

**Endbericht**  
**an die**  
**Max-Buchner-Forschungstiftung (MBFSt)**  
**zum Thema**

**Korrosionsschutz und Eigenschaftsprofil von elektrochemisch abgeschiedenen SnZnX-Legierungsschichten, Kennziffer 2411**

**Antragsteller**

Prof.-Dr.-Ing. B. Friedrich  
IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling  
Institut und Lehrstuhl der RWTH Aachen  
Intzestr. 3, 52056 Aachen  
[bfriedrich@ime-aachen.de](mailto:bfriedrich@ime-aachen.de)

für Dipl.-Ing. Milena Stopic  
wiss. Mitarbeiterin am IME, Adresse wie oben  
[mstopic@ime-aachen.de](mailto:mstopic@ime-aachen.de)

**Abstract**

Im Rahmen des geplanten Forschungsvorhabens wurde der Einfluss der prozessrelevanten Parameter auf den strukturellen Aufbau sowie die daraus erzielten Eigenschaften der elektrochemisch abgeschiedenen Sn-Zn-Co-Legierungsschichten untersucht. Das Korrosionsschutzsystem Sn-Zn-Co bietet einen im Vergleich mit binären Sn-Zn-Schichten besseren Korrosionsschutz für Eisenwerkstoffe.

## 1 Einleitung

Eine treibende Kraft in der Weiterentwicklung elektrolytischer Legierungsabscheidung war und ist die Automobilindustrie. Zur Steigerung der Korrosionsfestigkeit von Autoblechen werden sie unter anderem galvanisch mit einer Zinkschicht überzogen. Die Forderungen an die Schutzschichten wie Poren- und Rissfreiheit sowie die Unterbindung der störenden Bildung voluminöser Korrosionsprodukte des Zinks, führten in den letzten Jahrzehnten zur Entwicklung verschiedener Zinn-Zink-Legierungsschichten.

Die ersten Veröffentlichungen über die Abscheidung von rein binären Zinn-Zink-Legierungen reichen zurück bis 1850. Sie ist somit genauso alt wie die elektrolytische Zinnabscheidung selbst. Eine ausführliche Zusammenfassung dieser ersten Untersuchungen gibt A. Brenner [1] in „Electrodeposition of Alloys“. Technisch bedeutsam aber waren diese Verfahren nicht. Erst 1946 durch Arbeiten am *Tin Research Institute* [2] [3], wurde ein technisch ausgereiftes Verfahren verfügbar. Elektrolytisch abgeschiedene Zinn-Zink-Legierungen werden für spezielle Anwendungen, wo z. B. geringe Reibung oder gute Lötseigenschaften erforderlich sind, eingesetzt und haben das giftige Kadmium größtenteils ersetzt.

Bei Sn-Zn-Legierungen besteht die Korrosionsschutzfunktion in einer Kombination aus Versiegelung (Zinn) und galvanischem Schutz (Zink) [4]. Zinn ist edler als Eisen und gibt einen Korrosionsschutz nur, wenn ein porenfreier Überzug vorliegt. An Poren oder Beschädigungen im Überzug wirkt das freiliegende Eisen als Anode und korrodiert sogar bevorzugt aufgrund von Lokalelementbildung bei Anwesenheit eines Elektrolyten (Regenwasser, Luftfeuchtigkeit, Kondenswasser, Tau, usw.). Zink ist dagegen unedler als Eisen und schützt das Grundmaterial auch an Unterbrechungen im Überzug. Die Reaktion des Zinks als Opferanode bewirkt aber die Ausbildung voluminöser Korrosionsprodukte (sogenannter Weißrost) auf der Oberfläche [5]. Es wird in [6] darauf hingewiesen, dass Schichten mit einem Zinkanteil von 20 bis 30 % die höchste Korrosionsbeständigkeit besitzen. Andere Autoren heben die Vorzüge eines Zinkgehaltes von 50 bis 70 % gegenüber den Überzügen aus reinem Zinn, Zink oder Kadmium hervor [7].

