

Entwicklung korrosionsfester und dekorativer Oberflächen für Magnesiumlegierungen durch elektrochemische und plasmagestützte Vorbehandlungs- und Beschichtungsverfahren - KorrDeMag -

Förderkennzeichen:	IGF-239
Förderzeitraum:	1. März 2007 – 31. August 2009
Berichtszeitraum:	1. März 2008 – 28. Februar 2009
Forschungsstelle 4:	Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA) Darmstadt an der Technischen Universität Darmstadt
Projektleiter:	Prof. Dr.-Ing. Christina Berger / Dr.-Ing. Holger Hoche

Sachbericht

zum Zwischenbericht vom 15.03.2009

1 Verwendung der Zuwendung

Neben den Personalkosten sind Zuwendungsmittel vor allem in den Betrieb der PVD-Beschichtungsanlage sowie in die Bereitstellung des Bedarfs für Metallographie und Korrosionsprüfungen geflossen. Eine detaillierte Auflistung kann dem zahlenmäßigen Nachweis entnommen werden. Die Ausgabenbilanz während des Berichtszeitraumes entspricht dem in der Vorhabensbeschreibung (Vhb) dargestellten Plan. Die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete erfolgte entsprechend der Zuwendung durch den Einsatz von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter und einem technischen Angestellten.

2 Ergebnisse im Einzelnen in Gegenüberstellung zu den Zielen

Laut Vorhabensbeschreibung sind vier Arbeitspakete (AP D1 ... D4) zu realisieren:

- *D1: PVD-Haftvermittler- und Korrosionsschutz:* Systematische Optimierung des am Fachgebiet Werkstoffkunde entwickelten gradierten Dreikomponenten-Multilagensystems (Al/Al₂O₃/TiMgN), Ermittlung der Zusammenhänge von

Schichteigenschaften und dem Verbundverhalten. Beschichtung mittels HF-Magnetron-Sputtern.

- *D2: Mechanisch-technologische und chemisch-strukturelle Charakterisierung:* Untersuchungen der relevanten mechanisch-technologischen und chemisch-strukturellen Eigenschaften. Analyse der komplexen Zusammenhänge zwischen Eigenschafts-, Struktur- und Prozessparametern unter Berücksichtigung des Substratmaterials.
- *D3: Untersuchung des Korrosionsverhaltens:* Ganzheitliche Aufklärung des Korrosionsverhaltens und der Korrosionsmechanismen der in Darmstadt und Zittau entwickelten PVD-Haftvermittler- und Korrosionsschutzschichten.
- *D4: Untersuchung des Gebrauchsverhaltens:* Beschichtung von Demonstratoren und Überprüfung hinsichtlich der Gebrauchseigenschaften unter Berücksichtigung marketingrelevanter und technischer Aspekte.

Im Einzelnen ist die MPA für das Erreichen folgender Oberflächenparameter bzw. –eigenschaften zuständig:

Haftfestigkeit der Beschichtungen	:	kritische Last > 60 N nach DIN-FB 39
Korrosionsbeständigkeit	:	Salznebeltest 96 h nach DIN 50021

Entsprechend dem Zwischenbericht für das Jahr 2007 wurde eine neue PVD-Beschichtungsanlage industriellen Maßstabs in Betrieb genommen. Dabei handelt es sich um eine Cemecon CC800-9 DC-Sputteranlage, die mit vier Kathoden arbeitet (**Bild 1**) und gegenüber der Laborablage, bei der nur eine Kathode gleichzeitig betrieben werden kann, deutliche Vorteile bezüglich Flexibilität und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse liefert.

Der Installation und Inbetriebnahme der Beschichtungsanlage wurde in dem modifizierten Zeitplan aus dem Zwischenbericht für das Jahr 2007 Rechnung getragen. Aufgrund aufwändiger Installationsarbeiten erfolgte die Inbetriebnahme nicht – wie ursprünglich geplant – Anfang des 2. Quartals 2008 erfolgen sondern erst

Korrosionsuntersuchungen wurden gegen Ende des vorliegenden Berichtszeitraum vorgenommen. Die Ergebnisse werden zur Zeit noch ausgewertet.

Mit Hilfe der neuen Beschichtungsanlage konnten eine Vielzahl von Parametern untersucht werden. Für die Beschichtungen wurden zwei kommerzielle Ti-Targets sowie zwei eigens angefertigte Mg-5%Al Verbindungstargets verwendet. Für die Parametervariation wurden die Leistungen der Ti-Targets konstant auf 3 kW beschränkt und die Mg-Leistung zwischen 150W und 2 kW variiert (**Bild 2**). Ab einer Targetleistung von rund 900 W wird eine Sättigung des Mg-Gehalts in den PVD-Schichten festgestellt. Der maximal erreichbare Mg-Gehalt in den Schichten betrug rund 50%. Dies war unabhängig vom Stickstoffangebot in der Kammer (Bild 2, Variation von 70 mIn bis 90 mIn).

