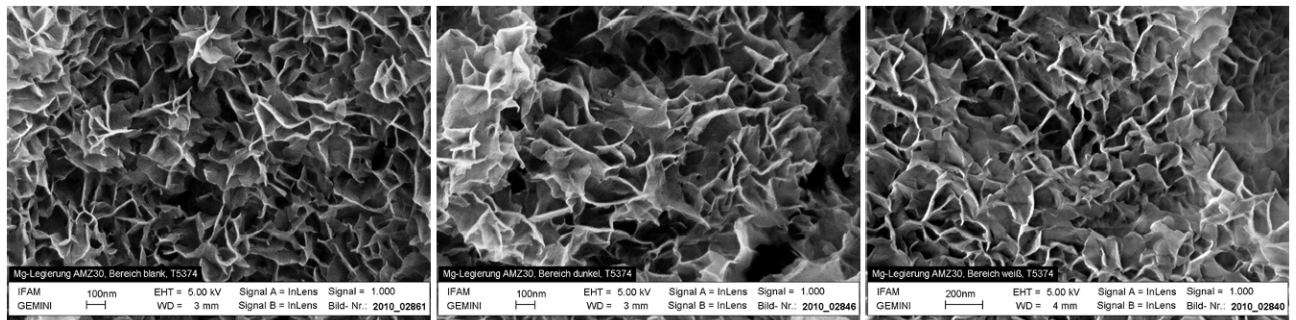


Abb. 11: REM-Abbildungen der Oberfläche der Legierung AMZ30 der Zustände blank (links), dunkel (mitte) und weiß (rechts) nach Reinigung mit Chemetall Gardoclean T5374

Die Reinigungswirkung des Chemetall-Systems war, gemessen an den Kohlenstoff-Konzentrationen, noch etwas ausgeprägter als die des Henkel-Reinigers. Nach der Reinigung zeigten alle drei Proben in den REM-Abbildungen nahezu identische Oberflächenstrukturen, aus denen wie auch schon beim Henkel-System auch eine beizende Wirkung deutlich zu erkennen war (vgl. Abb. 12). Auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzungen waren bei den drei Proben keine signifikanten Unterschiede mehr zu erkennen. Im Vergleich zu den anderen beiden Reinigungsverfahren waren nach der Gardoclean-Reinigung keine Aluminium- und Zinksignale mit dem XPS-Verfahren nachzuweisen. Dagegen zeigte sich hier eine signifikante Erhöhung der Mangankonzentrationen. Nach der Gardoclean-Reinigung wurden deutlich höhere Reinigungsrückstände (P) als nach der Henkel-Reinigung festgestellt.

6.1.2.2 AZ91

Im Gegensatz zur AMZ30-Legierung zeigten die Oberflächen der AZ91-Legierungen, wie in Abb. 5 bereits dargestellt, ein optisch relativ homogenes Erscheinungsbild. Dementsprechend wurden die Reinigungsversuche an dieser Legierung jeweils immer nur an einem Tab.11 fasst die quantitativen XPS-Analysen zusammen.

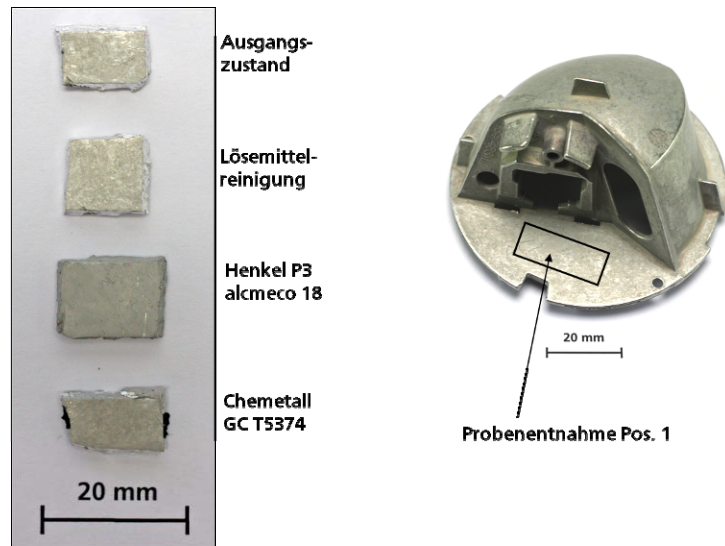


Abb. 12: Legierung AZ91 nach Entfettung

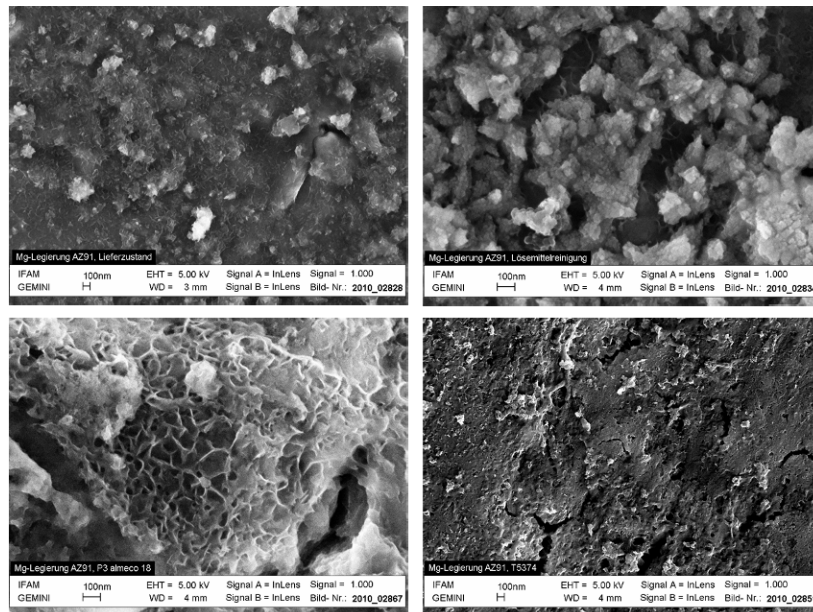


Abb. 13: Legierung AZ91 nach Entfettung (oben links: Anlieferzustand; oben rechts: Lösemittel-Reinigung; unten links: Henkel-Reinigung; unten rechts: Gardoclean-Reinigung; leicht unterschiedliche Skalierung)

Tab. 11: Relative chemische Zusammensetzung der Oberflächen nach XPS-Analyse (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Al (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	S (at.%)	Ca (at.%)	Cl (at.%)	Si (at.%)	P (at.%)
AZ91 Ausgangszu- stand Pos.1	0,9	1,3	77,0	19,5	-	0,9	0,9	-	-	-
AZ91 Ausgangszu- stand Pos.2	3,7	1,7	53,4	37,6	0,1	0,1	2,7	0,2	0,4	-
AZ91, LM- Reinigung	3,6	1,9	50,7	40,8	-	0,1	3,0	-	-	-
AZ91, P3 almeco 18	4,0	3,8	55,4	34,4	-	-	-	-	-	2,4
AZ91, GC T5374	6,7	4,0	39,5	47,1	-	-	-	-	0,6	2,3

Die Reinigungsverfahren zeigten bei der Legierung AZ91 ein grundsätzlich anderes Ergebnis als bei den Oberflächen der AMZ30-Legierung. Zwar zeigt auch hier die Lösemittelreinigung eine nur mäßige Reinigungswirkung, aber auch die Systeme von Henkel und Chemetall erreichten bei dieser Legierung eine deutlich schwächere Wirkung als bei der oben betrachteten Legierung AMZ30. Allerdings führen sowohl die Henkel- als auch die Chemetall-Reinigung wieder zu einer Modifizierung der Oberflächentopographien, wenn auch in geringerem Maße als bei den AMZ30-Proben.

6.1.2.3 AZ31B

Abb. 14 zeigt eine zusammenfassende fotografische Abbildung der Reinigungsergebnisse. Bereits makroskopisch ist eine Veränderung der Oberfläche durch den Henkel P3 almeco 18 Reiniger erkennbar.

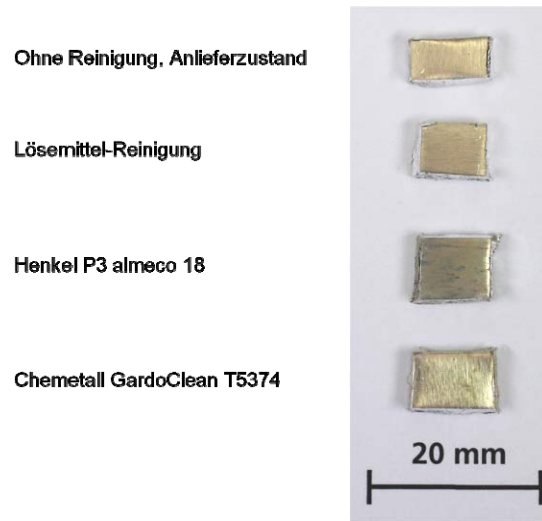


Abb. 14: Legierung AZ31B nach Entfettung

Abb. 15 zeigt REM-Aufnahmen der drei Reinigungszustände und des Ausgangszustandes. Zwischen Ausgangszustand und LM-Reinigung sind auch mikroskopisch keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Die Reinigung mit den kommerziellen Reinigern führt dagegen zu einer deutliche Änderung der Oberflächenstruktur. Dabei unterscheiden sich Strukturen zwischen den beiden kommerziellen Reinigern, wie die Detail-REM-Aufnahmen in Abb. 16 noch mal verdeutlichen.

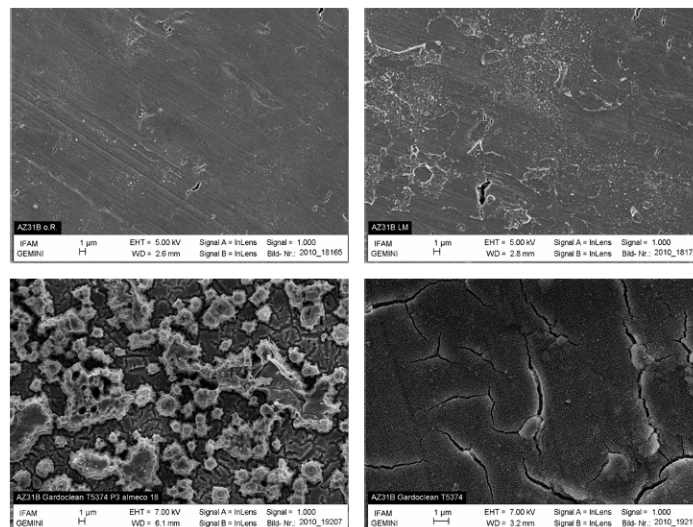


Abb. 15: REM-Übersichtsaufnahmen Legierung AZ31B nach Entfettung (oben links: Anlieferzustand; oben rechts: Lösemittel-Reinigung; unten links: Henkel-Reinigung; unten rechts: Gardoclean-Reinigung)

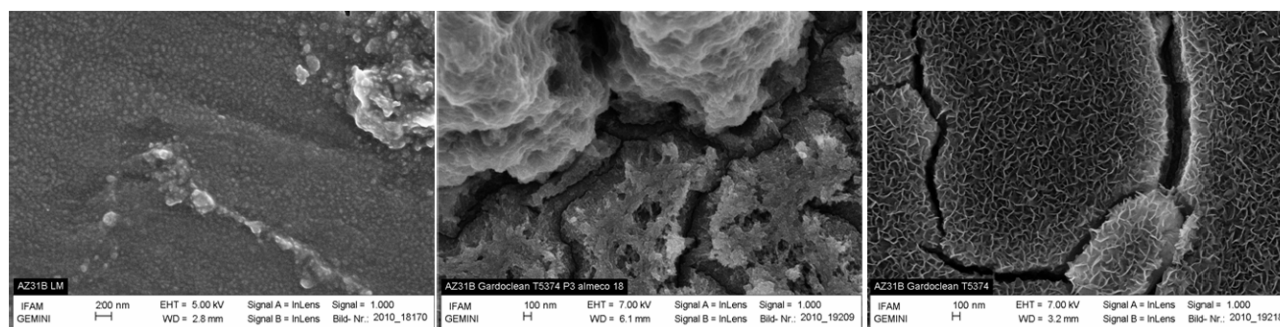


Abb. 16: REM-Detailaufnahmen Legierung AZ31B nach Entfettung. (links: Lösemittel-Reinigung; mitte: Henkel-Reinigung; rechts: Gardoclean-Reinigung)

Tab. 12: Relative chemische Zusammensetzung der Oberflächen nach XPS-Analyse (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Al (at.%)	Zn (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	K (at.%)	P (at.%)	N (at.%)
AZ31B Ausgangs- zustand Pos.1	8,0	-*	<0,1	26,0*	58,8	0,2	6,4*	0,7	-
AZ31B Ausgangs- zustand Pos.1	7,7	-*	-	33,4*	54,9	0,1	3,5*	0,4	-
AZ31B LM- Reinigung, Pos. 1	8,0	-*	-	28,5*	58,2	0,3	4,2*	0,8	-
AZ31B LM- Reinigung, Pos. 1	8,1	-*	-	30,8*	57,4	0,7	2,7*	0,4	-
AZ31B P3 almece 18	10,2	1,5*	0,5	22,5	59,5	0,1	-	5,3	0,4
AZ31B GardoClean T5374	9,6	0,1*	-	15,3	60,1	0,9	-	13,3	0,6

* Al-Nachweisgenauigkeit durch mögliche Signalüberlagerungen mit Mg-Signalen möglicherweise vermindert, C- und K-Nachweisgenauigkeit durch gegenseitige Überlagerungen teilweise vermindert/gestört

Tab. 12 fasst die quantitativen XPS-Analysen nach der Reinigung zusammen. Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Lösemittelreinigung eine nur mäßige Reinigungswirkung, während die Systeme von Henkel und Chemetall, gemessen am Oberflächen-C-Anteil, eine deutliche Reinigungswirkung bieten. Allerdings führen sowohl die Henkel- als auch die Chemetall-Reinigung wieder zu einer Modifizierung der Oberflächentopographien und deutlichen Reinigerrückständen (Phosphate) auf den Oberflächen. Bei der Legierung AZ31B resultieren nach Reinigung mit dem Henkel-Reinger die höchsten Metallanteile, zudem werden deutliche Anteile der Legierungsbestandteile Al- und Zn- an der Oberfläche beobachtet. Bei Chemetall-Reinger werden dagegen die geringsten C-Anteile beobachtet, allerdings auch die höchste P-Anteile.

6.1.2.4 ZE10

Abb. 17 zeigt eine zusammenfassende photographische Abbildung der Reinigungsergebnisse. Bereits makroskopisch ist eine Veränderung der Oberflächen durch die kommerziellen Reiniger von Henkel und Chemetall erkennbar. Am deutlichsten ist die makroskopische Änderung beim Chemetall-Reiniger.

Ohne Reinigung, Anlieferzustand

Lösemittel-Reinigung

Henkel P3 almeco 18

Chemetall GardoClean T5374



Abb. 17: Legierung ZE10 nach Entfettung

Abb. 18 zeigt REM-Aufnahmen der drei Reinigungszustände und des Ausgangszustandes. Zwischen Ausgangszustand und LM-Reinigung sind auch mikroskopisch keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Die Reinigung mit den kommerziellen Reinigern führt dagegen zu einer deutlichen Änderung der Oberflächenstruktur. Dabei unterscheiden sich Strukturen zwischen den beiden kommerziellen Reinigern, wie die Detail-REM-Aufnahmen in

Abb. 18 nochmals verdeutlichen. Bei Reiniger von Chemetall zeigt die Detail-REM-Aufnahme Abb. 19 nadelartige Strukturen, wie sie auch zuvor schon bei diesem Reiniger beobachtet wurden.

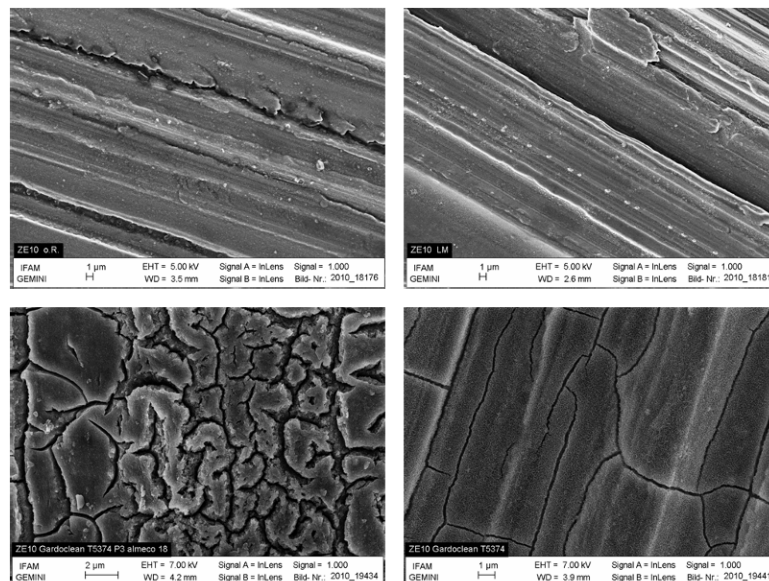


Abb. 18: REM-Übersichtsaufnahmen Legierung ZE10 nach Entfettung (oben links: Anlieferzustand; oben rechts: Lösemittel-Reinigung; unten links: Henkel-Reinigung; unten rechts: Gardoclean-Reinigung)

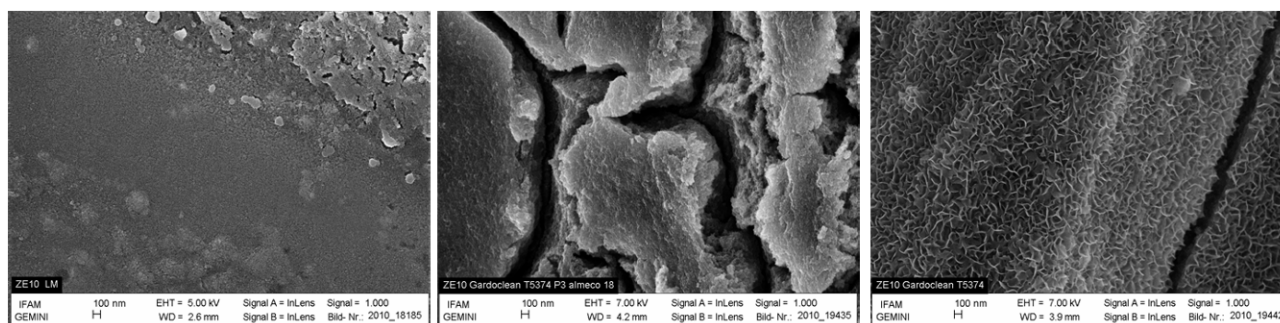


Abb. 19: REM-Detailaufnahmen Legierung ZE10 nach Entfettung (links: Lösemittel-Reinigung; Mitte: Henkel-Reinigung; rechts: Gardoclean-Reinigung)

Tab. 13: Relative chemische Zusammensetzung der Oberflächen nach XPS-Analyse (Angaben in at.%)

Probe	Mg (at.%)	Zn (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Na (at.%)	S (at.%)	P (at.%)	N (at.%)
ZE10 Anlieferz. Pos.1	3,6	<0,1	61,9	32,5	0,1	0,2	-	1,3
ZE10 Anlieferz. Pos.2	4,4	-	57,7	35,7	-	0,3	-	1,9
ZE10, LM- Reinigung Pos.1	5,8	0,1	53,4	39,0	0,1	<0,1	-	1,5
ZE10, LM- Reinigung Pos.2	5,9	-	52,6	39,9	0,2	0,2	-	1,3
ZE10, P3 almeico 18	11,0	0,7	25,1	57,0	0,3	0,3	5,0	0,7
ZE10, GC T5374	8,8	-	19,0	57,4	0,9	-	13,1	0,8

Tab. 13 fasst die quantitativen XPS-Analysenergebnisse der Reinigungsversuche der Legierung ZE10 zusammen. Auch bei der Legierung ZE10 zeigt die Lösemittelreinigung eine nur mäßige Reinigungswirkung, während die Systeme von Henkel und Chemetall gemessen am Oberflächen-C-Anteil eine deutliche Reinigungswirkung bieten. Allerdings führen sowohl die Henkel- als auch die Chemetall-Reinigung wieder zu einer Modifizierung der Oberflächentopographien und deutlichen Reinigerrückständen (Phosphate), ähnlich zur Legierung AMZ30.

6.1.2.5 Zusammenfassung Reinigungswirkung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Lösemittel-Reinigung in allen Fällen nur eine mäßige Reinigungswirkung bietet. Die kommerziellen Systeme von Henkel und Chemetall reinigen dagegen nicht nur, sondern führen auch zu einer deutlichen Änderung der Oberflächentopographie durch eine Art Beizwirkung. Dabei unterscheiden sich die beiden kommerziellen Systeme in ihren Ergebnissen. Der Henkel P3 almeico 18 führt zu höheren Metallanteilen auf den Oberflächen im Vergleich zum Chemetall GardoClean T5374, während die Reinigerrückstände in Form von Phosphaten einen geringeren Anteil im Vergleich zum Chemetall Gardoclean T5374 ausmachen. Das Chemetall Gardoclean T5374 bietet dagegen die geringsten C-Anteile an den Oberflächen. Zudem zeigen die REM-Aufnahmen beim Chemetall-System bei den Legierungen AMZ30, AZ31B und ZE10 nadelartige Strukturen. Die Reinigungsergebnisse der Legierung AZ91 weichen diesbezüglich leicht von den anderen betrachteten Legierungen ab.

6.1.3 Magnesiumlegierungen nach Reinigung und Beizen

Die Beizuntersuchungen wurden an Proben im

- a) Anlieferungszustand,
- b) nach Lösemittelreinigung
- c) nach Reinigung mit Chemetall Gardoclean T5374

durchgeführt. Die Prozessparameter der Reinigungsverfahren sind im vorherigen Abschnitt dargestellt, ebenso wie die Ergebnisse der Reinigungsverfahren.

Als Beizprozesse wurde das Beizen mit Phosphorsäure (H_3PO_4) sowie mit unterschiedlichen organischen Säuren betrachtet. Die Beizparameter sind im Folgenden kurz dargestellt.

Phosphorsäure

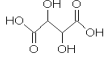
- Ansatz: 5%, 10% bzw. 75%
- Tauchzeit 30s, 90s, 180s bei Raumtemperatur
- Spülen mit deionisiertem Wasser
- Trocknen mit Laborföhn (Kaltluft)

Essigsäure  / NaNO_3

- Ansatz: 19g Säure + 5g NaNO_3 auf 100ml Wasser
- Tauchzeit 90s bei Raumtemperatur
- Spülen mit deionisiertem Wasser
- Trocknen mit Laborföhn (Kaltluft)

Oxalsäure 

- Ansatz: 5% Säure
- Tauchzeit 90s bei Raumtemperatur
- Spülen mit deionisiertem Wasser
- Trocknen mit Laborföhn (Kaltluft)

Weinsäure 

- Ansatz: 5% Säure
- Tauchzeit 90s bei Raumtemperatur
- Spülen mit deionisiertem Wasser
- Trocknen mit Laborföhn (Kaltluft)

6.1.3.1 AMZ30

6.1.3.1.1 Phosphorsäure-Beizuntersuchungen an AMZ30

Die Proben der AMZ30-Legierung wiesen im Anlieferungszustand, wie oben dargestellt, eine optisch inhomogene Oberflächenstruktur auf. Für die Beizuntersuchungen wurde Proben aus dem Bereich „weiß“ verwendet. Abb. 20 zeigt eine zusammenfassende fotografische Abbildung der Ergebnisse.

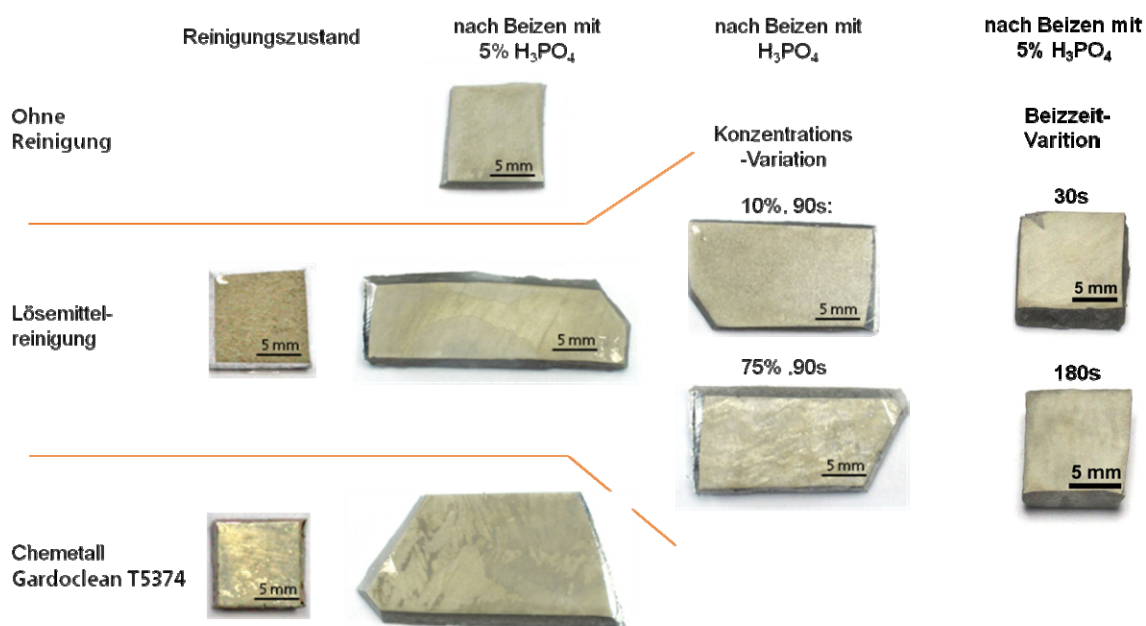


Abb. 20: Beizwirkung AMZ30 (Bereich weiß)

Nach dem Beizen mit der Phosphorsäure ist allgemein eine Erhöhung der Metallanteile feststellbar, sowie für die Reinigungszustände „ohne Reinigung“ und „Lösemittelreinigung“ eine Verringerung der Kohlenstoffanteile durch den Beizabtrag. Des Weiteren sind signifikante Phosphor-Anteile auf den Oberflächen zu beobachten.

Nach dem Beizen mit 5% Phosphorsäure sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Reinigungszuständen „Lösemittelreinigung“ und „Chemetall Gardoclean T5374“ zu beobachten. Interessanterweise ist der Phosphor-Anteil an der Oberfläche nach dem Beizprozess geringer als nach der Behandlung mit dem Reiniger Chemetall Gardoclean T5374. Der Reinigungszustand „ohne Reinigung“ weist im Unterschied zu den anderen beiden Reinigungszuständen einen leicht geringeren Phosphor-Anteil auf.

Die Untersuchungen mit den unterschiedlich konzentrierten Säuren nach Lösemittelreinigung führt zu ähnlichen Oberflächenzusammensetzungen, wobei der Al-Anteil mit steigender Säure-Konzentration offenbar abnimmt. Unter Berücksichtigung der Gussstruktur lässt dies auf einen Abtrag der Al-Anreicherungszone durch die höhere Beizlösungskonzentration schließen.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss der Konzentration der Phosphorsäure auf die Magnesiumlegierung untersucht. Hierzu wurden H_3PO_4 -Konzentrationen von 5%, 10% und 75 % betrachtet. Alle drei Konzentrationen führten zu ähnlichen topographischen Strukturen, wie in

Abb. 21 exemplarisch für das Beizen in 5%-iger Phosphorsäure dargestellt ist.

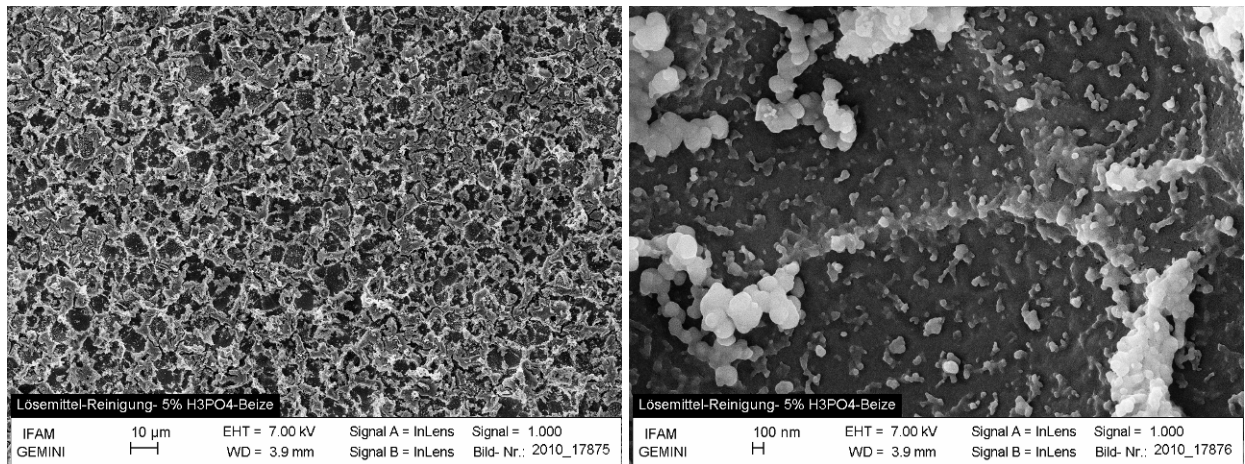


Abb. 21: REM-Aufnahme einer AMZ30-Legierung nach 90 s Beizen in 5%-iger Phosphorsäure

Hinsichtlich der chemischen Struktur sind für die Magnesiumoberflächen bei unterschiedlichen Phosphorsäure-Konzentrationen ähnliche Zusammensetzungen zu beobachten. Allerdings lässt sich für steigende H_3PO_4 -Konzentrationen eine Abnahme des Aluminium-Anteils in der Magnesiumoberfläche feststellen, was sich auf einen Abtrag der Aluminium-Anreicherungszone zurückführen lässt.

Neben der Konzentrationsvariation wurde in einem weiteren Schritt auch die Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von der Beizdauer analysiert. In diesem Fall wurde die Magnesiumlegierung in 5%-iger Phosphorsäure gebeizt, wobei Beizdauern von 30s, 90s und 180s betrachtet wurden. Ähnlich wie bei der Konzentrationsvariation sind auch bei verschiedenen Beizzeiten keine signifikanten Unterschiede in der topographischen Struktur festzustellen. Ebenso weisen die chemischen Oberflächenzusammensetzungen eine hohe Übereinstimmung auf. Tendenziell zeigt sich jedoch, dass die Phosphorkonzentration in der Magnesiumoberfläche mit steigender Beizdauer zunimmt und der Zink-Anteil dagegen abnimmt.

6.1.3.1.2 Beizen mit organischen Säuren an AMZ30

Als Standardprozess beim Beizen mit organischen Säuren wurde das Beizen in Essigsäure/ NaNO_3 bei einer Beizdauer von 90 s betrachtet. Des Weiteren wurden die 5%igen organischen Säuren Oxalsäure und Weinsäure bei einer Beizdauer von 90s betrachtet. Bei diesen Prozessen lässt sich allgemein feststellen, dass im Rahmen der XPS-Informationstiefe bei allen drei Beizmedien vergleichbare Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Magnesiumanteile an der Oberfläche beobachtet werden können. Die Analyse der Detailspektren zeigt, dass nach dem Beizen mit den organischen Säuren Rückstände des Beizmediums in Form von Carbonat-/Carbonsäurespezies nachweisbar sind. Die dem Beizschritt vorangestellte Entfettung hat dabei nur einen geringen Einfluss sowohl auf die chemische als auch auf die topographische Struktur nach dem Beizen. Allerdings ergeben sich Unterschiede in der Oberflächenstruktur und Oberflächenzusammensetzung je nach Beizmedium.

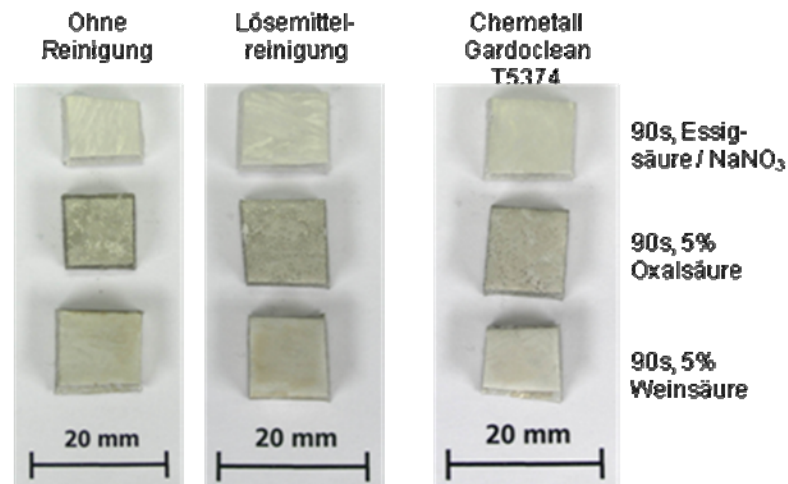


Abb. 22: Makroskopische Aufnahmen von AMZ30-Legierungsoberflächen nach dem Beizen in den organischen Säuren im Vergleich zum Ausgangszustand

Bzgl. der Oberflächenzusammensetzung nach dem Beizen ergibt sich bei der Weinsäure ein erhöhter Zn-Anteil / geringerer Al-Anteil im Vergleich zum Beizen mit der Essigsäure/ NaNO_3 -Referenz sowie eine stärkere Streuung der Mg-/Zn-/Al-Anteile. Nach dem Beizen mit Oxalsäure ergibt sich ein leicht erhöhter Mn-Anteil im Vergleich zum Beizen mit Essigsäure/ NaNO_3 und Weinsäure sowie ein geringerer Al-Anteil im Vergleich zum Beizen mit Essigsäure/ NaNO_3 .

6.1.3.2 AZ91

6.1.3.2.1 Phosphorsäure-Beizuntersuchungen an AZ91

Die gleichen Beizexperimente, die im vorangegangenen Abschnitt für die Legierung AMZ30 beschrieben worden sind, wurden auch mit der Legierung AZ91 durchgeführt. Generell ist beim Beizen der AZ91-Legierung bereits makroskopisch eine deutliche Veränderung der Oberfläche optisch erkennbar. Wie in Abb. 23 dargestellt, führt die Behandlung mit 90s Behandlung mit 5% Phosphorsäure zunächst zu einer deutlichen dunklen Verfärbung der Oberflächen für alle 3 Reinigungszustände.



Abb. 23: Abbildungen der AZ91-Proben nach Reinigung und Beizen mit 5%iger Phosphorsäure (Beizdauer 90s) für alle drei Reinigungszustände

Die Abb. 24 zeigt die Auswirkungen der unterschiedlichen Beizbedingungen bei LM-Vorreinigung.

