

# **Abschlussbericht**

## **Verbesserte keramische Oxidschichten auf Magnesiumwerkstoffen durch Kombination von gepulster plasma-elektrolytischer Oxidation und chemischer Nanotechnologie**

Dominik Tabatabai, Wolfram Fürbeth

DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main

Kerstin Kremmer, Michael Schneider

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme,  
IKTS Dresden

# Inhalt

1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (DFI) .....	3
1.1    Funktionalisierung poröser SiO <sub>2</sub> -Nanopartikel mit Lanthanidkationen .....	3
1.1.1. Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem IGF-Vorhaben 358 ZN.....	3
1.1.2. Aktivierung der Partikeloberfläche .....	6
1.1.3 Einfluss des pH auf die Beladung .....	9
1.2    Funktionalisierung von Zeolith-Nanopartikeln mit Lanthanidkationen.....	11
1.2.1. Beladung mit Lanthanidkationen.....	13
1.2.2. Freisetzung der Lanthanidkationen.....	13
2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (IKTS) .....	15
2.1 Untersuchungen zur Probenvorbehandlung.....	16
2.2 Untersuchungen eines geeigneten Strom-Spannungs-Regimes für die PEO.....	17
2.2.1 Potentiostatische Rampe-Halte-Versuche .....	17
2.2.2 galvanostatische Pulsexperimente.....	19
2.2.3. Untersuchung zum Partikeleinbau während der PEO .....	24
2.2.4 PEO-Schichten auf der Legierung AZ91 .....	32
2.3 Untersuchungen zum Wärmehaushalt der PEO.....	33
2.4 Untersuchungen zur Badanalyse.....	36
3. Zusammenfassung .....	40
Literatur.....	42
Verwendung der Zuwendung wissenschaftlich-technisches Personal, Geräte, Leistungen Dritter.....	43
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	43
Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	43
Gegenüberstellung der Ziele des Antrags mit den erzielten Ergebnissen .....	44
Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für KMU .....	46

# 1. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (DFI)

## 1.1 Funktionalisierung poröser SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit Lanthanidkationen

### 1.1.1. Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem IGF-Vorhaben 358 ZN

Die Verwendung von porösen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln als Trägermaterial für Lanthanidkationen wurde seitens FST1 bereits im Zuge des IGF-Vorhabens 358 ZN untersucht. Hierbei wurden kommerzielle, poröse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel der Firma US Research Nanomaterials verwendet. Diese Partikel weisen laut Herstellerangabe eine Größe von 15 bis 20 nm auf sowie eine spezifische Oberfläche von ca. 640 m<sup>2</sup>/g. Um die Affinität dieser Partikel für Kationen zu erhöhen, wurde ihre Oberfläche über eine Kondensationsreaktion mit einem Silan mit einer Aminofunktion versehen. Die Umsetzung wurde mit einem Silan mit einer einzelnen Aminofunktion (3-Aminopropyltrimethoxysilan) sowie mit einem Silan mit 3 Aminofunktionen (3-Trimethoxysilylpropyl)diethylen-triamin) durchgeführt (Abb. 1a).

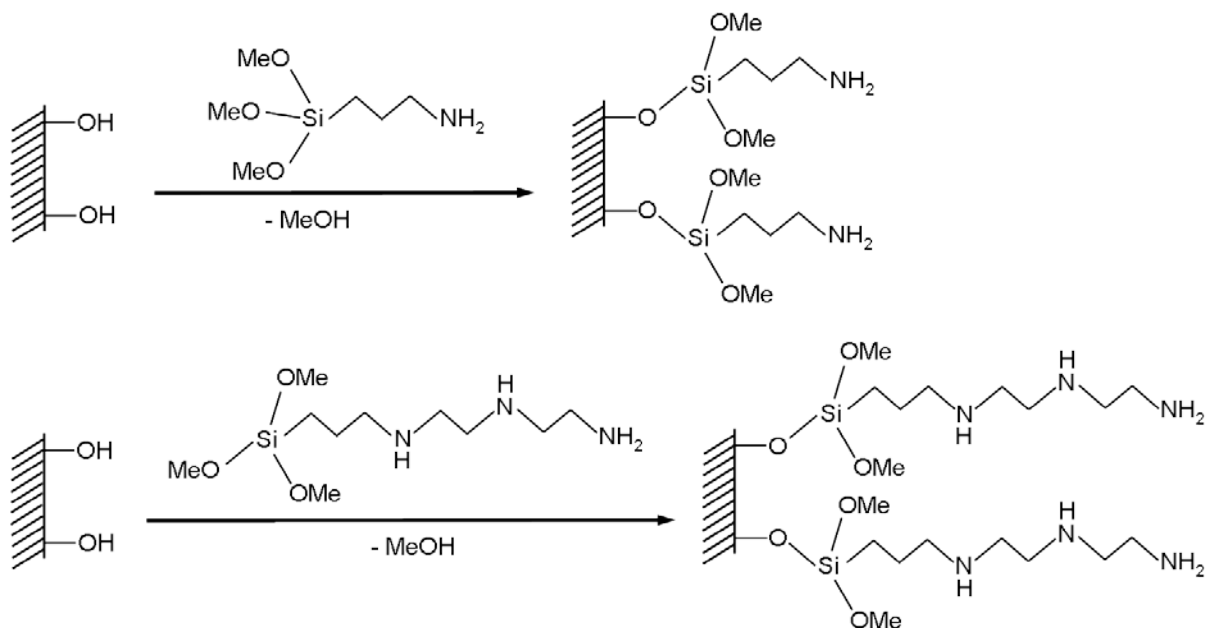


Abb. 1.a: Funktionalisierung der Oberfläche von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln.

Der Stickstoff der Aminofunktion ist eine stärkere Lewis-Base als der Sauerstoff der nicht kondensierten Hydroxylgruppen an der Partikeloberfläche. Somit weist er eine höhere Affinität für die zu bindenden Lanthanidkationen auf. Um die Auswirkung dieser Modifikation auf das Aufnahmevermögen der Nanopartikel für Lanthanid-

kationen zu überprüfen, wurden sowohl unmodifizierte Partikel als auch die mit einer einfachen bzw. dreifachen Aminofunktion modifizierten Partikel jeweils für 24 h in einer 10 mM  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung gerührt und danach durch Filtration wieder von der Lösung abgetrennt. Die Lösungen wurden mittels AAS auf ihren Europiumgehalt hin untersucht, woraus sich das spezifische Absorptionsvermögen der drei Partikelsorten errechnen ließ (Abb. 1.b).

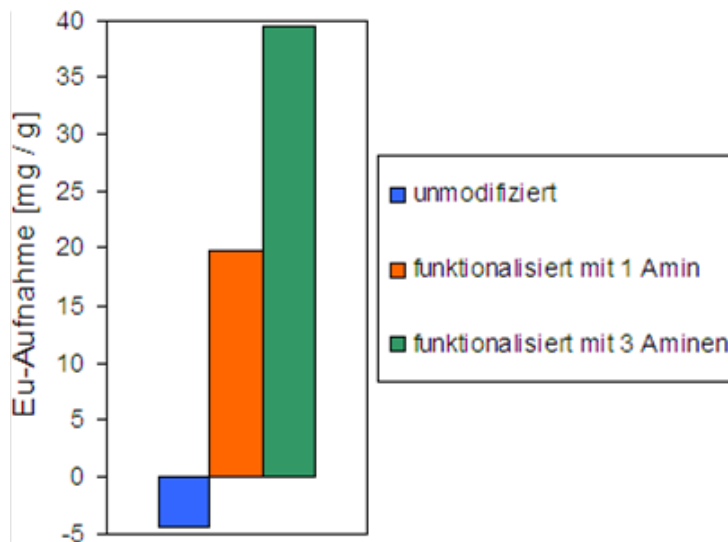


Abb. 1.b: Funktionalisierung der Oberfläche von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln.

Für das Absorptionsvermögen der unmodifizierten Partikel für  $\text{Eu}^{3+}$  wurde ein negativer Wert von -4,4 mg/g ermittelt. Ein negatives Ergebnis ist natürlich nicht möglich und macht deutlich, dass die AAS-Messung mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet ist. Für eine grobe Erfassung des Absorptionsvermögens ist das Verfahren aber sicher geeignet. Die mit einer einfachen Aminofunktion modifizierten Partikel zeigen ein gesteigertes Absorptionsvermögen von 19,8 mg/g. Bei Verwendung der mit einer dreifachen Aminofunktion modifizierten Partikel äußert sich der höhere Gehalt an lanthanidbindenden Aminogruppen auch tatsächlich in einer weiteren Steigerung des Absorptionsvermögens auf 39,5 mg/g. Die Funktionalisierung der Nanopartikel wirkt sich somit positiv auf die Aufnahmekapazität für Lanthanidkationen aus, obgleich selbst bei Verwendung der mit einer dreifachen Aminofunktion versehenen Partikel der Gehalt an eingelagertem Lanthanid noch recht gering ausfällt. Eine weitere Optimierung der Partikel mit dem Ziel einer noch größeren Aufnahmekapazität bietet sich deshalb an.

Es wurde untersucht, wie schnell und vollständig die an funktionalisierte Partikel gebundenen Europiumionen in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Mediums wieder an die Umgebung abgegeben werden. Zu diesem Zweck wurden mit einer einfachen Aminofunktion versehene und anschließend mit Europium beladene Partikel in HCl-Lösungen unterschiedlicher pH-Werte zwischen 0 und 5 gerührt. Die Lösungen wurden in einer Versuchsreihe nach jeweils 5 min und in einer weiteren Versuchsreihe nach jeweils 30 min durch Filtration von den Partikeln separiert und mittels AAS auf ihren Europiumgehalt hin untersucht. Die sich hieraus ergebenden Mengen an freigesetztem Europium sind in Tab. 1.c dargestellt und in Abb. 1.d gegen den pH-Wert aufgetragen.

pH	0	1	2	3	4	5
Eu-Freisetzung nach 5 min [mg/g]	15,32	12,45	10,07	7,28	2,30	-0,45
Eu-Freisetzung nach 30 min [mg/g]	17,27	16,08	13,88	11,73	1,88	-0,51

Tab. 1.c: pH-abhängige Europiumfreisetzung durch funktionalisierte SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel.

Bei pH 5 findet noch keine Freisetzung von Europium statt. Diese zeigt sich erst bei pH 4. Mit weiter zunehmender Acidität der Lösung nehmen die Freisetzungsraten weiter zu. Bei Gegenüberstellung der Freisetzungsmengen, welche sich bei gleichem pH nach 5 min bzw. nach 30 min ergeben, wird deutlich, dass ein großer Anteil des Europiums bereits nach 5 min freigesetzt worden ist und die Steigerung nach 30 min nicht besonders signifikant ausfällt. Dies zeigt, dass die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Freisetzung und Resorption über den gesamten beobachteten pH-Bereich rasch von statten geht.

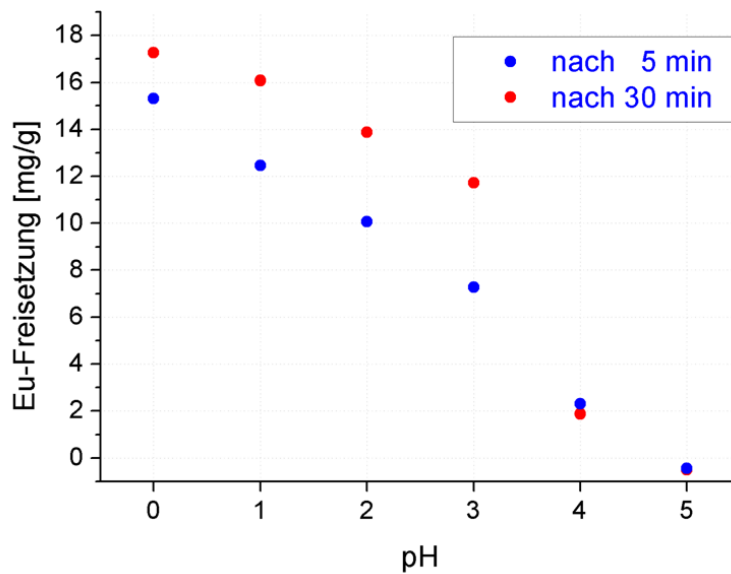


Abb. 1.d: Menge des freigesetzten Europiums in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Zeit.