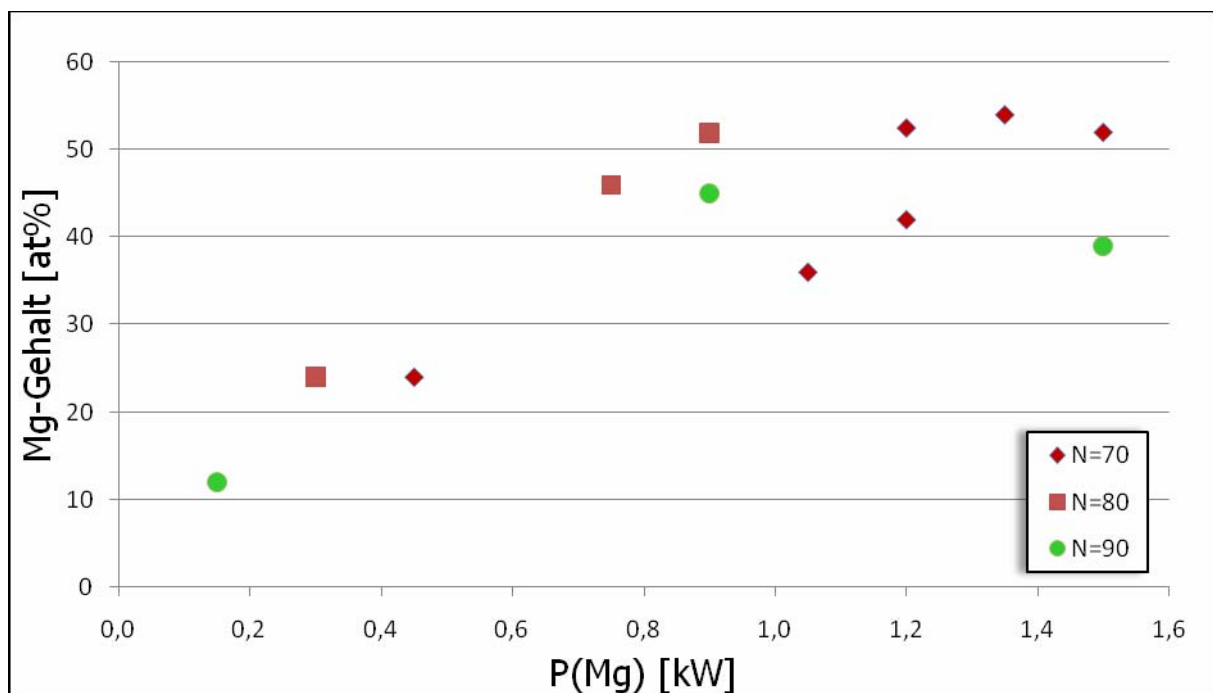


Bild 2: Einfluss der Targetleistung auf den resultierenden Mg-Gehalt in der Schicht (Ermittlung der Gehalte mittels GDOES)