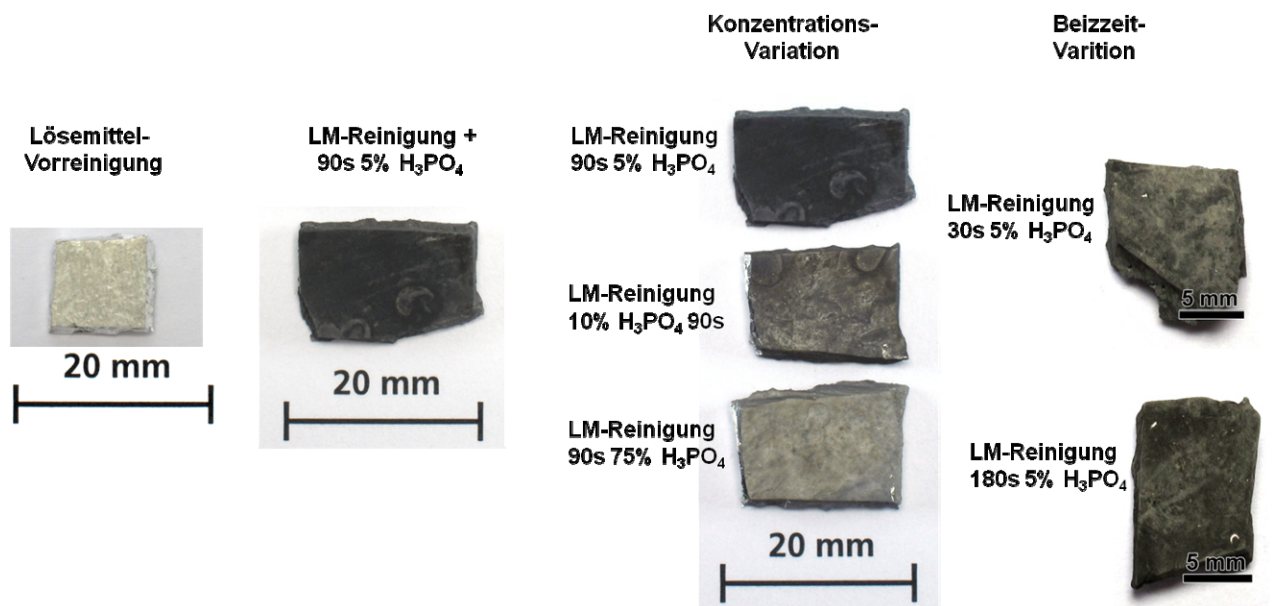


Abb. 24: Abbildungen der AZ91-Proben nach LM-Reinigung und Beizen mit Phosphorsäure bei unterschiedlichen Beizbedingungen

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzungen nach dem Beizprozess sind bei der Legierung AZ91 die gleichen Tendenzen zu beobachten wie bei der Legierung AMZ30. Dies betrifft sowohl den Standardbeizprozess mit 90s Beizdauer und 5%-iger Phosphorsäure als auch die Beizprozesse mit Variationen in der Konzentrationen und der Beizdauern.

Nach dem Beizen mit Phosphorsäure sind allgemein deutliche Erhöhungen der Metallanteile sowie Verringerungen der Kohlenstoff-Anteile an der Oberfläche feststellbar. Ebenfalls sind ausgeprägte Rückstände des Beizmediums (Phosphor) an der Oberfläche zu detektieren. Zudem weisen die Ergebnisse zum Teil deutliche Streuungen auf.

Nach dem Beizen mit der 5%igen Phosphorsäure ergeben sich im Vergleich zum Zustand nach der Lösemittel- bzw. Gardoclean-Reinigung signifikant höherer Al/Mg-Verhältnisse. Das Beizen mit 10%iger Phosphorsäure führt im Vergleich zum Zustand nach Beizen mit der 5%igen tendenziell zu einer deutlichen Verringerung der Al/Mg-Verhältnisse. Nach dem Beizen mit 75%iger Phosphorsäure ergeben sich höhere Phosphor-Anteile sowie tendenziell ähnliche bis leicht geringere Al/Mg-Verhältnisse im Vergleich zum Zustand nach Beizen mit 5%iger Phosphorsäure. Die deutliche Streuung der Messergebnisse liegt dabei möglicherweise in Korngrenzen und lokal unterschiedlichen Konzentrationen im Legierungsgefüge begründet, welche auch anhand der REM/EDX-Verteilungsbilder (siehe vorherige Abb. 24) erkennbar sind.

Die REM-Untersuchungen zeigen, wie in Abb. 25 dargestellt, eine ähnliche topographische Struktur, wie sie auch nach Beizen der AMZ30-Legierung beobachtet wird.

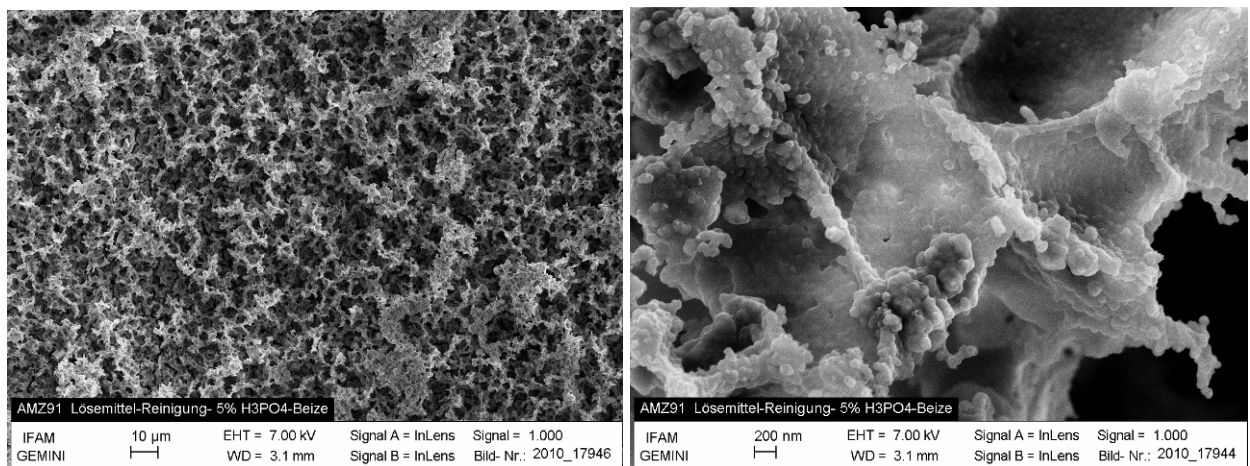


Abb. 25: REM-Aufnahme einer AZ91-Legierung nach 90 s Beizen in 5%-iger Phosphorsäure

6.1.3.2.2 Beizen mit organischen Säuren an AZ91

In gleicher Weise wie für die Legierung AMZ30 wurde auch bei der Legierung AZ91 der Einfluss von organischen Säuren als Beizmedien untersucht. Das makroskopische Erscheinungsbild der Legierung nach den verschiedenen Beizprozessen ist in Abb. 26 dargestellt.

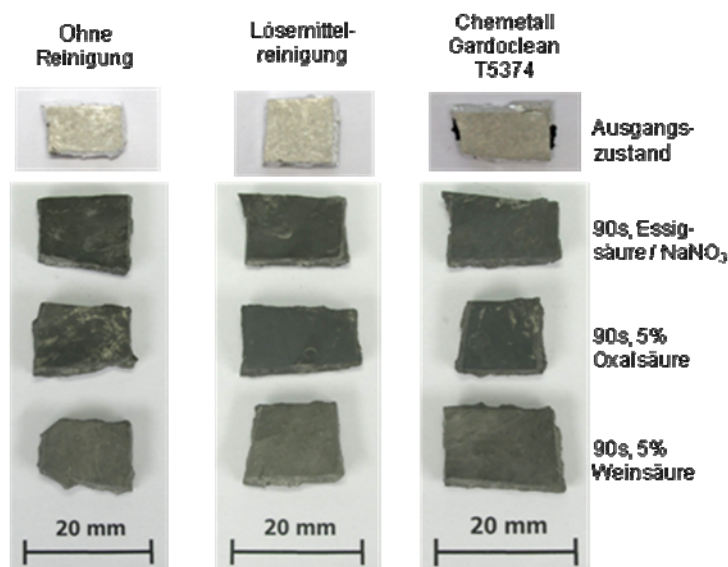


Abb. 26: Makroskopische Aufnahmen von AZ91 nach dem Beizen mit den organischen Säuren im Vergleich zum Ausgangszustand

Allgemein kann für die Legierung AZ91 festgestellt werden, dass das Beizen mit den betrachteten organischen Säuren zu einer Verringerung des Kohlenstoffanteils sowie zu einer Erhöhung der Metallanteile an der Oberfläche führt. Nach dem Beizen mit den organischen Säuren sind Rückstände des Beizmediums in Form von Carbonat-/Carbonsäurespezies nachweisbar. Zudem ergeben sich nach dem Beizen prinzipiell sehr ähnliche Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile für alle drei betrachteten organischen Säuren.

Die Legierungszusammensetzungen unterscheiden sich jedoch je nach Beizmedium. Nach dem Beizen mit Essigsäure/ NaNO_3 werden im Vergleich zu den anderen organischen Säuren die höchsten Al-Anteile bzw. die geringsten Mg-Anteile an der Oberfläche beobachtet. Nach dem Beizen mit der Oxalsäure werden die höchsten Mg-Anteile und die geringsten Al-Anteile detektiert. Zudem können Zn-Anteile beobachtet werden. Nach dem Beizen mit Weinsäure werden die höchsten Zn-Anteile, mittlere Al-Anteile und relativ geringe Mg-Konzentrationen detektiert.

6.1.3.3 AZ31B

Bei der Legierung AZ31B wurde beim Beizen mit der Phosphorsäure sowie mit den organischen Säuren Weinsäure und Oxalsäure das Beizen bei den Standardparametern 90s Beizdauer und 5%iger Beizlösung betrachtet. Die Beizexperimente mit der organischen Referenzbeizlösung Essigsäure/ NaNO_3 wurde ebenfalls mit angegeben Standardparametern und 90s Beizdauer durchgeführt.

Generell ist beim Beizen der AZ31B-Legierung bereits makroskopisch eine Veränderung der Oberfläche optisch erkennbar. Beim Beizen mit Phosphorsäure, Weinsäure und Oxalsäure kommt es dabei zu einer dunklen Verfärbung der Oberfläche, wie in Abb. 27 dargestellt. Beim Spülprozess nach der Behandlung mit der Oxalsäure-Beizlösung konnte zudem ein „Abblättern“ dunkler, „loser“ Oberflächenanteile beobachtet werden.

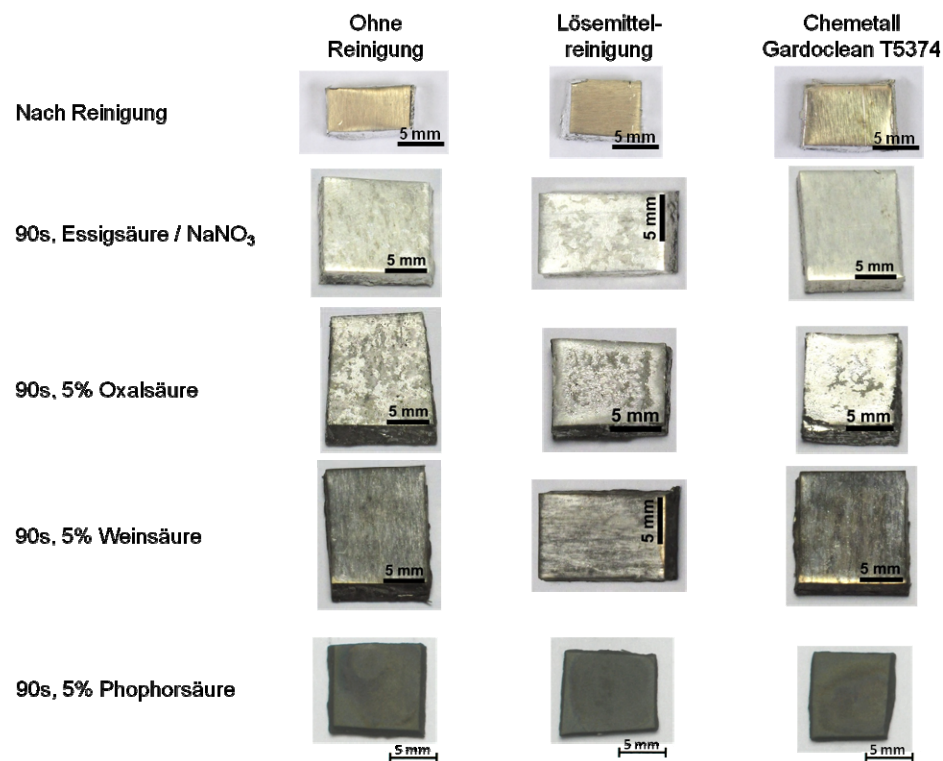


Abb. 27: Makroskopische Aufnahmen von AZ31B nach dem Beizen im Vergleich zum Ausgangszustand

Nach dem Beizen sind in allen Fällen Rückstände der Beizmedien in Form von Carbonsäure-/ Carbonatspezies bei den organischen Säuren bzw. Phosphor bei der Phosphorsäurebeize auf den Oberflächen zu beobachten. Beim Beizen mit Essigsäure/ NaNO_3 spielt die Vorreinigung mit dem GardoClean-Reiniger dabei eine Rolle, nach dem Beizen sind noch signifikante P-Anteile zu detektieren. Für die organischen Säuren Oxal- und Weinsäure ist dieser Effekt dagegen nicht zu beobachten. Nach dem Beizen mit der 5%igen Phosphorsäure kann festgestellt werden, dass der P-Anteil nach dem Beizen signifikant geringer ist als nach der GardoClean-Reinigung. Die chemische Zusammensetzung nach dem Beizen mit der Phosphorsäure entspricht dabei denen der weiteren Entfettungszustände. Insgesamt kann festgehalten werden, dass – bis auf die Essigsäure/ NaNO_3 -Experimente mit dem GardoClean-Reiniger – kaum ein Einfluss der Vorreinigung auf den Zustand nach dem Beizen gegeben ist. Je nach Beizmedium unterscheiden sich jedoch die Topographien und oberflächennahen chemischen Zusammensetzungen der Legierungsbestandteile deutlich.

Die Oberflächen der Legierung AZ31B waren, gemessen am Kohlenstoffanteil, bereits im Anlieferungszustand relativ sauber. Lediglich erhöhte Anteile von Alkali-Metallen, vor allem Kalium, waren auffällig. Nach dem Beizen mit der Phosphorsäure kann ein Abtrag der Alkali-Metalle beobachtet werden. Die Oberfläche weist nach dem Beizen mit der 5%igen Phosphorsäure hohe Anteile am Legierungsbestandteil Zn auf. Der detektierte Mg-Anteil ist im Vergleich zum Zn-Anteil leicht geringer, zudem werden geringere Anteile an Al an der Oberfläche detektiert. Es wird kein Mn-Anteil beobachtet. Nach dem Beizen mit Essigsäure/ NaNO_3 werden für die Reinigungszustände „ohne Reinigung“ und „Lösemittel-Reinigung“ sehr hohe Al-Anteile beobachtet. Der detektierte Anteil an Mg ist im Vergleich zur Al-Konzentration gering, zudem werden geringen Anteile an Mn und Zn beobachtet. Nach dem Beizen mit Oxalsäure werden mittlere Anteile der Legierungsmetalle Mg, Al, Mn und Zn detektiert. Die Al- und Mg-Anteile haben dabei ein etwa vergleichbares Verhältnis, die Mn- und Zn-Anteile sind im Vergleich zu den Al- bzw. Mg-Konzentrationen jedoch nur etwas geringer (Faktor 1,5 bis 2). Nach dem Beizen mit der Weinsäure kann ein sehr hoher Zn-Anteil beobachtet werden. Die weiteren Legierungsmetalle Mg, Al und Mn weisen dagegen relativ ähnliche Konzentrationen auf, wobei die Messergebnisse stark streuen.

6.1.3.4 ZE10

Die gleichen Beizexperimente, die im vorangegangenen Abschnitt für die Legierung AZ31b beschrieben worden sind, wurden auch mit der Legierung ZE10 durchgeführt. Auch hier konnten teilweise bereits optisch makroskopisch deutliche Veränderungen der Oberflächen beobachtet werden, wie in Abb. 28 dargestellt. Beim Beizen mit Phosphorsäure, Weinsäure und Oxalsäure kommt es dabei zu einer dunklen Verfärbung der Oberfläche. Beim Spülprozess nach der Behandlung mit der Oxalsäure-Beizlösung konnte zudem ein „Abblättern“ dunkler „loser“ Oberflächenanteile beobachtet werden.

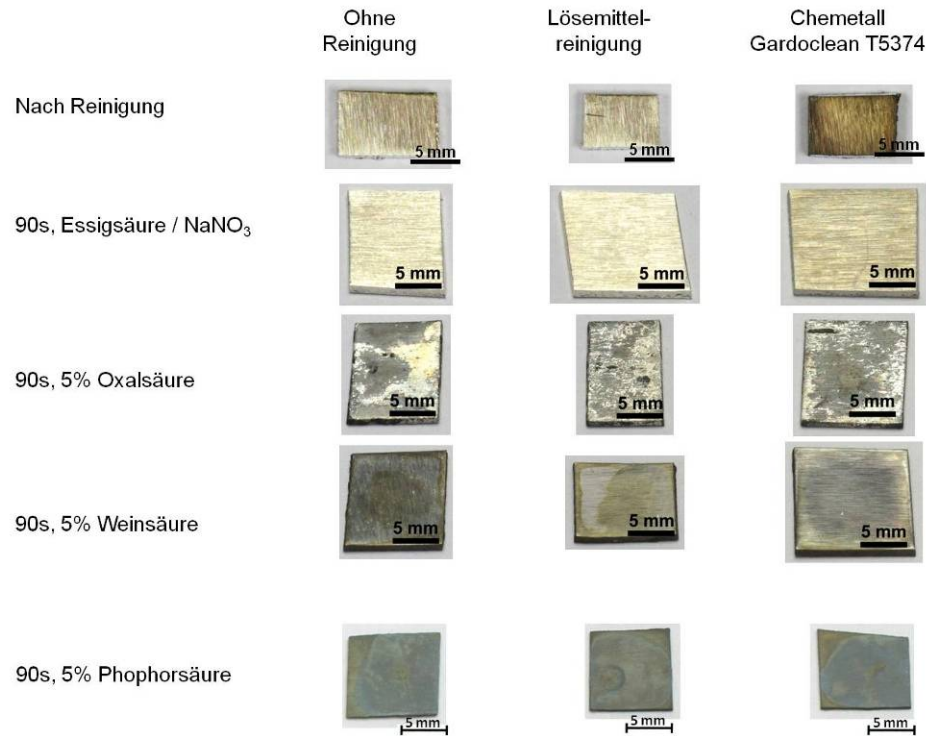


Abb. 28: Makroskopische Aufnahmen vom ZE10 nach dem Beizen in den im Vergleich zum Ausgangszustand

Wie auch bei der Knetlegierung AZ31b können auch bei Legierung ZE10 nach der Gardoclean-Reinigung und dem Beizen mit Essigsäure/NaNO₃ noch P-Anteile nachgewiesen werden. In allen anderen Fällen hat die Vorreinigung kaum einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis nach dem Beizen.

Nach dem Beizen mit der Phosphorsäure werden sehr hohe Zn-Konzentrationen, mittlere Mg-Konzentrationen und geringe Ce-Konzentrationen an der Oberfläche beobachtet. Nach dem Beizen mit Essigsäure/NaNO₃ werden sehr hohe Mg-Konzentrationen sowie geringe Zn-Konzentrationen detektiert, während keine signifikanten Ce-Anteile beobachtet werden können. Nach dem Beizen mit der Oxal- als auch der Weinsäure werden sowohl hohe Mg- als auch Zn-Anteile beobachtet, wobei die Messwerte stark streuen. Dabei weisen vor allem die Proben nach dem Beizen mit der Oxalsäure bereits makroskopisch kein homogenes Erscheinungsbild auf. Es werden wiederum keine Ce-Anteile detektiert.

6.2 Untersuchungen zum Korrosionsschutz der Magnesiumlegierungen (Ergebnisse der Forschungsstelle 1)

Die Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH hat im Rahmen des vorliegenden Projekts Korrosionsschutzuntersuchungen an beschichteten Magnesiumlegierungen (AMZ 30, AZ 91, AZ 31B und ZE 10) durchgeführt. Dabei wurden folgende Schwerpunkte bearbeitet:

- Untersuchung des Ausgangszustands der Oberflächen der Magnesiumlegierungen (Durchführung von Materialanalysen durch Funkenspektroskopie (bulk), Darstellung der Gefüge mittels metallografischer Querschliffe, Ermittlung der Belegung der Oberfläche mit Kohlenstoff)
- Bestimmung des Masseabtrags durch den Beizvorgang
- Untersuchung der Korrosionsschutzeigenschaften einer SP-Pulverbeschichtung auf den o. g. Magnesiumlegierungen in Abhängigkeit von der Art der Entfettung, des Beizmediums, der Art der Verunreinigung (Trennmittel) und der Korrosionsbelastung

Für die analytischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet:

Funkenspektroskopie:

Emissions-Spektrometers mit Funkenanregung, Spectromax Fa. Spectro

Metallografische Gefügeuntersuchungen:

Axio Observer, Fa. Carl Zeiss Jena GmbH

REM/EDX:

Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-SEM) in Verbindung mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Gerätekombination aus FE-SEM Sigma VP der Fa. Carl Zeiss NTS und EDX-System Quantax 400 mit zwei EDX-Detektoren XFlash Detector 5030 der Fa. Bruker Nano GmbH

Kohlenstoffbelegung:

Oberflächenkohlenstoff-Analysator Eltra SC 800

Die Korrosionsschutzuntersuchungen wurden nach standardisierten Verfahren durchgeführt:

Neutraler Salzsprühnebel nach DIN EN ISO 9227 (NSS)

VDA-Test nach DIN EN ISO 11997-1

Kondenswasser-Konstantklima nach DIN EN ISO 6270 (CH)

Filiformkorrosionstest nach DIN EN ISO 3665

Die Belastungsdauer war variabel und ist den einzelnen Tabellen zu entnehmen.

Die Prüfung der Beschichtung erfolgte nach folgenden Normen:

Schichtdicke nach DIN EN ISO 2808

Gitterschnittkennwert nach DIN EN ISO 2409

Abreißfestigkeit nach DIN EN ISO 4624 (Sandwichverfahren)

Enthaftung am Ritz nach DIN EN ISO 4628-8

6.2.1. Charakterisierung der Ausgangszustände

6.2.1.1 AMZ 30

Herstellung: Druckguss

Trennmittel: wachshaltig, wasserverdünnbar



Abb. 29: Bauteil

Tab. 14: Werkstoff- und Oberflächenanalyse

	Funkenspektroskopie	Oberfläche (EDX)	
Element	Ma %	Ma % (Stelle 1)	Ma % (Stelle 2)
Mg	95,6	73,3	73,8
Al	3,8	4,7	4,3
Zn	0,17	-	-
Si	0,03	-	-
Mn	0,37	2,4	2,2
C	-	10,8	10,5
O	-	8,8	8,9
Fe	-	-	0,3

Kohlenstoffbelegung: $(47,8 \pm 13,0) \text{ mg C/m}^2$

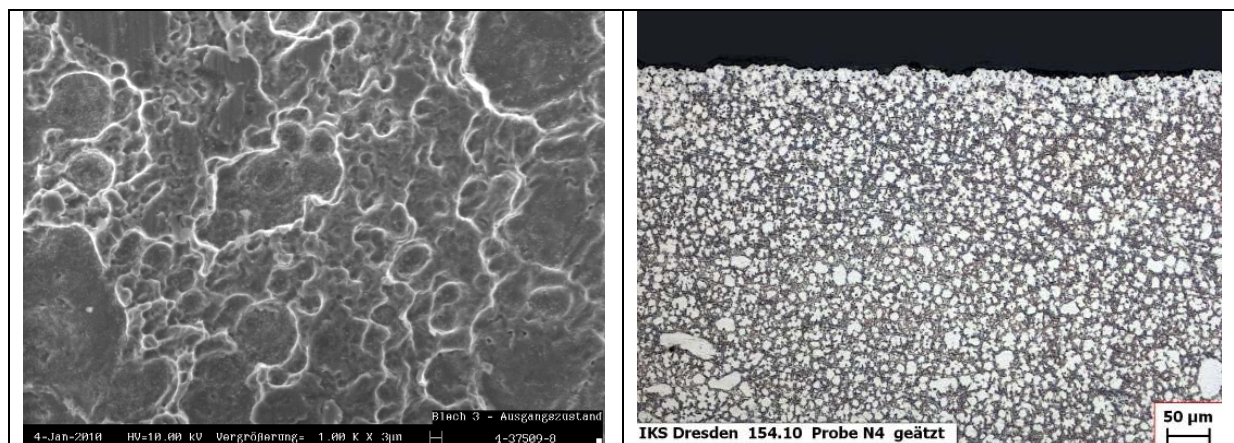


Abb. 30: Darstellung Oberfläche in Aufsicht und Gefüge

6.2.1.2 AZ 91

Herstellung: Druckguss

Trennmittel: Typ CA1-25 (wasserverdünnbar)



Abb. 31: Bauteil

Tab. 15: Werkstoff- und Oberflächenanalyse

Element	Funkenspektroskopie	Oberfläche (EDX)	
	Ma %	Ma % (Stelle 1)	Ma % (Stelle 2)
Mg	89,8	63,1	60,3
Al	9,3	10,4	4,7
Zn	0,72	1,5	0,94
Si	0,03	0,5	0,08
Mn	0,19	1,0	0,26
C	-	5,6	10,6
O	-	15,9	21,5
Ca	-	2,0	1,62

Kohlenstoffbelegung: $(50,9 \pm 9,9)$ mg C/m²



Abb. 32: Darstellung Oberfläche in Aufsicht und Gefüge

6.2.1.3 AZ 31B

Herstellung: Blech

Tab. 16: Werkstoff- und Oberflächenanalyse

	Funkenspektroskopie	Oberfläche (EDX)
Element	Ma %	Ma %
Mg	96,2	85,6
Al	2,7	2,1
Zn	0,79	1,0
Mn	0,35	0,3
C	-	5,5
O	-	5,3
Ca	-	0,2

Kohlenstoffbelegung: $(26,8 \pm 4,0)$ mg C/m²

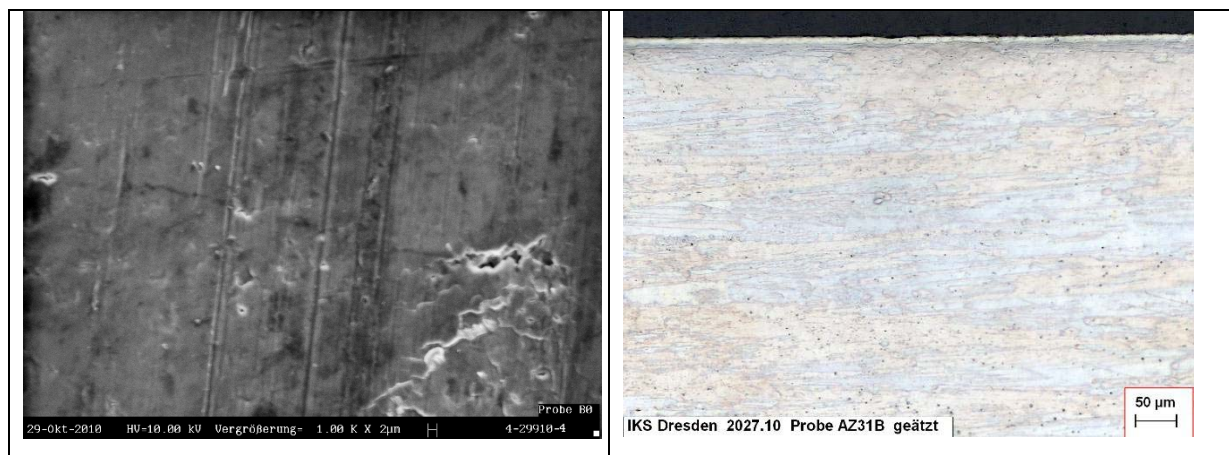


Abb. 33: Darstellung Oberfläche in Aufsicht und Gefüge

6.2.1.4 ZE10

Herstellung: Blech

Tab. 17: Werkstoff- und Oberflächenanalyse

	Funkenspektroskopie	Oberfläche (EDX)
Element	Ma %	Ma %
Mg	98,7	84,7
Al	0,03	-
Zn	1,2	1,5
Mn	0,02	-
C	-	10,5
O	-	3,3
Ca	-	-

Kohlenstoffbelegung: $(35,2 \pm 2,8)$ mg C/m²

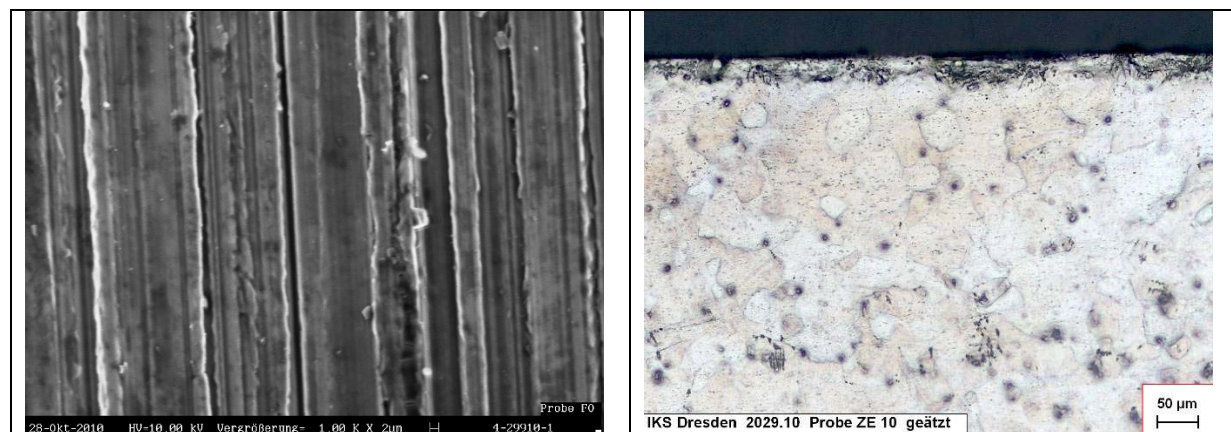


Abb. 34: Darstellung Oberfläche in Aufsicht und Gefüge

6.2.2 Einfluss der Reinigung

6.2.2.1 Probenherstellung, Charakterisierung der Oberflächen und Korrosionsschutzuntersuchungen

Für die Untersuchung des Einflusses der Reinigungsmethode wurden folgende Proben hergestellt:

Tab. 18: Oberflächenvorbereitungsmethoden

Variante	Prozess
1	Entfetten mit org. Lösemittel (Nitroverdünnung)
2	10 Minuten Entfetten mit Isopropanol im Ultraschall, nachfolgend spülen mit wasserfreiem Aceton (Referenz)
3	Entfettung mit P3 almeco 18 (Fa. Henkel) 20 g/l, 65°C, 10 min, Spülen mit Leitungswasser, Spülen mit VE-Wasser, Trocknung Fön (RT)
4	Entfettung mit Gardoclean T 5374 (Fa. Chemetall) 30 g/l, 60°C, 4 min, Spülen mit Leitungswasser, Spülen mit VE-Wasser, Trocknung Fön (RT)

Variante 2 stellt die Referenzmethode zu den hier durchgeführten Oberflächenbehandlungen dar.

Die Magnesiumoberflächen, nach Tabelle 5 vorbehandelt, wurden durch

- Bestimmung der Kohlenstoffbelegung auf der Oberfläche in %,
- Ermittlung des Masseabtrags (gravimetrische Bestimmung) in g/m²,
- Oberflächenanalysen mittels EDX-Flächenanalysen sowie
- rasterelektronenmikroskopische Darstellung der erhaltenen Oberflächen

charakterisiert.

Die Legierungen AMZ 30 und AZ 91 wurden nach Reinigung beschichtet, belastet und geprüft:

Beschichtungssystem: 1 x 80 µm SP-Pulverbeschichtung
 (Einbrennbedingungen 20 Minuten bei 170°C)

Belastung: Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS)
 Belastungsdauer: bis 90 h

Prüfung: Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 (nach 24 h)
 Unterwanderung am Ritz nach DIN EN ISO 4628-8 (Mittelwert)
 visuelle Beurteilung nach DIN EN ISO 4628

Es wurden stets zwei Parallelproben geprüft.