### 1.1.2. Aktivierung der Partikeloberfläche

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurde versucht, die Aufnahme von Lanthanidkationen durch die funktionalisierten, porösen  $\text{SiO}_2$ -Partikel zu steigern. Eine Möglichkeit hierzu bestünde darin, eine höhere Dichte an funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche zu erreichen. Ein wesentlicher Faktor hierfür ist die Dichte an freien Hydroxylgruppen auf der Partikeloberfläche vor der Funktionalisierung, da nur freie Hydroxylgruppen für die Umsetzung mit dem Aminosilan zur Verfügung stehen (siehe Abb. 1.a).

Ein einfacher Ansatz hierfür ist das Kochen der Partikel in Wasser, um Siloxangruppen an der Partikeloberfläche zu hydrolysieren. Darüber hinaus wurden Partikel mit wässrigen Lösungen von Brenzkatechin umgesetzt, welches durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken die Bildung freier Hydroxylgruppen an der Partikeloberfläche unterstützen sollte. Tab. 1.1.2.a zeigt die Bedingungen verschiedener Umsetzungen zur Aktivierung der Partikeloberfläche.

Medium	Temperatur	Dauer
H <sub>2</sub> O	100 °C	22 h
Brenzkatechin	100 °C	20 h
Brenzkatechin / KOH (pH 8,5)	100 °C	20 h
Brenzkatechin / NH <sub>3</sub> (pH 8,5)	RT	22 h

Tab. 1.1.2.a: Versuchsbedingungen bei der Reaktivierung der Partikeloberfläche.

Im Anschluss an diese Umsetzungen wurden die Partikel jeweils getrocknet und in gewohnter Weise mit 3-Trimethoxysilylpropyl)diethylen-triamin umgesetzt, um die Partikeloberfläche zu funktionalisieren. Ein relativer Vergleich der Aminogruppendichte auf der Partikeloberfläche ist anhand von Zetapotentialmessungen der Partikel möglich. Abb. 1.1.2.b zeigt Zetapotentialmessungen an wässrigen Nanopartikeldispersionen bei verschiedenen pH-Werten. Es ist deutlich, dass das Zetapotential der unbehandelten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel ohne Aminofunktionen (blaue Messpunkte) über den gesamten untersuchten pH-Bereich deutlich niedriger ist, als das Zetapotential von Partikeln, welche mit einer Aminofunktion versehen wurden (rote Messpunkte). Hieraus folgt, dass ein Vergleich der Zetapotentiale verschiedener Partikelsorten bei gleichem pH einen relativen Vergleich der Dichte an Aminogruppen auf der Partikeloberfläche zulässt.

Die Zetapotentiale der in unterschiedlicher Weise aktivierten und anschließend funktionalisierten Partikel wurden jeweils bei pH 9 gemessen und sind in Abb. 1.1.2.c dargestellt. Als Referenz ist außerdem auch das Zetapotential von Partikeln dargestellt, welche ohne vorhergehende Reaktivierung funktionalisiert worden sind. Die deutlichste Steigerung des Zetapotentials zeigt sich beim Kochen der Partikel mit Brenzkatechin ohne Basenzusatz bei 100°C für 20 h. Allerdings sind die Unterschiede gegenüber der nicht reaktivierten Referenz auch hier noch sehr gering. Somit ist davon auszugehen, dass sich durch die Aktivierung der Partikeloberfläche keine entscheidende Verbesserung der Aufnahme von Lanthanidkationen erreichen lässt.

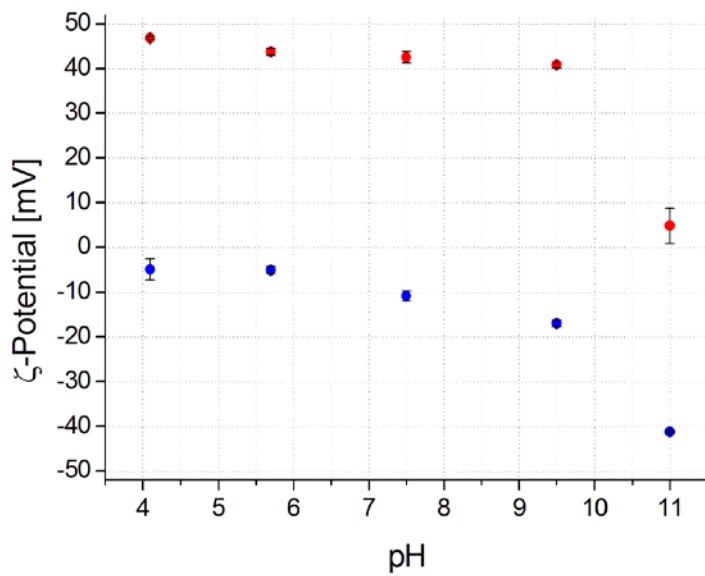


Abb. 1.1.2.b: pH-abhängiger Verlauf der Zetapotentiale von unbehandelten (blau) bzw. mit einer Amino-Funktion versehenen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (rot).

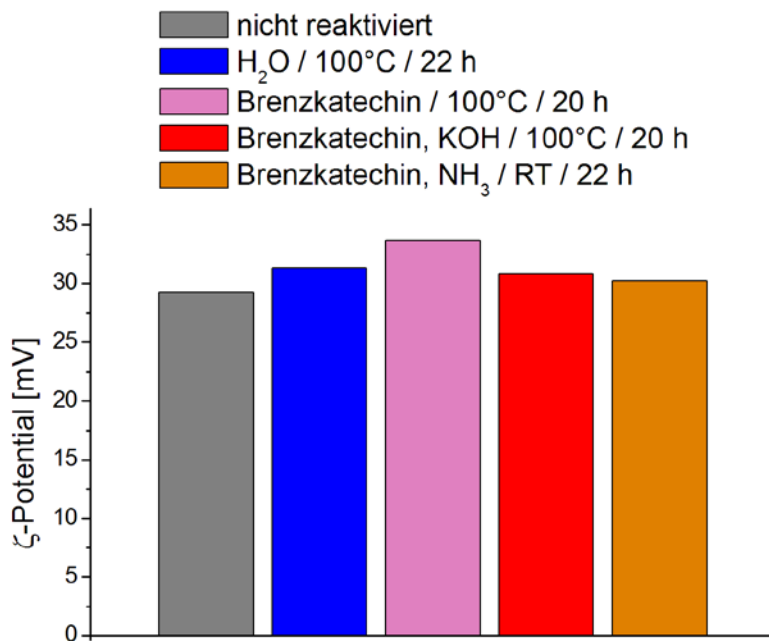


Abb. 1.1.2.c: Zetapotentiale bei pH 9 von unterschiedlich vorbehandelten SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln nach ihrer Funktionalisierung mit einer Aminofunktion.



### *1.1.3 Einfluss des pH auf die Beladung*

Die Anbindung von Lanthanidkationen an die funktionalisierten Partikel ist durch Wechselwirkungen mit dem freien Elektronenpaar der ungeladenen Aminogruppen möglich. Entsprechend wird die Anbindung mit zunehmender Protonierung der Aminogruppen unvollständiger ausfallen. Deshalb wurde untersucht, wie sich die Variation des pH-Regimes während der Beladung der Partikel mit Lanthanidkationen auf die Aufnahmekapazität auswirkt.

Wie aus Abb. 1.1.2.b hervorgeht, setzt eine deutliche Absenkung des Zeta-Potentials der funktionalisierten Partikel erst beim Übergang von pH von 9,5 zu pH 11 ein. Es ist deshalb davon auszugehen, dass in diesem pH-Bereich der Übergang von mindestens einer der drei Aminofunktionen von ihrer protonierten Form in ihre deprotonierte, neutrale Form übergeht, welche die Anbindung von Lanthanidkationen ermöglicht. Im restlichen untersuchten pH-Bereich zwischen pH 4 und pH 9,5 zeigt sich nur eine marginale, allmähliche Absenkung des Zeta-Potentials. Somit bleibt der Protonierungsgrad der Aminofunktionen innerhalb dieses pH-Bereichs wohl im Wesentlichen unverändert.

Die Auswirkung des pH bei der Beladung auf die Ladekapazität wurde wie folgt untersucht: 10 mM Lösungen von  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  wurden durch Zugabe von 0,5 M HCl bzw. 1 M NaOH auf verschiedene pH-Werte eingestellt. Anschließend wurden jeweils die zu beladenden, modifizierten Nanopartikel zugegeben und für 24 h gerührt. Nach dem Abzentrifugieren, Waschen und Trocknen der beladenen Partikel wurden diese jeweils für 3 h in HCl-Lösungen mit pH 0,1 gerührt, um ihre Lanthanidkationen nahezu vollständig in die Lösungen abzugeben. Die Menge an abgegebenem Lanthanid wurde jeweils mittels AAS bestimmt. Da bei pH 0,1 von einer nahezu vollständigen Abgabe der Lanthanidkationen durch die Partikel auszugehen ist, können die hierbei ermittelten Werte näherungsweise mit der Aufnahmekapazität der Partikel gleichgesetzt werden. Abb. 1.1.3.a zeigt die bei verschiedenen pH-Werten ermittelten Aufnahmekapazitäten für Europium-Kationen.

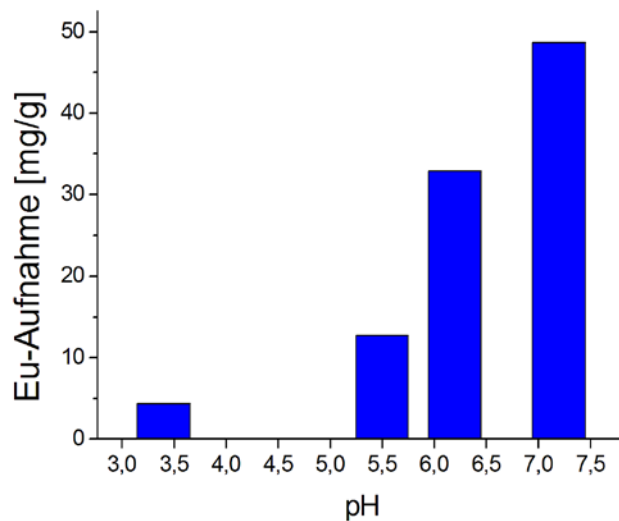


Abb. 1.1.3.a: Spezifische Aufnahmekapazität für  $\text{Eu}^{3+}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Obwohl der pH-Wert im betrachteten pH-Bereich nur einen geringen Einfluss auf das Zeta-Potential der Partikel hat (Abb. 1.1.2.b), ist der Einfluss auf die Europium-Aufnahme beträchtlich. Durch die Erhöhung des pH-Wertes lässt sich eine deutliche Steigerung der Europium-Aufnahme erreichen. Zu beachten ist hierbei, dass ein pH von höher als ca. 7,2 nicht sinnvoll ist, da  $\text{Eu(III)}$  ansonsten ausgefällt wird und somit nicht mehr für die Beladung der Partikel zur Verfügung steht.

In ähnlicher Weise wurde der Einfluss des pH auf die Beladung der modifizierten Partikel mit Cer-Kationen untersucht. Zu diesem Zweck wurden 10 mM  $\text{Ce(NO}_3)_3$ -Lösungen durch Zugabe von 0,5 M HCl bzw. 1 M NaOH auf verschiedene pH-Werte eingestellt. Die zu beladenden, modifizierten Partikel wurden jeweils für 24 h in den verschiedenen Lösungen gerührt. Nach Abtrennen der Partikel durch Zentrifugieren und anschließendes Filtrieren der Überstände durch Spritzenfilter (Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ ) wurde der jeweils verbliebene Gehalt an Cer im Filtrat mittels ICP ermittelt. Durch Gegenüberstellung mit dem ebenfalls per ICP ermittelten Cer-Gehalt in den Lösungen vor Zugabe der Partikel lässt sich bestimmen, wieviel Cer jeweils durch die Partikel aufgenommen wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 1.1.3.b dargestellt.