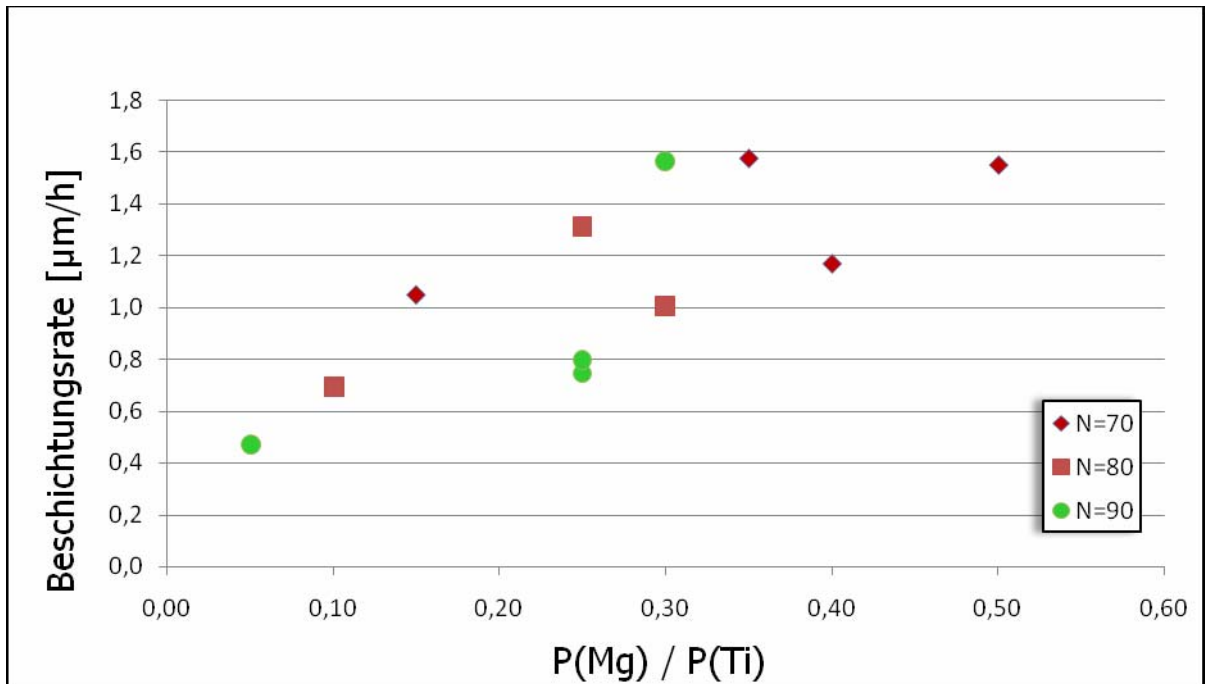


Bild 3: Einfluss der Mg-Targetleistung auf die Beschichtungsrate. $P(\text{Ti}) = 3 \text{ kW}$; $p(\text{Mg}) = 0,15 \text{ kW}$ bis 2 kW

Bei der Beschichtungsrate zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Leistung des Mg-Targets. Mit zunehmender Mg-Leistung wurde die Sputterrate vervierfacht. Dies hängt mit der höheren Sputterrate von Magnesium gegenüber Titan zusammen.

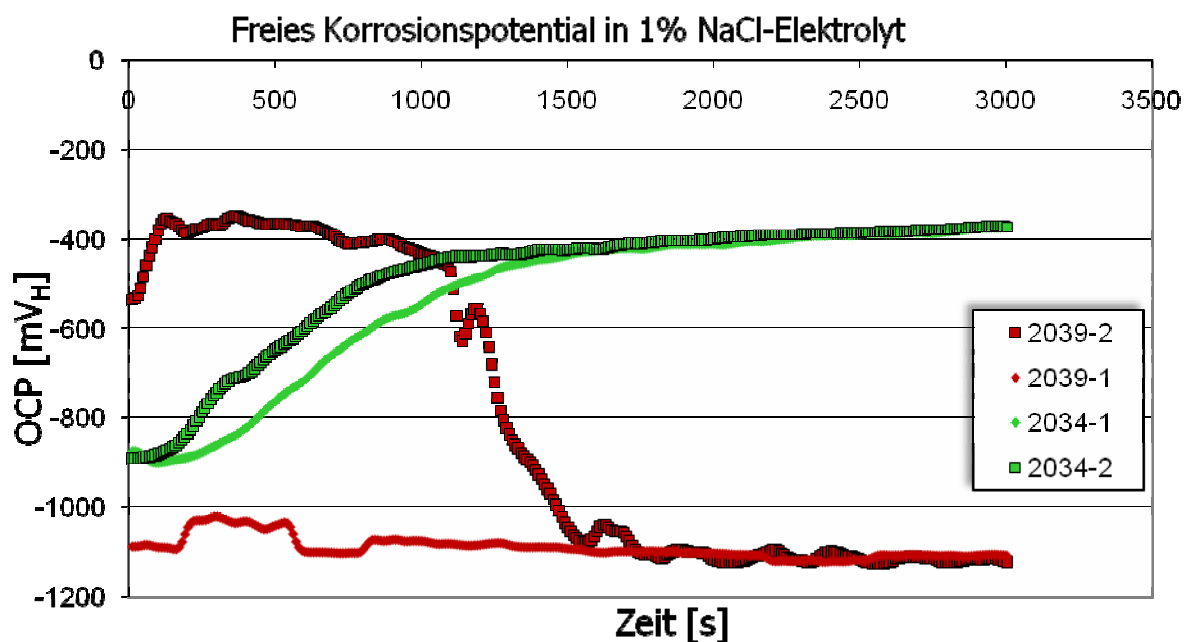
Die Schichtsysteme wurden auf AZ31- und AZ91-Substraten abgeschieden. Die AZ91-Substrate waren mechanisch poliert. Die AZ31-Substrate wurden sowohl mechanisch poliert, als den Vorbehandlungen der Forschungsstellen Innovent und Beckmann unterzogen.