6.2.2.2 Legierung AMZ 30

Tab. 19: Analysenergebnisse EDX-Analyse der Oberfläche AMZ 30 vor und nach Reinigung

Reinigungsmedium	Mg / %	O / %	C / %	Al / %	Mn / %	P / %	Ca / %
Ausgangszustand (vor Entfettung)	73,3	8,8	10,8	4,7	2,4		
Nitroverdünnung	73,0	9,8	10,7	4,3	2,2		
IPA/Aceton	76,3	7,8	8,1	5	2,8		
P3almeco18	61,3	25,2	2,1	4,2	1,8	4,7	0,7
Gardoclean T5374	70,3	17,3	2,7	4,3	1,6	2,6	1,2

Tab. 20: C-Belegung und Masseabtrag AMZ 30 vor und nach Reinigung

Reinigungsmedium	C-Belegung (Ma%)	Masseabtrag (g/m ²)
Ausgangszustand (vor Entfettung)	47,8	-
Nitroverdünnung	46,9	0
IPA/Aceton	32,1	0
P3almeco18	30,3	0,4
Gardoclean T5374	28,7	0,6

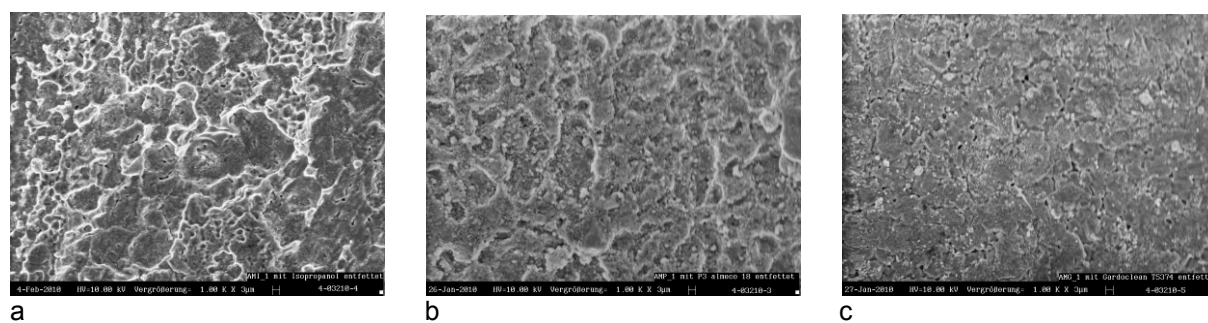


Abb. 35: REM-Aufnahmen von Oberflächen nach Reinigung
a: Isopropanol/Aceton, b: P3 almeco 18, c: Gardoclean T 5374

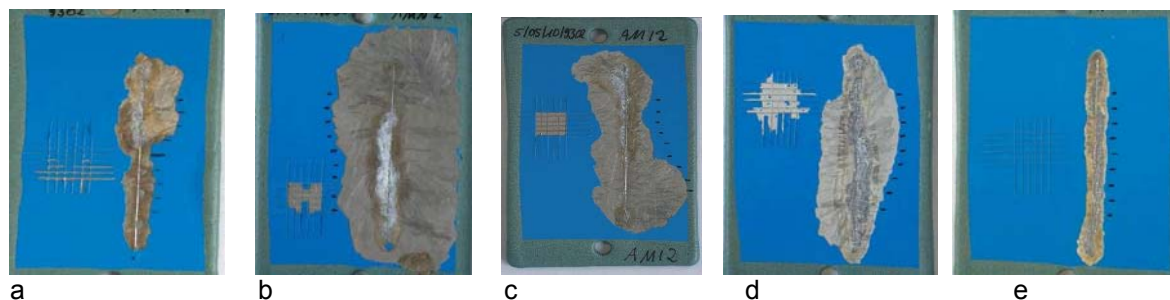


Abb. 36: Beschichtete Proben nach 48 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS)
a: ohne Reinigung, b: organisches Lösemittel, c: Isopropanol/Aceton, d: P3 almeco 18
e: Gardoclean T 5374

Tab. 21: Korrosionsschutzkennwerte AMZ 30 in Abhängigkeit vom Reinigungsmedium

Reinigungsmedium	Gitterschnitt		Enthaftung am Ritz (mm)
	vor Belastung	nach Belastung	
Ausgangszustand (vor Entfettung)	3	2	4,8
Nitroverdünnung	0	5	16,0
IPA / Aceton	0	5	10,3
P3 almeco 18	2	5	9,1
Gardoclean T5374	0	0	2,9

6.2.2.3 Legierung AZ 91

Tab. 22: Analysenergebnisse AZ 91 nach Reinigung

Reinigungsmedium	Mg / %	O / %	C / %	Al / %	Mn / %	P / %	Ca / %	Zn / %	Si / %
Ausgangszustand (vor Entfettung)	61,7	18,6	8,1	7,6	0,7		1,8	1,2	0,3
Nitroverdünnung	69,5	13,6	8,7	6,8			1,0		0,4
IPA/Aceton	67,9	16,7	7,1	6,9			1,4		
P3 almecco18	55,9	28,5	3,2	6,7		1,8	0,4	2,7	0,8
Gardoclean T5374	60,9	20,7	9,0	6,1		0,6	2,1		0,6

Tab. 23: C-Belegung und Masseabtrag AZ 91 vor und nach Reinigung

Reinigungsmedium	C-Belegung (Ma%)	Masseabtrag (g/m ²)
Ausgangszustand (vor Entfettung)	39,1	-
Nitroverdünnung	38,4	0
IPA/Aceton	46,5	0
P3 almecco18	28,0	2,3
Gardoclean T5374	37,3	0,3

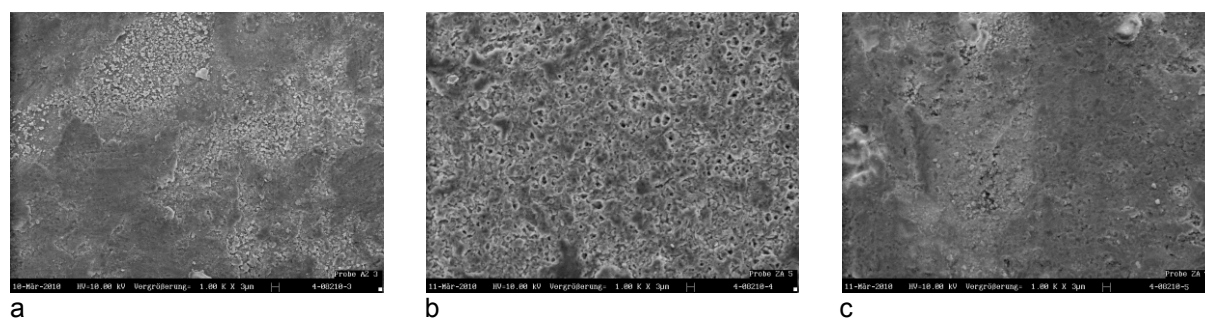


Abb. 37: REM-Aufnahmen von Oberflächen nach Reinigung
a: Isopropanol/Aceton, b: P3 almecco 18, c: Gardoclean T 5374

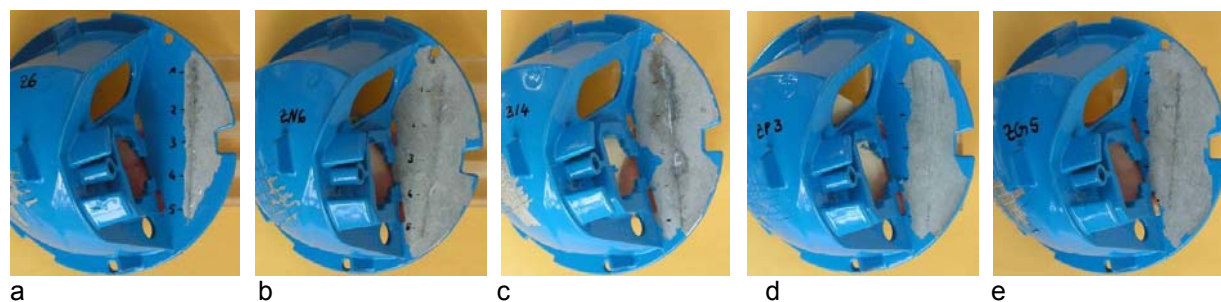


Abb. 38: Beschichtete Proben nach 90 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS)
a: ohne Reinigung, b: organisches Lösemittel, c: Isopropanol/Aceton, d: P3 almecco 18, e: Gardoclean T 5374

Tab. 24: Korrosionsschutzkennwerte AZ 91 in Abhängigkeit vom Reinigungsmedium (zusätzlich Blasenbildung nach 90 h DIN EN ISO 9227, NSS)

Reinigungsmedium	Gitterschnitt		Enthaftung am Ritz (mm) (Beeinflussung durch Kante)
	vor Belastung	nach Belastung	
Ausgangszustand (vor Entfettung)	1-2	4	2,5
Nitroverdünnung	1-2	4-5	7,2
IPA / Aceton	1-2	5	7,8
P3 almecco 18	0	3-4	6,1
Gardoclean T5374	1	4-5	7,9

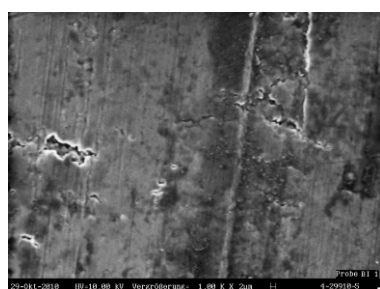
6.2.2.4 Legierung AZ 31B

Tab. 25: Analysenergebnisse AZ 31B nach Reinigung

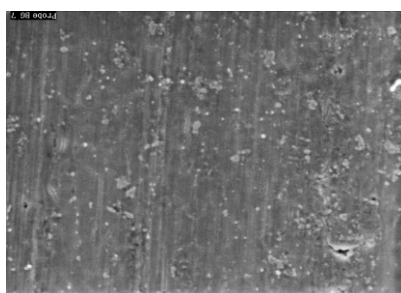
Reinigungsmedium	Mg / %	O / %	C / %	Al / %	Mn / %	P / %	Ca / %	Zn / %	K / %
Ausgangszustand (vor Entfettung)	85,6	5,3	5,5	2,1	0,3		0,2	1	0,2
IPA/Aceton	86,3	5,8	4,6	1,8	0,3		0,3	0,9	0,3
Gardoclean T5374	71,4	16,3	5,5	1,9	0,3	3,4	0,4	0,8	

Tab. 26: C-Belegung und Masseabtrag AZ 31B vor und nach Reinigung

Reinigungsmedium	C-Belegung (Ma%)	Masseabtrag (g/m ²)
Ausgangszustand (vor Entfettung)	16,5	-
IPA/Aceton	15,9	0
Gardoclean T5374	18,3	0,6



a



b

Abb. 39: REM-Aufnahmen von Oberflächen nach Reinigung
a: Reinigung Isopropanol/Aceton, b: Gardoclean T 5374

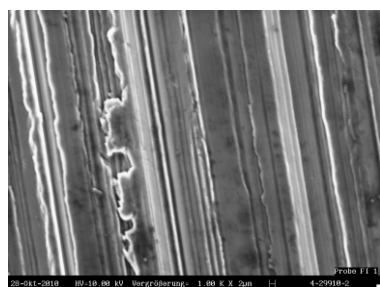
6.2.2.5 Legierung ZE 10

Tab. 27: Analysenergebnisse ZE 10 nach Reinigung

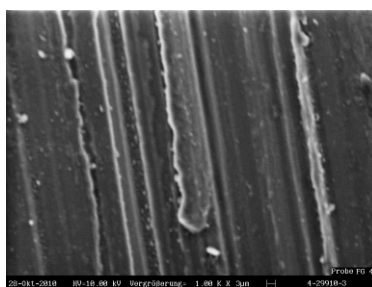
Reinigungsmedium	Mg / %	O / %	C / %	P / %	Ca / %	Zn / %
Ausgangszustand (vor Entfettung)	84,8	3,3	10,5			1,4
IPA/Aceton	88,6	3,1	7,3			1,0
Gardoclean T5374	71,2	16,5	7,6	3,0	0,3	1,4

Tab. 28: C-Belegung und Masseabtrag ZE 10 vor und nach Reinigung

Reinigungsmedium	C-Belegung (Ma%)	Masseabtrag (g/m ²)
Ausgangszustand (vor Entfettung)	30,4	-
IPA/Aceton	16,0	0,1
Gardoclean T5374	22,2	0,3



a



b

Abb. 40: REM-Aufnahmen von Oberflächen nach Reinigung
a: Reinigung Isopropanol/Aceton, b: Gardoclean T 5374

Zusammenfassung Reinigung:

Das Entfetten allein mit organischen Lösemitteln führte bei den untersuchten Magnesiumlegierungen nur teilweise zur Reduzierung der Kohlenstoffbelegung auf der Oberfläche.

Kommerzielle alkalische Reiniger besitzen eine bessere Reinigungswirkung. Bestandteile der Reiniger verbleiben auf der Oberfläche. So konnte trotz ausreichenden Spülens eine Zunahme des Phosphor- und Sauerstoffgehaltes auf der Oberfläche festgestellt werden.

Der Masseabtrag nach Reinigung war in der Regel äußerst gering.

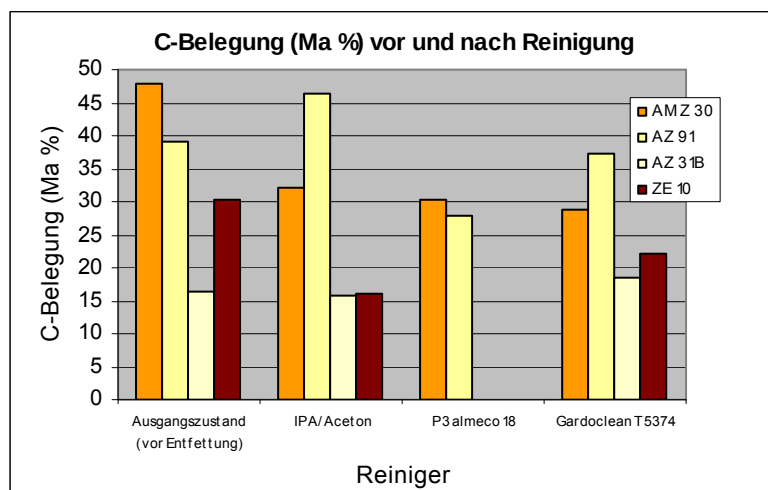


Abb. 41: C-Belegung vor und nach Reinigung bei AMZ 30, AZ 91, AZ 31B und ZE 10 in Abhängigkeit vom Reinigungsverfahren

Bezüglich der Korrosionsschutzwirkung der verwendeten Beschichtung im neutralen Salzsprühnebel sind Unterschiede zwischen den einzelnen Reinigungsmethoden bei der Legierung AMZ 30 erkennbar, allerdings ist die Korrosionsschutzwirkung generell sehr gering. Die Belastungsdauer betrug nur 48 bzw. 90 Stunden. Danach war teilweise erhebliche Unterwanderung der Beschichtung ausgehend vom Ritz und schlechte Haftfestigkeit der Beschichtung vorhanden.

Die kommerziellen Reiniger führten vergleichsweise zu besserer Korrosionsschutzwirkung als die verwendeten organischen Lösemittel. Die bessere Reinigungswirkung und die vorhandene Belegung der Oberfläche mit Phosphat erklären diesen Effekt.

Generell können die Korrosionsschutzeigenschaften nach allen Verfahren als ungenügend eingeschätzt werden.

6.2.3 Einfluss des Beizprozesses

6.2.3.1 Probenherstellung, Charakterisierung der Oberflächen und Korrosionsschutzuntersuchungen

Für die Untersuchung des Einflusses des Beizprozesses wurden für die Legierungen AMZ 30, AZ 91, AZ 31B und ZE10 Beizversuche unter Verwendung der in Tab. 29 angegebenen Säuren durchgeführt. Vor dem Beizen wurde stets eine Reinigung mit einem organischen Lösemittel durchgeführt, da die kommerziellen Reiniger Rückstände auf der Oberfläche hinterlassen und die durch den Beizprozess erzeugte Oberfläche beeinflussen können.

Tab. 29: Oberflächenvorbereitung der Magnesiumlegierungen für Beizversuche

Variante	Prozess
1	Entfetten Lösemittel, Beizen 5 % Oxalsäure*, 30, 90, 180 s, Spülen Leitungswasser, Spülen VE-Wasser, Trocknung Fön (RT)
2	Entfetten Lösemittel, Beizen 5 % Zitronensäure, 30, 90, 180 s, Spülen Leitungswasser, Spülen VE-Wasser, Trocknung Fön (RT)
3	Entfetten Lösemittel, Beizen 5 % Milchsäure, 30, 90, 180 s, Spülen Leitungswasser, Spülen VE-Wasser, Trocknung Fön (RT)
4	Entfetten Lösemittel, Beizen 5 % Weinsäure, 30, 90, 180 s, Spülen Leitungswasser, Spülen VE-Wasser, Trocknung Fön (RT)
5	Entfetten Lösemittel, Beizen 5 % Phosphorsäure, 30, 90, 180 s, Spülen Leitungswasser, Spülen VE-Wasser, Trocknung Fön (RT)
6	Entfetten Lösemittel, Beizen Essigsäure (950 g/250 g NaNO ₃), 30, 90, 180 s, Spülen Leitungswasser, Spülen VE-Wasser, Trocknung Fön (RT)

* AMZ 30: 3,5 %ig

Die erhaltenen Magnesiumoberflächen wurden durch Ermittlung des Beizabtrags (gravimetrische Bestimmung) in g/m² sowie µm, Oberflächenanalysen mittels EDX-Flächenanalysen sowie raster-elektronenmikroskopische Darstellung der erhaltenen Oberflächen charakterisiert.

Es wurden folgende Einflüsse des Beizprozesses untersucht:

- Einfluss des Beizmediums
- Einfluss der Beizdauer
- Einfluss der Konzentration des Beizmediums

Die Magnesiumoberflächen wurden nach dem Beizprozess wie folgt beschichtet und anschließend im Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS) belastet.

Beschichtungssystem: 1 x 80 µm SP-Pulverbeschichtung
(Einbrennbedingungen 20 Minuten 170°C)

Belastung: Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS)
Belastungsdauer: bis 500 h

Prüfung: Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 (nach 24 h)
Unterwanderung am Ritz nach DIN EN ISO 4628-8 (Mittelwert)
visuelle Beurteilung nach DIN EN ISO 4628

In den nachfolgenden Ausführungen sind die Ergebnisse für die o. g. Legierungen zusammengestellt. Die umfangreichsten Untersuchungen erfolgten an der Legierung AMZ 30. Hier wurden alle Säuren vergleichend untersucht. Bei den Legierungen AZ 91, AZ 31B und ZE 10 kamen nur die Säuren Oxalsäure, Weinsäure, Phosphorsäure und Essigsäure/NaNO₃ zur Anwendung.

6.2.3.2 Einfluss des Beizmediums und der Beizdauer

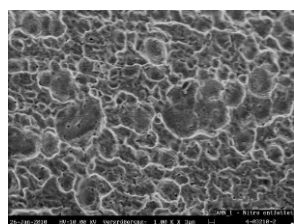
6.2.3.2.1 Legierung AMZ 30

Tab. 30: AMZ 30 Beizabtrag

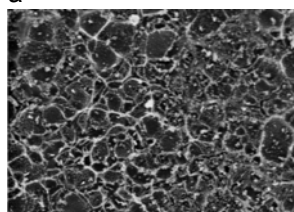
Beizmedium	Beizdauer (s)	Beizabtrag (g/m ²)	Beizabtrag (µm)
3,5 % Oxalsäure	30	5,8	3,4
	90	19,5	11,4
	180	67,2	39,2
5 % Zitronensäure	30	11,0	6,4
	90	27,1	15,8
	180	41,9	24,4
5 % Milchsäure	30	4,1	2,4
	90	11,2	6,8
	180	20,4	11,9
5 % Weinsäure	30	4,3	2,5
	90	27,3	15,9
	180	44,8	26,1
5 % Phosphorsäure	30	5,1	3,0
	90	31,1	18,1
	180	61,0	35,6
Essigsäure/NaNO ₃	30	26,6	15,5
	90	45,1	26,3
	180	69,0	40,2

Tab. 31: Analysenergebnisse EDX vor und nach Beizen (Beizdauer 180 s)

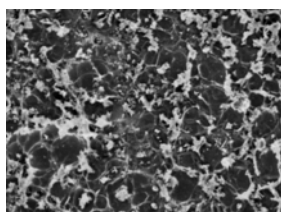
	Mg / %	O / %	C / %	Al / %	Mn / %	Zn / %	P / %	Ca / %
Ausgangszustand (vor Entfettung)	70,2	9,2	15,2	3,2	1,5			0,7
Oxalsäure	70,0	20,5	5,3	2,5	1,7			
Phosphorsäure	53,0	32,0	0	6,3	0,7	1	6,5	0,5
Weinsäure	71,3	15,5	4,9	3,8	1,8	2,7		
Zitronensäure	71,6	14,9	4,6	3,9	2,1	2,9		
Milchsäure	76,2	12,0	4,8	3,5	1,6	1,9		
Essigsäure/NaNO ₃	76,5	13,9	4,3	4,5	0,8			



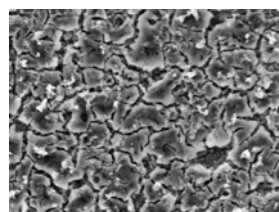
a



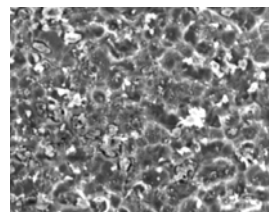
b



c



d



e

Abb. 42: REM-Aufnahmen von Oberflächen AMZ 30 nach Beizen (Beizdauer 180 s)
a: nur entfettet (Lösemittel), b: Oxalsäure, c: Phosphorsäure, d: Weinsäure
e: Essigsäure/NaNO₃

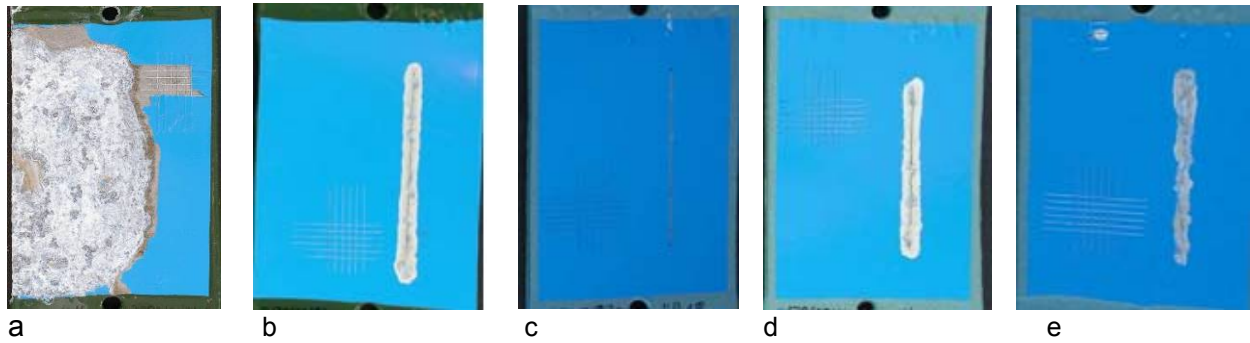


Abb. 43: Beschichtete Proben AMZ 30 nach 168 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS), Abhängigkeit vom Beizmedium (Beizdauer 180 s)
a: entfettet (LM), b: Oxalsäure, c: Phosphorsäure, d: Weinsäure, e: Essigsäure/NaNO₃

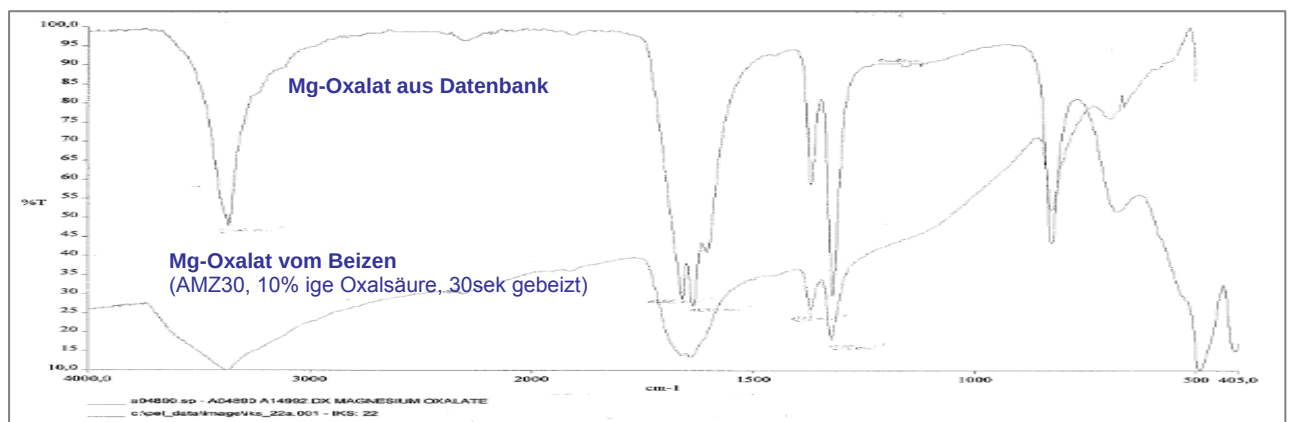


Abb. 44: FTIR-Spektrum von AMZ 30-Oberfläche, gebeizt mit Oxalsäure

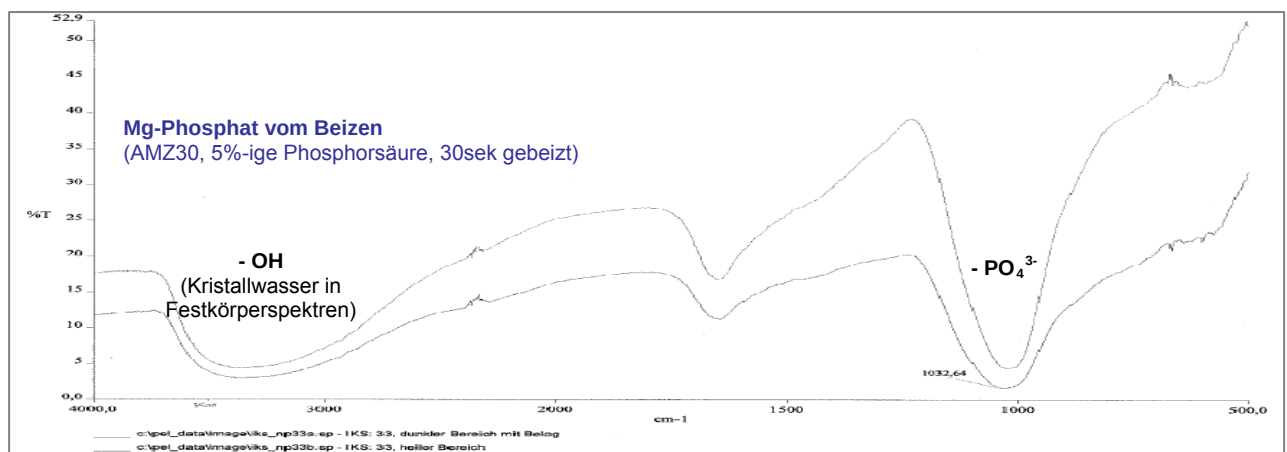


Abb. 45: FTIR-Spektrum von AMZ 30-Oberfläche, gebeizt mit Phosphorsäure

Tab. 32: Ergebnisse der Korrosionsschutzuntersuchungen bei AMZ 30

Beizmedium	Beizdauer	Gt vor Belastung	168 h DIN EN ISO 9227 (NSS)**	
			Gt nach 24 h	Enthaftung am Ritz
3,5 % Oxalsäure	30	0	0	2,5
	90	0	0	4,0
	180	0	0	2,3
5 % Zitronensäure	30	0	0	4,1
	90	0	0	3,5
	180	0	0	3,4
5 % Milchsäure	30	0	0	5,4
	90	0	0	3,5
	180	0	0	2,8
5 % Weinsäure	30	0	0	6,0
	90	0	0	3,0
	180	0	0	2,3
5 % Phosphorsäure	30	0	3	0
	90	0	0	0
	180	0	0	0
Essigsäure/ NaNO_3	30	0	0	3,8
	90	0	0	2,6
	180	0	0	1,7

** : keine visuelle erkennbaren Mängel nach Belastung wie z. B. Blasen, Korrosion auf der Fläche

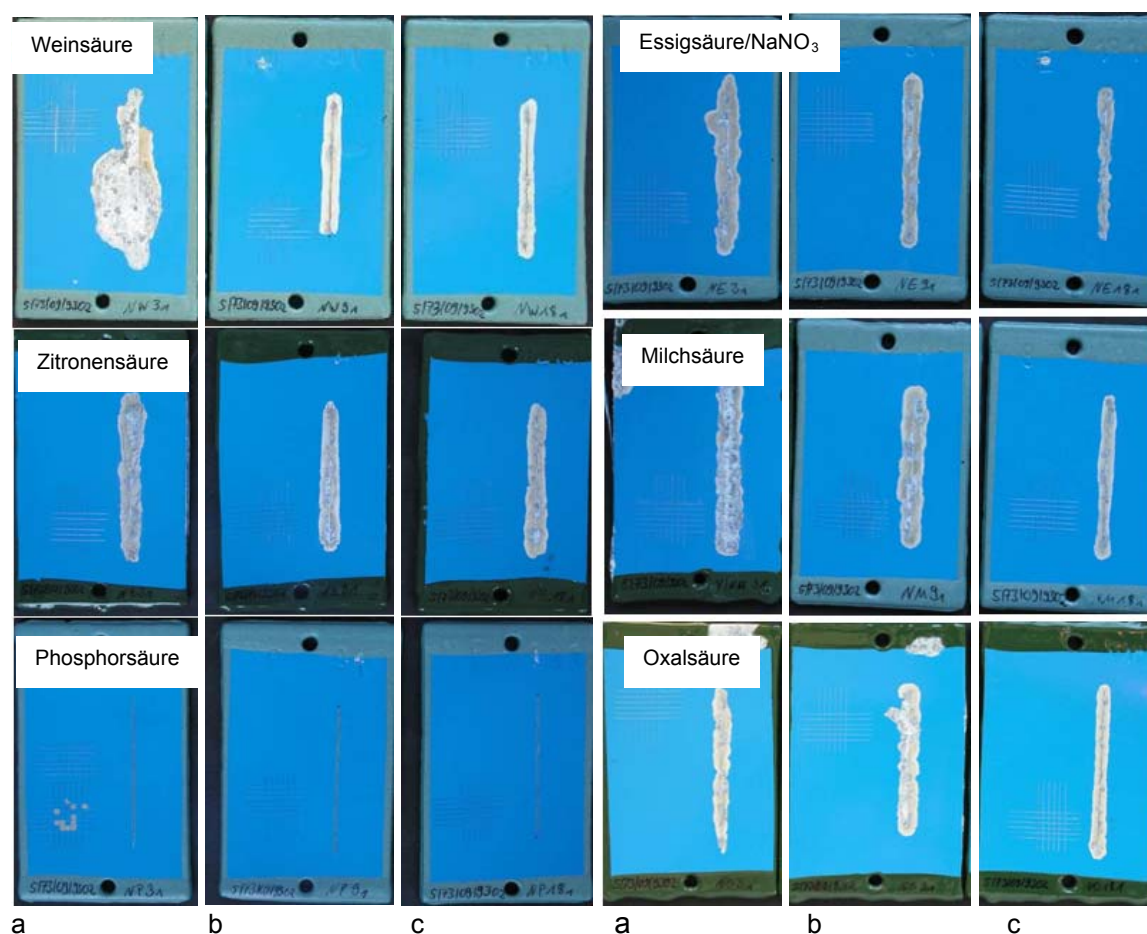


Abb. 46: Beschichtete Proben AMZ 30 nach 168 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS), Abhängigkeit von der Beizdauer
a: Beizdauer 30 s, b: Beizdauer 90 s, c: Beizdauer 180 s

6.2.3.2.2 Legierung AZ 91

Tab. 33: AZ 91 Beizabtrag

Beizmedium	Beizdauer (s)	Beizabtrag (g/m ²)	Beizabtrag (µm)
5 % Oxalsäure	30	14,8	8,2
	90	30,7	17,0
	180	47,3	26,1
5 % Weinsäure	30	5,2	2,9
	90	13,2	7,3
	180	23,5	13,0
5 % Phosphorsäure	30	4,7	2,6
	90	15,7	8,7
	180	22,8	12,6
Essigsäure/NaNO ₃	30	17,9	9,9
	90	44,3	24,5
	180	64,0	35,4

Tab. 34: Analyseergebnisse EDX vor und nach Beizen (Beizdauer 180 s)

Probe	Mg / %	Al / %	C / %	O / %	Mn / %	Ca / %	Zn / %	P / %	Si / %
Ausgangszustand (vor Entfettung)	61,7	7,6	8,1	18,6	0,7	1,8	1,2	-	0,3
Oxalsäure	45,3	11,8	9,0	31,2	0,6	-	2,4	-	
Weinsäure	30,8	19,6	5,0	38,3	1,2	0,5	4,3	-	
Phosphorsäure	31,5	17,3	2,3	36,5	0,7	1,0	2,6	8,3	0,7
Essigsäure/NaNO ₃	19,7	25,0	6,3	41,9	1,6	0,3	4,8	-	-

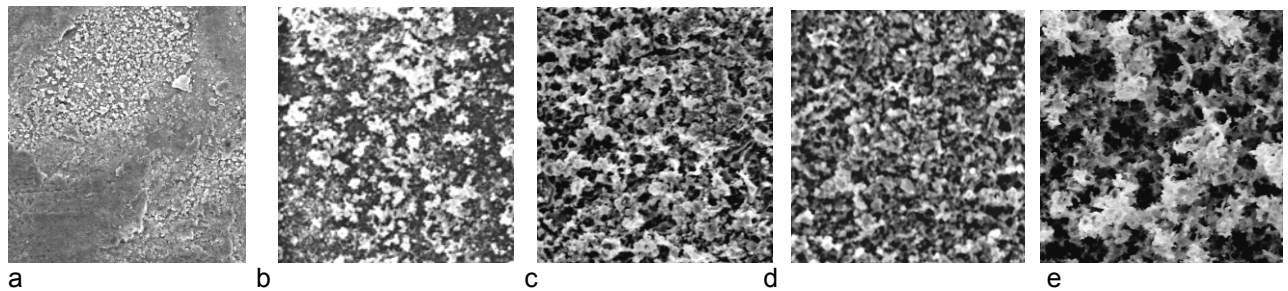


Abb. 47: REM-Aufnahmen von Oberflächen AZ 91 nach Beizen (Beizdauer 180 s)
a: nur entfettet (Lösemittel), b: Oxalsäure, c: Phosphorsäure, d: Weinsäure, e: Essigsäure/NaNO₃

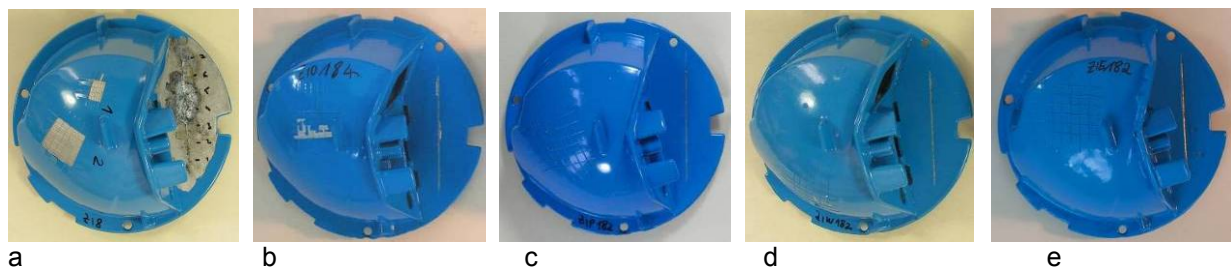


Abb. 48: Beschichtete Proben AZ 91 nach 168 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS), Abhängigkeit vom Beizmedium (Beizdauer 180 s)
a: entfettet (LM), b: Oxalsäure, c: Phosphorsäure, d: Weinsäure, e: Essigsäure/NaNO₃

Tab. 35: Ergebnisse der Korrosionsschutzuntersuchungen bei AZ 91

Beizmedium	Beizdauer	Gt vor Belastung	168 h DIN EN ISO 9227 (NSS)**		500 h DIN EN ISO 9227 (NSS)**	
			Gt nach 24 h	Enthaftung am Ritz	Gt nach 24 h	Enthaftung am Ritz
5 % Oxalsäure	30	0	1	0	1	0,6
	90	0	3	0	2-3	0,8
	180	0	3-4	0	1	0,7
5 % Weinsäure	30	0	0	0	0	0
	90	0	0	0	0	0
	180	0	0	0	0	0
5 % Phosphorsäure	30	0	0	0	1	0
	90	0	0	0	1	0,6
	180	0	0	0	0	0
Essigsäure/NaNO ₃	30	0	0	0	0	0,5
	90	0	0	0	0	0
	180	0	0	0	0	0