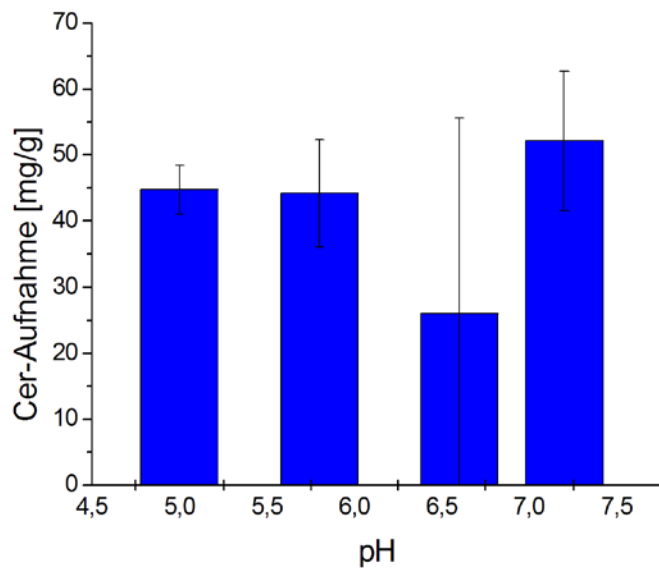


Abb. 1.1.3.b: Spezifische Aufnahmekapazität für  $\text{Ce}^{3+}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Anders als bei der Beladung mit  $\text{Eu(III)}$  (Abb. 1.1.3.a) lässt sich im Falle von  $\text{Ce(III)}$  keine Korrelation zwischen dem pH der Lösung und der Aufnahmekapazität für das Lanthanid feststellen. Der Grund hierfür ist derzeit noch unklar. Möglicherweise bildet  $\text{Ce(III)}$  bei Erhöhung des pH-Wertes stabilere Hydroxidkomplexe aus, als  $\text{Eu(III)}$ , so dass die komplexierten Cerionen weniger bereitwillig eine Komplexbildung durch die Aminogruppen der funktionalisierten Nanopartikel eingehen. Um dies zu klären wären allerdings weitergehende Untersuchungen nötig.

## 1.2 Funktionalisierung von Zeolith-Nanopartikeln mit Lanthanidkationen

Als Ergänzung zu den funktionalisierten, porösen  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln wurden außerdem Zeolith-Nanopartikel als Trägermaterial für Lanthanidkationen untersucht. Zeolithe können als Kationenaustauscher fungieren. Deshalb ist es prinzipiell möglich, ursprünglich im Zeolithen enthaltene Natriumionen durch eine Austauschreaktion durch Lanthanidkationen zu ersetzen. Ferner ist eine Freisetzung der eingelagerten Lanthanidkationen im Austausch gegen weitere Kationen aus der Umgebung denkbar (Abb. 1.2.a).

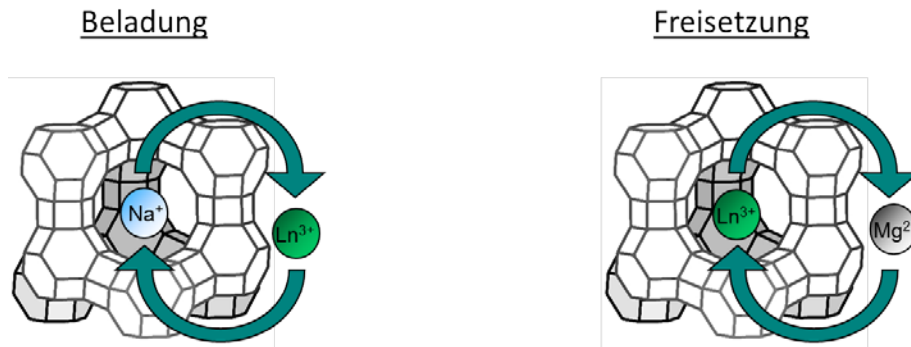


Abb. 1.2.a: Aufnahme von Lanthanidkationen durch Zeolith-Partikel sowie Freisetzung von Lanthanidkationen im Austausch gegen  $\text{Mg}^{2+}$ .

Falls ein solcher Austausch gegen Magnesiumionen möglich ist, welche im Zuge der Korrosion einer Magnesiumlegierung freigesetzt werden, läge somit ein korrosionsinduzierter Freisetzungsmechanismus für die Lanthanidkationen vor. Bei Verfolgung dieses Ansatzes ergibt sich grundsätzlich die Problematik, dass die verwendeten Zeolithe einerseits eine möglichst hohe Präferenz für den Einbau von Lanthanidkationen gegenüber Natriumionen aufweisen sollten, um eine möglichst effiziente Beladung mit dem Korrosionsinhibitor zu erlauben. Andererseits darf die Affinität für die Lanthanidkationen nicht zu groß sein, da ansonsten die Freisetzung im Austausch gegen Magnesiumionen erschwert ist. Die Affinität verschiedener Zeolith-Typen für verschiedene Sorten von Kationen wird unter anderem maßgeblich vom Aluminiumgehalt des Zeolithen bestimmt. Ein Zeolith mit hohem Aluminiumgehalt weist im Allgemeinen eine hohe Affinität für höherwertige Kationen wie Lanthanidkationen auf und sollte somit eine gute Aufnahmekapazität für das Lanthanid aufweisen. Ein Zeolith mit geringem Aluminiumgehalt sollte das einwertige Natriumion bevorzugen und somit weniger Lanthanid aufnehmen, im Gegenzug aber einen vollständigeren Austausch des eingebauten Lanthanids gegen zweiwertige Magnesiumionen ermöglichen. Aus diesem Grund wurden sowohl die Beladung mit Lanthanidionen als auch die Freisetzung des Lanthanids im Austausch gegen Magnesiumionen am Beispiel zweier verschiedener Zeolith-Typen untersucht. Zeolith-X und Zeolith-Y weisen dieselbe Struktur auf, unterscheiden sich aber deutlich in ihrem Aluminiumgehalt. Der Aluminiumgehalt von Zeolith-X ( $\text{Na}^+_{86}[(\text{AlO}_2)^-_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$ ) ist deutlich höher, als jener von Zeolith-Y ( $\text{Na}^+_{56}[(\text{AlO}_2)^-_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]$ ).

### 1.2.1. Beladung mit Lanthanidkationen

Zeolith-X-Nanopartikel bzw. Zeolith-Y-Nanopartikel wurden jeweils für 24 h in 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung gerührt und anschließend durch Zentrifugieren sowie Filtrieren des Überstands durch Spritzenfilter (Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ ) abgetrennt. Der nach Abtrennung der Partikel verbliebene Cer-Gehalt der Lösungen wurde mittels ICP bestimmt. Durch Gegenüberstellung mit dem ebenfalls per ICP ermittelten Cer-Gehalt in den Lösungen vor Zugabe der Partikel lässt sich bestimmen, wieviel Cer jeweils durch die Partikel aufgenommen wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 1.2.1.a dargestellt. Erwartungsgemäß weist Zeolith-X eine höhere Aufnahmekapazität für Cerionen auf. Verglichen mit den modifizierten, porösen  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln (Abb. 1.b) können die Zeolith-Partikel deutlich größere Mengen an Lanthanid aufnehmen.

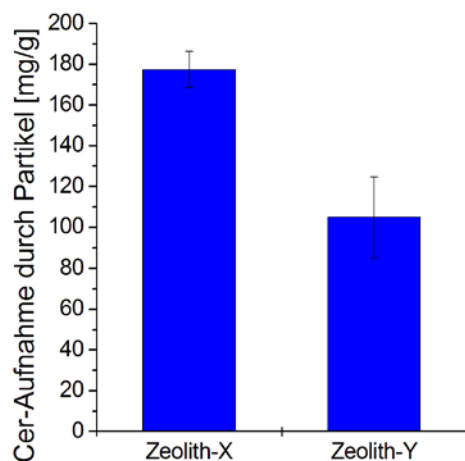


Abb. 1.2.1.a: Spezifisches Absorptionsvermögen von Zeolith-X-Partikeln bzw. Zeolith-Y-Partikeln für Cerionen.

### 1.2.2. Freisetzung der Lanthanidkationen

Zeolith-X-Partikel und Zeolith-Y-Partikel wurden durch Rühren für 24 h in 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit Cerionen beladen. Nach Waschen und Trocknen der Partikel wurden sie jeweils für 24 h in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen gerührt. Anschließend wurden die Partikel durch Zentrifugieren sowie Filtrieren des Überstands durch Spritzenfilter (Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ ) abgetrennt. Die Menge des in die Lösung abgegebenen Cers wurde mittels ICP bestimmt. In

Abb. 1.2.2.a sind die durch Zeolith-X (blau) bzw. Zeolith-Y (rot) freigesetzten Mengen an Cer gegen die  $Mg^{2+}$ -Konzentration des Mediums aufgetragen.

Erwartungsgemäß nimmt die Menge an freigesetztem Lanthanid mit dem  $Mg^{2+}$ -Gehalt der Lösung zu. Bemerkenswert ist, dass Zeolith-Y durchgehend mehr Lanthanid freisetzt, als Zeolith-X, obwohl Zeolith-X mit mehr Lanthanid beladen werden kann (Abb. 1.2.1.a). Somit stellt Zeolith-Y den besseren Kompromiss aus Aufnahme- und Freisetzungsfähigkeit für Lanthanidkationen dar.

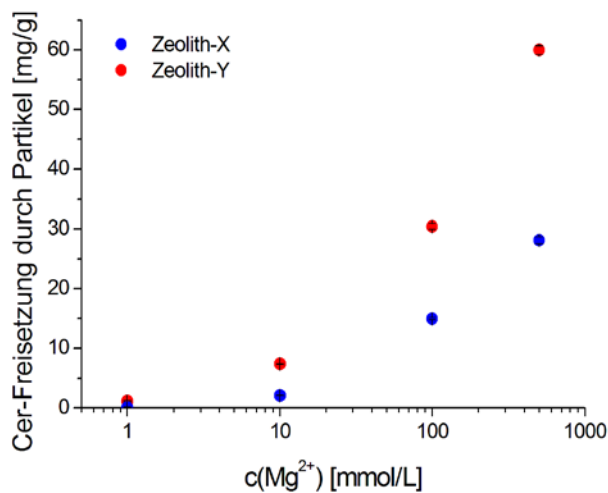


Abb. 1.2.2.a: Freisetzung von Cer durch Zeolith-Partikel in Abhängigkeit von der  $Mg^{2+}$ -Konzentration.

## 2. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (IKTS)

Laut Projektantrag sollten die Arbeiten beispielhaft an zwei Magnesiumlegierungen durchgeführt werden. Das waren die AZ31, als typische Knetlegierung, und die AZ91, als typische Gusslegierung. Beide Legierungen unterscheiden sich hinsichtlich der Anteile der Legierungselemente erheblich, so dass der jeweilige Anodisierprozess an die Legierung anzupassen war.

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg	sonst.
AZ31	2,5-3,5	0,5-1,5	0,05-0,4	<0,1	<0,03	<0,1	<0,005	Rest	0,1
AZ91	8,3-9,7	0,35-1,0	>0,1	<0,1	<0,005	<0,03	<0,002	Rest	<0,01

Tab. 2.a: Legierungszusammensetzung nach DIN 1729 und EN 1753.

Die Arbeiten zur plasma-elektrolytischen Oxydation von Magnesiumlegierungen sollten anhand eines fluoridfreien Anodisierbades, aus gesundheitlichen und umweltrelevanten Aspekten, durchgeführt werden. Nach intensivem Literaturstudium legte man sich daher auf einen Elektrolyten bestehend aus Kaliumhydroxid und Natriumsilikat fest.

Für die Anodisierungsversuche wurde an der Forschungsstelle 1 eine Kleingalvanikanlage der Firma Lemmen mit diversen Vorbehandlungs-, Anodisier- und Spülbecken verwendet.



Abb. 2.b: Kleingalvanikanlage.

## 2.1 Untersuchungen zur Probenvorbehandlung

Das Probenmaterial wurde vor dem Anodisieren generell vorbehandelt. Dies schließt die Arbeitsschritte Entfetten, Spülen, Beizen, Spülen ein. In der Startphase des Projektes wurden daher verschiedene Chemikalien (Phosphorsäure, Salpetersäure) und ein kommerzielles Produkt (Gardoclean T5491 von Chemetall) als Beize getestet. Es wurde jeweils eine Messreihe aufgestellt. In Abb. 2.1.a ist beispielhaft die aufgestellte Beizreihe mit Gardoclean T5491<sup>®</sup> dargestellt.

Folgende Abträge wurden aus den Beizreihen berechnet:

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	122 nm/s
HNO <sub>3</sub>	146 nm/s
Gardoclean T5491 <sup>®</sup>	23 nm/s.