Zur Verbesserung der Schutzwirkung wurde am IME an der Zugabe von Drittelementen gearbeitet [8]. Probenbleche aus Stahl wurden mit einem Sn-Zn-Co-Legierungssystem beschichtet, um das Korrosionsverhalten des beschichteten Stahlbleches mittels Korrosionstests wie die DIN-genormte Salznebelprüfung zu erfassen. Weiterhin wurde die Struktur der abgeschiedenen Schichten durch Röntgendiffraktometrie erläutert.

## 2 Thermodynamische Analyse

Unter Anwendung eines Rechenprogramms (FactSage) werden Vorhersagen des Auftretens von stabilen und metastabilen Zuständen der abzuschiedenden Legierungen ermöglicht. Eine Besonderheit in FactSage ist das Modul für die Erzeugung von Pourbaix-Diagrammen (E<sub>p</sub>H-Diagramms). In einem Eingabefenster werden die Werte von T und P bzw. die Bereiche von pH und E<sub>h</sub> vorgegeben und die zu berücksichtigenden ausgeschiedenen Phasen und wässrigen Spezies teilautomatisiert ausgewählt.

Ein Beispiel für das System Sn-Zn-Co in Wasser ohne weitere Zusätze ist in Abbildung 1 gezeigt. Im Potentialbereich von - 1,0 V bis - 1,2 V, einem pH-Wert von 8 bis etwa 11 und bei einer Temperatur von 60 °C können die folgenden Phasen entstehen: Zn (s), Sn(s) und CoSn (s).