** : keine visuelle erkennbaren Mängel nach Belastung wie z. B. Blasen, Korrosion auf der Fläche

6.2.3.2.3 Legierung AZ 31B

Tab. 36: AZ 31B Beizabtrag

Beizmedium	Beizdauer (s)	Beizabtrag (g/m ²)	Beizabtrag (µm)
5 % Oxalsäure	90	21,7	12,4
	180	38,5	22,1
5 % Weinsäure	90	17,6	10,1
	180	32,7	18,7
5 % Phosphorsäure	90	5,6	3,2
	180	12,4	7,1
Essigsäure/NaNO ₃	90	20,6	11,9
	180	40,2	23,0

Tab. 37: Analysenergebnisse EDX vor und nach Beizen (Beizdauer 180 s)

Probe	Mg / %	Al / %	C / %	O / %	Mn / %	Ca / %	Zn / %	P / %	Si / %	Na / %
Ausgangszustand (vor Entfettung)	85,6	2,1	5,5	5,3	0,3	0,2	1,0			
Oxalsäure	77,0	3,8	7,6	8,8	0,6		2,1		0,1	
Weinsäure	69,5	4,8	5,7	12,5	1,9		4,8		0,1	0,7
Phosphorsäure	37,7	7,0	2,8	37,8	0,8	0,4	1,2	12,2	0,1	
Essigsäure/NaNO ₃	85,5	2,1	6,4	5,0	0,3		0,7			

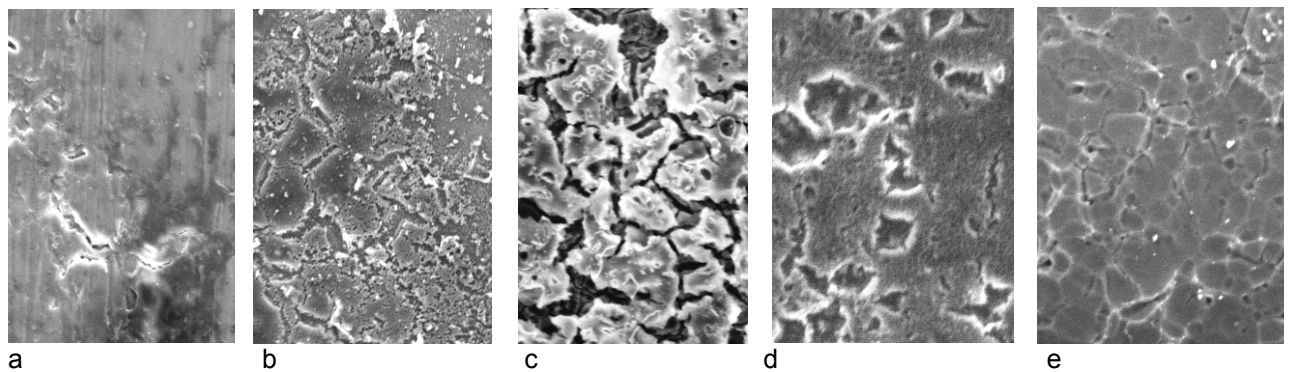


Abb. 49: REM-Aufnahmen von Oberflächen AZ 31B nach Beizen (Beizdauer 180 s)
a: nur entfettet (Lösemittel), b: Oxalsäure, c: Phosphorsäure, d: Weinsäure, e: Essigsäure/NaNO₃

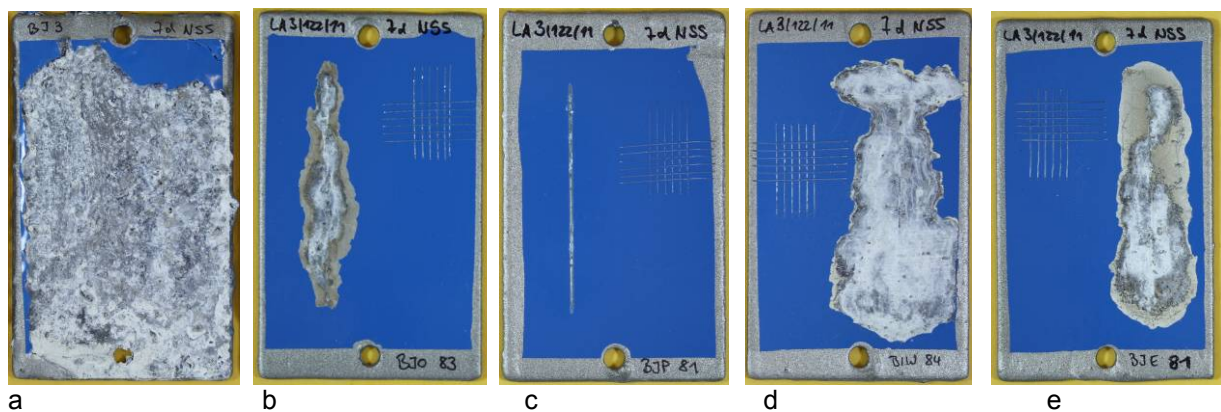


Abb. 50: Beschichtete Proben AZ 31B nach 168 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS), Abhängigkeit vom Beizmedium (Beizdauer 180 s)
a: entfettet (LM), b: Oxalsäure, c: Phosphorsäure, d: Weinsäure, e: Essigsäure/NaNO₃

6.2.3.2.4 Legierung ZE 10

Tab. 38: ZE 10 Beizabtrag

Beizmedium	Beizdauer (s)	Beizabtrag (g/m ²)	Beizabtrag (µm)
5 % Oxalsäure	90	17,8	11,0
	180	30,2	18,6
5 % Weinsäure	90	14,5	8,9
	180	28,4	17,6
5 % Phosphorsäure	90	11,9	7,4
	180	15,3	9,5
Essigsäure/NaNO ₃	90	17,9	11,0
	180	29,6	18,3

Tab. 39: Analysenergebnisse EDX vor und nach Beizen (Beizdauer 180 s)

Probe	Mg / %	Al / %	C / %	O / %	Ca / %	Zn / %	P / %	Si / %
Ausgangszustand (vor Entfettung)	84,8		10,5	3,3		1,4		
Oxalsäure	84,5		6,2	7,2		2,1		
Weinsäure	80,2		5,3	7,5		7,0		
Phosphorsäure	31,9	1,4	3,5	43,4	0,7	3,3	15,6	0,2
Essigsäure/NaNO ₃	91,2		5,1	2,6		1,1		

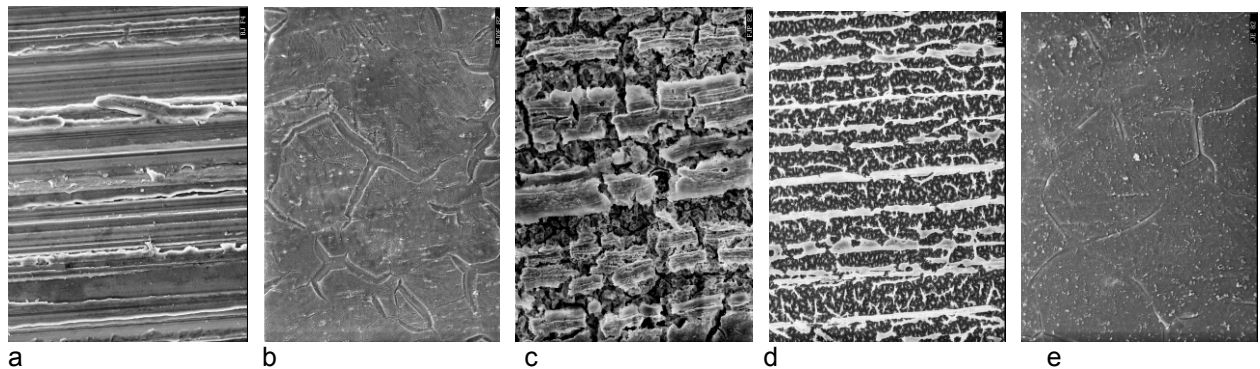


Abb. 51: REM-Aufnahmen von Oberflächen ZE 10 nach Beizen (Beizdauer 180 s)
a: nur entfettet (Lösemittel), b: Oxalsäure, c: Phosphorsäure, d: Weinsäure, e: Essigsäure/NaNO₃

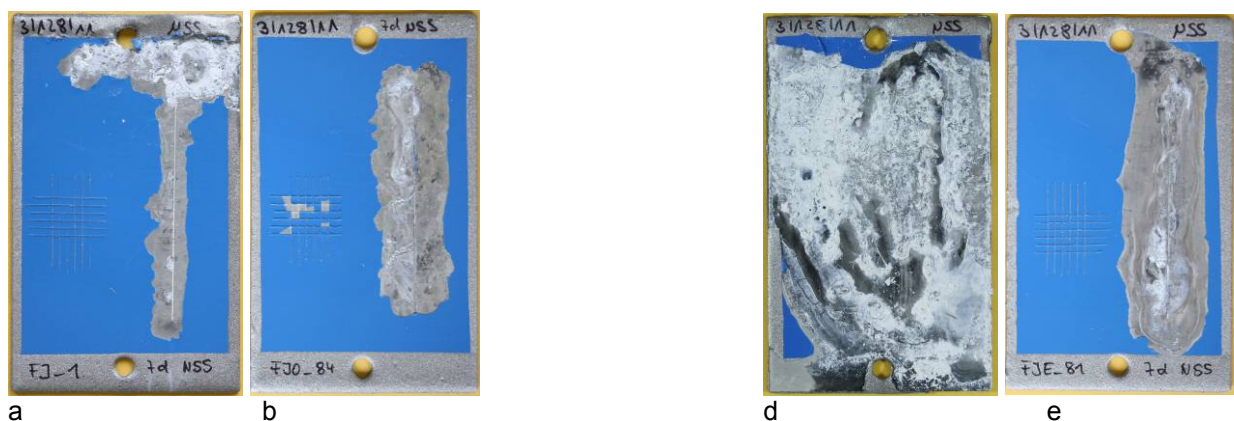


Abb. 52: Beschichtete Proben ZE 10 nach 168 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS), Abhängigkeit vom Beizmedium (Beizdauer 180 s)
a: entfettet (LM), b: Oxalsäure, d: Weinsäure, e: Essigsäure/NaNO₃

6.2.3.3 Einfluss der Konzentration des Beizmediums

Die Untersuchungen wurden an der Magnesiumlegierung AMZ 30 durchgeführt. Vor dem Beizen wurde mit Isopropanol/Aceton (siehe Tab. 41) entfettet.

Tab. 40: AMZ 30 Beizabtrag in Abhängigkeit von der Konzentration (Beizdauer 120 s)

Beizmedium	Konzentration der Säure (%)	Beizabtrag (g/m ²)	Beizabtrag (µm)
Phosphorsäure	2,5	7,6	4,4
	5,0	24,4	15,2
	10,0	102,7	59,9
	75,0	47,1	27,4

Tab. 41: Analysenergebnisse EDX vor und nach Beizen (Beizdauer 120 s)

Probe	Konzentration der Säure, %	Mg / %	O / %	C / %	Al / %	Mn / %	Zn / %	P / %	Ca / %	Si / %	Na / %
Ausgangszustand (vor Entfettung)		72,9	4,3	17,7	3,4	1,2			0,5		
Phosphorsäure	2,5	48,9	28,7	7,4	7,3	0,6	0,3	6,7	0,04	0,08	
	5,0	59,3	23,4	5,1	5,9	0,6	0,4	5,3			
	10,0	66,5	19,4	4,2	3,7	0,9	0,9	3,9			0,5
	75,0	79,9	8,7	5,2	3,8	0,5	0,7	1,2			

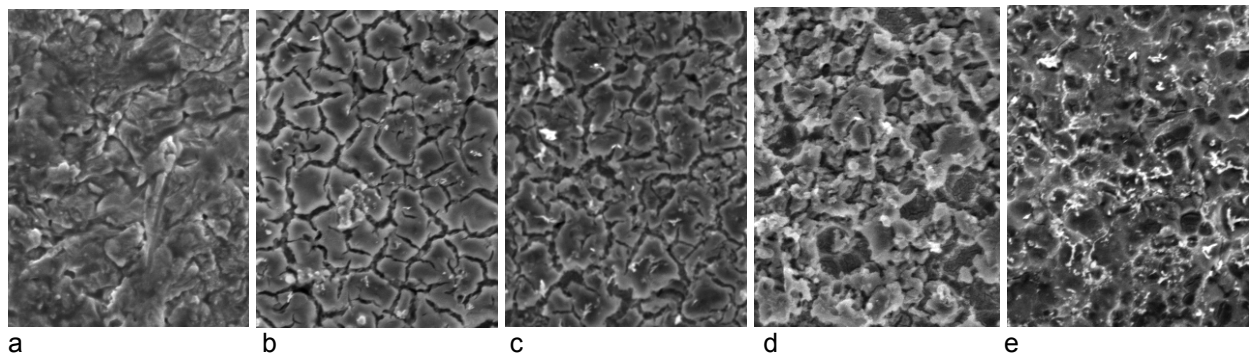


Abb. 53: REM-Aufnahmen von Oberflächen AMZ 30 nach Beizen (Beizdauer 120 s)
a: nur entfettet, b: 2,5 % Phosphorsäure, c: 5 % Phosphorsäure
d: 10 % Phosphorsäure, e: 75 % Phosphorsäure

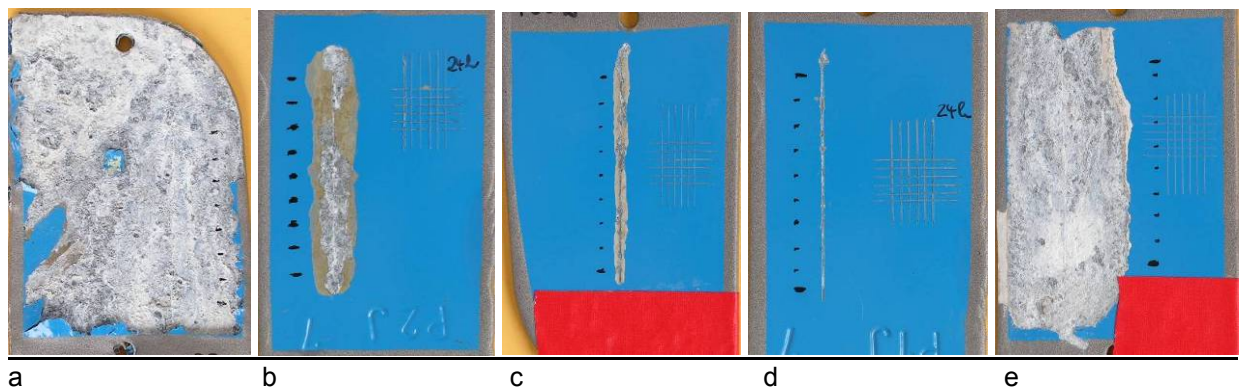


Abb. 54: Beschichtete Proben AMZ 30 nach 335 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS), Abhängigkeit von der Konzentration des Beizmediums
a: nur entfettet, b: 2,5 % Phosphorsäure, c: 5 % Phosphorsäure
d: 10 % Phosphorsäure, e: 75 % Phosphorsäure

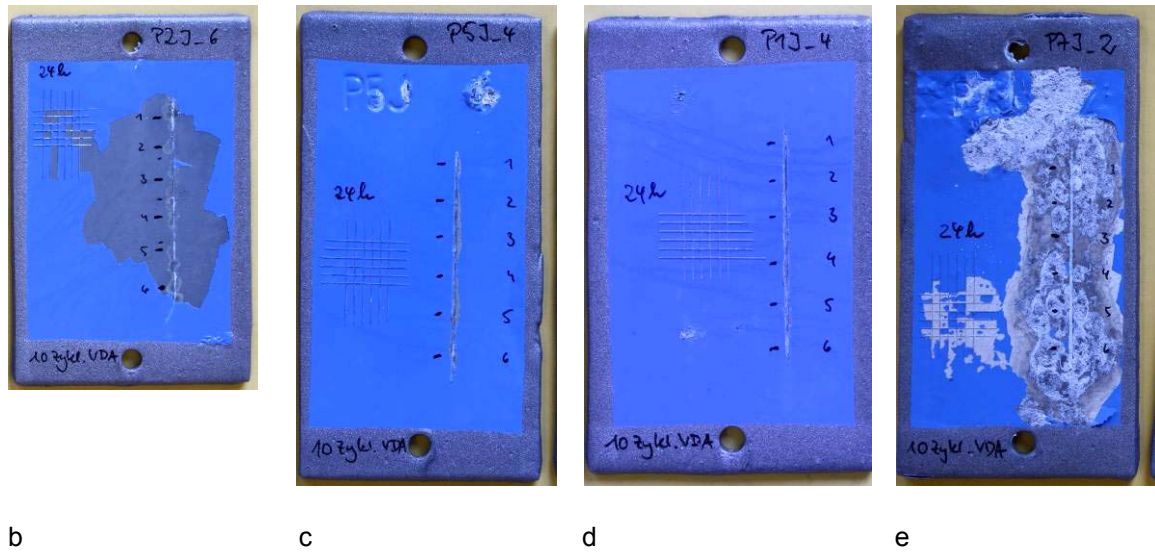


Abb. 55: Beschichtete Proben AMZ 30 nach 10 Zyklen VDA-Test nach DIN EN ISO 11997-2
Abhängigkeit von der Konzentration des Beizmediums
b: 2,5 % Phosphorsäure, c: 5 % Phosphorsäure, d: 10 % Phosphorsäure,
e: 75 % Phosphorsäure

Tab. 42: Korrosionsschutzkennwerte AMZ 30 in Abhängigkeit von der Konzentration
des Beizmediums

Konzentration Phosphorsäure (%)	DIN EN ISO 9227 (NSS)				DIN EN ISO 11997-2	
	335 h		500 h		10 Zyklen	
	Gt	Enthaftung	Gt	Enthaftung	Gt	Enthaftung
2,5	1-4	5,0	-	-	4	13,0
5,0	0	1,4	0	3,0	1-2	0,6
10,0	0	0,3	0	0,3	0	0,3
75,0	0	14,8	-	-	3-4	10,3

Zusammenfassung Beizen

Beizen führt bei den einzelnen Magnesiumlegierungen zu hohen Abtragsraten. Das Verhalten der Legierungen ist in den nachfolgenden Abbildungen für eine Beizdauer von 90 und 180 s zusammenfassend dargestellt.

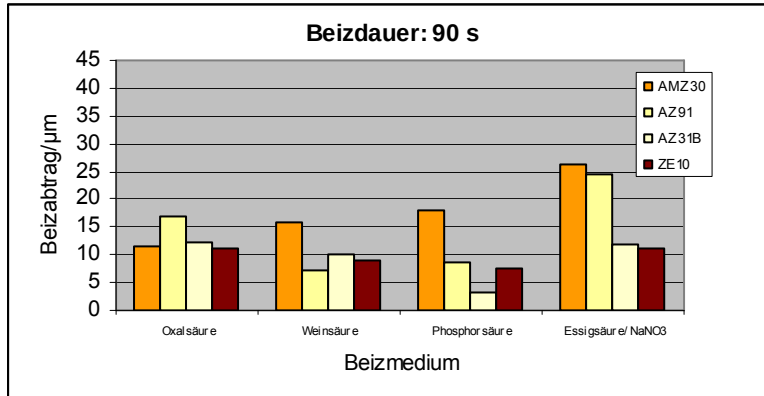


Abb. 56: Beizabtrag bei AMZ 30, AZ 91, AZ 31B und ZE 10 in Abhängigkeit vom Beizmedium (Beizdauer 90 s)

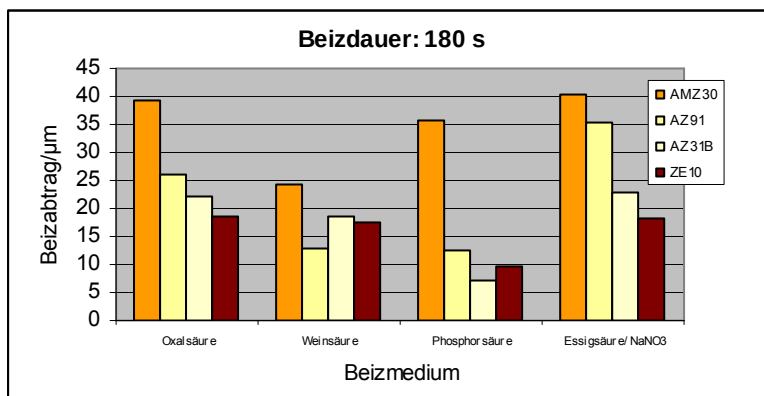


Abb. 57: Beizabtrag bei AMZ 30, AZ 91, AZ 31B und ZE 10 in Abhängigkeit vom Beizmedium (Beizdauer 180 s)

Die höchsten Abtragsraten wurden beim Beizen mit Essigsäure/NaNO₃ festgestellt. Bezüglich der Abtragsraten bei den einzelnen Legierungen zeigte sich bei AMZ 30 die höchste Abtragsrate, abgestuft folgen AZ 91, AZ 31B und ZE 10.

Die Erhöhung der Beizdauer wirkte sich positiv auf die Korrosionsbeständigkeit des untersuchten Beschichtungssystems aus. Es konnten festgestellt werden, dass eine Beizdauer von 30 Sekunden nicht ausreichend war. Die Proben zeigten verstärkt Unterwanderung der Beschichtung am Ritz. Eine Beizdauer von 90 Sekunden erwies sich als optimal. Bei weiterer Verlängerung der Beizdauer sind nur noch geringere Verbesserungen in der Leistungsfähigkeit festzustellen. Die untersuchten Säuren führten teilweise zu Schichtbildung auf der Oberfläche. Diese konnte beim Beizen mit Oxalsäure und Phosphorsäure mittels Infrarot-Spektren nachgewiesen werden und sind auch bei raster-elektronenmikroskopischer Betrachtung sichtbar.

Die mit Phosphorsäure gebeizten und beschichteten Magnesiumlegierungen besitzen eine sehr gute Korrosionsschutzwirkung, wobei eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration besteht und beim Beizen mit 5 bis 10 %iger Phosphorsäure ein Optimum vorhanden ist. Die Verwendung von konz. Phosphorsäure führte nicht zu ausreichender Korrosionsschutzwirkung.

6.2.4 Konversionsschichten

6.2.4.1 Probenherstellung, Charakterisierung der Oberflächen und Korrosionsschutzuntersuchungen

Die Untersuchung konventioneller Konversionsschichten wurden als Vergleich zu den durch Beizen vorbehandelten Magnesiumlegierungen vorgenommen. Dabei wurde mit den nachfolgenden Bedingungen gearbeitet und die entsprechenden Proben analog belastet und geprüft.

Tab. 43: Oberflächenvorbehandlung durch Konversionsschichten

Variante	Prozess
1	Entfetten: P3 almeco 18, 20g/l; 65°C; 10 min, Spülen Leitungswasser und VE-Wasser Beizen: Chemacid 3610 47ml/l; 50°C, 60 - 180 s Spülen Leitungswasser und VE-Wasser Konversionsbehandlung: Alodine 160/ 20g/l; 23°C Alodine 161, 15g/l; 23°C, 60 s Spülen VE-Wasser Trocknung 50°C, 10 min Trockenschrank
2	Entfettung: Gardoclean T 5374, 30 g/L, 40°C, 4 min, Spülen Leitungswasser und VE-Wasser Beizen: Gardoclean T 5491, 5 g/L, 40°C, 2 min Spülen Leitungswasser und VE-Wasser Konversionsschicht: Gardobond X 4707, 40 g/L, 23°C, 1 min Spülen VE-Wasser Trocknung 120°C, 10 min Trockenschrank

Die Beizdauer wurde im Rahmen des im Technischen Datenblatt aufgeführten Applikationsfensters variiert (60, 90, 120, 180 s).

Beschichtungssystem: 1 x 80 µm SP-Pulverbeschichtung
 (Einbrennbedingungen: 20 Minuten 170°C)

Belastung: Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS)
 Belastungsdauer: bis 335 h

Prüfung: Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 (nach 24 h)
 Unterwanderung am Ritz nach DIN EN ISO 4628-8 (Mittelwert)
 visuelle Beurteilung nach DIN EN ISO 4628

Die Untersuchungen erfolgten an den Legierung AMZ 30 und AZ 91. Als erstes sind die Ergebnisse für die Legierung AMZ 30 zusammengestellt.

6.2.4.1 Konversionsschicht Variante 1 (Henkel)

Nach dem Beizschritt (Chemacid 3610) wurden folgende Beizabträge erhalten.

Tab. 44: AMZ 30 Beizabtrag in Abhängigkeit von der Konzentration (50°C, Beizdauer 120 s)

Beizmedium	Beizdauer	Beizabtrag (g/m²)	Beizabtrag (µm)
Chemacid 2610	30	25,3	14,7
	60	44,0	25,7
	90	55,2	32,2
	120	62,9	36,7
	180	74,1	43,2

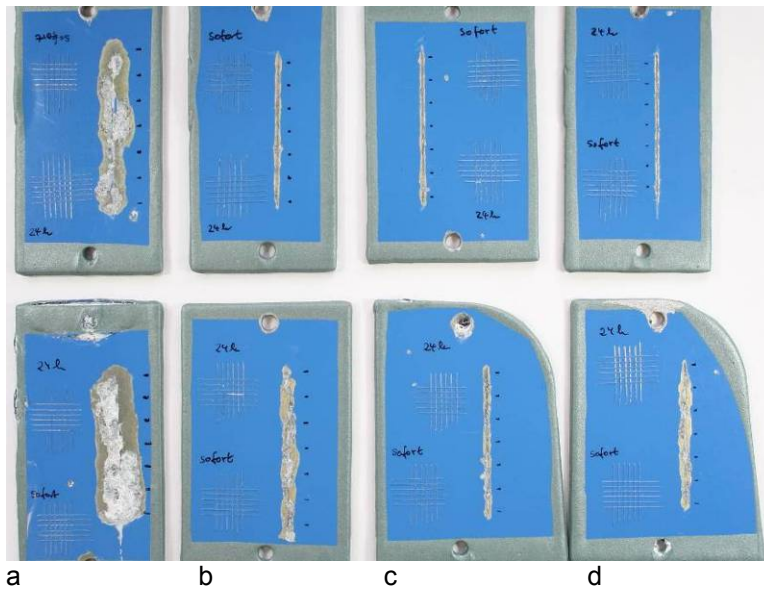


Abb. 58: Beschichtete Proben AMZ 30 nach 168 h (oben) und 335 h (unten) Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS) mit Abhängigkeit von der Beizdauer
a: nur entfettet (P3 almeco 18), b: Beizdauer 60 s, c: Beizdauer 120 s, d: Beizdauer 180 s

Tab. 45: Korrosionsschutzkennwerte AMZ 30 mit Konversionsschicht Variante 1*

Beizdauer	DIN EN ISO 9227 (NSS)			
	168 h		335 h	
	Gt	Enthaftung	Gt	Enthaftung
nur entfettet	0	5,2	0	8,3
60	0	0,9	0-1	2,2
120	0	0,9	0-1	1,1
180	0	0,6	0	1,8

* keine visuell feststellbaren Mängel

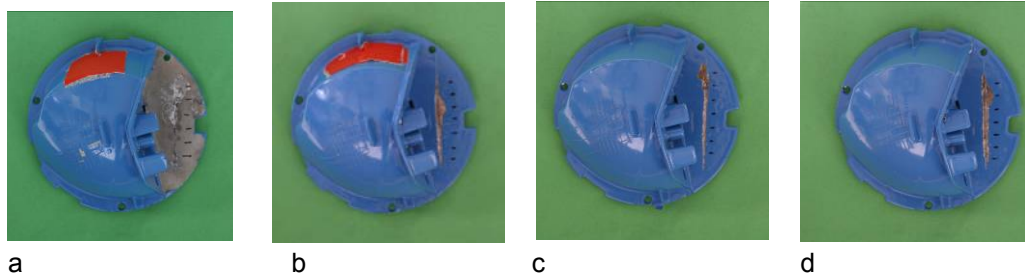


Abb. 59: Beschichtete Proben AZ 91 nach 500 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS) mit Abhängigkeit von der Beizdauer
a: nur entfettet (P3 almeo 18), b: Beizdauer 60 s, c: Beizdauer 120 s, d: Beizdauer 180 s

Tab. 46: Korrosionsschutzkennwerte AZ 91 mit Konversionsschicht Variante 1*

Beizdauer	168 h DIN EN ISO 9227, NSS	
	Gt	Enthaftung
nur entfettet	2	bis Probenrand
60	0	1,0
120	0	0,8
180	0	1,0

* keine visuell feststellbaren Mängel

6.2.4.1 Konversionsschicht Variante 2 (Chemetal)

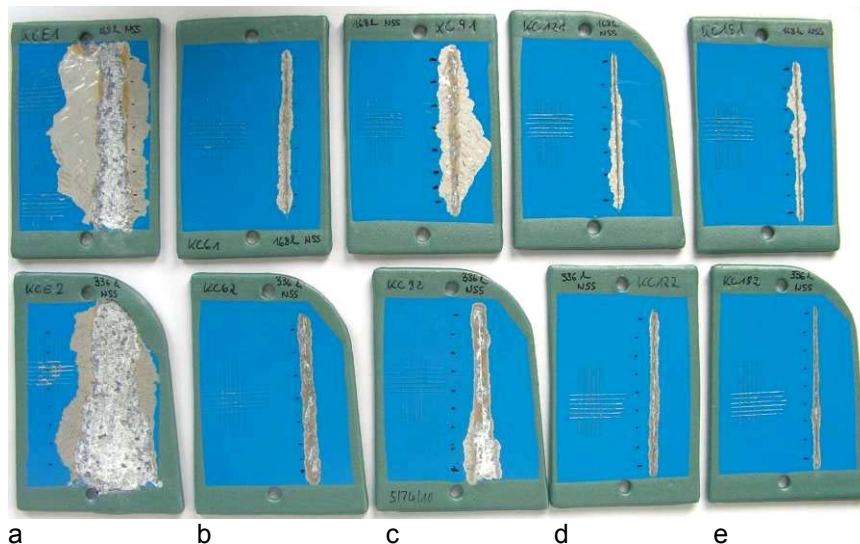


Abb. 60: Beschichtete Proben AMZ 30 nach 168 h (oben) und 335 h (unten) Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS) mit Abhängigkeit von der Beizdauer
a: nur entfettet (Gardoclean T 5374), b: Beizdauer 60 s, c: Beizdauer 90 s, d: Beizdauer 120 s, e: Beizdauer 180 s

Zusammenfassung Konversionsschichten

Die Wirksamkeit von Phosphatschichten ist mit kommerziellen Konversionsschichten vergleichbar oder besser. Auch bei Konversionsschichten ist die Beizdauer von Einfluss.

6.2.5 Vergleichende Korrosionsschutzuntersuchungen

Um die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnissen zu prüfen, wurden an den Legierungen AMZ 30, AZ 91, AZ 31B und ZE 10 nochmals Korrosionsschutzuntersuchungen mit folgender Oberflächenvorbehandlung der Magnesiumoberfläche vorgenommen. Dabei wurde die Belastungsdauer im Salzsprühnebeltest erhöht und weitere Belastungen einbezogen. Die Magnesiumlegierungen wurden nach 3 Vorbehandlungsverfahren behandelt.

- Variante 1: 10 min Entfetten mit Isopropanol im Ultraschall
Abspülen mit Aceton, reinst
90 s Beizen in 5 %iger Phosphorsäure
Spülen Leitungswasser und VE-Wasser
- Variante 2: 10 min Entfetten mit Isopropanol im Ultraschall
Abspülen mit Aceton, reinst
180 s Beizen in 5 %iger Phosphorsäure
Spülen Leitungswasser und VE-Wasser
- Variante 3: Entfettung: Gardoclean T 5374, 30 g/L, 40°C, 4 min,
Spülen Leitungswasser und VE-Wasser
Beizen: Gardoclean T 5491, 5 g/L, 40°C, 2 min
Spülen Leitungswasser und VE-Wasser
Konversionsschicht: Gardobond X 4707, 40 g/L, 23°C, 1 min
Spülen VE-Wasser

Die SP-Pulverbeschichtung wurde in einer Schichtdicke von 1 x 80 µm aufgetragen und 20 Minuten bei 170°C eingebrannt. Die Belastungen waren folgende:

- Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS), Belastungsdauer: 1000 h
- VDA-Test nach DIN EN ISO 11977-1, Belastungsdauer: 10 Zyklen
- Filiformkorrosionstest nach DIN EN ISO 3665, Belastungsdauer: 1000 h
- Kondenswasser-Konstantklima nach DIN EN ISO 6270-2 (CH), Belastungsdauer: 1000 h

Prüfung nach Belastung:

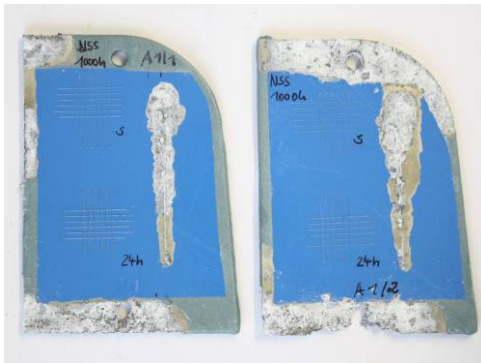
- Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 (nach 24 h)
- Unterwanderung am Ritz nach DIN EN ISO 4628-8 (Mittelwert)
- visuelle Beurteilung nach DIN EN ISO 4628
- Bewertung von Filiformkorrosion in Anlehnung an DIN EN ISO 3665

Es wurden stets zwei Parallelproben geprüft.