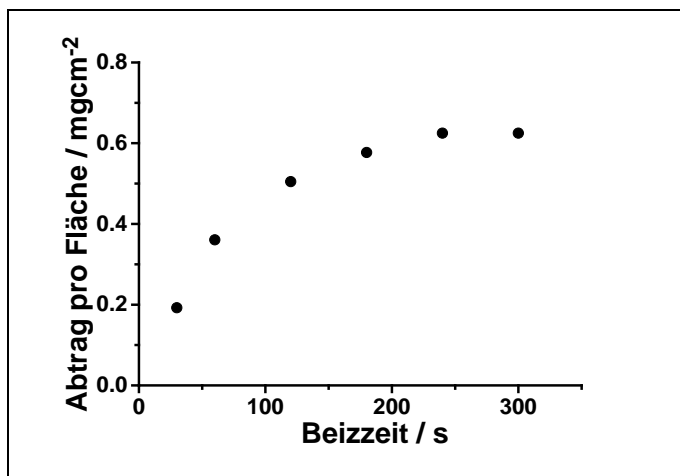


Abb. 2.1.a: Beizreihe mit Gardoclean T5491<sup>®</sup>.

Die Abtragsraten der Phosphor- und der Salpetersäure sind relativ hoch, gegenüber Gardoclean T5491<sup>®</sup>. Die Probenoberflächen erscheinen angegriffen und der Abtrag über die Fläche nicht ganz homogen. Der Abtrag mit dem kommerziellen Produkt Gardoclean T5491<sup>®</sup> stellte sich gleichmäßig über die Probenfläche dar. Mit 23 nm/s ist die Abtragsrate geringer als mit den beiden getesteten Säuren. Bei einer Beizzeit von 30 sec liegt der Abtrag bei 0,7 µm. Dies wurde als ausreichend erachtet. Daher wurde bei der weiteren Projektbearbeitung als Beize Gardoclean T5491<sup>®</sup> verwendet.



## 2.2 Untersuchungen eines geeigneten Strom-Spannungs-Regimes für die PEO

### 2.2.1 Potentiostatische Rampe-Halte-Versuche

In einer ersten Testreihe wurde potentiostatisch mit Rampe-Halte-Versuchen gearbeitet. In Abb. 2.2.1.a ist beispielhaft die Spannungsantwort zweier Experimente dargestellt. Wie hier dargestellt, wurde die Spannung mit 3,3 V/s auf 220 V gefahren und im Weiteren für 1200 s (20 Minuten) gehalten.

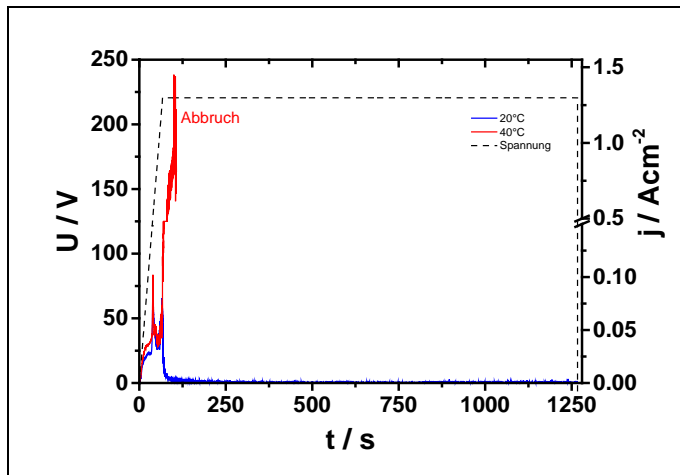


Abb. 2.2.1.a: Spannungsantwort einer Anodisierung bei 20°C (blau) und bei 40°C (rot) Badtemperatur.

Für eine Badtemperatur von 20 °C ergibt sich mit steigender Spannung ein Anstieg der Stromdichte, auf der Probenoberfläche treten Funkenentladungen auf. Diese erscheinen gleichmäßig. Wird der Haltewert der Spannung, von hier 220 V, erreicht, sinkt die Stromdichte ab, die Häufigkeit der Funkenentladungen sinkt (siehe Abb. 2.2.1.b links nach 79 s). Im weiteren Verlauf verharrt die Stromdichte bei sehr geringen Werten, Funkenentladungen sind nicht mehr möglich.

Eine Erhöhung der Badtemperatur auf 40 °C führt ebenfalls im Bereich der Rampe, also mit steigender Spannung, zu einem Anstieg der Stromdichte. Auch hier treten in diesem Bereich homogen über die Oberfläche verteilt Funkenentladungen auf. Diese nehmen aber im Weiteren an Intensität und Häufigkeit zu, nach 79 s kommt es bereits zu einem unerwünschten Brennen der Probe mit lokaler Schichtzerstörung (siehe Abb. 2.2.1.b rechts). Die Stromdichte steigt mit der Zeit kontinuierlich an, dies führte letztlich zu einem Abbruch des Versuches.



Abb. 2.2.1.b: Aufnahme der Proben nach 79 s Anodisdauer (blau Versuch bei 20°C, rot Versuch bei 40°C).

Im Rahmen der potentiostatischen Rampe-Halte-Versuche wurden außerdem folgende Parameter variiert:

- Ansatz Elektrolyt
- Badtemperatur
- Spannung
- Pulsregime

Die Bearbeitung dieser Parametermatrix zeigte, dass der Weg über potentiostatische Rampe-Halte-Versuche nicht zielführend ist, PEO-Schichten mit hinreichender Dicke und Qualität zu anodisieren.

### 2.2.2 galvanostatische Pulsexperimente

Aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse lag der Schwerpunkt der Untersuchungen im weiteren Projektverlauf auf galvanostatischen/stromkontrollierten Pulsversuchen. Hierbei wurden folgende Versuchsparameter variiert:

- Stromdichte
- Pulszeiten, Pulsamplitude
- Zusammensetzung des Elektrolyten
- Zusatz partikelhaltiger Suspensionen.

Nach Tests und Anpassungsarbeiten zum geeigneten Pulsregime wurden für die weiteren Untersuchungen die in Abb.2.2.2.a dargestellten Regime verwendet. Für Arbeiten zu PEO-Schichten auf der Legierung AZ91 (Punkt 2.2.4) mussten die Anodisierparameter nochmals angepasst werden.

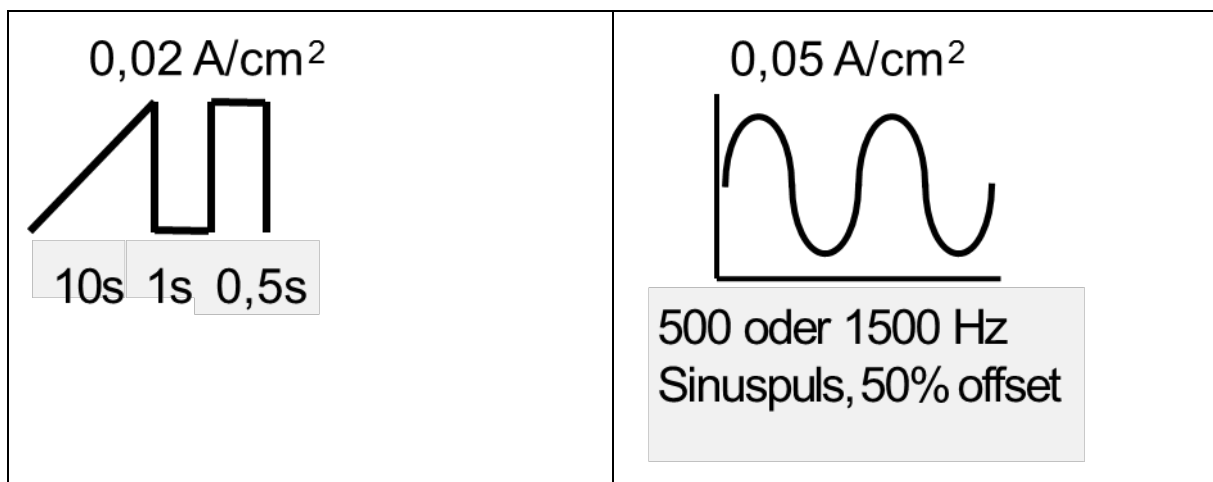


Abb.2.2.2.a: Darstellung der Pulsregime; links-Rechteckpuls Messdauer 1000 s, rechts-Sinuspuls Messdauer 900 s.

#### 2.2.2.1 Versuche zur Senkung der Zündspannung

Ein Hauptziel des Projektes war die Senkung der Zündspannung beim Anodisierprozess.

Durch Arbeiten zur Variation des KOH-Gehaltes im Elektrolyten konnte festgestellt werden, dass es möglich ist, über den KOH-Gehalt die Zündspannung zu beeinflussen. Hierfür wurden Versuche mit  $5 \text{ g/l}$ ,  $7,5 \text{ g/l}$  und  $10 \text{ g/l}$  KOH bei einem konstanten Anteil von  $10 \text{ g/l}$   $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  durchgeführt. Als Pulsregime wurde der

Rechteckpuls (Abb. 2.2.2.a links) verwandt. In Abb. 2.2.2.1.a ist die Spannungsantwort dreier exemplarischer Versuche dargestellt. Diese stellt sich als Band dar.

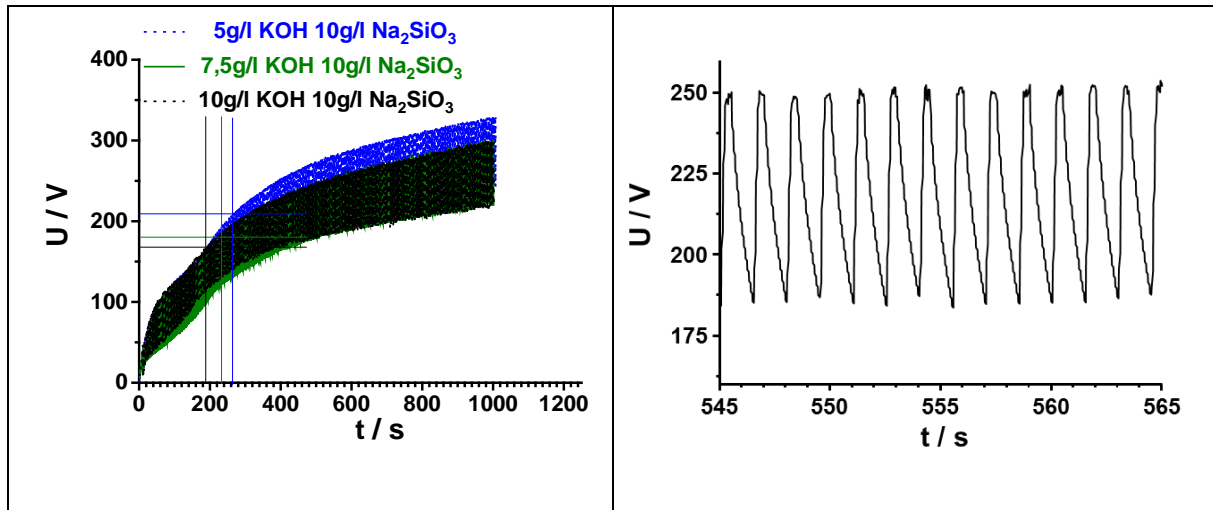


Abb. 2.2.2.1.a: Spannungsantwort galvanostatischer Pulsversuche bei Variation des KOH-Gehaltes-links, Zoom Spannungsantwort-rechts.

Durch Betrachtung des Zooms rechtsseitig ergibt sich, dass aufgrund der kurzen Pulspausenzeit eine Depolarisation der Spannung auf 0 V nicht möglich war. Die Spannung bewegt sich in einem bestimmten Fenster. In Abb. 2.2.2.1.a sind die Zündspannungen der drei Versuche eingetragen. Große KOH-Gehalte führen zu einer Absenkung der Zündspannung, geringe KOH-Gehalte führen zu einer Erhöhung der Zündspannung. Die Zündspannungserhöhung ist verbunden mit einer Verkürzung der Anodisierungsdauer mit Funkenentladung, vorausgesetzt man lässt die Versuchsdauer konstant.

Die Variation des KOH-Gehaltes wirkt sich auf die Schichtmorphologie aus.