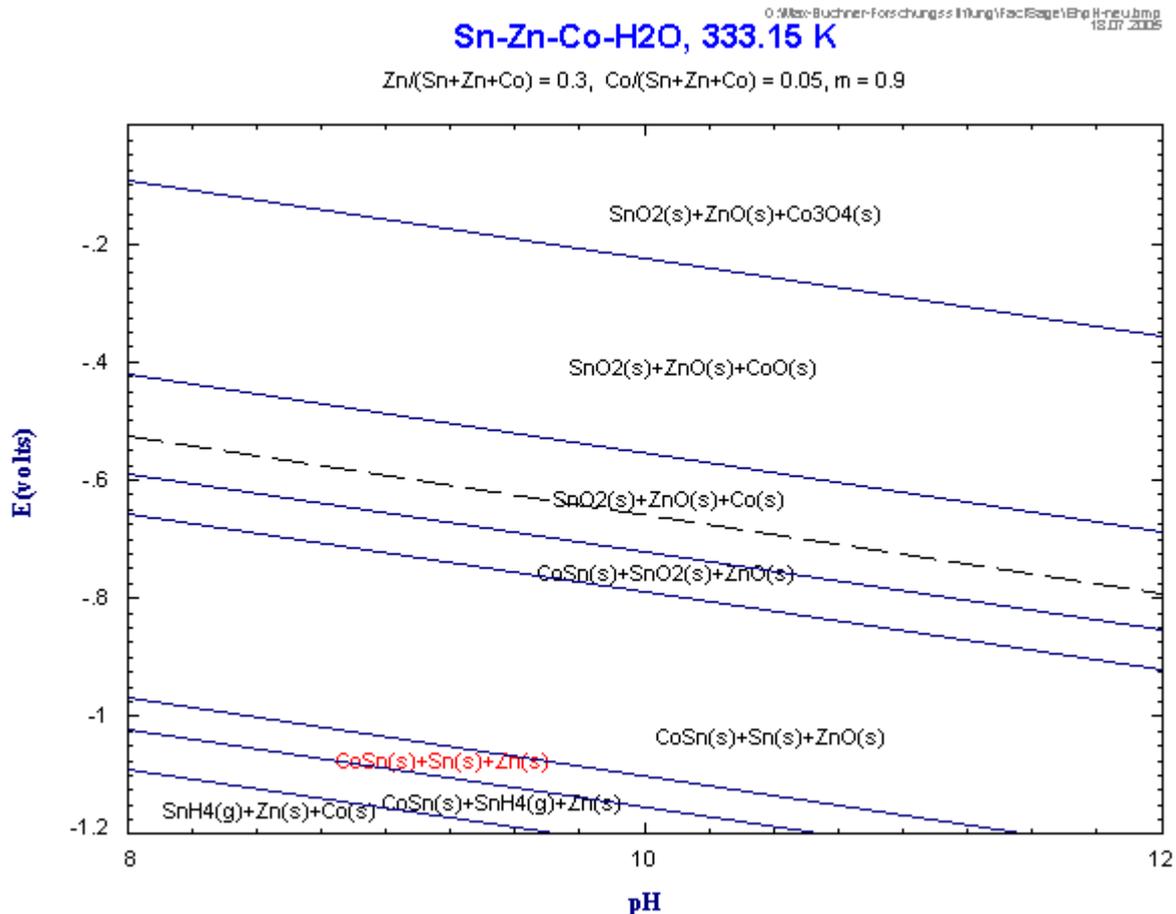


Abbildung 1: Das System Sn-Zn-Co-H<sub>2</sub>O für T = 333.15K und P = 1 bar

### 3 Synthese elektrolytisch abgeschiedener Sn-Zn-(X)-Legierungsschichten auf Stahlsubstraten

Die Beschichtung der Probenbleche erfolgte in einer galvanischen Zelle (1 l-Labormaßstab) unter konstanten Bedingungen (Temperatur 60 °C, Stromdichte 1,0 - 1,5 A/dm<sup>2</sup>; platinerte Titananoden). Die Elektrolytzusammensetzung der ternären Zinn-Zink-Legierung erschließt sich aus der Rahmenczusammensetzung eines Patents der Fa. Umicore-Galvanotechnik.

Es kamen hierbei zwei Badtypen zum Einsatz:

- auf Turpinalbasis  
(Zn als ZnO, Sn als Na<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>6</sub>, Co als CoSO<sub>4</sub>, industrieller Komplexbildner A)
- auf Pyrophosphatbasis  
(Zn als ZnO, Sn als Na<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>6</sub>, Co als CoSO<sub>4</sub>, industrieller Komplexbildner B)

Als Substrat wurden Stahlbleche verwendet, die eine Größe von 50 x 50 x 0,8 mm haben. Die beschichteten Proben wurden zu Untersuchungen bzgl. der Metallstruktur, der Schichtdicke sowie der Korrosionsstabilität verwendet.

#### 4 Korrosionsverhalten in Abhängigkeit von der Sn-Zn-Co-Legierungszusammensetzung

Die Salznebelprüfung wird eingesetzt zur Untersuchung von korrosionsgeschützten Bauteilen. Die Korrosionsversuche zur Untersuchung der chemischen Stabilität der ECD-Schichten am IME finden in einer Salzsprühnebelprüfungskammer der Fa. Liebisch (Salzsprühnebelprüfungen nach DIN 50 021) statt. Die Prüfung wird so durchgeführt, dass in einer geschlossenen Prüfkammer eine wässrige Natriumchloridlösung mit einem Gehalt von 5 % (50 mg/l) kontinuierlich versprüht wird. Die Temperatur im Prüfraum beträgt 35 °C.

Aus den in der Abbildung 2 dargestellten Ergebnissen kommt klar zum Ausdruck, dass eine Sn<sub>32</sub>Zn<sub>58</sub>Co<sub>8,5</sub>-Legierung gegenüber den anderen Legierungszusammensetzungen einen erheblich besseren Korrosionsschutz liefert.