Tab. 47: Korrosionsschutzkennwerte nach Belastung

Belastung	Prüfung	Legierung											
		AMZ 30			AZ 91			AZ 31B			ZE 10		
	Variante	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Kondenswasserbelastung nach DIN EN ISO 6270-2 (CH) Belastungsdauer: 1000 h	Gt 24 h	0	0	0, 2	0	0	0, 5	0	0	0, 5	5	0	5
Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227, NSS Belastungsdauer: 1000 h	Gt 24 h D	0 4,4	0 3,6	0 13,9	0-1 1,2	1 1,1	0 4,2	0 0,2	0 0,4	Gt nicht prüfbar > 20	480 h: Gt nicht prüfbar > 35	480 h: Gt nicht prüfbar > 35	1000h: Gt nicht prüfbar > 25
VDA-Test nach DIN EN ISO 11977-1, Belastungsdauer: 10 Zyklen	Gt 24 h D	0 0,3	0 0,2	0 1,1	0 0	0 0	0 1,1	0 0	0 0	0 13,6	Gt nicht prüfbar > 35	Gt nicht prüfbar > 35	4-5 6,7

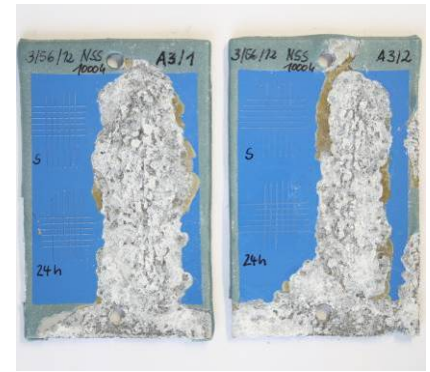
D: Enthftung am Ritz nach DIN EN ISO 4628-8 in mm



AMZ 30
Variante 1



Variante 2



Variante 3



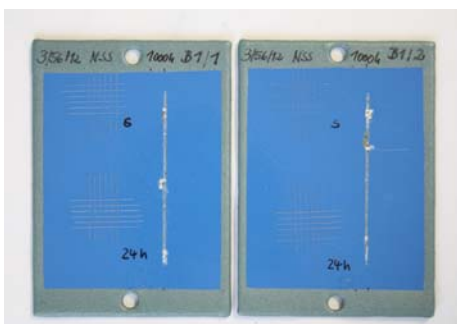
AZ 91
Variante 1



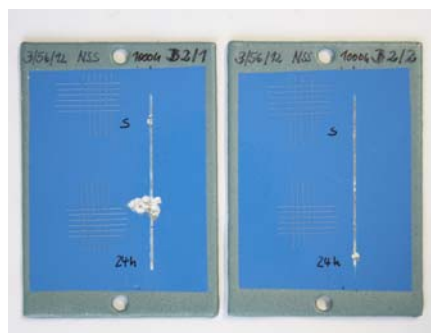
Variante 2



Variante 3



AZ 31B
Variante 1



Variante 2



Variante 3



ZE 10
Variante 1

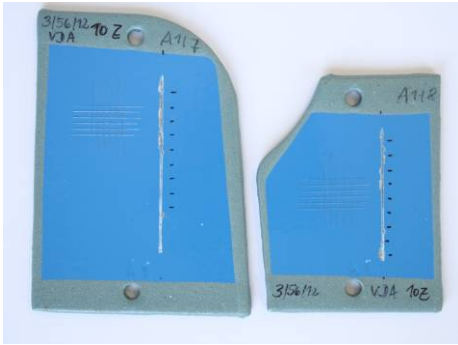


Variante 2

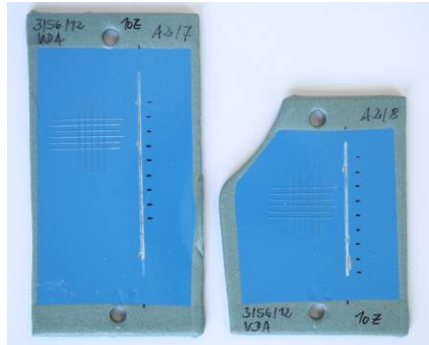


Variante 3

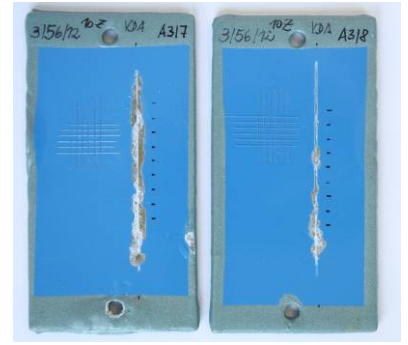
Abb. 61: Beschichtete Proben AMZ 30, AZ 91, AZ 31B und ZE 10 nach 1000 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS) in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung (Varianten 1 bis 3, s. o.)



AMZ 30
Variante 1



Variante 2



Variante 3



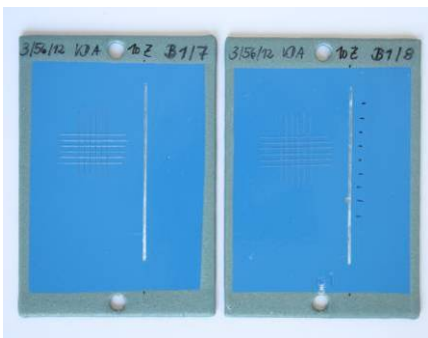
AZ 91
Variante 1



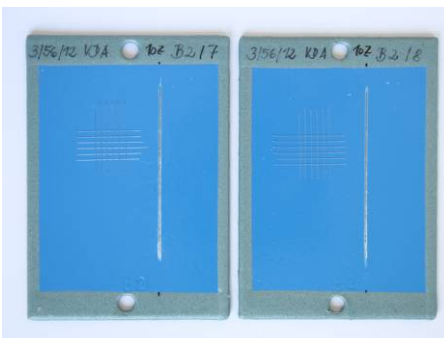
Variante 2



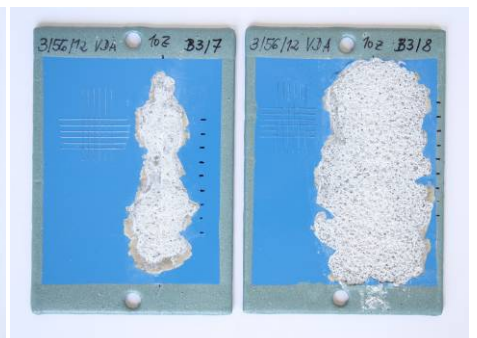
Variante 3



AZ 31 B
Variante 1



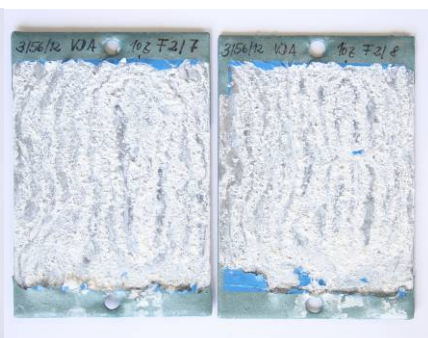
Variante 2



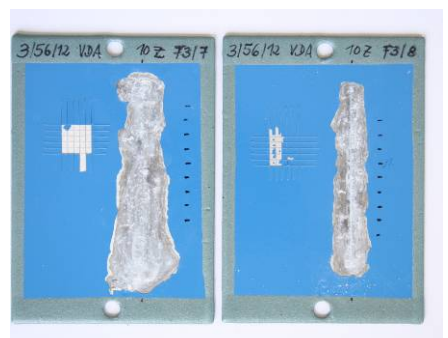
Variante 3



ZE 10
Variante 1



Variante 2



Variante 3

Abb. 62: Beschichtete Proben AMZ 30, AZ 91, AZ 31B und ZE 10 nach 10 Zyklen VDA-Test nach DIN EN ISO 11997-1 in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung (Varianten 1 bis 3, s. o.)

Tab. 48: Ergebnisse der Filiformkorrosionsprüfung (Belastungsdauer 1000 h)

	Variante 1	Variante 2	Variante 3
AMZ 30	M3/L1-6 lokal 9	M3/L1-6 lokal 8 bis 15	M2/L1-3 lokal 6
AZ 91	M1/L1	M1/L1-2	M2/L1-3
AZ 31B	längs zur Walzrichtung: M2-3/L1 lokal 2 quer zur Walzrichtung: M2/L1-3	längs zur Walzrichtung: M2/L1-3 quer zur Walzrichtung: M2/L1-2 lokal 4	längs zur Walzrichtung: M2/L1-3 quer zur Walzrichtung: M2/L1-2
ZE 10	längs zur Walzrichtung: M2/L1 lokal 7 quer zur Walzrichtung: M1-2/L1-2 lokal 3	längs zur Walzrichtung: M0-1/L2 quer zur Walzrichtung: M0/L0	längs zur Walzrichtung: M1/L1-2 lokal 3 quer zur Walzrichtung: M1/L<1 lokal 2

M: Menge nach DIN EN ISO 3665

L: Länge in mm

Die Legierung AMZ 30 zeigte im Vergleich zu den übrigen Legierungen eine höhere Anfälligkeit gegenüber Filiformkorrosion. Die Oberflächenvorbehandlung war dabei nicht dominierend. Generell ist anderes Verhalten im Filiformkorrosionstest als im Salzsprühnebeltest festzustellen. Möglicherweise spielen andere Korrosionsmechanismen eine Rolle.

Schlussfolgerungen aus den vergleichenden Untersuchungen der Korrosionsschutzwirkung

Beim Beizen mit Phosphorsäure konnte bei den Al-haltigen Legierungen (AMZ 30, AZ 91, AZ 31B) eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit festgestellt werden. Die Unterwanderung am Ritz ist nach Salzsprühnebeltest und VDA-Test geringer als bei der vergleichsweise untersuchten Konversionsschicht. Die Belastungsdauer betrug dabei 1000 Stunden bzw. 10 Zyklen. Die Legierung ZE 10 zeigte dagegen bei der Vorbehandlung mit Phosphorsäure ein schlechteres Verhalten als die Konversionschicht. Die Beizdauer war beim Beizen mit Phosphorsäure von untergeordneter Bedeutung.

Im ebenfalls durchgeführte Filiformkorrosionstest nach DIN EN 3665 war dagegen ein anderes Verhalten festzustellen. Hier zeigte die Legierung AMZ 30 die höchste Anfälligkeit gegen Filiformkorrosion.

Nach Kondenswasserbelastung war bei den Al-haltigen Legierungen eine sehr gute Haftfestigkeit selbst nach einer Belastungsdauer von 1000 Stunden gegeben. Die Legierung ZE 10 verhielt sich auch hier schlechter.

Die Behandlung mit Phosphorsäure erzeugt auf den Legierungen Schichten, die durch dunkle Färbung charakterisiert ist. Sie sind porig und voluminös. Diese Schichten erzeugten in der Pulverbeschichtung nach dem Einbrennen teilweise feine Poren bzw. Krater und wirken sich störend auf das visuelle Erscheinungsbild der Beschichtung aus. Für weitere Arbeiten wäre interessant, ob eine vorzunehmende Schichtoptimierung diese störende Erscheinung verbessern kann z. B. durch Einbindung der Phosphate in eine organische Matrix.

6.2.5 Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Trennmittel

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss verschiedener Trennmittel auf die Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung untersucht. Es wurde die Legierung AM 50 verwendet. Die Trennmittel können wie folgt beschrieben werden:

Trennmittel 1:	Mineralölbasis
Trennmittel 2:	Ölbasis mit Wachs
Trennmittel 3:	Kohlenwasserstoffe, Fettalkohole
Trennmittel 4:	Polysiloxane

Je nach Position in der Gießform konnten zwei Bauteilvarianten "links" und "rechts" unterschieden werden.

Die Bauteile wurden folgenden Oberflächenvorbehandlungen unterzogen:

Variante 1:	Entfettung mit Gardoclean T 5374: 30 g/L, 40°C, 4 min
Variante 2:	Entfettung mit Gardoclean T 5374, 30 g/L, 40°C, 4 min Beizen mit Gardoclean T 5491, 5 g/L, 40°C, 2 min Konversionsschicht: Gardobond X 4707, 40 g/L, 23°C, 1 min
Variante 3:	Beizen mit Phosphorsäure 10 min Entfetten mit Isopropanol im Ultraschall Abspülen mit Aceton, reinst 180 s Beizen in 5 %iger Phosphorsäure Spülen Wasser Spülen VE-Wasser Trocknen Fön kalt

Beschichtung: 1 x 80 µm SP-Pulver (Einbrennen: 15 min 160 °C)

Belastung: Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227, NSS
Belastungsdauer: 500 Stunden

Kondenswasser-Konstantklima nach DIN EN ISO 6270-2 (CH)
Belastungsdauer: 240 Stunden

Prüfung: Gitterschnittkennwerte nach DIN EN ISO 2409 (vor Belastung und nach Belastung (24 h nach Belastungsende)
Visuelle Beurteilung nach DIN EN ISO 4628
Ermittlung der Enthftung am Ritz nach DIN EN ISO 4628-8

Im Ausgangszustand und nach Entfetten wurden folgende analytische Untersuchungen an den unbeschichteten Proben vorgenommen.

Tab. 49: Analyseenergebnisse Verunreinigungen im Ausgangszustand in Abhängigkeit vom Trennmittel

		Trennmittel 1		Trennmittel 2		Trennmittel 3		Trennmittel 4	
		links	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts
EDX-Analyse Fläche 2,2 x 1,7 mm Ma %	C	14,9	13,7	20,7	10,4	13,8	10,1	11,0	10,2
	O	5,3	4,6	7,8	6,9	7,7	6,7	4,5	2,5
	Mg	75,4	76,3	67,1	77,0	72,6	77,1	78,8	80,7
	Al	3,9	4,7	4,1	4,9	5,5	5,3	5,3	5,5
	Mn	0,4	0,7	0,4	0,9	0,5	0,9	0,9	1,2
C-Bestimmung mg C/m ²	ELTRA	29,7	49,9	63,0	19,0	17,2	20,3	21,4	19,0

Tab. 50: Analysenergebnisse Verunreinigungen nach Entfetten in Abhängigkeit vom Trennmittel (Variante 1)

		Trennmittel 1		Trennmittel 2		Trennmittel 3		Trennmittel 4	
EDX-Analyse Fläche 2,2 x 1,7 mm Ma %	C	6,9	8,1	7,8	8,4	5,1	12,2	6,5	8,9
	O	14,3	13,6	13,2	13,9	14,2	13,0	12,4	12,2
	Mg	70,9	70,6	70,8	69,9	71,2	67,3	73,3	71,5
	Al	3,6	3,4	4,1	3,5	5,2	3,9	4,0	3,8
	Mn	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3	0,4	0,5	0,4
	P	3,5	2,6	3,2	3,4	3,5	2,8	2,8	2,7
	Ca	0,4	0,2	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4
C-Bestimmung mg C/m ²	ELTRA	12,0	19,5	27,2	12,6	12,7	14,1	16,3	7,9

Tab. 51: Gitterschnittkennwerte vor und nach Belastung (Variante 2)*

Belastung	Zeit- punkt der Prüfung	Trennmittel 1		Trennmittel 2		Trennmittel 3		Trennmittel 4	
		links	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts
vor Belastung		0	0	5	2	0	0	5	0
Kondenswasserbelastung nach DIN EN ISO 6270-2 (CH) Belastungsdauer: 240 h	sofort	2 0	5 3	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5	5 3-4
	24 h	2 5	3 3	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
Salzsprühnebeltest DIN EN ISO 9227, NSS Belastungsdauer: 500 h	sofort	1 1-2	2 2	2-3 3	4 4	4 4	4 5	5 -	5 5
	24 h	2 2	1 0	5 3	2-3 2	3 3-4	3-4 5	2-3 -	5 5
	Enthaftung /mm	1,3 0,3	3,8 3,5	33,7 13,4	23,2 4,9	10,0 11,1	14,5 25,8	25,8 100 %**	19,7 15,1

* jeweils 2 Proben

** vollständige Enthaftung

Tab. 52: Gitterschnittkennwerte vor und nach Belastung (Variante 3)

Belastung	Zeit- punkt der Prüfung	Trennmittel 1		Trennmittel 2		Trennmittel 3		Trennmittel 4	
		links	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts
Kondenswasserbelastung nach DIN EN ISO 6270-2 (CH) Belastungsdauer: 240 h	sofort	2	0	0	0	3	5	0	3
	24 h	0	0	0	0	1-2	4	0	0
Salzsprühnebeltest DIN EN ISO 9227, NSS Belastungsdauer: 500 h	sofort	2	0	0	2	0	2	5	5
	24 h	0	0	0	0	0	0	2	2
	Enthaftung /mm	1,0	0,2	2,3	1,6	0,8	0	1,9	2,5

Trennmittel 1
links



rechts



Trennmittel 2
links



rechts



Trennmittel 3
links



rechts



Trennmittel 4
links



rechts

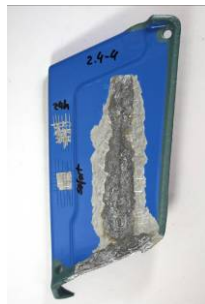


Abb. 63: Beschichtete Proben (je 2 Parallelproben Bauteilseite „links“ und „rechts“) AM 50 nach 500 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS) in Abhängigkeit vom verwendeten Trennmittel
Oberflächenvorbehandlung: Konversionsschicht Gardobond X 4707 (Variante 2, s. o.)

Trennmittel 1
links

rechts

Trennmittel 2
links

rechts



Trennmittel 3

links



rechts



Trennmittel 4

links



rechts



Abb. 64: Beschichtete Proben (je 1 Probe Bauteilseite „links“ und „rechts“) AM 50 nach 500 h Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (NSS) in Abhängigkeit vom verwendeten Trennmittel
Oberflächenvorbehandlung: Beizen Phosphorsäure (Variante 3, s. o.)

Zusammenfassung Trennmiteleinfluss

Es besteht eine Abhängigkeit der Korrosionsschutzwirkung des beschichteten AM 50 und der Haftfestigkeit der Beschichtung von der Art des Trennmittels. Diese ist in Abhängigkeit von der durchgeführten Oberflächenvorbehandlung unterschiedlich stark ausgeprägt. Kritisch war bei beiden Oberflächenvorbehandlungen das Trennmittel auf Polysiloxanbasis.

Generell wurde beim Beizen mit 5 %iger Phosphorsäure ein besseres Korrosionsschutzverhalten festgestellt als beim Aufbringen der Konversionsschicht.

6.2.6 Arbeiten mit Dampfphaseninhibitoren VCI

Es wurden orientierende Versuche mit temporären Korrosionsschutzmitteln (VCI) durchgeführt. Dabei wurde AMZ 30 (unbehandelt, entfettet mit Gardoclean T 5374) in PE-Folie eingeschweißt und diese Proben dem Feuchtluft-Temperatur-Wechselklima nach DIN EN 60068-2-30, einem Standardtest zur Untersuchung der Wirksamkeit von VCI, ausgesetzt. Ziel war es, eine Referenz bezüglich des Korrosionsverhaltens der Magnesiumoberfläche zu erhalten, um dieses mit dem Korrosionsverhalten in Gegenwart von VCI zu vergleichen. Leider konnten Korrosionserscheinungen auf den vorbereiteten Proben nicht detektiert werden. Da damit die Grundlage für die Vergleichbarkeit von Oberflächen mit VCI und ohne VCI nicht gegeben ist, waren diese Untersuchungen nicht erfolgversprechend und wurden abgebrochen.

6.3 Elektrochemische Untersuchungen der verwendeten Magnesiumlegierungen (Ergebnisse der Forschungsstelle 2)

Potentiodynamische Polarisation als Methode zur Untersuchung der Stabilität von Magnesiumlegierungen in Abhängigkeit vom Vorbehandlungsverfahren

Das Ergebnis der potentiodynamischen Polarisationsmessung mit Hilfe einer „Außenschaltung“ oder eines Potentiostaten ist die Stromdichte-Potential-Kurve. Die messbare Summenstromdichte-Potential-Kurve setzt sich aus einem anodischen Term, der Metallauflösung und einem kathodischen Term, der Wasserstoffentwicklung zusammen. Es lassen sich beliebige Korrosionspotentiale einstellen, so wie sie auch unter natürlichen Bedingungen vorkommen. Der bei dem jeweiligen Potential fließende Strom lässt sich mit dem Amperemeter ablesen und nach dem Faradayschen Gesetz in einen stromproportionalen Masseverlust umrechnen. Die Zusammenhänge zwischen Polarisationsspannung und Teil- bzw. Summenstrom werden in Abb. 65 deutlich. Die rote Kurve entspricht der Anzeige am Amperemeter.

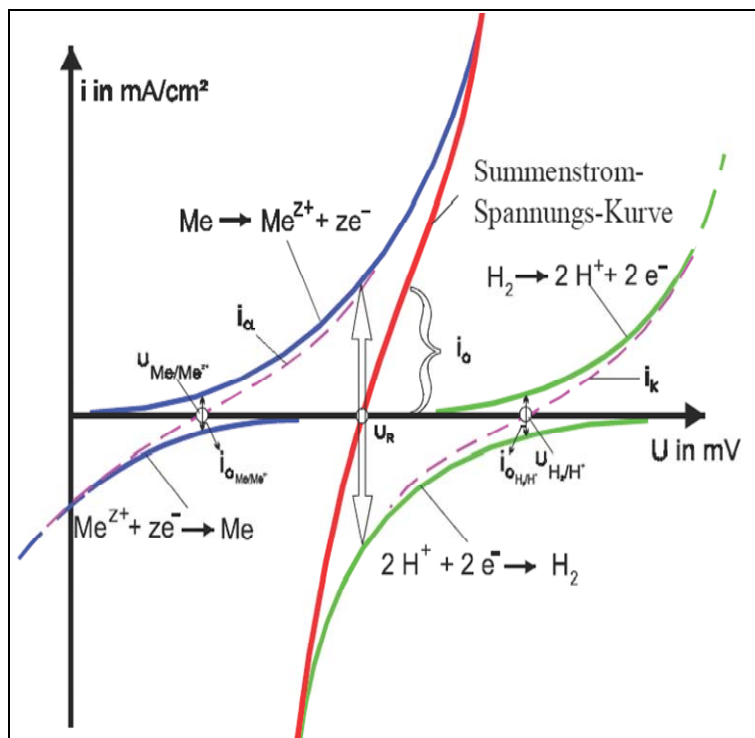


Abb. 65: Stromdichte-Potential-Kurve (SPK) mit den entsprechenden Teilströmen einer homogenen Mischelektrode in linearer Darstellung

Dem Mangel, dass beim Freien Korrosionspotential U_R in der SPK der Stromwert Null angezeigt wird, obwohl das Metall sich mit dem Korrosionsstrom i_0 auflöst, kann mit einer halblogarithmischen Darstellung der SPK begegnet werden. Hierbei wird der negative kathodische Ast der SPK nach „oben“ geklappt. Durch Verlängerung der gradlinigen Bereiche, also dem Anlegen von Tafelgeraden wird ein Schnittpunkt erhalten, der dem nicht zugänglichen Korrosionsstrom i_{CORR} am Freien Korrosionspotential U_R entspricht. In Abb. 66 werden die Zusammenhänge verdeutlicht.

Diese Darstellung ist sehr gut geeignet, um Magnesiumlegierungen in Abhängigkeit von der Art der Vorbehandlung in ihrem Korrosionsverhalten zu untersuchen und untereinander zu vergleichen.

Für die Untersuchungen wurden folgende Versuchsparameter gewählt:

- Einheitliche Prüfkörperpräparation (Kantenschutz, etc) wie nachfolgend gezeigt
- Polarisationsmessungen in ruhender Elektrolytlösung, Elektrolyt: 0.05 M NaCl-Lösung, pH 7-8, Elektrolytvolumen: 200mL

- Polarisation vom freien Korrosionspotential (Ruhepotential) ausgehend in kathodische Richtung um ca. -250 mV
- Polarisation von kathodischer in anodischer Richtung mit 0.5mV/s
- Keine zyklische Messweise, 6-10 Einzelmessungen an jeweils frisch hergestellten Prüfkörpern

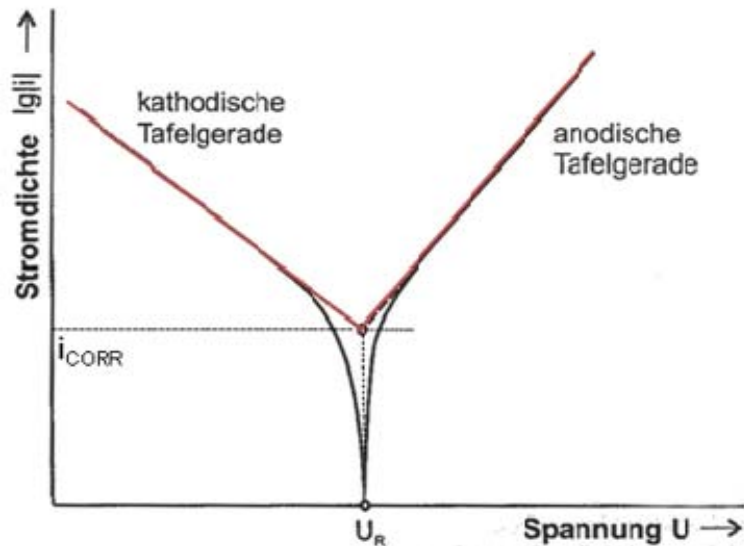


Abb. 66: SPK mit angelegten Tafel-Geraden (rot) einer homogenen Mischelektrode in halb-logarithmischer Darstellung

Prüfkörperpräparation

Die Prüfkörper für die SPK-Untersuchung wurden im Fall der Legierungswerkstoffe AZ91 und AMZ30 aus industriellen Druckgussbauteilen präpariert. Es wurden Streifen von ca. 10 mm Breite und 50 mm Länge herausgesägt. Die eine Hälfte einschließlich der Schnittränder wurde bis auf eine Fläche von ca. 0,5 cm² an dem Ende des Streifens, der später in den Elektrolyten getaucht wird, mit einem lösemittelhaltigen, sehr schnell trocknenden CPVC-Beschichtungsstoff abgedeckt, siehe Abb. 68 Abb. 69.

Bei den Magnesiumlegierungen AZ31B und ZE10 handelt es sich um Knetlegierungen, das Versuchsmaterial stand in Form von Blechmaterial der Materialstärken 1mm bzw. 2mm zur Verfügung, siehe Abb. 67.

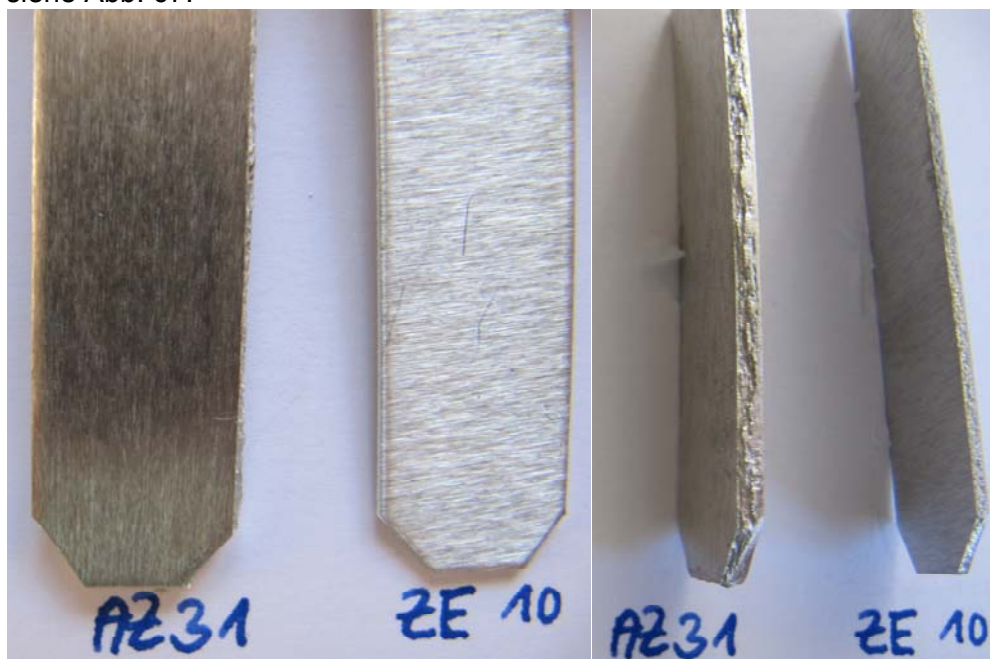


Abb. 67: Prüfkörper aus den Knetlegierungen AZ31B und ZE10



Abb. 68: Ausgangswerkstücke (AZ91D-Druckgußteil) zur Prüfkörperherstellung

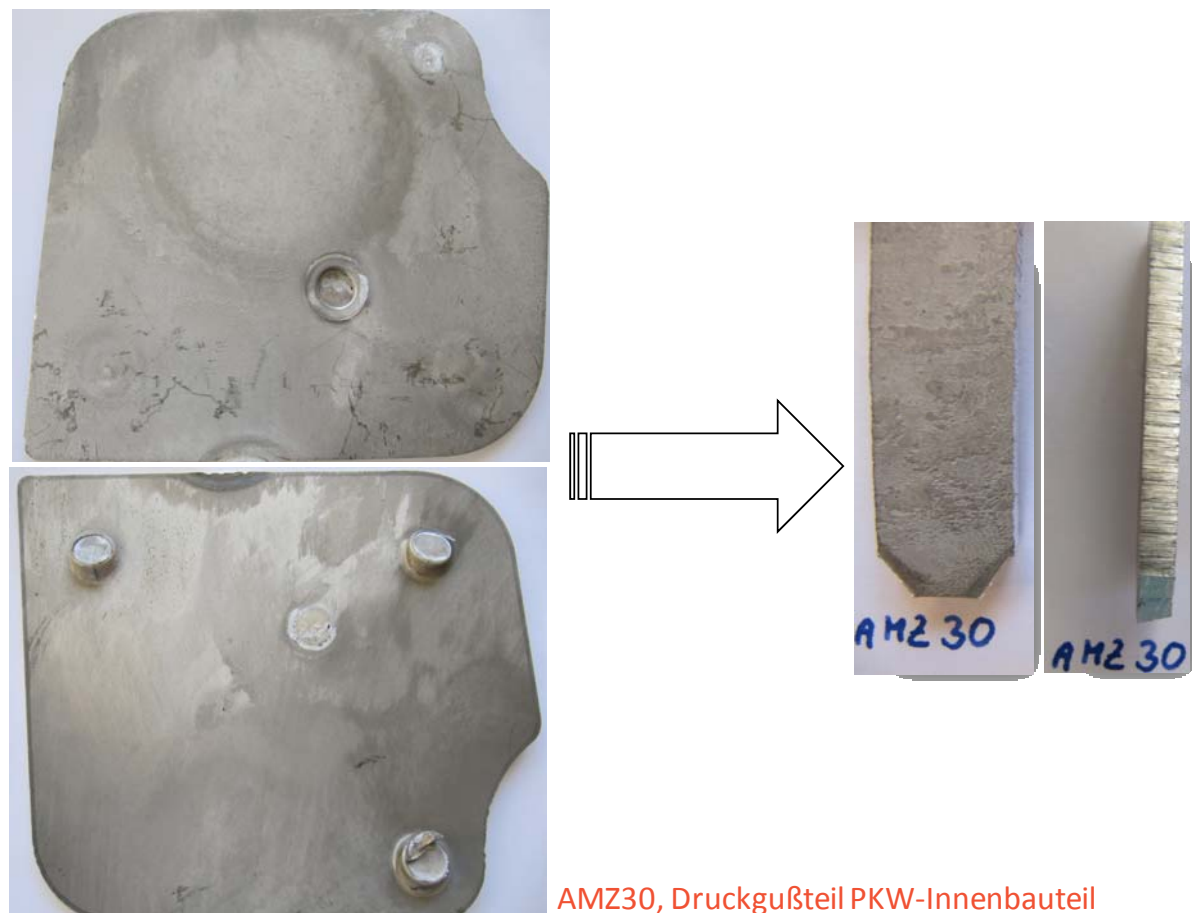


Abb. 69: Ausgangswerkstücke (AMZ30-Druckgußteil) zur Prüfkörperherstellung

6.3.1 Potentiodynamische SPK an gereinigten Prüfkörpern

Die Untersuchungen beschränkten sich auf die Legierungswerkstoffe AZ91D und AMZ30. Die Prüfkörperpräparation mit Ausnahme der Applikation des Kantenschutzes erfolgte vor dem Reinigungsschritt. Die Standzeit zwischen dem Abschluss des Reinigungsvorganges und dem Messbeginn betrug einheitlich 30 Minuten bis 60 Minuten.

Folgende 3 Reinigungs- (Entfettungs-)varianten wurden untersucht.

- 1) 10 min mit Isopropanol unter Ultraschalleinwirkung, anschließendes Spülen mit wasserfreiem Aceton $\equiv$ REFERENZ
- 2) 4 min mit Gardoclean GC T5374/1 // 3 %ig bei 60°C, anschließendes Spülen mit Leitungswasser und VE-Wasser, Trocknen im Umlufttrockenschrank 10 min bei 80°C
- 3) 7 min mit P3 almeco 18 // 3,5%-ig bei 75°C, anschließendes Spülen mit Leitungswasser und VE-Wasser, Trocknen im Umlufttrockenschrank 10 min bei 80°C

Die nachfolgenden Diagramme in

Abb. 70 und

Abb. 71 fassen die Ergebnisse (Mittelwerte und Messwertstreuungen) zusammen. Ausgewiesen wird der nach dem Faradayschen Gesetz berechnete stromproportionale Masseverlust durch elektrochemische Korrosionsvorgänge.

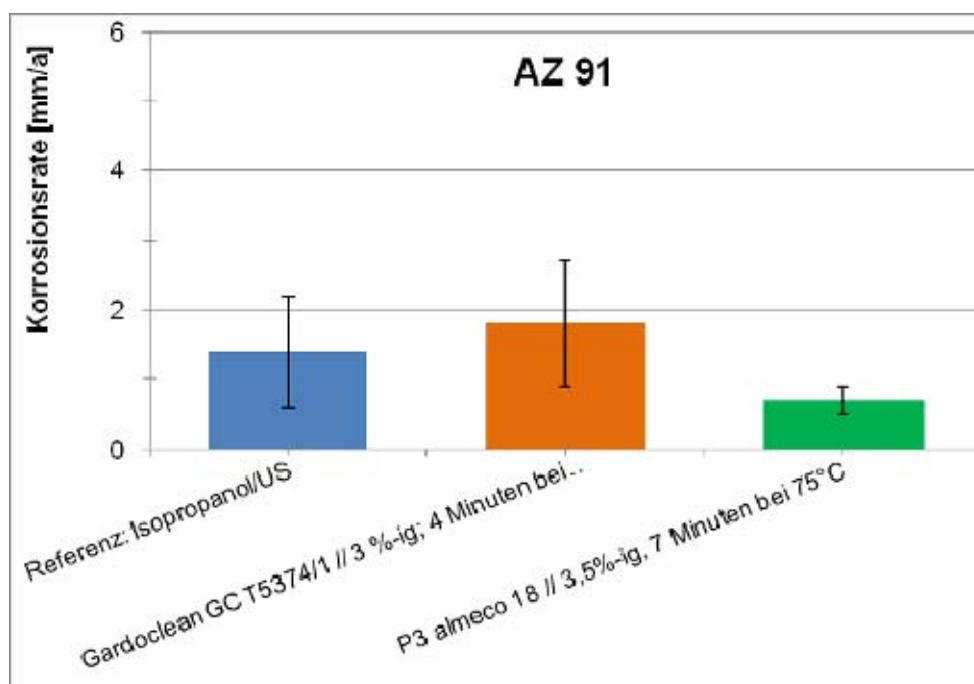


Abb. 70: Durchschnittliche Masseverluste für Magnesium AZ91D nach dem Reinigungsschritt

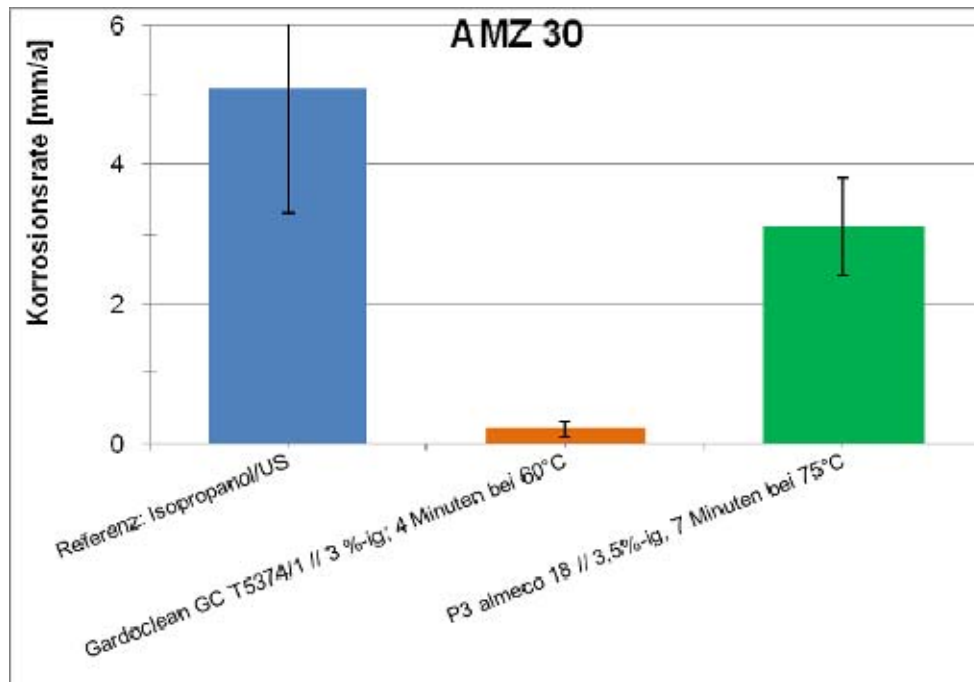


Abb. 71: Durchschnittliche Masseverluste für Magnesium AMZ30 nach dem Reinigungsschritt

Fazit:

Eine alleinige Reinigung/Entfettung der Oberfläche bewirkt keinen einheitlichen definierten Oberflächenzustand. Die korrosionsbedingten Masseverluste beim Reinigen mit der Referenz (Isopropanol, US) sind für AMZ30 25-mal so hoch wie die, für das Reinigen mit Gardoclean. Beim AMZ 30 bewirkt eine Reinigung mit P3 almeco 18 eine Verbesserung um den Faktor 1.5 gegenüber der Isopropanol-Ultraschallentfettung.