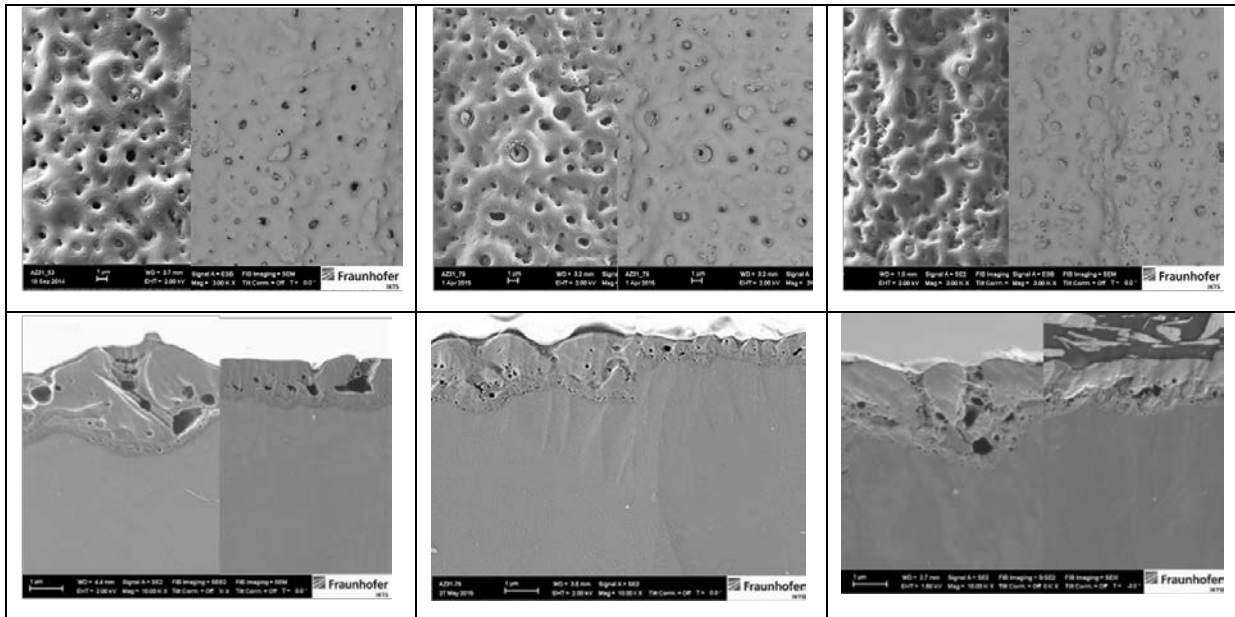


Abb. 2.2.2.1.b: REM Aufnahmen der Schichtoberfläche mit SE und ESB Detektor und der Querschnitte mit 10000-facher und 5000-facher Vergrößerung; links 10 g/l KOH, Mitte 7,5 g/l KOH, rechts 5 g/l KOH.

Eine Erhöhung des KOH-Gehaltes führt zu einem höheren Anteil offener Poren, eine Verringerung des KOH-Gehaltes zu einem höheren Anteil geschlossener Poren. Auch die Phasenzusammensetzung der Oxidschichten wird durch die Variation des KOH-Gehaltes beeinflusst. In Abb. 2.2.2.1.c sind die Beugungsdiagramme der Versuche dargestellt. Die Senkung des KOH-Gehaltes auf 5 g/l führt zu einem Auftreten der Phase  $Mg_2SiO_4$ , neben den Phasen Mg und MgO.

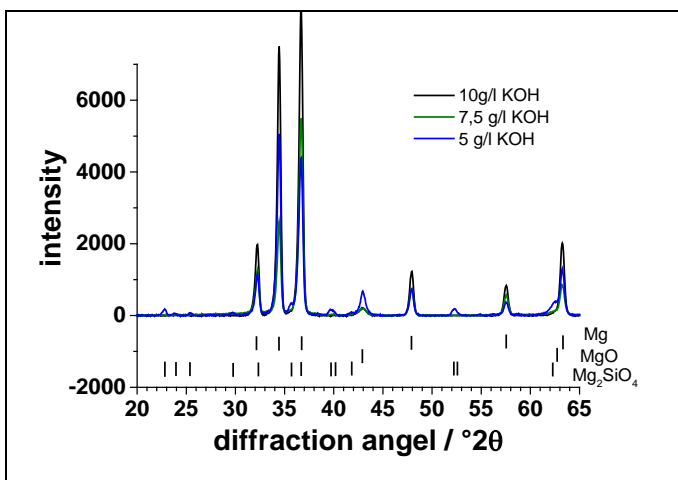


Abb.2.2.2.1.c: Phasenanalyse bei Variation des KOH-Gehaltes.

Im weiteren Verlauf wurden die Schichten elektrochemisch hinsichtlich Korrosionsverhalten in 0,01 M NaCl-Lösung mit einer Geschwindigkeit von 1 mV/s vermessen. Die Messkurven sind in Abb. 2.2.2.1.d dargestellt. Eine Erhöhung des KOH-Gehaltes führt zu metastabilen Durchbrüchen und im Weiteren zu einem lochartigen Angriff.

Wird der KOH-Gehalt erniedrigt, so findet man einen ausgeprägten Passivbereich, der ungewöhnlich weit in den anodischen Potentialbereich hineinreicht. Die Passivströme sind dabei um etwa eine Größenordnungen geringer, der Wert lag bei  $\sim 8 \cdot 10^{-5} \text{ mA cm}^{-2}$ . Daraus ist auf eine erhebliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens zu schließen. Die Absenkung der Passivstromdichte korreliert offensichtlich mit der veränderten Porendichte.

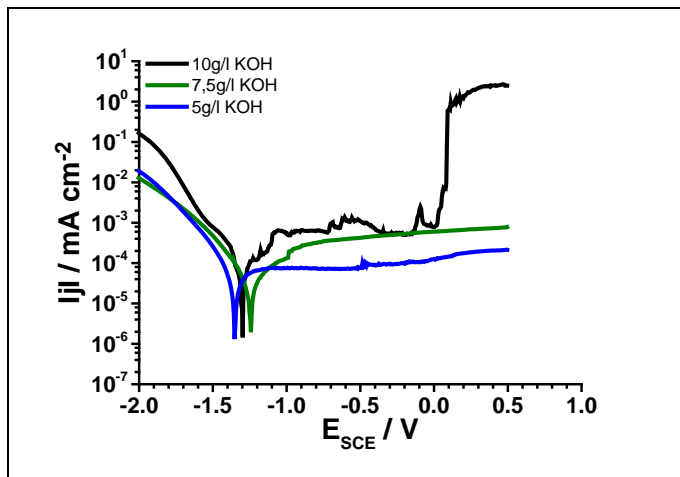


Abb. 2.2.2.1.d: LSV in 0,01 M NaCl bei Variation des KOH-Gehaltes.

An die Korrosionsmessungen anschließend sollte versucht werden über die elektrochemische Impedanzspektroskopie Unterschiede in den Oxidschichten aufzudecken, da sich diese ja schon in der Morphologie und dem Korrosionsverhalten zeigten. Abb. 2.2.2.1.e zeigt den Bode Plot der gemessenen Spektren der Oxidschichten bei Variation des KOH-Gehaltes.

Zusätzlich wurde das Impedanzspektrum des blanken AZ31 als Referenz mit eingefügt. Die PEO-Schichten weisen gegenüber dem blanken AZ31 einen um drei Größenordnungen höheren Wechselstromwiderstand bei 1mHz auf. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Schichten sind über einen weiten Frequenzbereich eher gering. Nur bei Frequenzen kleiner 10 mHz sind Unterschiede erkennbar.

Die Oxidschichten weisen gegenüber dem blanken AZ31 zwei Zeitkonstanten auf. Dies kann auf die offene Porosität der Schichten zurückgeführt werden, wobei für etwas geschlosseneren Porosität der Schicht bei 5 g/l KOH sich die zweite Zeitkonstante etwas kleiner darstellt.

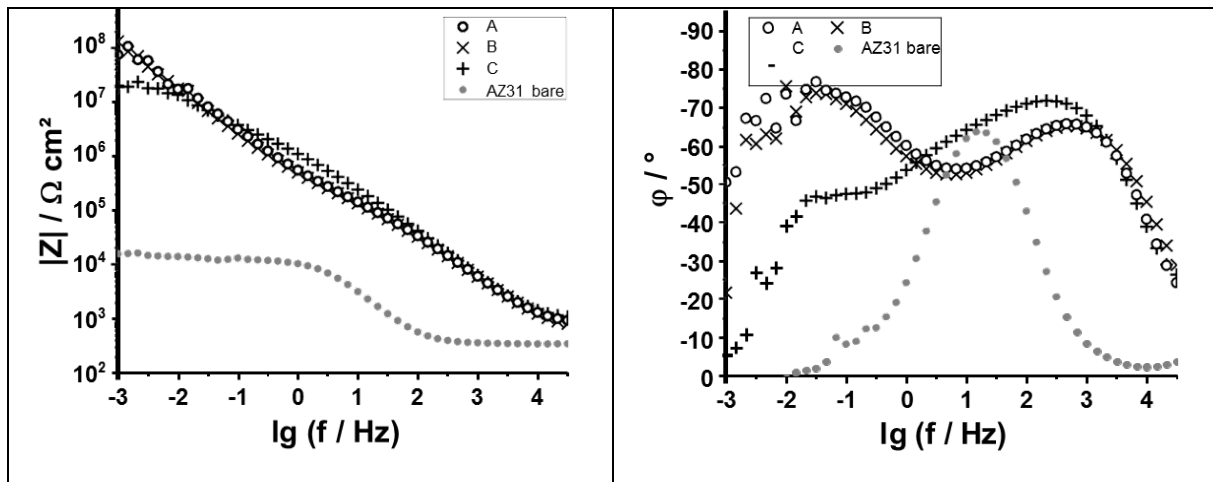


Abb. 2.2.2.1.e: Bode Plot der Schichten bei Variation des KOH-Gehaltes im Vergleich zu blanken AZ31 in 0,01 M NaCl; links: Impedanz versus Frequenz; rechts: Phasenwinkel versus Frequenz; A-10 g/l KOH, B-7,5 g/l KOH, C-5 g/l KOH.

Die gemessenen Spektren wurden anhand des Ersatzschaltbildes in Abb. 2.2.2.1.f gefittet. Aufgrund der in Abb. 2.2.2.1.b gezeigten Morphologie drängte sich die Anwendung des in der Literatur als Porenmodell bekannten Ersatzschaltbildes zur Anpassung der gemessenen an die simulierten Spektren für diese Oxidschichten auf. [Hus11]

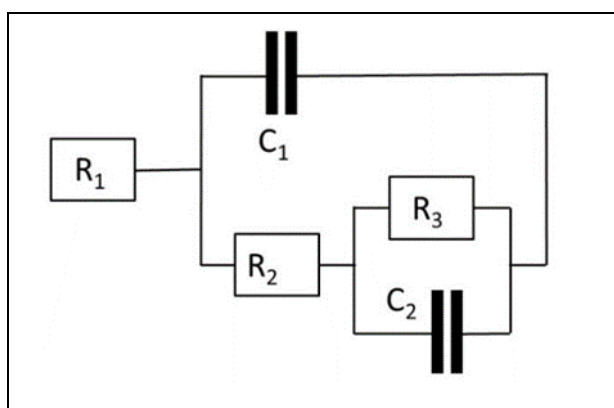


Abb. 2.2.2.1.f: Ersatzschaltbild.

Die gerechneten Parameter basierend auf dem Ersatzschaltbild in Abb. 2.2.2.1.f sind in Tab. 2.2.2.1.g dargestellt. Wobei C1 häufig die Kapazität der PEO-Oxidschicht oder der poröse äußere Schichtteil ist. C2 steht für die Kapazität der inneren Schicht oder der Doppelschicht.

sample	R1 / $\Omega\text{cm}^2$	R2 / $\text{k}\Omega\text{cm}^2$	R3 / $\text{M}\Omega\text{cm}^2$	C1 / $\mu\text{Fcm}^{-2}$	C2 / $\mu\text{Fcm}^{-2}$
A	751	142	99	0.04	0.65
B	906	151	96	0.04	0.62
C	663	963	18	0.05	0.63

Tab. 2.2.2.1.g: gerechnete Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes.

### 2.2.3. Untersuchung zum Partikeleinbau während der PEO

#### 2.2.3.1 Partikeleinbau mit kommerzieller Suspension

In einem ersten Versuch zum Partikeleinbau während des Anodisierens wurde mit einer kommerziellen Suspension gearbeitet. Dem Elektrolyten bestehend aus 10 g/l KOH und 10 g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  wurden 20 g/l Levasil 50/50 Dispersion zugesetzt. Als Pulsregime wurde der Rechteckpuls (Abb. 2.2.2.a links) verwandt. Bei diesem Versuch kam es zum Brennen der Probe, Abb. 2.2.3.1.a.