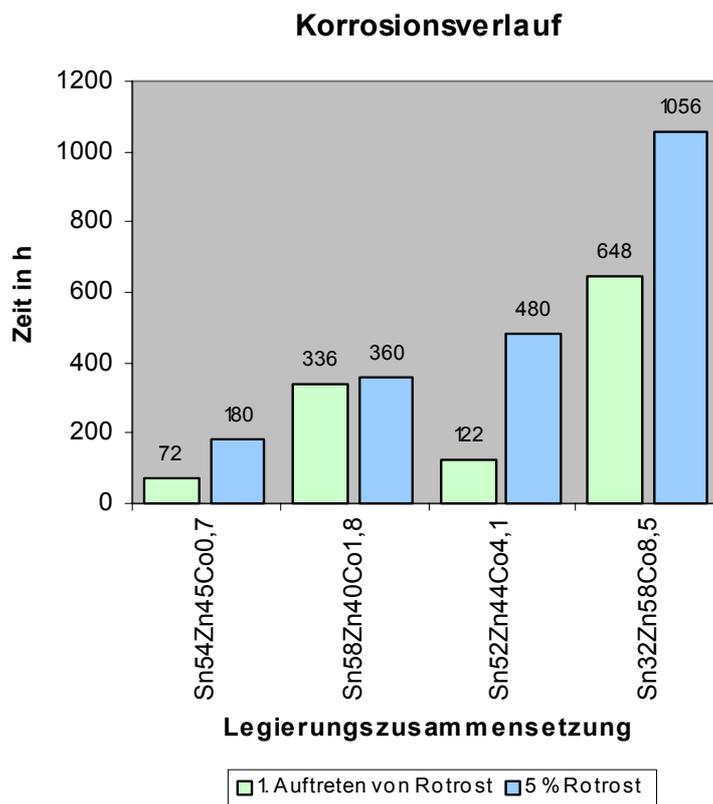


Abbildung 2: Vergleich der Mittelwerte des ersten Auftretens von Rotrost und der Bedeckung der Fläche mit 5 % Rotrost nach DIN 50021-SS in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung der SnZnCo-Legierungen

Die weiteren Untersuchungen der verschiedenen Legierungszusammensetzungen haben gezeigt, dass die Schichten mit einer Legierungszusammensetzung von 35 - 42 % Sn, 50 - 56 % Zn und 8 - 13 % Co über 1 000 h im Salznebelprüfetest beständig sind und somit die Anforderungen der Automobilindustrie erfüllen.

## 5 Struktur von Sn-Zn-Co-Legierungsschichten

Die strukturellen Untersuchungen werden am GfE (Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie) der RWTH Aachen durchgeführt. Die TEM (Transmission Elektron Microscopy)-Untersuchungen einer Sn<sub>32</sub>Zn<sub>58</sub>Co<sub>8,5</sub>-Legierung haben gezeigt, dass die Sn-Sn-Co-Legierungen eine sehr homogene nanokristalline Struktur besitzen mit einer max. Korngröße von 50 bis 100 nm (Abbildung 3).

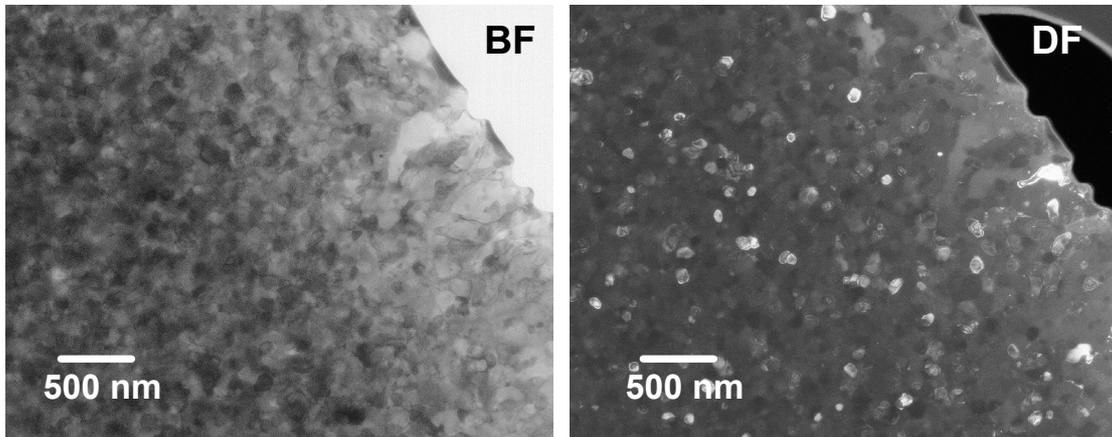


Abbildung 3: TEM-Bilder von einem Querschnitt der Sn-Zn-Co-Schichten (BF-Helles Feld; DF-Dunkles Feld)

Mit Hilfe der EFTEM (Energy Filtering TEM)-Methode wurde ein Elementverteilungsbild der Sn-Zn-Co-Schicht erstellt (Abbildung 4).