Für AZ91 sind die Korrosionsraten aller drei Reinigungsverfahren vergleichbar.

Sowohl AZ91D als auch AMZ30 sind Druckgusslegierungen. Der Gießprozess bedarf des Einsatzes von Trennmitteln. Die Ergebnisse zeigen auf, dass durch die alleinige Reinigung die Trennmittel vermutlich nicht komplett von der Magnesiumoberfläche entfernt werden können. Damit verbunden ist eine unterschiedlich hohe Korrosionsneigung mit entsprechenden Masseverlusten.

6.3.2 Gravimetrische Beizabtragsbestimmung

6.3.2.1 Untersuchungsteil 1

Zur Untersuchung der Beizwirkung wurde gravimetrisch der Masseabtrag durch Differenzwägung jeweils als Dreifachmessung bestimmt. Dem Beizprozess vorgeschaltet war die Werkstückreinigung/-Entfettung. Diese wurde einheitlich mit dem Referenzverfahren - Ultraschallentfettung/Isopropanol; 10min - durchgeführt.

In den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen werden die Ergebnisse diskutiert. Im ersten Teiluntersuchungsschritt wurden diverse Beizlösungen (organische Säuren und Mineralsäuren) getestet. Tab. 53 gibt eine Übersicht. In den Untersuchungen wurde die Beizdauer für einen Beizabtrag von ungefähr 5µm ermittelt, die Tabellenzeilen sind jeweils in grauer Farbe hinterlegt. Mit diesen Beizparametern wurden AZ91D- und AMZ30-Pürfkörper hergestellt und mittels potentiodynamischer SPK-Untersuchung charakterisiert. Die Ergebnisse sind im Punkt 6.3.3.1 zusammengefasst.

Tab. 53: Erprobung der Beizmedien für den Legierungswerkstoff AMZ 30, Bestimmung des Beizabtrages in g/m² sowie in µm

Zusammensetzung des Beizbades	Beizdauer [s]	Beizabtrag [g/m ²]	Beizabtrag [µm]
Referenz: 20 Vol% Eisessig // 50g/l NaNO ₃	90	34,5	19,2
	30	10,8	5,9
Gardoclean GC T 5491 // 40°C	120	7,1	3,9
Chemacid 3610 // 50-55°C	30	49,3	27,2
	10	13,5	7,4
Milchsäure: 15 Vol; RT	90	40,8	22,7
	60	28,3	15,7
	25	11,3	6,3
Zitronensäure 15 Vol; RT	90	37,0	20,6
	45	18,0	9,9
	25	10,3	5,7
Weinsäure 15 Vol; RT	90	33,2	18,4
	30	11,1	6,1
	25	8,3	4,6
Weinsäure 10Vol% // H ₂ SO ₄ 5Vol% (1:1)	90	117,6	65,4
Weinsäure 5Vol% // H ₂ SO ₄ 2,5Vol% (1:1)	90	8,9	5,0
(COOH) ₂ -10%-ig; RT	90	158,8	88,2
	45	76,7	42,4
(COOH) ₂ -7,5%-ig; RT	90,0	86,4	47,7
	45,0	41,5	22,9
(COOH) ₂ -5%-ig; RT	90	23,9	13,3
	40	8,8	4,9
H ₃ PO ₄ , 75-%ig, RT	60	9,9	5,5

6.3.2.2 Untersuchungsteil 2

Für die Untersuchungen wurden sowohl komplette Bauteile (AZ91D) mit einer Fläche von rd. 535 cm² als auch Prüfplatten der Abmaße 100mm x 55mm x Materialstärke (AMZ30, ZE10, AZ31) mit einer Fläche von rd. 116 cm² verwendet. In die Untersuchungen wurden Phosphorsäure als Vertreter der Mineralsäuren sowie Oxalsäure und Weinsäure einbezogen.

Es zeigt sich, dass die Beizwirkung der Säuren sehr unterschiedlich ist. Es kommt hinzu, dass durch die Magnesiumlegierungsbestandteile der Beizabtrag bei einer bestimmten Säurekonzentration sehr unterschiedlich ausfällt, siehe Tabellen 54 bis 56 und Abb. 72, Abb. 73 und Abb. 74:

Bei einer Beizzeit von 90 Sekunden würde der Dickenverlust für alle in die Untersuchungen einbezogenen Legierungen im Bereich von 5µm bzw. deutlich höher ausfallen, siehe Abb. 72.

Tab. 54: Gravimetrisch ermittelte Masseverluste für AZ91D beim Beizen

Beizmedium	Konzentration	30s Beizabtrag [g/m ²]	60s Beizabtrag [g/m ²]	90s Beizabtrag [g/m ²]	30s Beizabtrag [μm]	60s Beizabtrag [μm]	90s Beizabtrag [μm]
H ₃ PO ₄	5 Vol-%	15,1	17,4	20,5	8,7	10,0	11,8
H ₃ PO ₄	10 Vol-%	12,5	40,1	62,7	7,2	23,1	36,0
H ₃ PO ₄	75 Vol-%	21,9	33,5	43,0	12,6	19,2	24,7
C ₄ H ₆ O ₆	5 Vol-%	3,4	6,3	8,8	1,9	3,6	5,1
C ₂ H ₂ O ₄	5 Vol-%	13,0	15,4	18,0	7,5	8,9	10,3

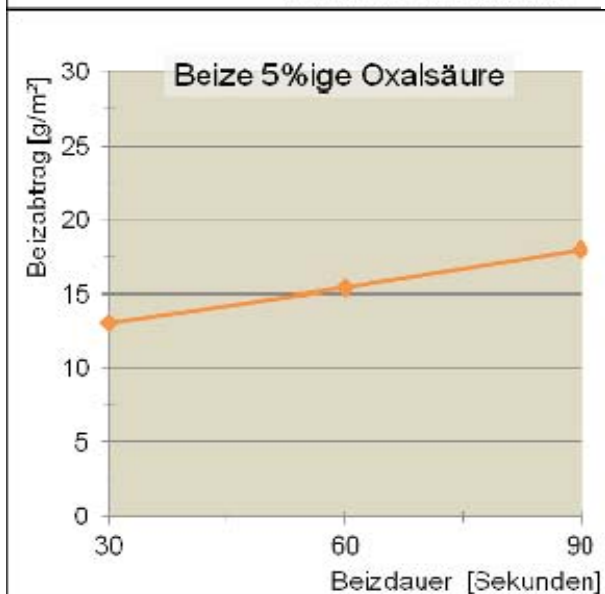
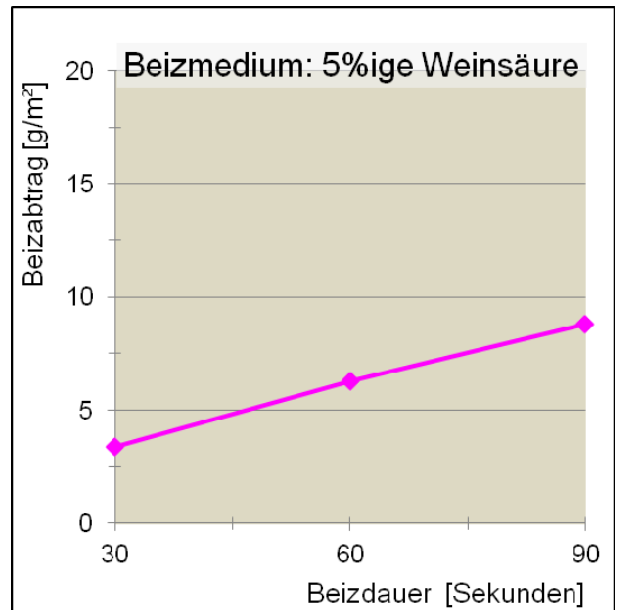
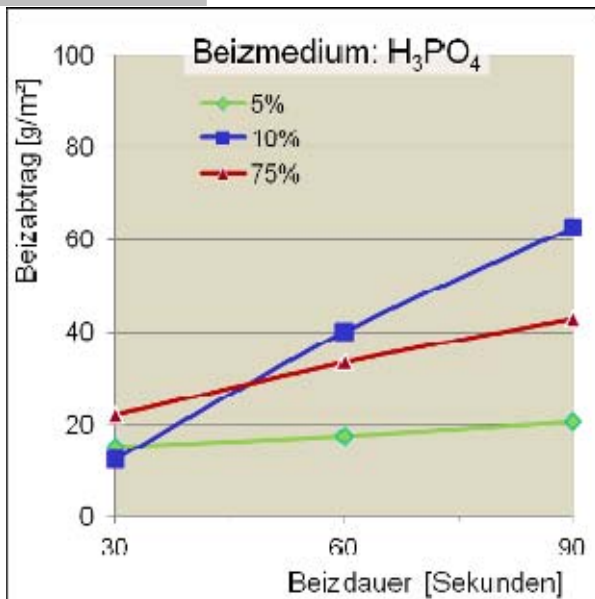


Abb. 72, Abb. 73 und Abb. 74:
Gravimetrisch ermittelte Beizabträge, bestimmt
für den Legierungswerkstoff AZ91D

Tab. 55: Gravimetrisch ermittelte Masseverluste für ZE10 beim Beizen

Beizmedi- um	Konzentrati- on	30s Beizabtrag [g/m ²]	60s Beizabtrag [g/m ²]	90s Beizabtrag [g/m ²]	30s Beizabtrag [µm]	60s Beizabtrag [µm]	90s Beizabtrag [µm]
H ₃ PO ₄	5 Vol-%	4,8	9,5	30,4	2,7	5,4	17,5
H ₃ PO ₄	10 Vol-%	5,2	25,4	63,7	3,0	14,6	36,6
H ₃ PO ₄	75 Vol-%	8,6	9,2	10,3	5,0	5,3	5,9
C ₄ H ₆ O ₆	5 Vol-%	4,7	7,4	12,9	2,7	4,2	7,4
C ₂ H ₂ O ₄	5 Vol-%	4,9	10,4	19,7	2,8	6,0	11,3

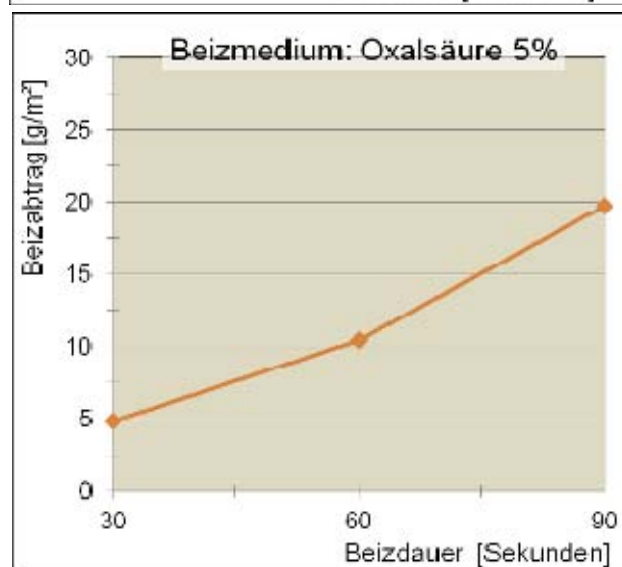
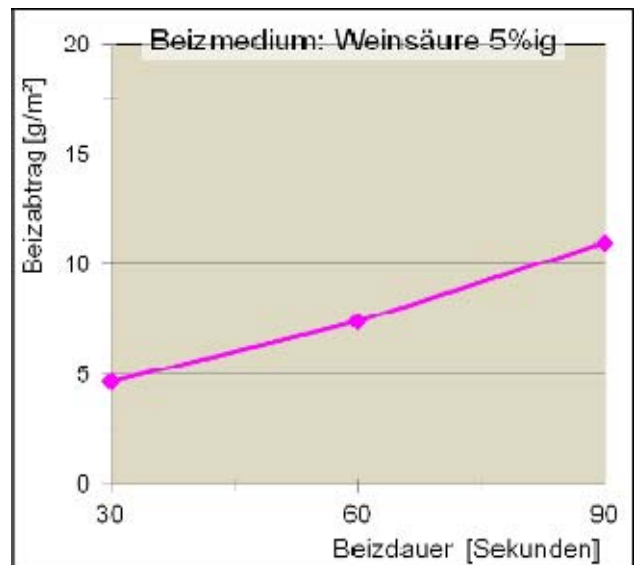
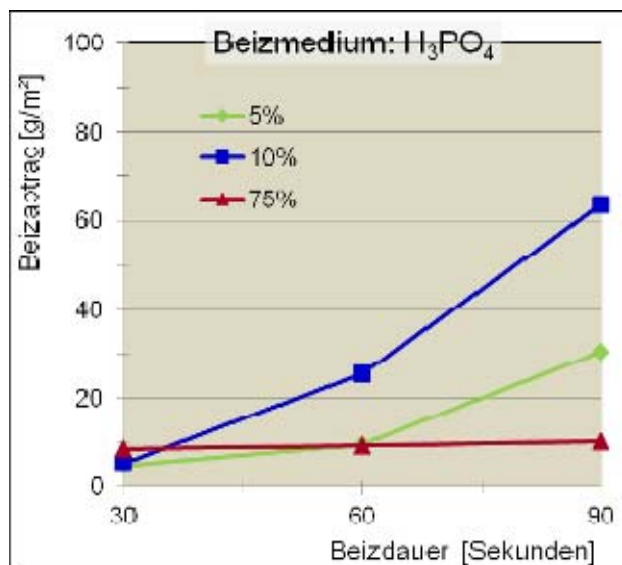


Abb. 75, Abb. 76 und Abb. 77:
Gravimetrisch ermittelte Beizabträge, bestimmt
für den Legierungswerkstoff ZE10

Tab. 56: Gravimetrisch ermittelte Masseverluste für AZ31 beim Beizen

Beizmedium	Konzentration	30s Beizabtrag [g/m ²]	60s Beizabtrag [g/m ²]	90s Beizabtrag [g/m ²]	30s Beizabtrag [µm]	60s Beizabtrag [µm]	90s Beizabtrag [µm]
H ₃ PO ₄	5 Vol-%	3,1	6,6	11,1	1,8	3,8	6,4
H ₃ PO ₄	10 Vol-%	17,6	52,5	83,4	10,1	30,1	47,9
H ₃ PO ₄	75 Vol-%	8,6	11,5	13,9	4,9	6,6	8,0
C ₄ H ₆ O ₆	5 Vol-%	3,7	7,0	13,7	2,1	4,0	7,9
C ₂ H ₂ O ₄	5 Vol-%	7,2	14,6	26,3	4,1	8,4	15,1

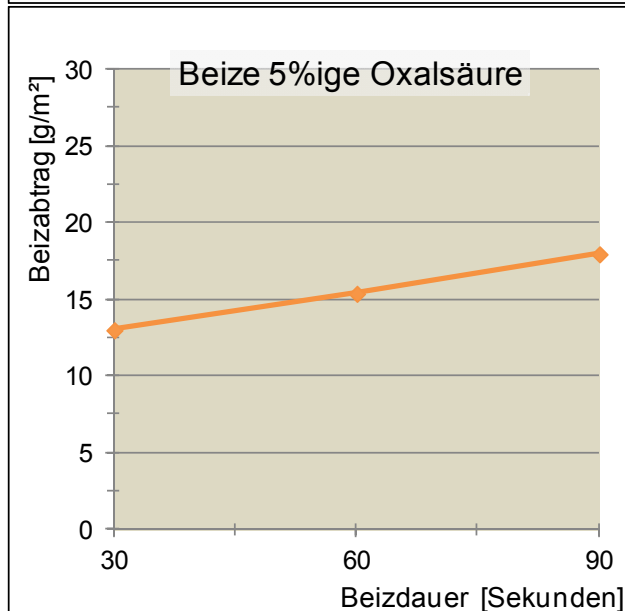
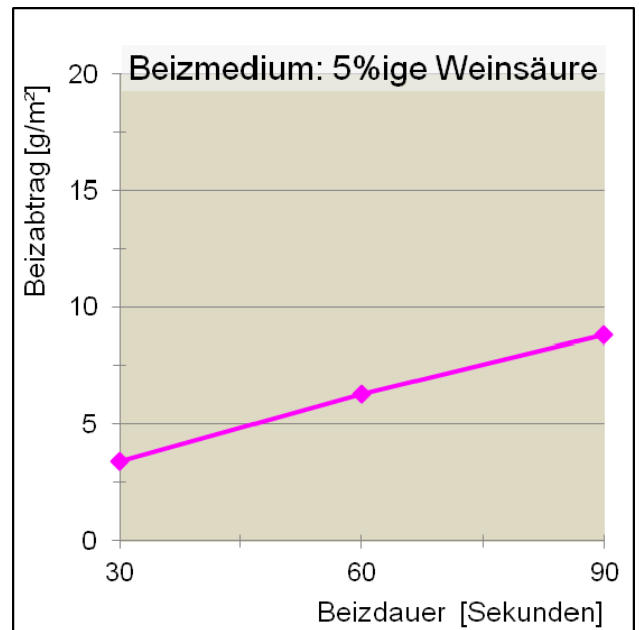
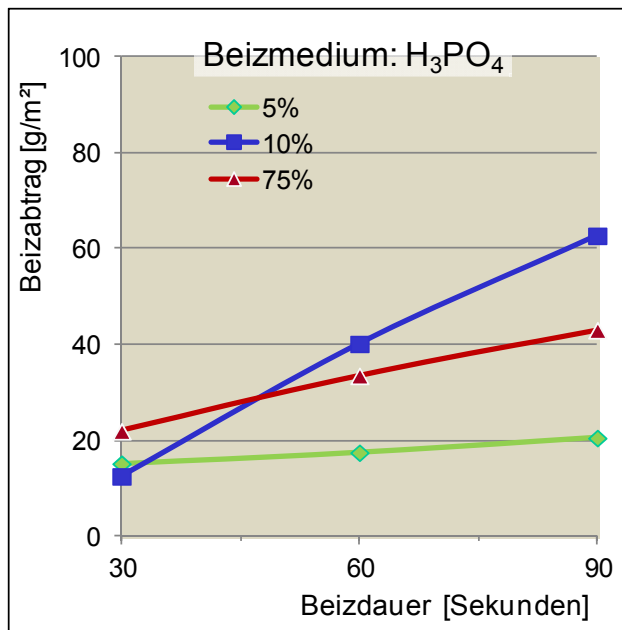


Abb. 78, Abb. 79 und Abb. 80:
Gravimetrisch ermittelte Beizabträge, bestimmt
für den Legierungswerkstoff AZ31

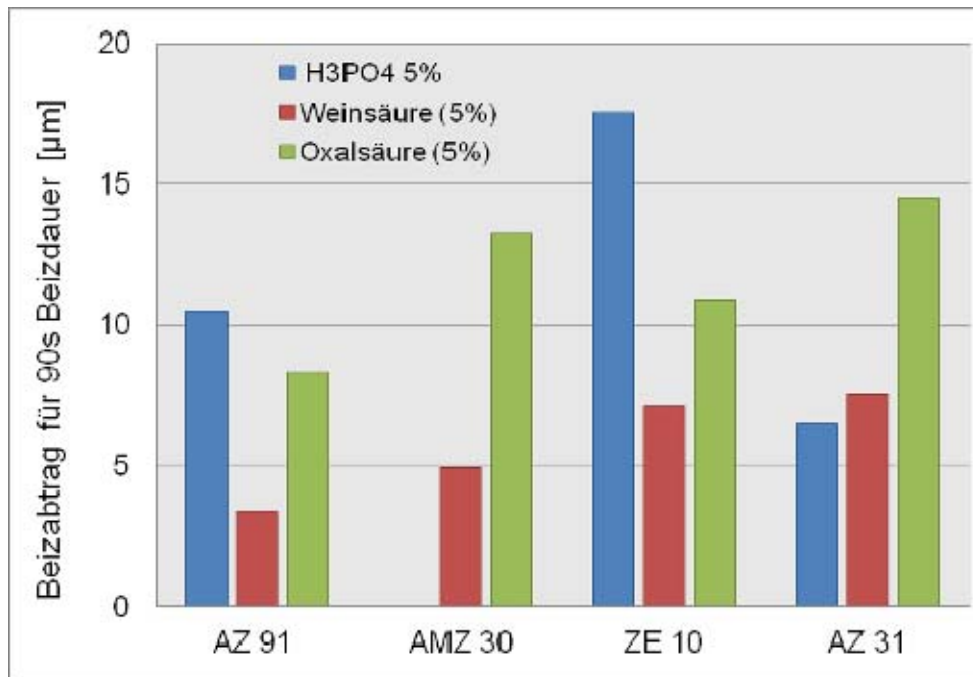


Abb. 81: Dickenverlust in µm (Beizabtrag) für die Beizzeit 90 Sekunden in Abhängigkeit vom Beizmedium und der Magnesiumlegierung

6.3.3 Potentiodynamische SPK an gereinigten und anschließend gebeizten Prüfkörpern

6.3.3.1 Untersuchungsteil 1

Mit den aus dem Untersuchungsabschnitt 6.3.2.1 ermittelten Beizparametern wurden Prüfkörper zur SPK-Untersuchung hergestellt. Die Untersuchungen ergaben die in Abbildung gezeigten Ergebnisse. Aufgetragen ist die Korrosionsstromdichte. Je höher der Wert für die Korrosionsstromdichte ist, desto stärker ist die Metallauflösung und damit die Dickenabnahme.

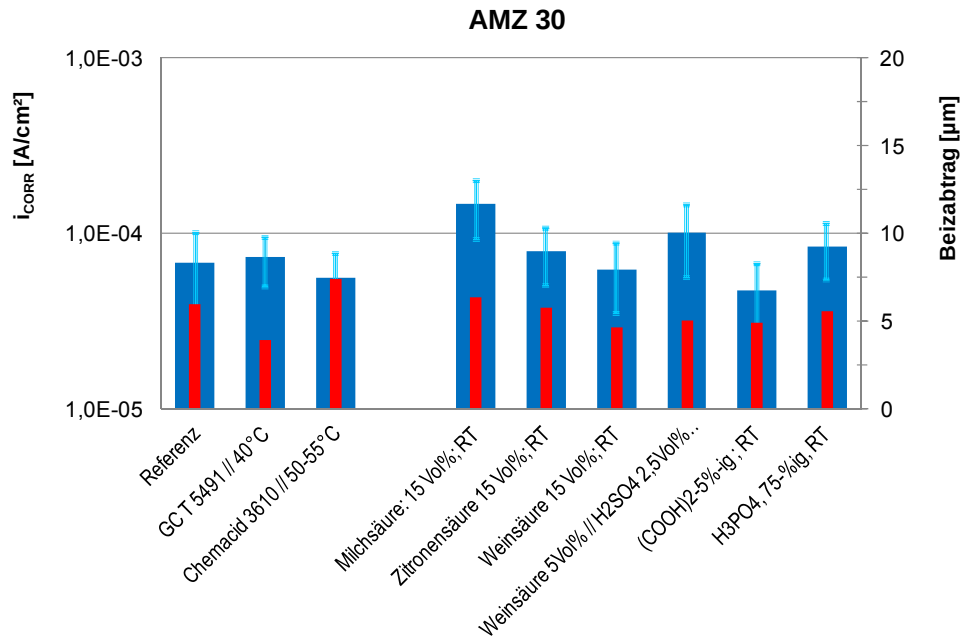


Abb. 82: Korrosionsstromdichte und Dickenverlust für den Legierungswerkstoff AMZ 30 unter Variation der Beizmedien, die Beizzeiten für das jeweilige Beizmedium wurden so gewählt, dass ein Dickenverlust von rd. 5µm erzielt wird

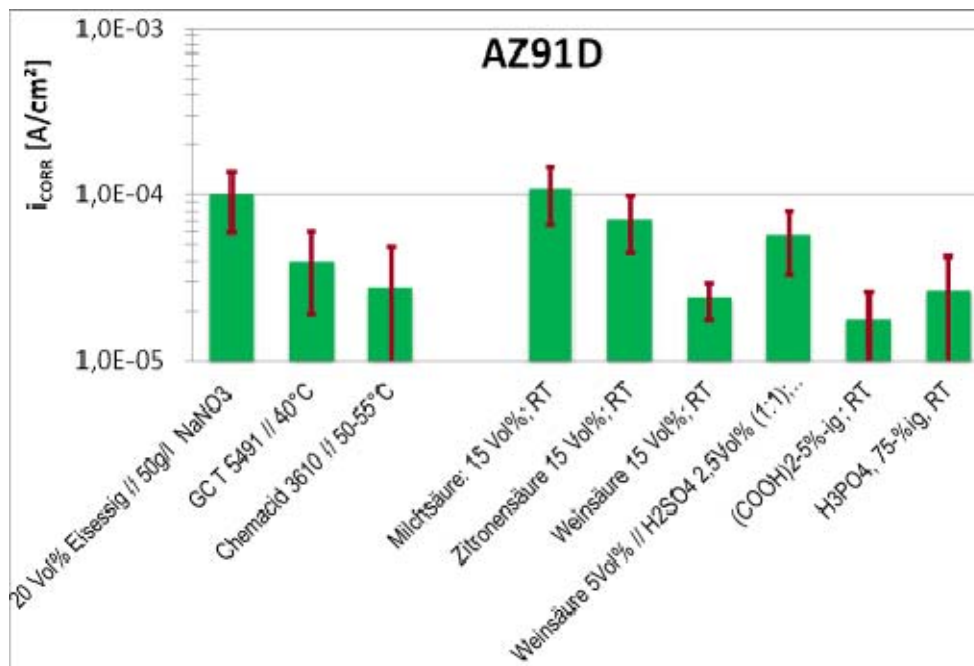


Abb. 83: Korrosionsstromdichte für den Legierungswerkstoff AZ 91D unter Variation der Beizmedien, als Beizzeiten für das jeweilige Beizmedium wurden die von AMZ30 gewählt

Fazit:

AMZ 30: Die Korrosionsstromdichten sind nahezu unabhängig vom Beizmedium. Diese Aussage ist gültig für einen Materialabtrag von ca. 5µm.

AZ91D: Die Korrosionsstromdichten sind in gewissem Maß vom Beizmedium abhängig. Dabei gilt es zu beachten, dass die ermittelten Beizzeiten für einen 5µm-Beizabtrag von AM30 auf AZ91D übertragen wurden. Dieser Schritt war zum damaligen Untersuchungszeitpunkt notwendig, da die Oberfläche der komplexen AZ91-Bauteile nicht bekannt war.

Allein unter dem Aspekt des Ausmaßes bzw. der Geschwindigkeit der elektrochemischen Korrosionsvorgänge sind folgende Beizmedien für AZ91D und AMZ30 positiv hervorzuheben: Weinsäure 15-%ig, Oxalsäure 5-%ig, H_3PO_4 75-%ig
Nachfolgend ist aufgeführt, in welchem Ausmaß der Korrosionsvorgang durch das Beizen im Vergleich zum Reinigen/Entfetten zurückgedrängt werden kann.

	AMZ 30	AZ91D
Weinsäure 15-%ig	i_{CORR} = 30% nach Entf.	i_{CORR} = 25% nach Entf.
Oxalsäure 5-%ig	i_{CORR} = 21% nach Entf.	i_{CORR} = 20% nach Entf.
H_3PO_4 75-%ig	i_{CORR} = 38% nach Entf.	i_{CORR} = 30% nach Entf.

Sämtliche weiteren Untersuchungen wurden im Untersuchungsteil 2 unter Verwendung dieser Beizmedien durchgeführt.

6.3.3.2 Untersuchungsteil 2

In der nachfolgenden Übersicht sind die Varianten der Prüfkörperherstellungen für die SPK-Untersuchungen zusammengestellt. In die Untersuchungen wurden die 4 Legierungswerkstoffe einbezogen.

Entfettung	4 min GC 5374 bei 60°C; Nachspülen: mit Wasser 30s tauchen				
Beizung	Beizdauer [s]				
Beizbad	A	B	C		
H_3PO_4 , 5%-ig bei RT (P)	30	90	180	pH=1	
Oxalsäure, 5%-ig, bei RT (O)	30	90	180	pH=2	
Weinsäure, 5%-ig, bei RT (W)	30	90	180	pH=2	
20 Vol% Eisessig // 50g/l $NaNO_3$ (E)	30	90	180	pH=1	
nach dem Beizen:					
1x Leitungswasser, tauchen unter schwenken für 30s					
1x VE-Wasser, tauchen unter schwenken für 30s					
1x VE-Wasser, tauchen unter schwenken für 30s, letztes Spülbad sehr häufig wechseln, damit der Leitwert < 10µS/m ist					
Trocknung:					
Umlufttrockenschrank	10min / 80°C				

Es ergaben sich die folgenden Ergebnisse, die Darstellung erfolgt in Diagrammform.