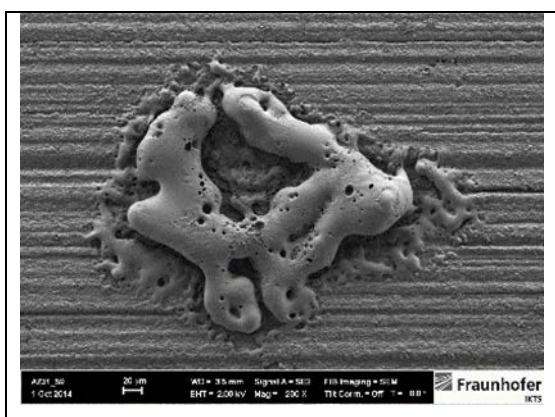


Abb. 2.2.3.1.a: REM-Aufnahmen nach Brennen.



Systematische Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass durch eine Reduktion des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gehaltes auf 5 g/l ein Brennen der Probe verhindert werden kann.

Die Optimierung des PEO-Prozesses führte zu einem erfolgreichen Einbau der Siliziumdioxidpartikel simultan bei der Entstehung der PEO-Schicht. Mit Hilfe der REM-Aufnahmen (Abb. 2.2.3.1.b) lässt sich eindeutig dokumentieren, dass sich sowohl auf der Schichtoberfläche, als auch in den Poren im Schichtinneren Partikel befinden. In Abb. 2.2.3.1.b rechts kann deutlich zwischen Partikeln, die durch die Präparation in den Bereich des Querschnittes gelangt sind, und solchen, welche original in die Poren eingebaut wurden, unterschieden werden. Von einem Einbau der Partikel in das vermutlich kristalline Material des Magnesiumoxides wird aufgrund der REM-Untersuchungen nicht ausgegangen.

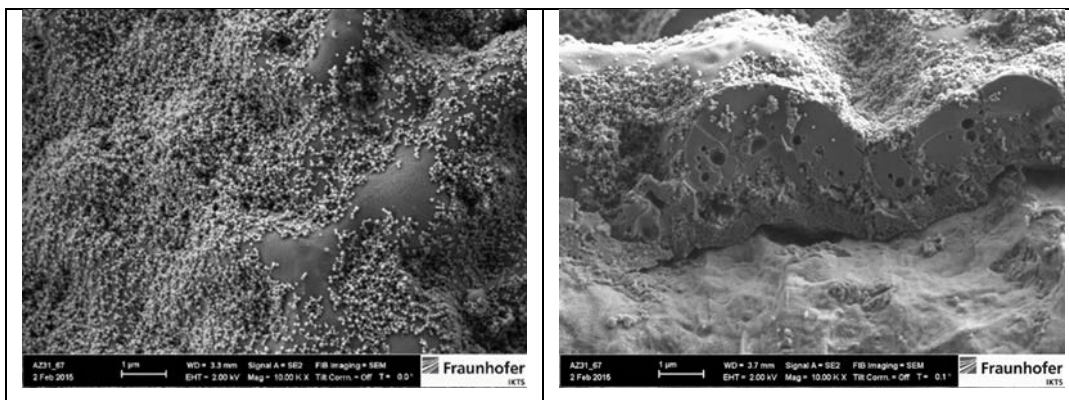


Abb. 2.2.3.1.b REM-Aufnahmen von Schichtoberfläche und Bruchfläche nach Anodisierung mit kommerzieller Suspension.

### 2.2.3.2. Partikeleinbau mit cerhaltiger Suspension

In einem nächsten Schritt wurden 1,3 g/l Zeolith-X Kation Austausch gg.  $\text{Ce}^{3+}$  dem Elektrolyten zugesetzt. Der Ansatz des Elektrolyten erfolgte bei diesem Versuch mit 10 g/l KOH und 10 g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Als Pulsregime wurde der Rechteckpuls (Abb. 2.2.2.a links) verwandt. Nach der Anodisierung wurden Oberfläche und Querschnitt der Schicht im REM dokumentiert. Hierbei lassen sich, sowohl auf der Oberfläche, als auch im Inneren der Oxidschicht keine Partikel erkennen.

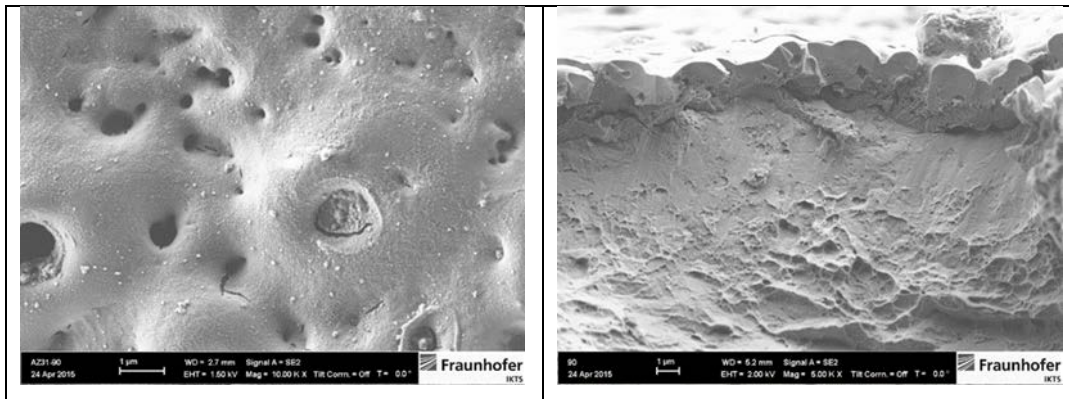


Abb. 2.2.3.2.a: REM-Aufnahmen von Schichtoberfläche und Bruchfläche nach Anodisierung mit cerhaltiger Suspension.

Obwohl keine Partikel auf und in der Schicht dokumentiert werden konnten, wurden die Oxidschichten elektrochemisch hinsichtlich ihres Korrosionsverhalten vermessen. Es wurde ein LSV in 0,01 M NaCl mit 1 mV/s gefahren. In Abb. 2.2.3.2.b sind 4 Messungen der Schichten (Cer1-Cer4) im Vergleich zu Schichten ohne cerhaltige Suspension bei Variation des KOH-Gehaltes aufgetragen.

Die Schichten Cer 1 bis Cer 4 zeigen einen geringeren Passivstrom gegenüber den Schichten ohne Suspension. Lochartige Korrosion tritt auch für die Schichten mit cerhaltiger Suspension auf, es kommt aber zu einer Verschiebung des Durchbruchpotentials. Vermutlich ist dies auf die Inhibition der Löcher mit Cer zurück zu führen.

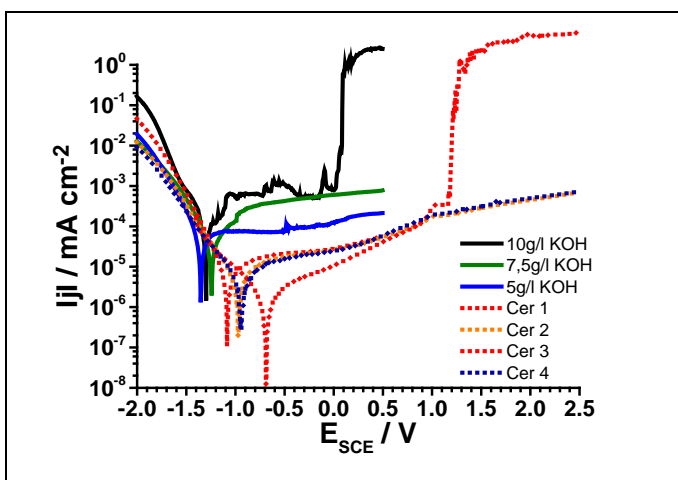


Abb. 2.2.3.2.b: LSV in 0,01 M NaCl, Vergleich der Oxidschichten mit und ohne cerhaltige Suspension.

Die Ergebnisse stehen zunächst in einem Widerspruch zu den in Abb. 2.2.3.2.a gefundenen Tatsachen, dass keine Cerpartikel sichtbar waren. Allerdings ist bekannt, dass Inhibitoren auch in sehr kleiner Konzentration effektiv wirken können, insbesondere dann, wenn die zu inhibierenden Bereiche klein sind. Somit kann es sein, dass eine Cer-Koabscheidung gelungen ist, die elektronenmikroskopisch nicht sichtbar, aber wirksam inhibierend ist. Diese Schlussfolgerungen werden durch die folgenden Messergebnisse unterstützt.

Nach der elektrochemischen Messung erfolgte an der Schicht mit lochartiger Korrosion eine Dokumentation der defekten Stelle und eine EDX-Analyse. Abb. 2.2.3.2.c links zeigt die Dimension des defekten Schichtbereiches, ~ 500  $\mu\text{m}$  im Durchmesser.

Die EDX-Analyse detektierte im Bereich des lochartigen Angriffs das Element Cer, des Weiteren die Elemente Mg, O, Al und Si, diese sind der Oxidschicht zuzuordnen. Reste der NaCl-Lösung finden sich als Cl ebenfalls in der Messstelle.

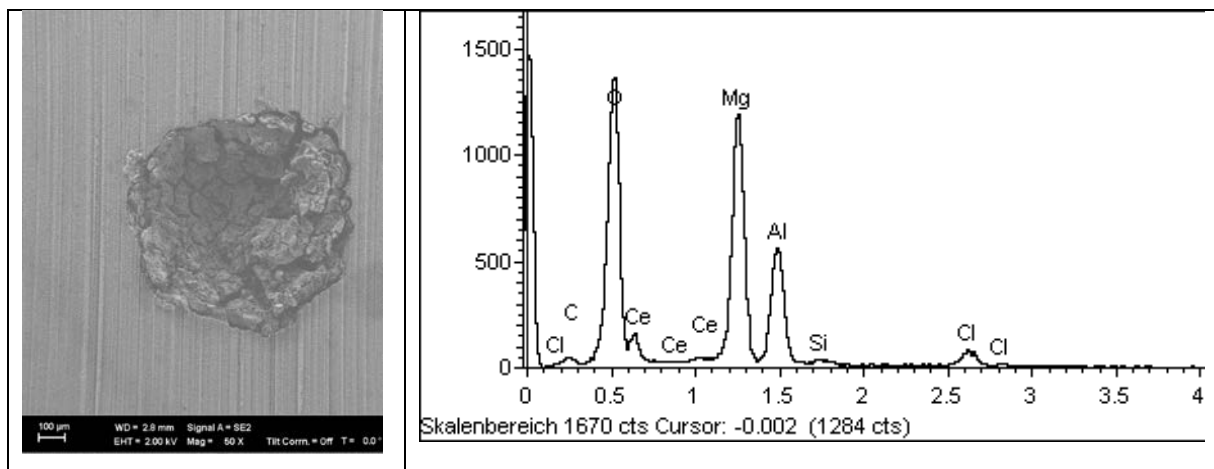


Abb. 2.2.3.2.c: REM-Aufnahme nach dem LSV und EDX-Analyse der Messstelle.

Diese Messung stellt für den Anodisierungsversuch mit 1,3 g/l Zeolith-X Kation Austausch gg.  $\text{Ce}^{3+}$  den einzigen Nachweis für Cer in oder auf der Schicht dar. Allerdings ist aufgrund des geringen Cergehaltes die Belastbarkeit der Aussage schwierig einzuschätzen. Es wurde davon ausgegangen, dass die Konzentration von Cer im Bad deutlich höher sein müsste, um eine signifikant höhere Konzentration an Cer in den plasmaelektrolytisch gebildeten Oxidschichten zu finden.

Daher wurde dieser Versuch mit einem höheren Gehalt von cerhaltiger Suspension im Elektrolyten wiederholt. Es wurden 5 g/l Zeolith-X Kation Austausch gg.  $Ce^{3+}$  zugesetzt. Als Pulsregime kam der Sinuspuls (Abb. 2.2.2.a rechts) zum Einsatz.

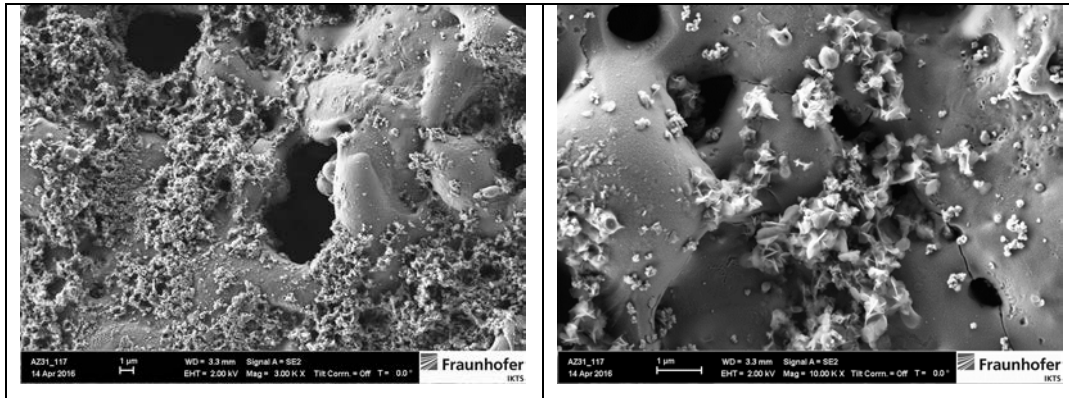


Abb. 2.2.3.2.d: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche.