Mit zunehmendem Mg-Gehalt in den Schichten konnte neben einer Erhöhung der Beschichtungsrate eine Zunahme der Härte verzeichnet werden. Bei einer Mg-Leistung von 150 W ($p(\text{Mg})/p(\text{Ti}) = 0,05$) wurde bei einem Mg-Gehalt von rund 12 at-\% in der Schicht eine Härte von $5,5 \text{ GPa}$ gemessen. Bei einer Mg-Leistung von 1200 W ($p(\text{Mg})/p(\text{Ti}) = 0,4$) wurde bei einem Mg-Gehalt von rund 42 at-\% die höchste im Rahmen der Parametervariation erzielte Härte mit $16,5 \text{ GPa}$ gemessen. Die Eindringmoduli der Schichten sind dabei unabhängig von der Mg-Variation mit Werten um 300 GPa relativ konstant. Die Härtezunahme mit steigendem Mg-Anteil lässt sich möglicherweise auf die Substitution von Ti durch Mg im Kristallgitter und die damit verbundene Gitterverzerrung erklären, die eine Härtesteigerung bewirkt.

Die Haftungswerte der mit der Cemecon CC800-9 abgeschiedenen Schichten liegen zum derzeitigen Zeitpunkt bei $L_{c2} = 15$ N. Eine Optimierung der Haftung wurde im Rahmen des Upscaling und der beschriebenen Parametervariation nicht durchgeführt. Aus diesem Grund sollten sich in einer weiteren Beschichtungsserie zur Optimierung der Haftung signifikante Verbesserungen ergeben.

Die Proben wurden im Salzsprühtest hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit überprüft. Darüber hinaus wurden die freien Korrosionspotenziale der reinen Schichtmaterialien gemessen und Stromdichte-Potenzialmessungen an den Schicht-Substrat-Verbundsystemen durchgeführt. Da die Untersuchungen teilweise noch nicht abgeschlossen bzw. die Ergebnisse noch nicht vollständig ausgewertet sind, erfolgt nur eine auszugsweise Darstellung der Ergebnisse.

Für die Messung des freien Korrosionspotenzials der Schichtmaterialien wurden diese auf Glassubstraten abgeschieden. Einen Auszug aus den bisherigen Ergebnissen zeigt **Bild 4**.



Die Schichten mit den Seriennummern 2034 und 2039 zeigen ähnliche Magnesium-Anteile von rund 40 at.-%. Die freien Korrosionspotenziale unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander. Während sich das freie Korrosionspotenzial von Serie 2039 dem des reinen Magnesiums annähert, stellt sich für Serie 2034 ein Wert von rund -

400 mV ein. Möglicherweise wurde bei Serie 2039 metallisches Magnesium in die Schicht eingebaut, während sich bei Serie 2024 ein Ti-Mg-Einlagerungs- bzw. Substitutionsmischkristall gebildet hat. Die Ursachenforschung und die Überprüfung des Vorangehenden ist Gegenstand aktueller Untersuchungen und noch nicht abgeschlossen.

Beim Salzprühtest konnten bei keinem der mit der Cemecon CC800-9 erzeugten Schicht-Verbundsysteme Beständigkeiten von 96h erzielt werden (vergleiche Zwischenbericht für das Berichtsjahr 2007). Da die Schichten noch nicht haftungsoptimiert waren, versagten einige durch Ablösen der Schicht vom Grundwerkstoff. Bei verschiedenen Schichtsystemen war der Angriff sehr gering. Eine nähere Beurteilung des Korrosionsangriffs kann erst nach der Entfernung der Korrosionsprodukte erfolgen, die erst nach dem Berichtszeitraum durchgeführt wurde und dementsprechend noch ausgewertet wird. Nach der durchzuführenden Haftungsoptimierung werden mindestens gleichwertige bzw. deutlich bessere Eigenschaften erwartet als mit der alten Beschichtungsanlage.

Ziel der abschließenden Arbeiten ist die Optimierung der Haftung mit Hilfe der neuen Beschichtungsanlage Cemecon CC800-9 um die Forderung nach einer kritischen Last > 60 N zu erfüllen. Die Erhöhung der Haftung sollte sich auch positiv auf die Korrosionseigenschaften auswirken, so dass auch hier die Erreichung einer Beständigkeit von 96h im Salzprühtest wahrscheinlich wird.

Zusammen mit den Projektpartnern wurden Demonstratorbauteile definiert, die nach Abschluss der Schichtoptimierung beschichtet und entsprechend des Projektplans von der Forschungsstelle in Zittau nachbehandelt werden.