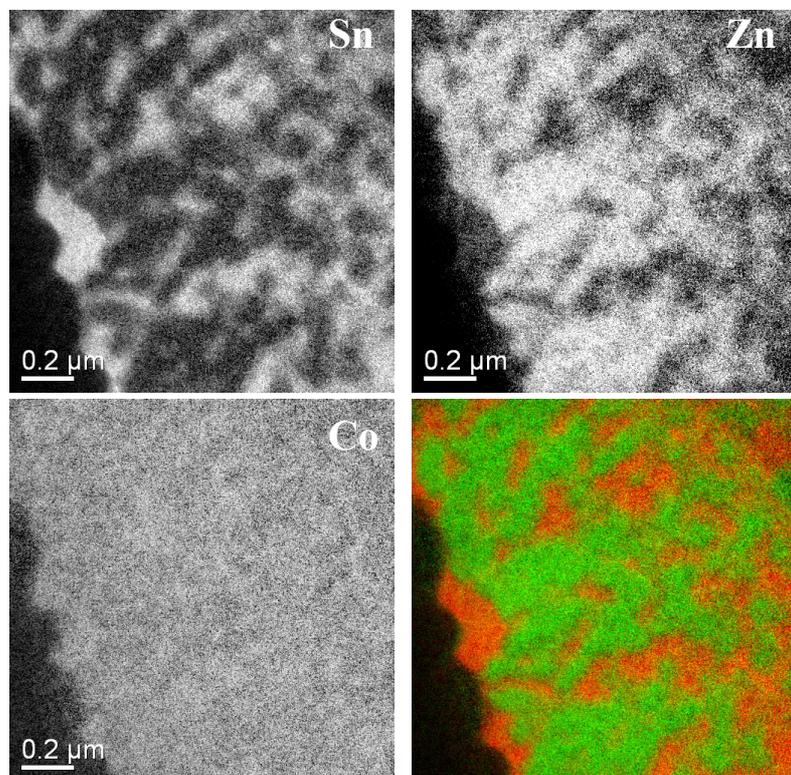


Abbildung 4: EFTEM-Bilder für Sn, Zn und Co (Farbiges Bild: Sn (rot), Zn (grün))

Die dargestellten Bilder zeigen, dass die Phasenausscheidung in der Sn- bzw. Zn-reichen Phase mit sehr ähnlichem Co-Gehalt aufgetreten ist. Co scheint in beiden Phasen fast homogen aufgelöst zu sein, mit einer leichten Tendenz, sich mehr in der Sn-reichen Phase anzureichen. Andererseits ist nur wenig Zn, wenn überhaupt, in der Sn-reichen Phase aufgelöst und umgekehrt.

## **6 Zusammenfassung**

Aus den erhaltenen Ergebnissen kann man schließen, dass die Sn-Zn-Co-Schichten mit einer Legierungszusammensetzung von 35 - 42 % Sn, 50 - 56 % Zn und 8 - 13 % Co einen sehr guten Korrosionsschutz für Eisenwerkstoffe bieten und für die Anwendung in der Automobilindustrie geeignet sind. Diese Schichten sind auch durch eine homogene, nanokristalline Struktur ausgezeichnet.

## **7 Literatur**

- [1] A. Brenner: Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New York und London, 1963, Band II, S.30
- [2] R. M. Angles: J. Electrodepositors` Tech.Soc.21 [1946] 268
- [3] J. W. Cuthbertson, R. M. Angles: J. Electrochem. Soc. 94 [1948] 73
- [4] J.Z. Rasmussen, Z. Galvanotechnik, 1996, 87, 740
- [5] M. Jordan, Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Eugen G. Leuze Verlag, Saalgau/Württ., 1993, 143
- [6] R. M. Angles, Electropl. Met. Finish, 1954,12, 450
- [7] H. I. Koeppen, E. Rung, Z. Galvanotechnik, 1982, 73, 1217
- [8] N. Dambrowsky, Tagungsband Oberflächentage der DGO, 2003, Bremen

Aachen, 20.07.05