Wie in Abb. 2.2.3.2.d anhand zweier REM-Aufnahmen bei unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt, lassen sich auf der Schichtoberfläche sehr gut Anhäufungen von Partikeln erkennen. In einem nächsten Schritt erfolgte ein Element-Mapping der Schichtoberfläche. Als relevante Elemente wurden O, Si, Ce, Mg, Al, K und Na ausgewählt. Die Verteilung der Elemente ist in Abb. 2.2.3.2.e dargestellt, links oben findet sich die REM Aufnahme zur Darstellung des Mappingbereiches.

Die Oxidschicht enthält hauptsächlich die Elemente Mg, Si, und O, diese sind relativ homogen verteilt. Cer kann eindeutig, lokal verteilt, auf der Schichtoberfläche detektiert werden. Al, K und Na lassen sich ebenfalls lokal detektieren. Kalium und Silizium stammen vermutlich aus dem Elektrolyten und wurden in der Schicht mit eingebaut.

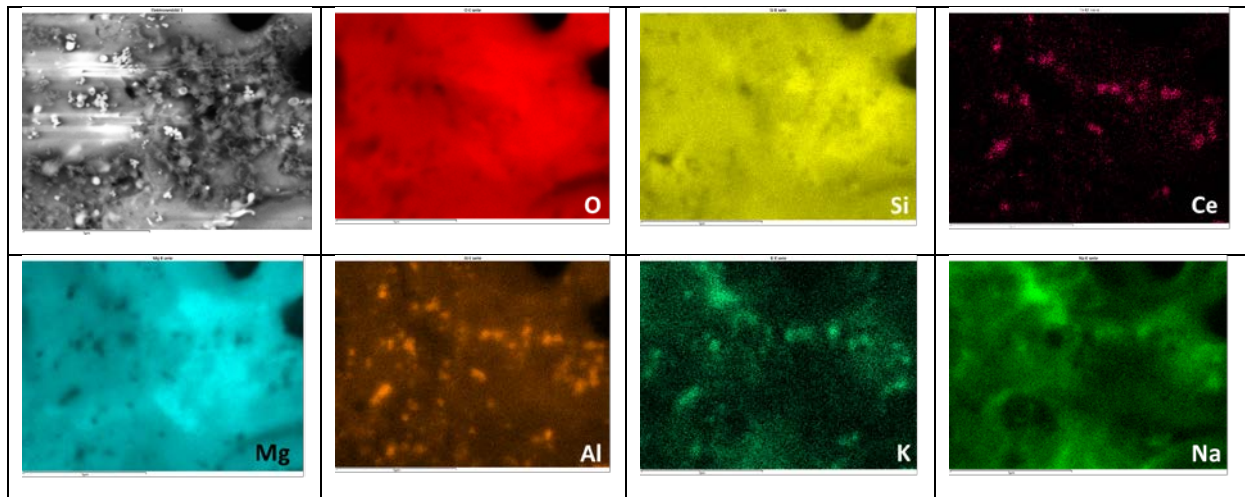


Abb. 2.2.3.2.e: Element-Mapping der Schichtoberfläche.

Dieser Effekt ist aus der Literatur bekannt. Aluminium und Natrium sind Bestandteile des verwendeten Zeolithen. Die naheliegende Frage ist, inwieweit es sich bei der Cerabscheidung um eine reine Zementation an der Oberfläche handelt oder das Cer auch in der Tiefe der Schicht eingebaut wurde. Dazu wurde in einem nächsten Schritt der Schichtquerschnitt präpariert und analysiert. Hierfür wurde mittels Ionenpräparation ein Ionenböschungsschnitt hergestellt, wie in Abb. 2.2.3.2.f dargestellt. Es ist eindeutig erkennbar, dass cerhaltige Partikel bevorzugt in den Poren der Schicht eingebaut wurden (siehe auch Markierung). Aus den vorangegangenen Untersuchungen ging hervor, dass der Korrosionsangriff bevorzugt an diesen Strukturporen beginnt. Damit sind diese Orte auch vorrangig zu inhibieren. Mit anderen Worten, die Einlagerung der cerhaltigen Partikel in diese Strukturporen ist zu präferieren.

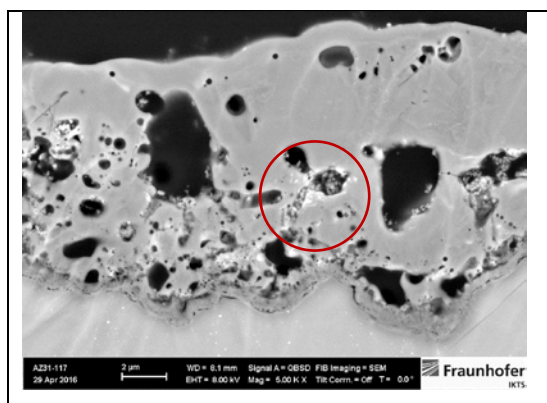


Abb. 2.2.3.2.f: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Schichtquerschnittes.

Um einen lokalen Nachweis für Cer im Schichtquerschnitt zu erhalten, wurde ein EDX-Linescan ausgehend von der Schichtoberfläche bis in das Substrat/die Magnesiumlegierung gelegt. Die genaue Lage des Scans kann Abb. 2.2.3.2.g entnommen werden. Es wurden insgesamt 20 EDX-Analysen für den Scan angefertigt und elementabhängig in das rechtseitige Diagramm eingetragen. Am Messpunkt 10 konnte ein Anstieg der Gehalte von Ce, Si und Al detektiert werden, zeitgleich kommt es zum Absinken des O-gehaltes. Messpkt. 10 befindet sich im Bereich einer Pore, so dass davon ausgegangen werden kann, dass Cer hier lokal nachgewiesen werden konnte.

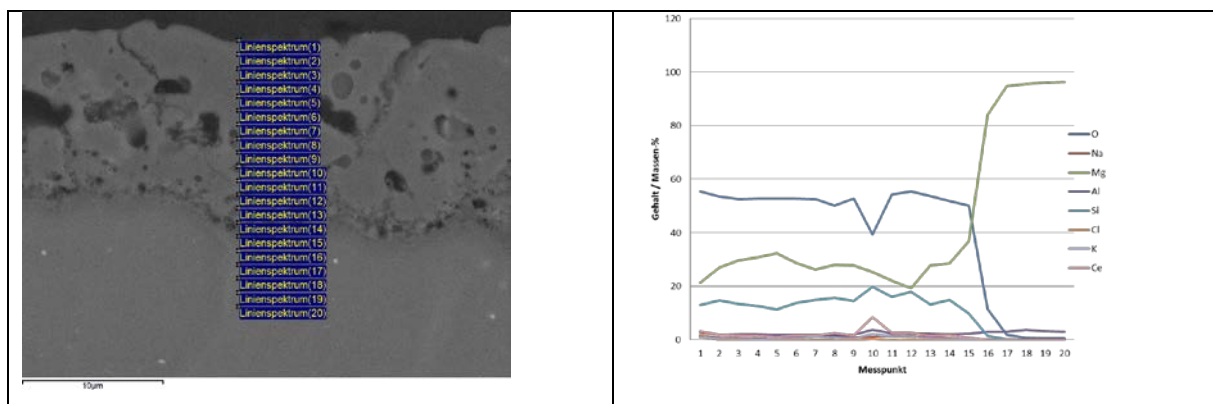


Abb. 2.2.3.2.g: EDX-Linescan über den Querschnitt der Schicht.

Um die lokale Verteilung der Elemente über den Schichtquerschnitt zu dokumentieren, wurde abschließend ein Element-Mapping des Schichtquerschnittes angefertigt. Elementverteilungsbilder von O, Si, Ce, Mg, Al, K und Na, sowie die dazugehörige rasterelektronenmikroskopische Aufnahme sind in Abb. 2.2.3.2.h dargestellt.

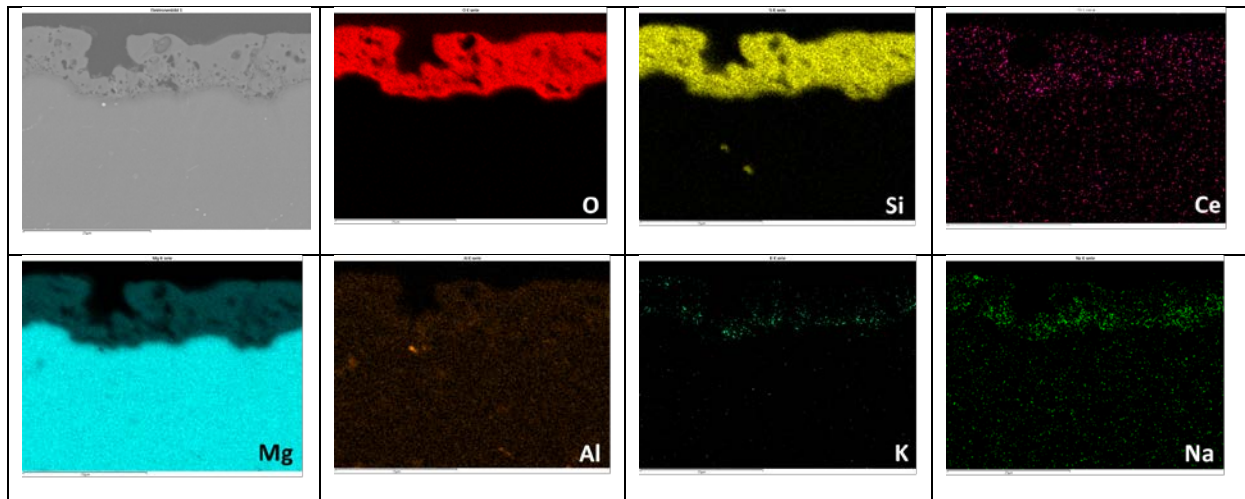


Abb. 2.2.3.2.h: Element-Mapping des Schichtquerschnittes.

Sauerstoff, Silizium und Magnesium sind homogen in der Schicht verteilt. Der Cer-Nachweis ist hier schwierig zu führen, da der Gehalt an Cer in der Schicht nahe der Nachweisgrenze des Verfahrens liegt. Es wurden nur 5 g/l cerhaltige Suspension dem Elektrolyten zugesetzt. Davon unbenommen kann Cer im Schichtquerschnitt detektiert werden. Aluminium liegt unterhalb der Nachweisgrenze, lokal ist hier nur eine Aluminiумаusscheidung in der Legierung detektierbar. Kalium und Natrium reichern sich offenbar im unteren Bereich der Schicht an.

Um abschließend eine quantitative Aussage zur chemischen Zusammensetzung der Oxidschichten zu erhalten, wurde das Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse heran gezogen. Es wurden zwei Proben analysiert, eine Schicht ohne Partikel und eine Schicht mit 5 g/l Zeolith-X Kation Austausch gg.  $Ce^{3+}$ Zusatz im Elektrolyten. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.2.3.2.i aufgeführt. Auf diesem Wege konnten 1,9 Ma.-% Cer in der Schicht, welche mit der cerhaltigen Suspension anodisiert wurden, nachgewiesen werden. Der Ma.-% Anteil der Elemente Aluminium und Natrium ist in dieser Schicht ebenfalls erhöht. Dies ist vermutlich auf den verwendeten Zeolithen zurück zu führen.

	ohne Partikel	mit Zeolith-X Kation Austausch gg. Ce <sup>3+</sup>
Element	Ma.-%	
Mg	25	22
Si	13,5	14
Ce		1,9
Al	0,8	1,8
Na	-	0,2
K	0,5	0,6
Zn	1,5	1,7
Mn	0,3	0,3

Tab. 2.2.3.2.i: Röntgenfluoreszenzanalyse.