Entfettung: GC 5374, 60°C; Beizung: H_3PO_4 5%ig, RT, Abb. 84 bis Abb. 86

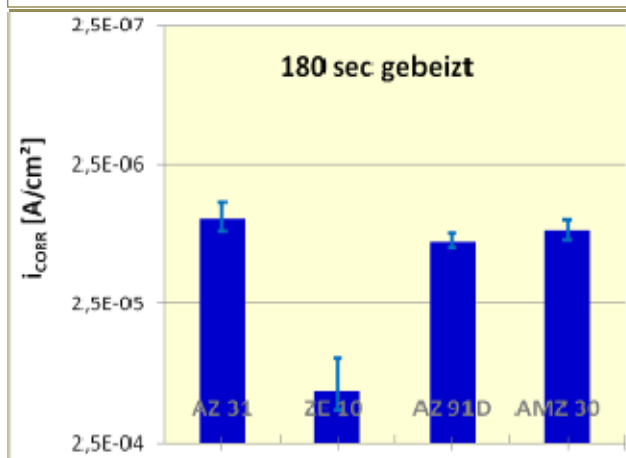
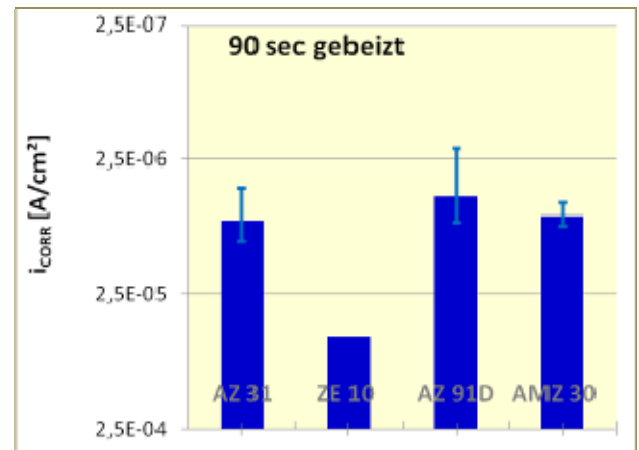
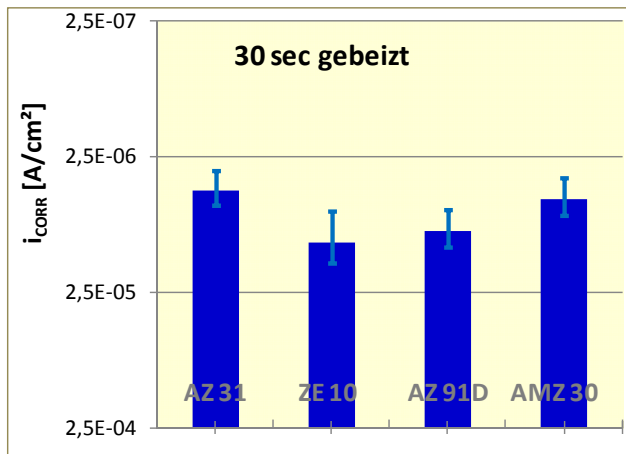


Abb. 84, Abb. 85 und Abb. 86:
Korrosionsstromdichte i_{CORR} für die Beizlösung H_3PO_4 5%-ig, Untersuchung in Abhängigkeit von der Beizdauer

Entfettung: GC 5374, 60°C; Beizung: Oxalsäure $C_2H_2O_4$, 5 %ig, RT, Abb. 87 bis Abb. 89

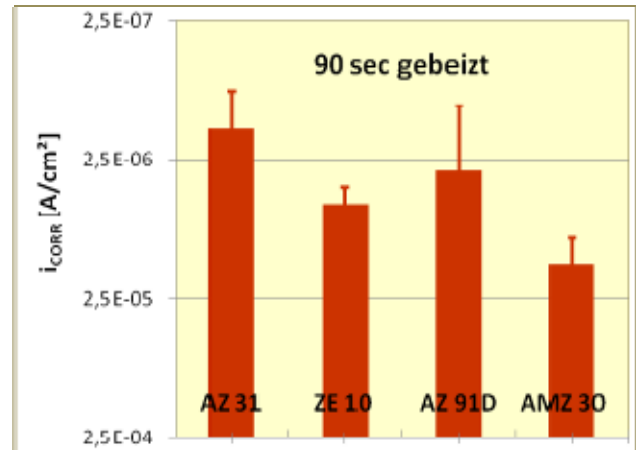
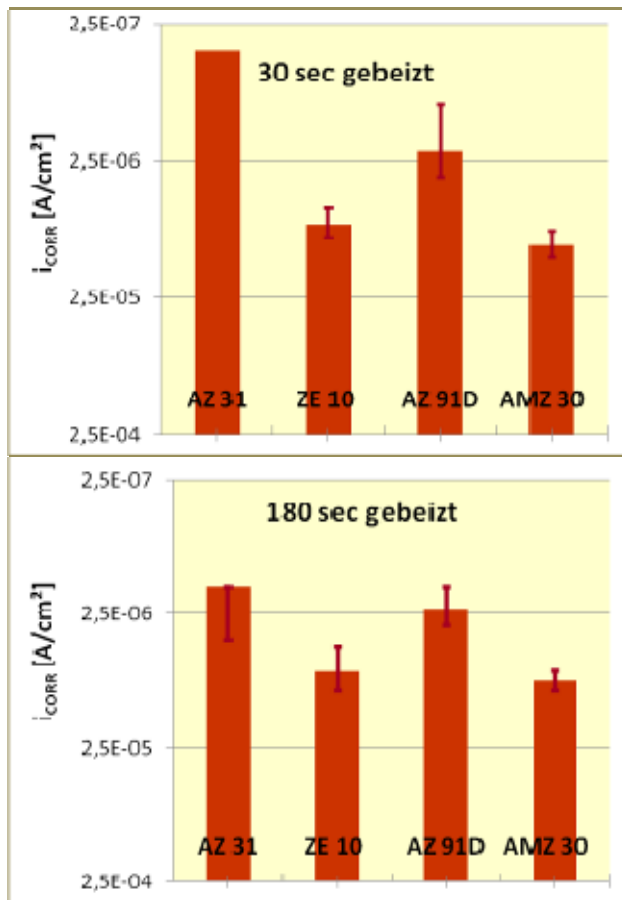


Abb. 87, Abb. 88 und Abb. 89:
Korrosionsstromdichte i_{CORR} für die Beizlösung
Oxalsäure $C_2H_2O_4$ 5%-ig, Untersuchung in Ab-
hängigkeit von der Beizdauer

Entfettung: GC 5374, 60°C; Beizung: Weinsäure $C_4H_4O_6$, 5 %-ig, RT, Abb. 90 bis Abb. 92

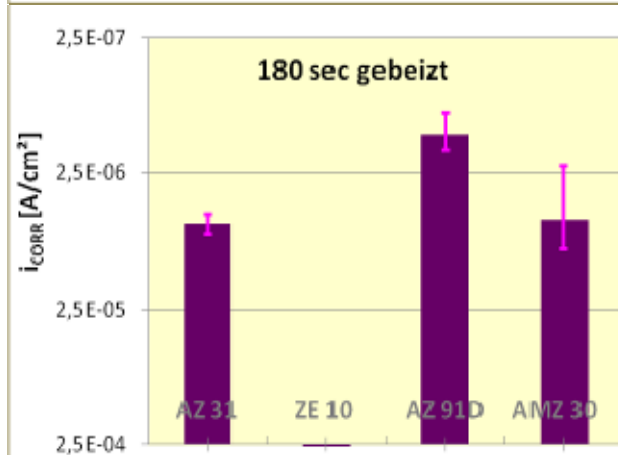
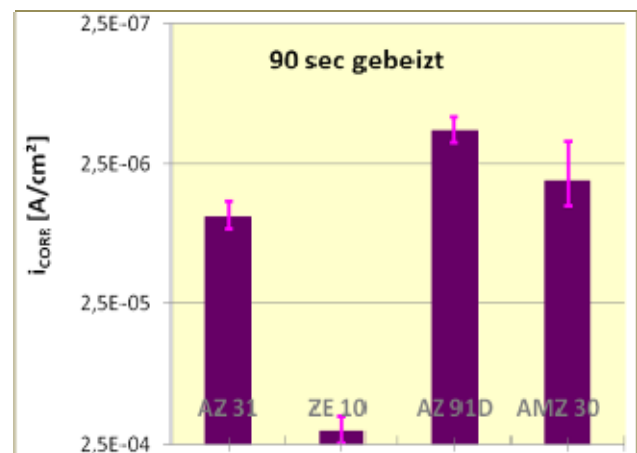
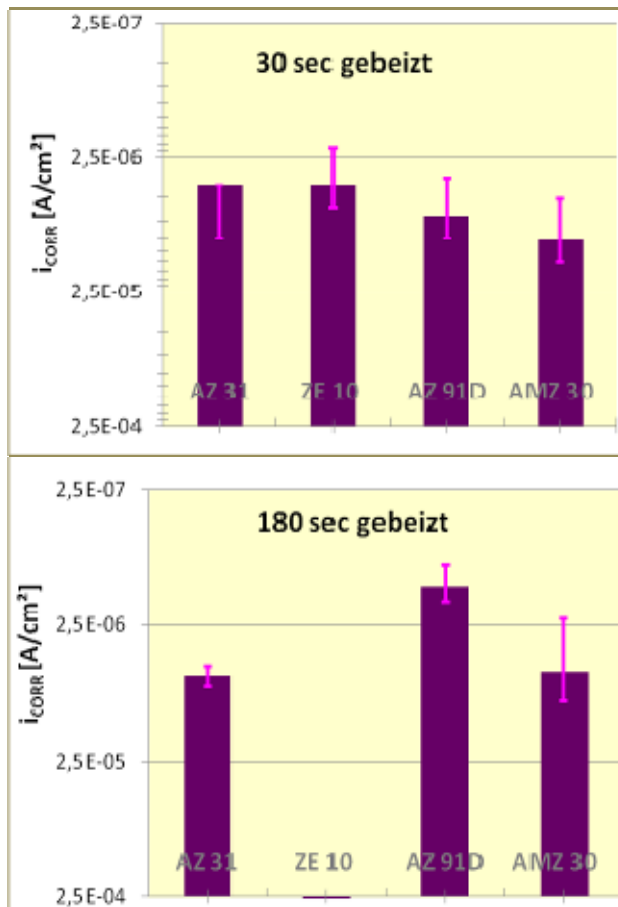


Abb. 90, Abb. 91 und Abb. 92:
Korrosionsstromdichte i_{CORR} für die Beizlösung
Weinsäure $C_4H_4O_6$ 5%-ig, Untersuchung in Ab-
hängigkeit von der Beizdauer

Entfettung: GC 5374, 60°C; Beizung: Referenz 20 Vol% Eisessig // 50g/L NaNO₃, RT, 5 %ig, RT.
Abb. 93 bis Abb. 95

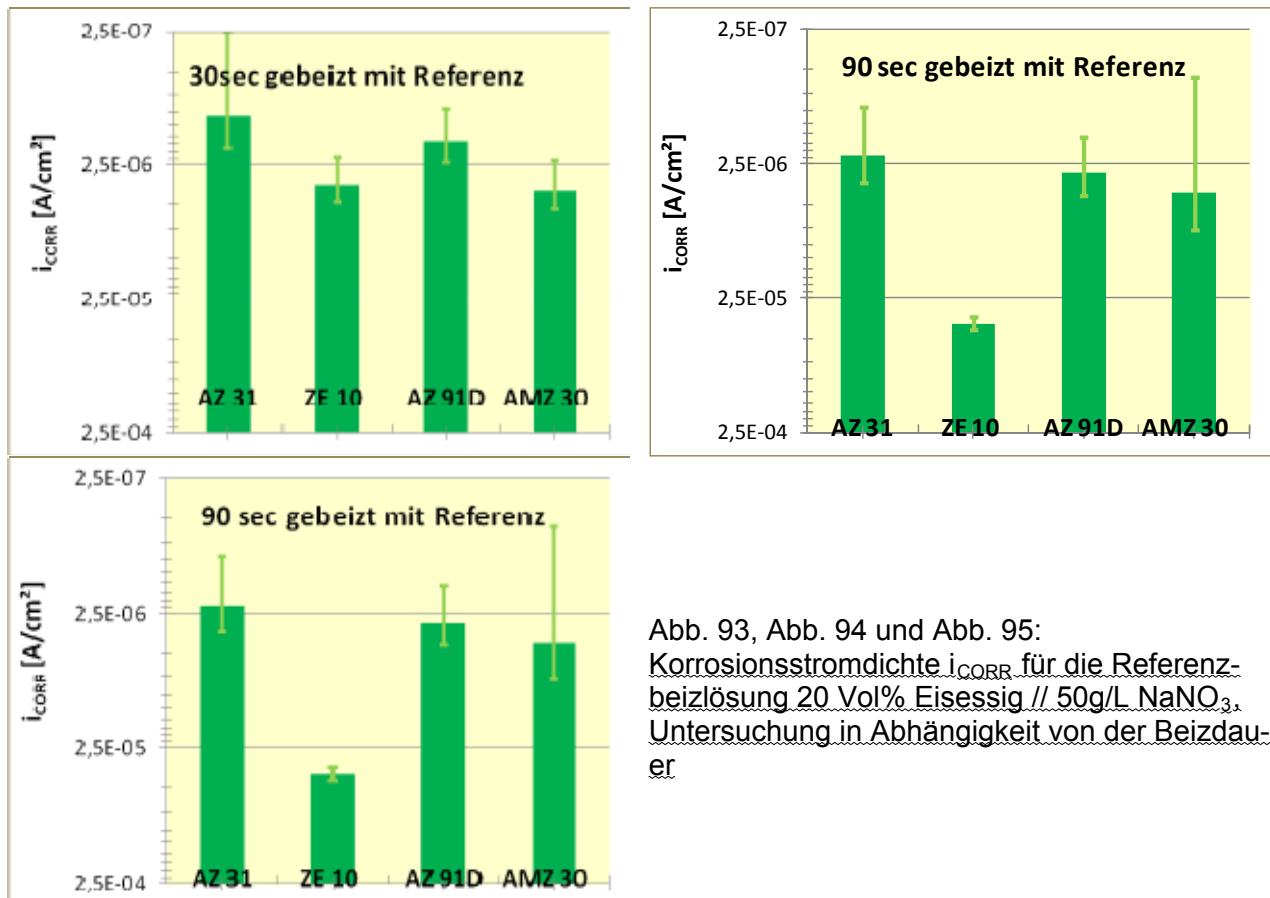


Abb. 93, Abb. 94 und Abb. 95:
Korrosionsstromdichte i_{CORR} für die Referenz-
beizlösung 20 Vol% Eisessig // 50g/L NaNO₃,
Untersuchung in Abhängigkeit von der Beizdauer

Sowohl beim Beizen mit Phosphorsäure als auch beim Beizen mit Weinsäure konnte festgestellt werden, dass Beizzeiten von 90 bzw. 180 Sekunden negative Auswirkungen auf die Korrosionsstromdichte von ZE10-Prüfkörpern haben. In Ansätzen ist dieser Effekt auch für die Referenzbeizlösung zu erkennen. Mit längerer Beizzeit erhöht sich die Korrosionsstromdichte i_{CORR} , d.h. die Geschwindigkeit der Korrosionsvorgänge und damit der Materialabtrag nehmen zu.

Inwiefern selbst nach dem Beizen die in den oberflächenanalytischen Untersuchungen gefundenen lokalen Kohlenstoffanreicherungen (organische Verunreinigungen) bzw. die Zn-Anreicherungen (bis zu 12%) für dieses Phänomen verantwortlich sind, kann nur beantwortet werden.

In den

Abb. 96,

Abb. 97 und

Abb. 98 werden die berechneten stromproportionalen Masseverluste in Diagrammform ausgewiesen. Bei getrennter Betrachtung dieser Werte ohne Beachtung von Zusammenhängen würde aufgrund der außerordentlich hohen Masseverluste für die ZE10-Legierung nur Oxalsäure als einheitliches Beizmedium für die untersuchten Legierungswerkstoffe in Frage kommen. Eine Beschränkung der Beizzeit auf 30 Sekunden, hier würden sich die Legierungswerkstoff bezüglich der Korrosionsstromdichte ähnlich verhalten, ist ebenfalls nicht zweckmäßig, da der Materialabtrag weniger als 5 µm beträgt und die Gefahr der Anwesenheit von auf der Oberfläche verbliebenen korrosionsstimulierenden Oberflächenanreicherungen zu groß wäre.

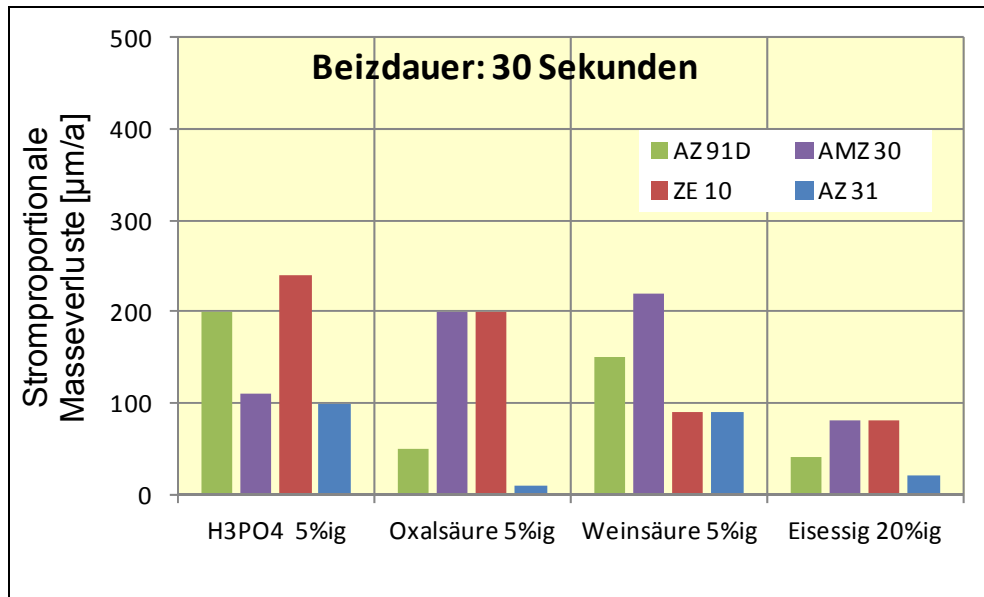


Abb. 96: Berechnete stromproportionale Masseverluste infolge des Beizens bei einer Beizdauer von 30 Sekunden

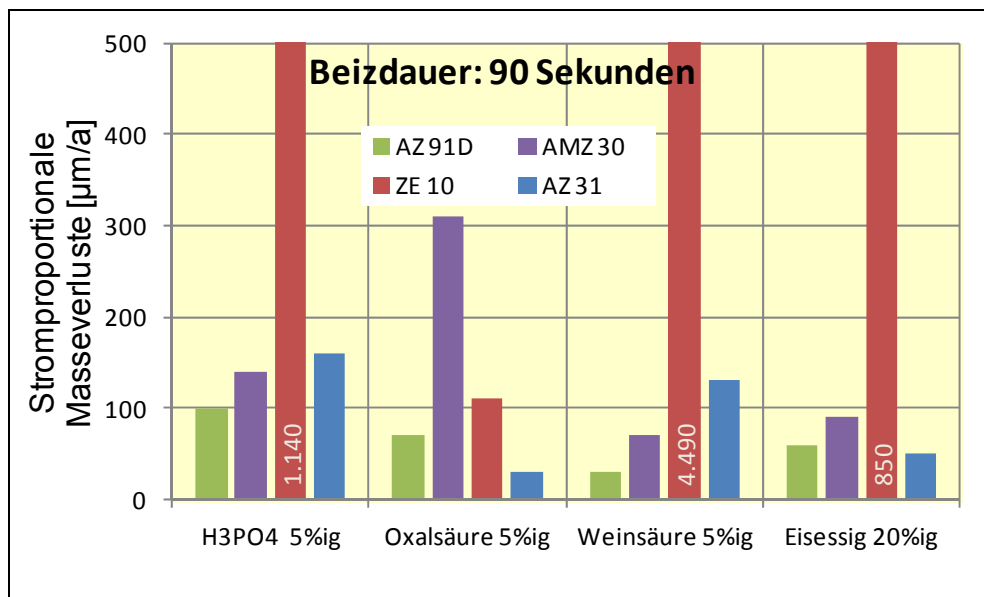


Abb. 97: Berechnete stromproportionale Masseverluste infolge des Beizens bei einer Beizdauer von 90 Sekunden

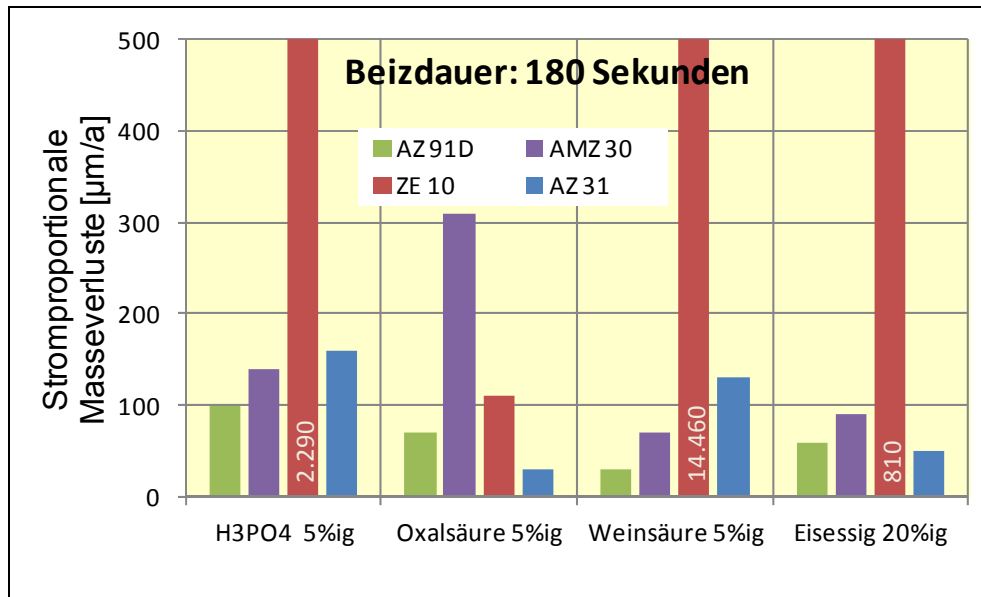


Abb. 98: Berechnete stromproportionale Masseverluste infolge des Beizens bei einer Beizdauer von 180 Sekunden

6.3.3.3 Beizen mit unterschiedlich konzentrierter Phosphorsäure

Aufgrund der Ergebnisse unter Punkt 6.2. wurde die Phosphorsäure als Beizmedium favorisiert. Ein positiver Fakt ist, dass sich Phosphor an der Oberfläche anreichert, was einer Phosphatschichtbildung zuzuordnen ist. Nachfolgend wurde in SPK-Messungen die Konzentrationsabhängigkeit der Korrosionsstromdichte vom Beizmedium Phosphorsäure untersucht. Abweichend von der vorangegangenen Vorgehensweise unter Punkt 6.3.3.2 erfolgte die Reinigung/Entfettung der Prüfkörper durch Ultraschallentfettung in Isopropanol. Die Beizdauer betrug einheitlich 90 Sekunden.

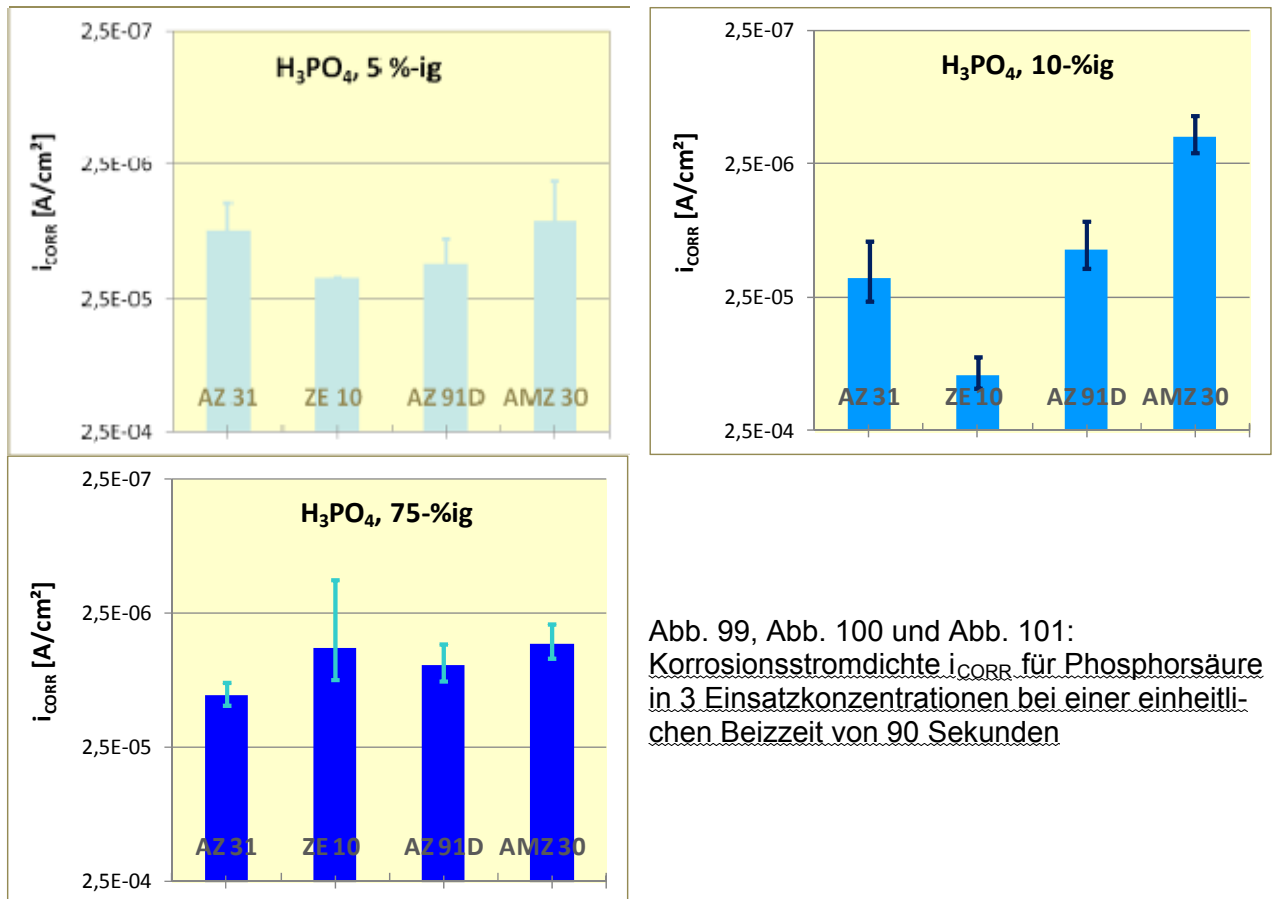


Abb. 99, Abb. 100 und Abb. 101:
Korrosionsstromdichte i_{CORR} für Phosphorsäure
in 3 Einsatzkonzentrationen bei einer einheitli-
chen Beizzeit von 90 Sekunden

Die besten Ergebnisse werden mit der 75-%igen Phosphorsäure erzielt. Die Korrosionsstromdichten der 4 Legierungswerkstoffe sind vergleichbar und im Vergleich mit der 5-%igen H₃PO₄ noch niedriger. Bei der 10-%igen Phosphorsäure wiederum konnte die Erscheinung des Anstiegs der Korrosionsstromdichte für ZE10 beobachtet werden. In

Abb. 102 sind die berechneten stromproportionalen Masseabträge zusammengefasst.

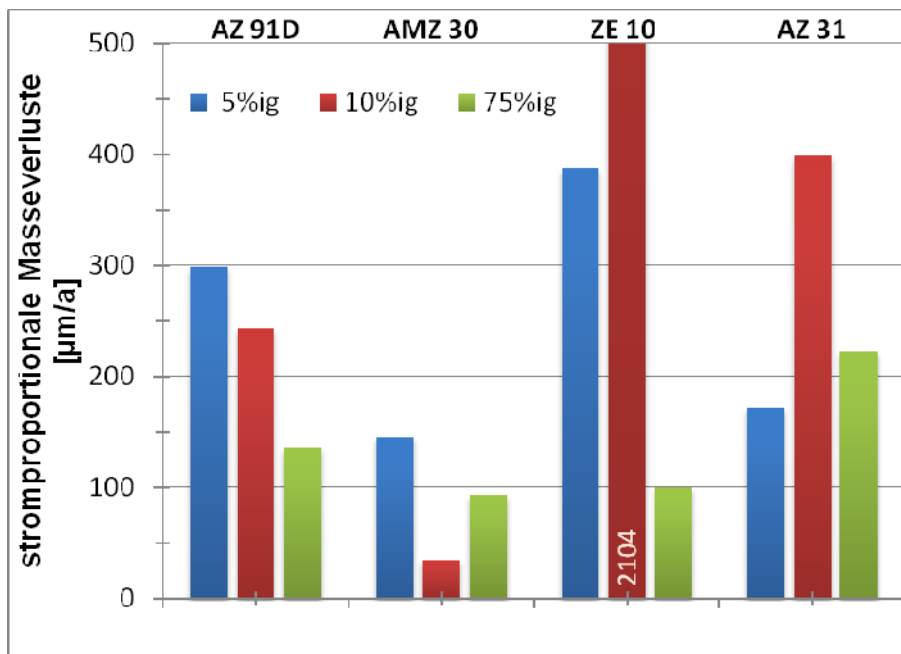


Abb. 102: Stromproportionale Masseverluste beim Beizen mit Phosphorsäure in unterschiedlichen Konzentrationen

6.3.4 Filiformkorrosionstest an entfetteten, gebeizten und lackierten Bauteilen

Unmittelbar im Anschluss an die Schritte Entfetten und Beizen wurden die Prüfkörper KT-lackiert.

Für die Prozessschritte Reinigung und Beizung ergibt sich folgende Probenmatrix.

Legierungswerkstoff	iLF-Codierung			
AZ31	4			
ZE 10	3			
AMZ30	2			
AZ91	1			
Entfettung	10 min Ultraschallentfettung//Isopropanol			
Beizung	Beizdauer [s]			
Beizbad	A	B	C	
H ₃ PO ₄ , 5%-ig bei RT (P)	30	90	180	pH=1
Oxalsäure, 5%-ig, bei RT (O)	30	90	180	pH=2
Weinsäure, 5%-ig, bei RT (W)	30	90	180	pH=2
20 Vol% Eisessig // 50g/l NaNO ₃ (E)	30	90	180	pH=1

Die Bedingungen für die Abscheidung des KT-Lackes Aqua ~ EC 3000 waren:

- Temperatur des Tauchlackes: 30°C
- Spannung: 280 V
- Zeit: 120s
- Einbrenntemperatur 180°C, 15 min Objekttemperatur

Mit diesen Parametern wurde eine Trockenschichtdicke TSD von 16 µm bis 18 µm erzielt.

Die Prüfkörper wurden mit einem Keramikritzstichel BÖKER, 0,3 mm künstlich verletzt (Anbringen eines Andreaskreuzes) und anschließend der Filiformkorrosionsprüfung zugeführt.

6.3.4.1 Filiformkorrosionsprüfung gemäß den Richtlinien der GfKORR-Arbeitsgruppe „Korrosionsuntersuchungen/-prüfungen für Magnesiumwerkstoffe“

Die Prüfung wurde wie folgt durchgeführt:

Initialisierung der Filiformkorrosion nach ASTM D 2803
 (60 s tauchen in 0,1% NaCl (neutral), Trocknung mit Labortüchern, NaCl soll im Ritz verbleiben)
 Entwicklung der Filiformkorrosion
 Lagerung in Klimakammer bei (40 ± 2) °C und (82 ± 5) % relativer Feuchte

42 Tage

Da nach Ablauf der Prüfdauer an keinem Prüfkörper Korrosionserscheinungen zu erkennen waren, wurde die Prüfdauer um weitere 42 Tage mit einem geringfügig modifizierten Prüfprogramm fortgesetzt. Die Abänderung bestand darin, dass die Initialisierung der Filiformkorrosion alle 3 bis 4 Tage neu erfolgte.

Initialisierung der Filiformkorrosion nach ASTM D 2803
 (60 s tauchen in 0,1% NaCl (neutral), Trocknung mit Labortüchern, NaCl soll im Ritz verbleiben)
 Entwicklung der Filiformkorrosion
 Lagerung in Klimakammer bei (40 ± 2) °C und (82 ± 5) % relativer Feuchte

alle 3-4 Tage für die Dauer von weiteren 42 Tagen

Dennoch waren die Initialisierungs- und Prüfbedingungen zu mild, es konnte nur in 4 Fällen eine geringe Korrosion verzeichnet werden.

6.3.4.2 Filiformkorrosionsprüfung gemäß DIN EN 3665: 1997

Die Norm legt ein Prüfverfahren zur Bestimmung der Schutzwirkung von Beschichtungen gegen Filiformkorrosion auf Aluminiumlegierungen fest. Der Prüfprozess wurde im Projekt ohne Einschränkung auf Magnesiumlegierungen übertragen.

Zur Korrosionsinitialisierung wurden die KT-beschichteten Prüfkörper 1 Stunde über konz. HCl gelagert, je L Behältervolumen wurden 20 mL HCl verwendet; der Abstand zwischen Probenkörper und Flüssigkeitsspiegel betrug 10 cm. Zur Entwicklung der Filiformkorrosion wurden die Prüfkörper wiederum in einer Klimakammer bei $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ und $(82 \pm 5) \%$ relativer Feuchte gelagert. Nach einer Prüfdauer von 500 Stunden wurde die Prüfung beendet. Ausgewertet wurde die mittlere Fadenlänge in mm.

Die nachfolgenden Diagramme Abb. 103 bis

Abb. 106 und die Fotodokumentationen in den Tabellen 5 bis 8 fassen die Ergebnisse zusammen.

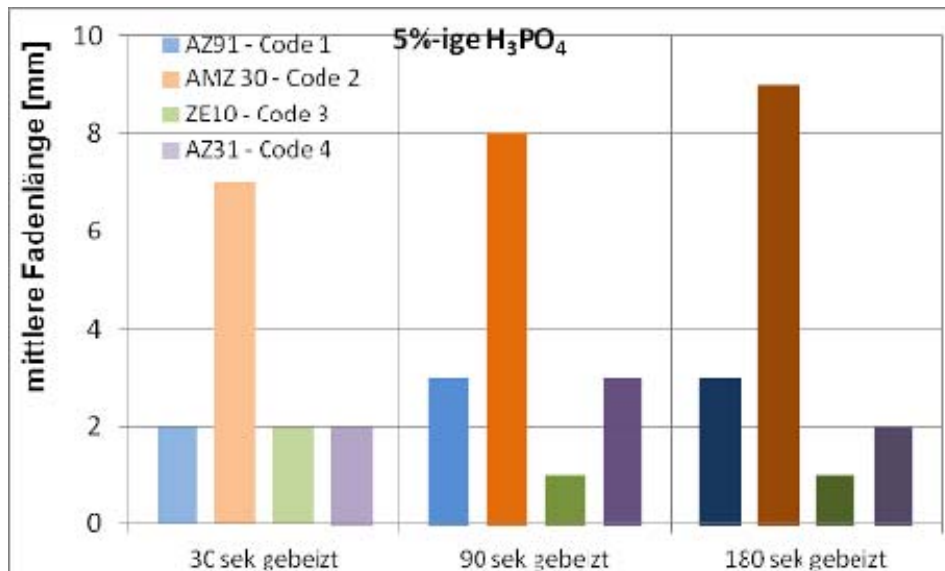


Abb. 103: Filiformkorrosionsprüfung nach DIN EN 3665, mittlere Fadenlänge; Beizmedium: H_3PO_4 5-%ig unter Variation der Beizzeit

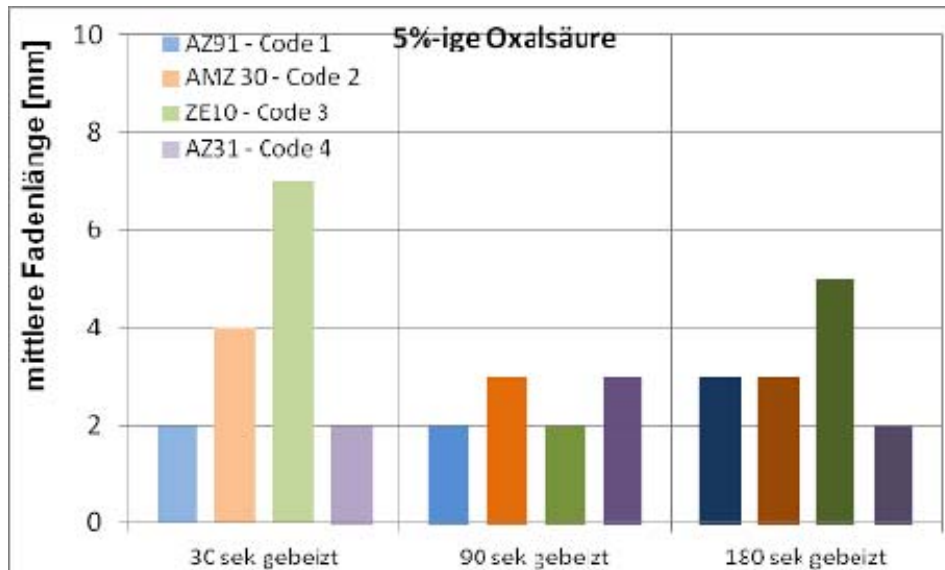


Abb. 104: Filiformkorrosionsprüfung nach DIN EN 3665, mittlere Fadenlänge; Beizmedium: Oxalsäure $C_2H_2O_4$ 5-%ig unter Variation der Beizzeit

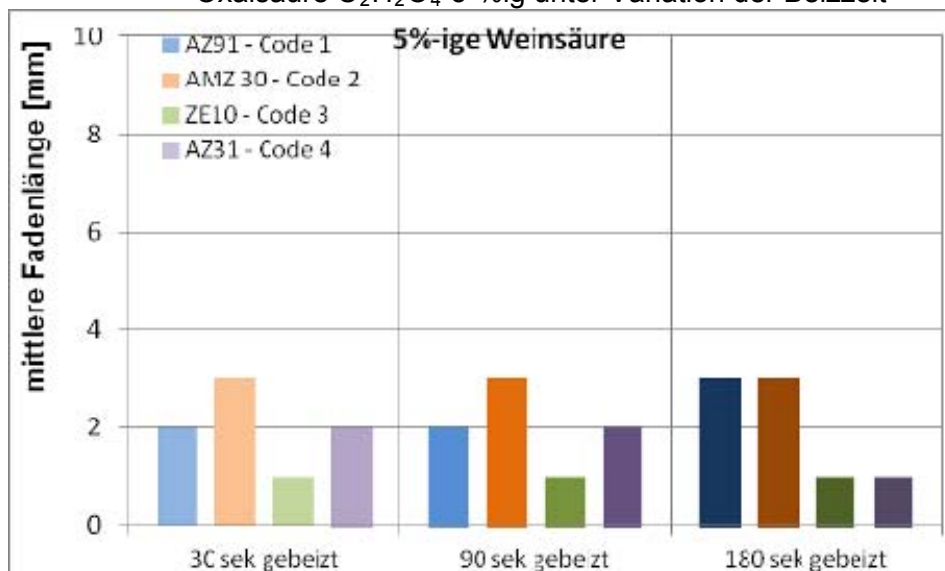


Abb. 105: Filiformkorrosionsprüfung nach DIN EN 3665, mittlere Fadenlänge; Beizmedium: Weinsäure $C_4H_4O_6$ 5-%ig unter Variation der Beizzeit

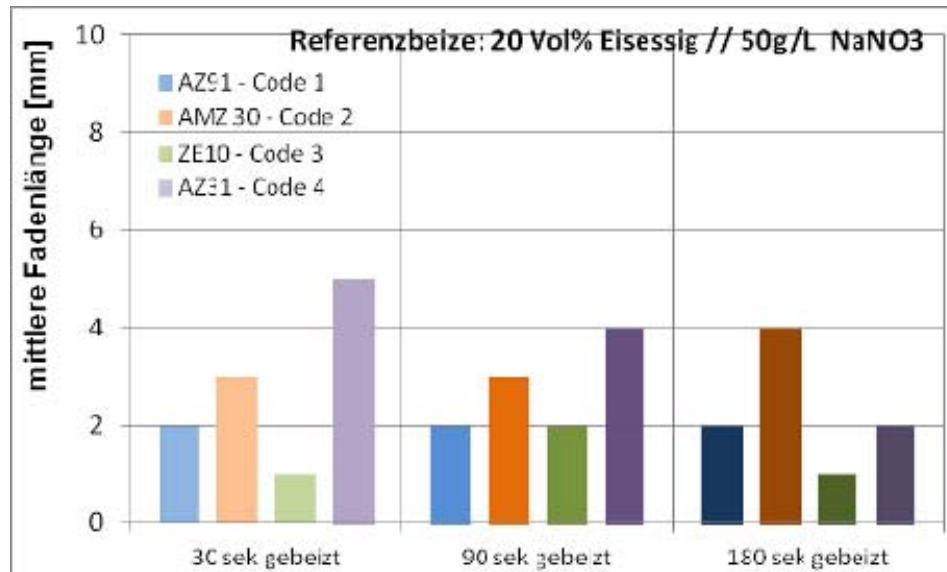
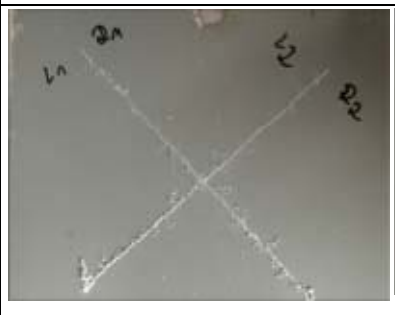
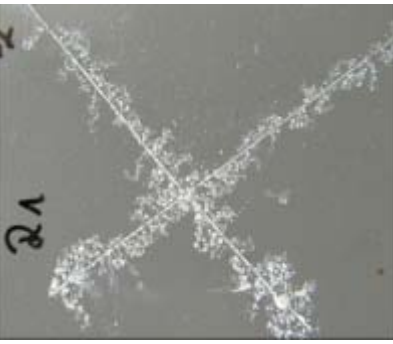
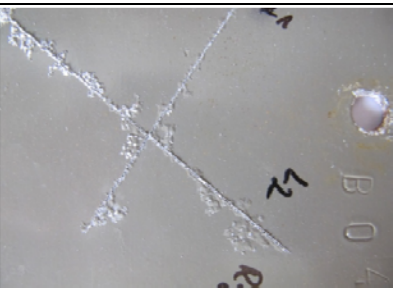
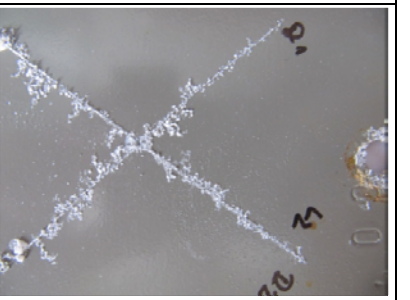


Abb. 106: Filiformkorrosionsprüfung nach DIN EN 3665, mittlere Fadenlänge; Beizmedium: Referenzlösung (20 Vol% Eisessig // 50g/L NaNO₃) unter Variation der Beizzeit

Tab. 57: Fotodokumentation Ausmaß Filiformkorrosion gem. DIN EN 3665, 500 h, H_3PO_4

	Beizmedium: Phosphorsäure, 5%-ig		
	Beizzeit: 30 Sekunden	Beizzeit: 90 Sekunden	Beizzeit: 180 Sekunden
AZ91			
AMZ30			
ZE10			
AZ31			

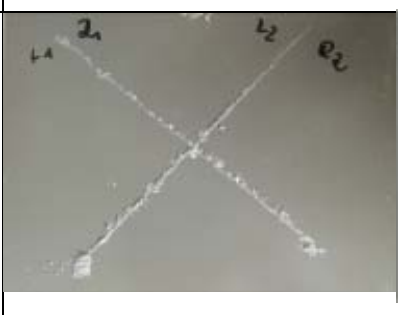
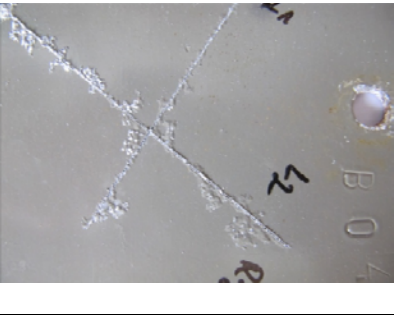
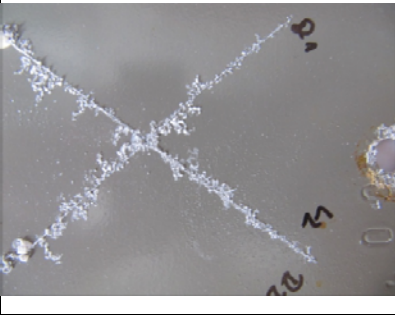
Tab. 58: Fotodokumentation Ausmaß Filiformkorrosion gem. DIN EN 3665, 500 h,
 $C_2H_2O_4$

	Beizmedium: Oxalsäure, 5%-ig		
	Beizzeit: 30 Sekunden	Beizzeit: 90 Sekunden	Beizzeit: 180 Sekunden
AZ91			
AMZ30			
ZE10			
AZ31			

Tab. 59: Fotodokumentation Ausmaß Filiformkorrosion gem. DIN EN 3665, 500 h, $C_4H_4O_6$

	Beizmedium: Weinsäure, 5%-ig		
	Beizzeit: 30 Sekunden	Beizzeit: 90 Sekunden	Beizzeit: 180 Sekunden
AZ91			
AMZ30			
ZE10			
AZ31			

Tab. 60: Fotodokumentation Ausmaß Filiformkorrosion gem. DIN EN 3665, 500h, REFERENZ

	Beizmedium: REFERENZ 20 Vol% Eisessig/ 50g/L NaNO ₃		
	Beizzeit: 30 Sekunden	Beizzeit: 90 Sekunden	Beizzeit: 180 Sekunden
AZ91			
AMZ30			
ZE10			
AZ31			

Fazit:

Die Beständigkeit der Mg-Legierungstypen gegen Filiformkorrosion ist unterschiedlich. Der Beizprozess unter Verwendung der genannten 4 Beizmedien hat Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Mit Weinsäure, 5 Vol-%, konnten die besten Ergebnisse erzielt werden. Dieses gilt unter der Voraussetzung, dass ein Beizmedium für aluminiumhaltige und aluminiumfreie Legierungen verwendet werden soll. Für die maximale Fadenlänge wurden 3 mm ermittelt.

Die Ergebnisse der Prüfung auf Beständigkeit gegen Filiformkorrosion korrelieren insbesondere für ZE10 nicht mit denen aus den SPK-Untersuchungen. Hier wurde gefunden, dass ZE10 mit Ausnahme des Beizmediums Oxalsäure außerordentlich hohe stromproportionale Masseverluste für die Beizzeiten 90 Sekunden und 180 Sekunden aufweist. Ein solches Verhalten konnte bei der Filiformkorrosionsbeständigkeitsprüfung für ZE10 nicht detektiert werden.

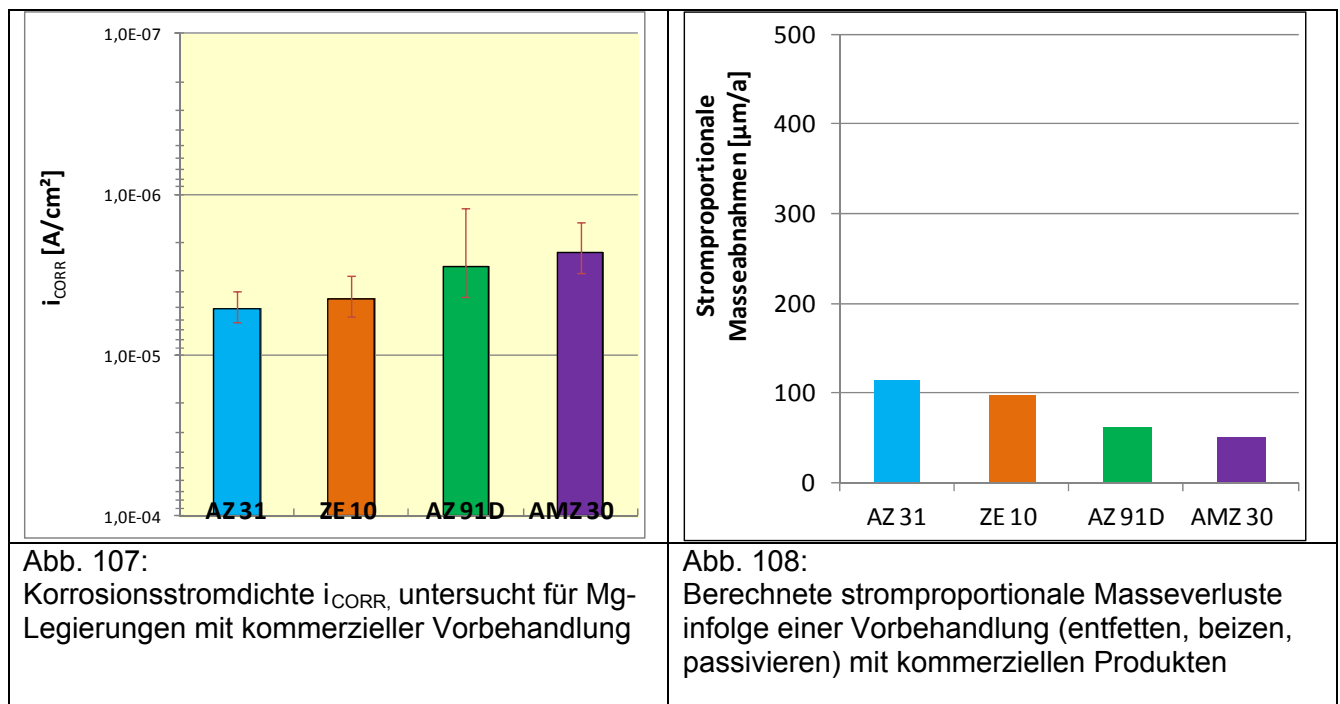
6.3.5 Potentiodynamische SPK und Filiformkorrosionsbeständigkeitsprüfung an entfetteten, gebeizten und konversionsbehandelten Prüfkörpern unter Verwendung kommerzieller Chemikalien

Die Vorbehandlung der Mg-Teile wurde wie folgt durchgeführt.

1. alkalische Reinigung mit Gardoclean T5374/1, 30 g/L, Temperatur: 60°C, 4 min Immersion
2. 30 Sekunden Spülen mit Wasser
3. Saures Beizen mit 5 g/L Gardoclean T5491, Temperatur: 40°C, 120 Sekunden Immersion
4. 30 Sekunden Spülen mit Wasser
5. 30 Sekunden Spülen mit demineralisiertem Wasser
6. Konversionsbehandlung mit Gardobond X4707 40 g/L, pH: 2,5 ... 3,2, Temperatur: 20°C bis 25°C, Immersion: 60s
7. 30 Sekunden, Spülen; 1x Leitungswasser, tauchen unter schwenken
8. 30 Sekunden, Spülen; 1x VE-Wasser, tauchen unter schwenken
9. 30 Sekunden, Spülen; 1x VE-Wasser, tauchen unter schwenken, Spülbad sehr häufig wechseln, damit der Leitwert < 10µS/m ist
10. Trocknen bei 120°C

Die Prüfkörper für die Bestimmung der Beständigkeit gegen Filiformkorrosion wurden, wie beschrieben, direkt im Anschluss kathodisch tauchlackiert.

Die nachfolgenden Diagramme Abb. 107 bis Abb. 109 fassen die Ergebnisse zusammen. Es zeigt sich, dass es keine wesentlichen Verbesserungen sowohl in der Korrosionsstromdichte bzw. den daraus berechneten stromproportionalen Masseabnahmen als auch in der Beständigkeit gegen Filiformkorrosion gegenüber dem Beizen z. B. mit Weinsäure gibt. Die Korrosionsstromdichten und Filiformkorrosionsbeständigkeit zeigen eine sehr gute direkte Korrelation. Geringe Korrosionsstromdichten korrelieren mit kleinen mittleren Fadenlängen und umgekehrt.



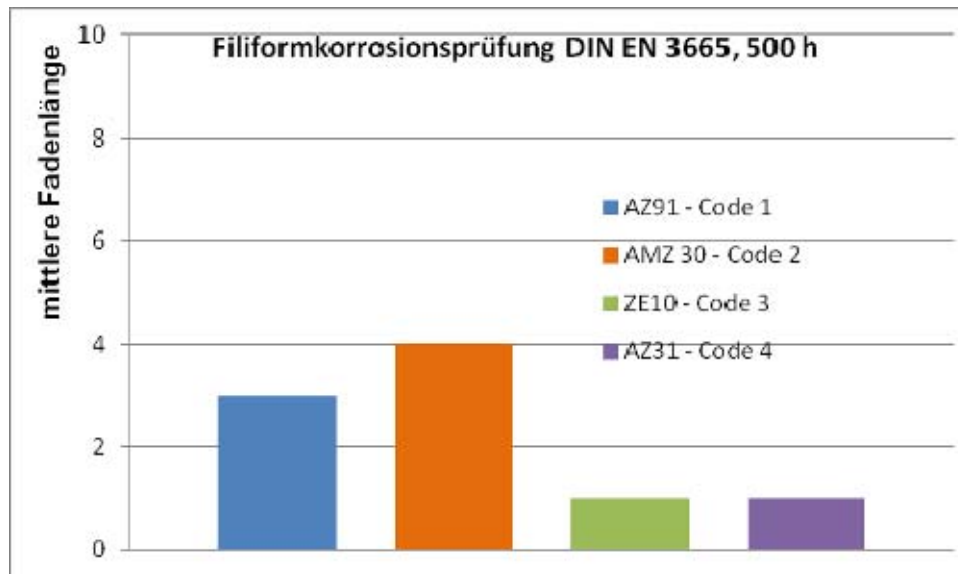


Abb. 109: Filiformkorrosionsprüfung nach DIN EN 3665, mittlere Fadenlänge; kommerzielle Vorbehandlung mit den Prozessschritten entfetten, beizen und passivieren

Die nachfolgende Tab. 61 gibt einen visuellen Eindruck vom Zustand der Prüfkörper nach 500h Filiformkorrosionsbeständigkeitsprüfung gemäß DIN EN 3665 wieder.

Tab. 61: Fotodokumentation Ausmaß Filiformkorrosion gem. DIN EN 3665, 500h, kommerzielle Vorbehandlung

Vorbehandlung: entfettet, gebeizt, Konversionsbehandlung mit kommerziellen Produkten			
AZ91			
AMZ30			
ZE10			
AZ31			

Fazit:

Mit kommerziellen Chemikalien entfettete, gebeizte und passivierte Mg-Legierungen zeigen eine gute Korrosionsbeständigkeit. Diese ist in den Prüfungen potentiodynamische Stromdichte-Potential-Kurve SPK und Beständigkeit gegen Filiformkorrosion allerdings nicht besser als die von Proben, entfettet mit einer kommerziellen Reinigerchemikalie und anschließend gebeizt mit Weinsäure, 5 Vol-% bzw. Phosphorsäure 5 Vol-%.

6.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse von Forschungsstelle 2

Bei einer nasschemischen Vorbehandlung von Magnesiumlegierungen müssen mindestens die Prozessschritte Reinigen/Entfetten und Beizen durchgeführt werden, um eine definierte Magnesiumoberfläche (untersucht für AZ91, AMZ30, ZE10 und AZ31) für die nachfolgende Beschichtung zu erhalten.

Das alleinige Entfetten mit Isopropanol im Ultraschallbad oder mit kommerziellen Reinigern auf der Basis der Inhaltsstoffe Na-carbonat bzw. Na-carbonat und Phosphat bietet keinen ausreichenden Korrosionsschutz. Dieses ergaben die SPK-Untersuchungen.

Durch das Beizen mit Phosphorsäure bzw. organischen Säuren in einer Volumenkonzentration von 5% kann die Korrosionsbeständigkeit deutlich verbessert werden. Voraussetzung für die Verbesserung ist, dass beim Beizen ein Materialabtrag von ca. 5 µm oder mehr erzielt wird.

Eine Verwendung dieser Beizmedien kann bei der Vorbehandlung den Prozessschritt des Passivierens (chromfreie Konversionsbehandlung) einsparen. Aus Sicht der elektrochemischen SPK-Messungen ist die Korrosionsbeständigkeit der mit den „Modellbeizen“ behandelten Mg-Legierungen mit der von kommerziellen Badlösungen absolut vergleichbar. Lediglich die Al-freie Legierung ZE 10 zeigt hier ein etwas anderes Verhalten, insbesondere bei Beizzeiten von 90 Sekunden und länger.

Die Ergebnisse elektrochemischer SPK-Messungen und die der Prüfungen zur Beständigkeit gegen Filiformkorrosion gem. DIN EN 3665 zeigen eine sehr gute Korrelation.

Es konnte bestätigt werden, dass bei Verwendung der neuen Modellbeizen der Prozessschritt des chemischen Passivierens eingespart werden kann, ohne Verschlechterungen in der Korrosionsbeständigkeit hinnehmen zu müssen.

7 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens, des innovativen Beitrags sowie der industriellen Anwendungsmöglichkeiten der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU

Im Rahmen der Bearbeitung des Forschungsvorhabens wurden unterschiedliche nasschemische Oberflächenvorbehandlungen (Reinigung, Beizen mit organischen und anorganischen Säuren) für Magnesiumlegierungen untersucht, mit dem Ziel eine Oberfläche mit minimierter Korrosionsanfälligkeit zu erhalten. Dafür standen 3 Al-haltige (AMZ 30, AZ 91, AZ 31B) und eine Al-freie Magnesiumlegierung (ZE 10) zur Verfügung. An diesen Legierungen wurden elektrochemische Untersuchungen zur Ermittlung des Korrosionsverhaltens, Analysen der erhaltenen Metalloberfläche und Korrosionsschutzuntersuchungen an beschichteten Oberflächen durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass das Beizen mit Phosphorsäure bei den Al-haltigen Magnesiumlegierungen Korrosionsschutzschichten mit sehr guter Korrosionsschutzwirkung erzeugt.

Im Ergebnis der Untersuchungen von Druckgusslegierungen hat sich ferner gezeigt, dass die Oberfläche der Mg-Legierungen mit unterschiedlichen Trennmittelresten belegt sein kann. Reinigungsprozesse können diese Trennmittelreste oft nicht vollständig entfernen.

Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurde das Arbeitsprogramm in Absprache mit allen Projektpartnern um einen Punkt erweitert: „Untersuchung des Einflusses verschiedener im Druckgussprozess verwendeter Trennmittel auf die Korrosionsbeständigkeit einer gebeizten Mg-Legierung“. Auch hier zeigten sich positive Effekte bei der Anwendung des Beizmediums Phosphorsäure im Vergleich zu konventionellen Konversionsschichten.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens sind für Unternehmen wie Gießereien, Lohnbeschichter und weitere Firmen nützlich, die Bauteile und Erzeugnisse aus Magnesiumlegierungen produzieren, vorbehandeln und beschichten. Es handelt sich dabei in der Praxis oftmals um kleine und mittlere Unternehmen (KMU).

8 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Magnesium und seine Legierungen sind vor allem wegen der im Vergleich zum Leichtmetall Aluminium weiteren Möglichkeit der Gewichtseinsparung als Konstruktionswerkstoffe interessant. Hemmnis für den Einsatz, insbesondere in der Außenanwendung ist, dass Magnesium aufgrund seines sehr unedlen Charakters stark korrosionsanfällig ist; sowohl gegenüber Eigenkorrosion als auch - bei Kontakt mit anderen Metallen - gegen Kontaktkorrosion (Bimetallkorrosion).

Herstellungsbedingt treten bei Mg-Legierungen, sowohl bei Blechmaterial als auch bei Guss, unterschiedliche, nicht reproduzierbare Oberflächenzustände auf. Diese sind durch signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung des Grundmaterials und der oberflächennahen Bereiche gekennzeichnet. Unterschiedliche Oberflächenzustände induzieren unterschiedliches Korrosionsverhalten, sowohl des unbeschichteten als auch des beschichteten Magnesiums und führen bei der industriellen Anwendung von Magnesium zu Unsicherheiten und Risiken, die einem verstärkten Einsatz entgegenstehen.

Die Oberflächenbehandlung von Magnesium wurde in der Vergangenheit überwiegend mit Chrom(VI)-haltigen Agenzien ausgeführt. Aus Arbeits- und Umweltschutzgründen sind diese Verfahren nicht mehr zeitgemäß und so orientieren derzeitige Empfehlungen der Hersteller von Oberflächenchemikalien auf einen dreistufigen Prozess, bestehend aus alkalischem Entfetten, anschließendem sauren Beizen, z. B. mit Schwefelsäure unter Fluoridzusatz oder mit Phosphorsäure und dem abschließenden Auftragen einer chromfreien Konversionsschicht.

Die derzeit kommerziell verfügbaren nasschemischen Systeme zur Vorbehandlung von Magnesium sind z. T. keine speziell auf Magnesiumlegierungen zugeschnittenen Produkte. Es handelt sich um geringfügig modifizierte Produkte der Aluminiumvorbehandlung, was sich in einem ungenügenden Korrosionsschutz bei beschichteten Mg-Legierungen niederschlägt.

Andere Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung von Magnesium wie z.B. das Beizen mit Essigsäure/Natriumnitrat haben sich aus korrosionsschutztechnischer Sicht als günstiger erwiesen. Hier sind jedoch deutlich höhere Metallverluste von ca. 10 bis 15 g/m² zu verzeichnen und der großtechnische Einsatz dieses Verfahrens ist aus Umwelt- und Arbeitsschutzgesichtspunkten ebenfalls problematisch.

Aus all diesen Gründen wird die Arbeit an dem vorliegenden Projekt nach wie vor als sehr notwendig eingestuft. Die Reaktionen der beteiligten Projektpartner und -interessenten haben z.B. in den Projektsitzungen und auf dem Workshop gezeigt, dass die Ergebnisse von großem Interesse sind. Im Berichtszeitraum wurde der geplante Rahmen der Finanzmittel für Personal eingehalten. Der Bearbeitungszeitraum des Projektes wurde aufgrund des Ausscheidens einer Mitarbeiterin aus dem IKS um 6 Monate verlängert.

9 Veröffentlichungen

Es ist geplant, die Ergebnisse des Forschungsvorhabens in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift zu veröffentlichen.

10 Angaben zu gewerblichen Schutzrechten

Schutzrechte wurden nicht erworben.

11 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Folgende Veranstaltungen zum Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft haben stattgefunden bzw. werden noch stattfinden:

Sitzungen des Projekt begleitenden Ausschusses

- 1. Sitzung am 25.06.2009 in Magdeburg
- 2. Sitzung am 23.10.2010 in Paderborn
- 3. Sitzung am 28.09.2010 in Stuttgart
- 4. Sitzung am 23.03.2011 in Maisach
- 5. Sitzung am 22.02.2012 in Bremen

DFO-Arbeitskreissitzungen

Es ist geplant, das Projekt im Rahmen der am 18.10.2012 stattfindenden Arbeitskreissitzung „Leichtmetalle“ zusammenfassend vorzustellen.

Sitzungen des GfKORR-Arbeitskreises „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“

- 32. Sitzung am 28.04.2010 in Dresden
- 34. Sitzung am 29.06.2011 auf Helgoland

Es ist geplant, das Projekt im Rahmen der 10/12 stattfindenden Sitzung des GfKORR Arbeitskreises „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ zusammenfassend vorzustellen.

Weitere Präsentation und Ergebnistransfer

IFAM

Die Ergebnisse des Projekts sollen durch Vorträge auf praxisrelevanten Fachveranstaltungen gestreut werden. So ist z.B. ein Vortrag auf dem „20. Magnesium Automotive- und Abnehmerseminar“ am 08.10.2012 in Düsseldorf geplant. Weitere Anwendungen ergeben sich aus der umfangreichen Beratungstätigkeit des IFAM insbesondere für KMU. Darüber hinaus engagiert sich das IFAM auch auf dem Gebiet der akademischen Lehre. Auf diesem Wege können die Projektergebnisse auch in die Ausbildung ingenieur- oder naturwissenschaftlicher Studenten einfließen.

IKS

- Teilnahme an einem Workshop „Oberflächentechnik für den Automobilbau“ am 11.04.2011 in Frankfurt
- Vortrag im Rahmen des 4. Korrosionsschutzsymposiums 05/2011 in Trent

Direkte Industriekontakte:

- Fa. Rolls-Royce Deutschland Ltd & Co KG, Blankenfelde-Mahlow
- Fa. INP Greifswald
- Fa. Benseler Beschichtungen Sachsen GmbH, Frankenberg

Weiterhin läuft derzeit eine Praxiserprobung des Verfahrens bei der Fa. WOBEB Design GmbH, Stollberg im Rahmen der Beschichtung von pulverbeschichteten Magnesiumbauteilen.

Die Ergebnisse findet darüber hinaus Berücksichtigung in weiteren Forschungsvorhaben des IKS, in denen sie direkte Anwendung gefunden haben. Dazu zählen die Projekte:

- Multimetallfähiger-umweltverträglicher Korrosionsschutz
- Filiformkorrosion und Dauerschwingfestigkeit von Magnesium

Die Ergebnisse fließen ferner in vom IKS veranstalteten Korrosionsschutzlehrgängen ein (Lehrgänge jährlich im Herbst und Frühjahr). Die Lehrgänge bieten eine breite Plattform für den Ergebnistransfer, da Teilnehmer aus unterschiedlichen Branchen angesprochen werden.

ILF

Der GfKORR-Arbeitsgruppe 'Korrosionsuntersuchungen/-prüfungen für Magnesiumwerkstoffe' wird auf ihrer nächsten Arbeitskreissitzung am 23.10.12 durch das ILF das Ergebnis der Filiformkorrosionsprüfungen vorgestellt.

Grund:

Der Arbeitskreis erarbeitet aktuell Richtlinien zur Korrosionsprüfung von Magnesiumlegierungen, u.a. einen Test für Filiformkorrosion. Die Ergebnisse unter Punkt 6.3.4 sollen vor der Richtlinienfreigabe in die Vorschriften einfließen.

Die neuen Erkenntnisse, insbesondere zum Beizprozess und der Filiformkorrosionsprüfung sollen, die Bewilligung des BMBF im Rahmen des Förderprogrammes MatRessource vorausgesetzt, bei der Entwicklung „Umweltfreundliche(r) Korrosionsschichten auf Leichtmetallen für die Luftfahrt – Reach“ durch das ILF Anwendung finden und dazu beitragen, den Einsatz von Magnesiumlegierungen auch in der Luftfahrtindustrie zu erhöhen. Beteiligter Projektpartner ist u.a. die Rolls-Royce Deutschland Ltd. & Co. KG (RRD).

12 Förderhinweis

Diese Arbeiten wurden durch Mittel des Bundesministeriums für Wirtschaft über die AIF und die Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e. V. unter der Vorhaben-Nr. 16093 gefördert.

13 Literatur

- [1] Kainer, K.U.; v. Buch, F.: Stand der Technik und Entwicklungspotentiale von Magnesium und seinen Legierungen. Clausthal-Zellerfeld. Deutsche Gesellschaft für Materialkunde. Manuskript zur Fortbildungsveranstaltung vom 28.-30-Oktober 1998
- [2] Enß, J.; Everetz, T.; Juchmann, P.; Schumann, S.; Sebastian, W.: Neue Magnesium-Blechprodukte für den Automobilbau. Automobiltechnische Zeitschrift - ATZ, 103 (2001) S. 142-145
- [3] Reinhold, B.; Brettmann, M.: Korrosionsschutz für Magnesium im Automobilbau., Carl Hanser Verlag München, Galvanotechnik 54 (2000), S. 26-31
- [4] Siebel, G.; Vosskühler, H.: Physikalische Eigenschaften, in: Beck, A. (Hrsg.): Magnesium und seine Legierungen. Springer, Berlin (1939), S. 101-130
- [5] Werkstoff Magnesium, VDI-Verlag GmbH, Berlin NW 7, 1938
- [6] Kaese, V., Niemeyer, M., Phan-tan Tai und Röttger, J.: Materials and Corrosion 50 (1999), S. 191-198
- [7] King, J.F.: Development of magnesium diecasting alloys (1998)
- [8] Hillis, J. E.; Shook, S. O.: Composition and performance of an improved magnesium AS 41 alloy. SAE Tech. Pap. Ser. (1998) 890205
- [9] Aghion, E.; Bronfin, B.: The Correlation Between the Microstructure and Properties of Structural Magnesium Alloys in Ingot Form. Third International Magnesium Conference, 10.-12.04.1996, Manchester, Institute of Materials, 1997
- [10] Kramer, C.: Magnesium Taschenbuch, Aluminium Verlag Düsseldorf, 2000
- [11] Hanawalt, J. D.; Nelson, C. E: Corrosion studies of magnesium and its alloys. Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. 147 (1942), S. 273-299
- [12] Beck, A.: u.a.: Magnesium und seine Legierungen. Berlin, Verlag Julius Springer, 1939
- [13] Rituper, R.: Beizen von Metallen. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ, 1993
- [14] persönliche Mitteilung durch die Firmen Henkel, Chemetall und Nabu
- [15] Schlussbericht zum Forschungsvorhaben IW 050102: Zusammenhang zwischen Beizabtrag und Korrosionsangriff, August 2007
- [16] persönliche Mitteilung von Salzgitter AG
- [17] Makar, G. L.; Kruger, K. Corrosion studies of rapidly solidified magnesium Alloys. J. Electrochem. Soc. 137 (1990), S. 414-421
- [18] Pilling N.B. and Bedworth R.E., Journal of the Institute of Metals, 1923, 29, 529-591
- [19] Mitrovic-Scepanovic, V.: Localised corrosion initiation on magnesium alloys. Corrosion, 48 (1992), S. 125-238.
- [20] Makar, G. L.; Kruger, J. Corrosion of magnesium. Int. Mater. Rev. 38 (1993), S. 138-153
- [21] Potzies, C.; Kainer, K.: Fatigue of magnesium alloys. Adv. Eng. Mater. 6 (2004), S. 281-289
- [22] Lunder, O.; Lein, J.E.; Hesjevik, S.M.; Aune, T.; Nisancioglu, K.: Corrosion morphologies on magnesium alloy AZ91. Werkstoffe und Korrosion 45 (1994), S. 331-340
- [23] Eliezer, D.; Aghion, E.; Froes, F.: Magnesium science, technology and applications. Adv. Perf. Mater. 5 (1998), S. 201-212
- [24] Song, G.; Atrens, A.: Corrosion mechanisms of magnesium alloys. Adv. Eng. Mater. 1 (1999a), S. 11-33
- [25] Lunder, O.; Lein, J.E.; Aune, T.Kr.; Nisancioglu, K.: The role of Mg₁₇Al₁₂ phase in the corrosion behaviour of Mg alloy AZ91. Corrosion 45 (1989), S. 741-748.
- [26] Nordlien, J. H.; Nisancioglu, K.: Chemical composition of naturally formed oxide on MgAl alloys. European Federation of Corrosion Publications 12. London: Institute of Materials (1995), S. 41- 45
- [27] Blumenthal, Schneider, Plieth, Baunack, Hoffmann: Chromatierungen auf Zinkschichten, Ein Erklärungsaufsatz für den Selbstheilungseffekt. Metalloberfläche 53 (1999), S. 10
- [28] Blecher, A., DFO-Projektsitzung IKS Dresden 23.10.2006 „Mg AZ31“ Vorbehandlung
- [29] Nowak, Seidel: Verbesserung der Lackhaftung und des Korrosionsschutzes von Magnesium durch moderne Konversionsverfahren. Galvanotechnik 102 (2004), S. 1724
- [30] Kouisini, Azzi, Zertoubi, Dalard, Maximovitch: Surface & Coatings Technology 185 (2004), S. 58
- [31] Holländer: Metalloberfläche Sonderdruck 4/95
- [32] Kurze, P.; DFO Tagung Leichtmetall-Anwendungen: Entwicklung in Theorie und Praxis. Tagungsband, 20.-21.03.2007, Neuss
- [33] EP 0 333 048
- [34] Olbertz, B., Haug, A. T.: Oberflächenschutz für Magnesiumwerkstoffe. Metalloberfläche 43 (1989), S. 174
- [35] Kurze: Metalloberfläche 48 (1994), S. 104
- [36] Schreckenberger, H.: Korrosion und Korrosionsschutz von Magnesiumwerkstoffen für den Automobilbau - Problem der Kontaktkorrosion. VDI Reihe 5 Nr. 613, Düsseldorf, VDI Verlag 2001

- [37] Friedrich, H. et al.: Strategies to overcome technological barriers to increase the use of magnesium in cars, 58th Annual World Magnesium Conference, May 20-22, 2001
- [38] Skar, J.I. et al.: Perspective in Magnesium Application. (2001)
- [39] Nowak, A. et al.: Verbesserung der Lackhaftung und des Korrosionsschutzes von Magnesium durch moderne Konversionsverfahren. (2001) und private Kommunikation zum Hersteller
- [40] Bockmair, G. et al.: Konversionsbeschichtung zum Korrosionsschutz von Magnesium-Werkstoffen. (2001) und private Kommunikation zum Hersteller
- [41] Wendel, T.; firmeigene Testberichte 2001, private Kommunikation zum Hersteller
- [42] Mulder, J.: Eine Chromfreie Alternative-Silane. Metalloberfläche 55 (2001), S. 1
- [43] Feser, R.: Ein neues, innovatives Korrosionsschutzverfahren für Magnesium. Abschlussbericht des Projektes: AIF-Fördernummern FKZ 1704097
- [44] Flegel, H.: Leichtbau in der Produktion. Fortschritte im Automobilbau, 06.-07.09.2001 Stuttgart