Insgesamt kann davon ausgegangen, dass bei weiter erhöhter Badkonzentration von Cer ein noch deutlicherer Einbau des Inhibitors in die Schicht erfolgen kann. Bei den bisherigen Badkonzentrationen gab es keinerlei Probleme hinsichtlich der Suspensionsherstellung und der Stabilität der Suspension über den beobachteten Zeitraum. Der Prozess weist damit offensichtlich eine ausreichende Robustheit für industrielle Anwendungen auf.

#### 2.2.4 PEO-Schichten auf der Legierung AZ91

Die Legierung AZ91 ist ein typischer Vertreter für eine Magnesiumgusslegierung. Sie unterscheidet sich stark hinsichtlich der Legierungselementgehalte von der Legierung AZ31 (siehe Tab.2.a). Dies führte unerwarteter Weise dazu, dass das erfolgreich etablierte Stromregime nicht die gewünschten Ergebnisse für diese Legierung zeigte. Deshalb waren erneut Parameteruntersuchungen zur Findung eines geeigneten Pulsregimes notwendig. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde das im Folgenden ausschließlich verwendete Regime ermittelt. Verwendet wurde hier ebenfalls der Sinuspuls, aber mit 200 Hz und einer Stromdichte von 0,17-0,22 A/cm<sup>2</sup> für eine Zeitdauer von 350 bzw. 500 sec. Abb. 2.2.4.a zeigt beispielhaft die Morphologie einer PEO-Schicht auf der Legierung AZ91. Die so hergestellte Schicht weist das typische Aussehen einer keramischen Schicht mit unterschiedlich großen Poren, Rissen und einer geringen Rauheit auf. Neben geschlossenen Poren finden sich auch große offene Poren.



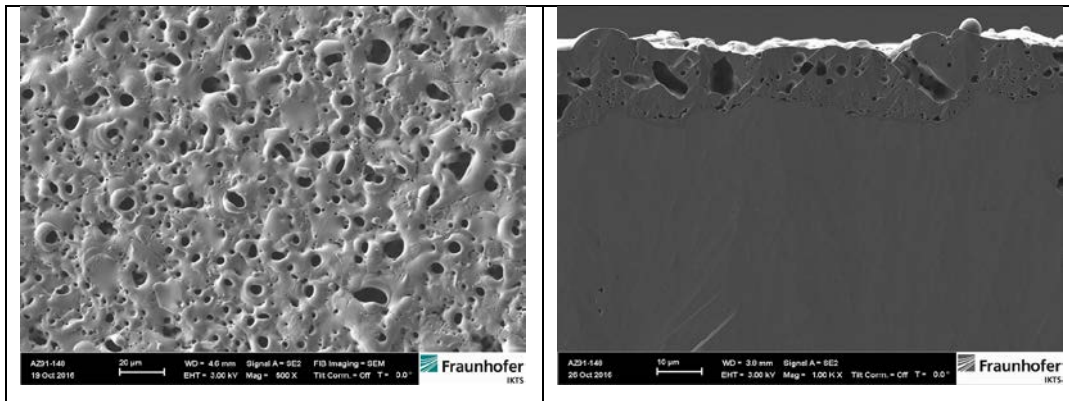


Abb. 2.2.4.a: rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen Von Schichtoberfläche und Querschnitt der Legierung AZ91.

Die Oxidschichten wurden ebenfalls elektrochemisch hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens vermessen. Auch hier kommt es zu lochartiger Korrosion. Prinzipiell lässt sich sagen, dass sich die Legierung AZ91 analog der Legierung AZ31 verhält.

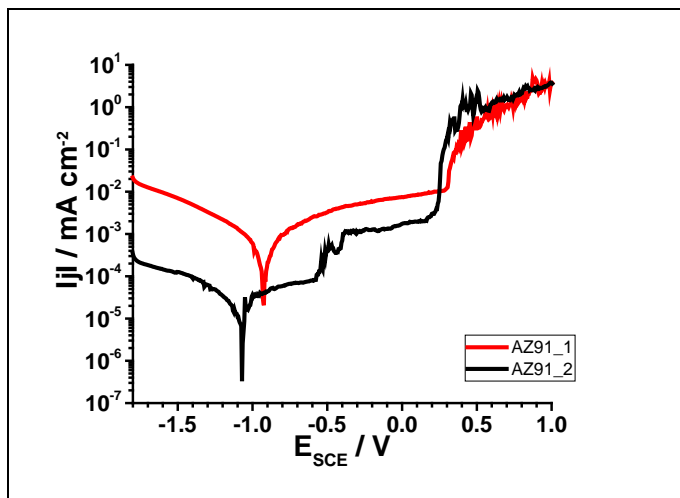


Abb. 2.2.4.b: LSV in 0,01 M NaCl.

### 2.3 Untersuchungen zum Wärmehaushalt der PEO

Für die Betrachtung des Wärmehaushaltes bei der plasmaelektrolytischen Oxidation wurde an der Probenrückseite ein Thermoelement angebracht. Hierbei wurde das Thermoelement wahlweise direkt auf der Rückseite befestigt als auch in einer eingefrästen Nut auf der Probenrückseite. Die Messanordnung ist in Abb. 2.3.a dargestellt. Durch die Positionierung des Thermoelementes in der Nut sollte die



Abb. 2.3.a: Darstellung Temperaturmessanordnung.

Messgenauigkeit erhöht werden, so dass man also näher an den Entstehungsort der Wärme bei der PEO gelangt.

Bei ersten Temperaturmessungen wurde das Thermoelement direkt auf der Probenrückseite angebracht. Anodisiert wurde mit einem Rechteckpuls (Abb. 2.2.2.a links) bei Stromdichten von  $0,02 \text{ A/cm}^2$  und  $0,04 \text{ A/cm}^2$ .

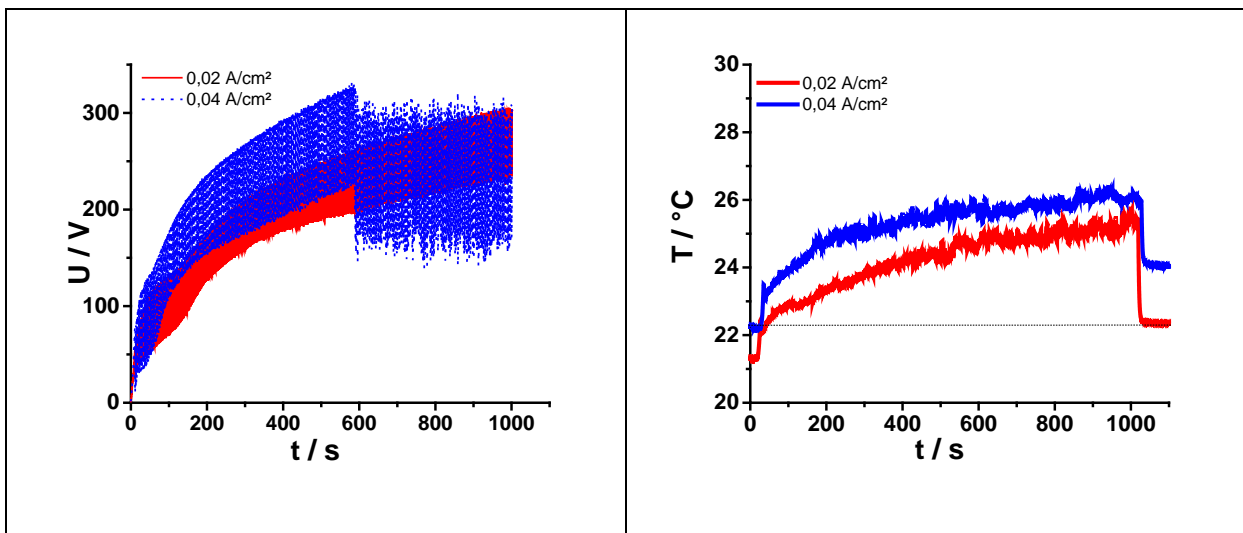


Abb. 2.3.b: links: Spannungsantwort zweier Pulsversuche; rechts: dazugehörige Temperaturmessung.

In Abb.2.3.b sind die Spannungsantworten dargestellt. Durch die Verdopplung der Stromdichte auf  $0,04 \text{ A/cm}^2$  (blau dargestellt) kam es ab etwa 600 sec zu einem Brennen der Probe. Das Brennen zeigt sich deutlich im weiteren Verlauf der

Spannung. Zeitgleich zu den Versuchen wurden die Temperaturen aufgezeichnet. Diese sind in Abb.2.3.b rechtsseitig dargestellt.

Wird der Anodisierprozess gestartet, steigt die gemessene Temperatur an. Die Temperaturdifferenzen zwischen Start und Ende der Messungen lagen bei  $\sim 1^\circ\text{C}$  bzw.  $\sim 2^\circ\text{C}$ . Dies ist als sehr gering einzuschätzen. Obwohl es zu einem Brennen der Probe bei einer Stromdichte von  $0,04 \text{ A/cm}^2$  kam, konnte bei diesem Anodisierregime keine signifikante Erhöhung der Temperatur auf der Probenrückseite gemessen werden. Insgesamt waren die gemessenen Temperaturen deutlich unter den Erwartungen. Es muss geschlussfolgert werden, dass aufgrund der sich ausbildenden plasmaelektrolytischen Oxidschicht eine gute Wärmeisolation gegen das Substratmaterial auftritt und die Prozesswärme hauptsächlich über die Phasengrenze Oxid-Elektrolyt in den Elektrolyten eintritt und dissipiert wird.

Im Weiteren wurde das Pulsregime noch einmal verändert. Die Anodisierung erfolgte nunmehr mit einem Sinuspuls (Abb. 2.2.2a rechts), einer Stromdichte von  $0,05 \text{ A/cm}^2$  und einer Frequenz von  $1500 \text{ Hz}$ . Für die Temperaturmessung wurde einmal das Thermoelement direkt auf der Probenrückseite angebracht, in einem zweiten Versuch wurde eine Nut eingefräst bis auf eine Reststärke von  $0,1 \text{ mm}$ . In Abb. 2.3.c sind beide Temperaturmessverläufe dargestellt.

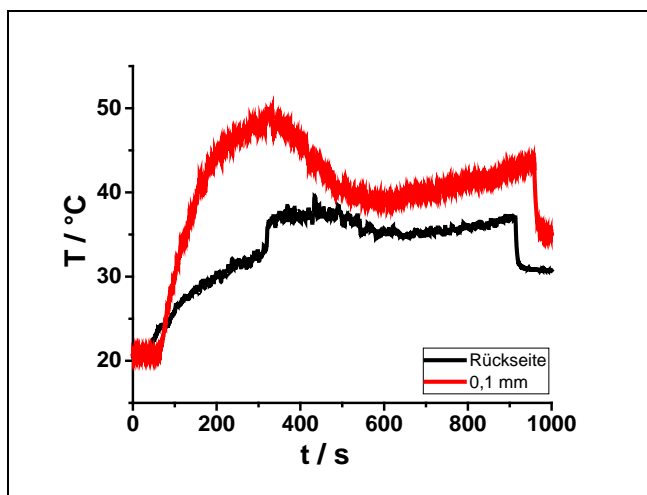


Abb. 2.3.c: Temperaturverläufe während des Anodisierens.

Bei beiden Messanordnungen ist mit Start der Anodisierung ein Temperaturanstieg messbar. Dieser fällt deutlicher aus, wenn sich das Thermoelement näher an der sich bildenden Oxidschicht befindet. Im weiteren Verlauf ist ein Abfall der Temperatur

messbar. Der Grund hierfür wird in der gewachsenen Oxidschicht und ihrer isolierenden Wirkung gesehen. Mit steigender Anodisierzeit nimmt die Intensität und Stärke der Entladungsereignisse während der PEO zu, daher sieht man dann wieder bei höheren Anodisierzeiten einen leichten Temperaturanstieg. Die gemessenen Temperaturdifferenzen lagen bei ~10-15 °C. Es lässt sich festhalten, dass die Positionierung des Thermoelementes der Versuche in Abb. 2.3.c eher von geringer Bedeutung ist. Ausschlaggebend ist, dass der Ort der Temperaturmessung zu stark isoliert von der eigentlichen Wärmequelle ist und somit die Messanordnung eine indirekte Messung darstellt. Nichtsdestotrotz konnten Erfahrungen gewonnen werden, die in eine erste Idee für eine verbesserte Temperaturmessanordnung mündeten. Der zeitliche Rahmen des Projektes ließ eine weitere Umsetzung jedoch nicht zu. Die Antragsteller denken auch aus diesem Grund über einen Fortsetzungsantrag nach.

#### **2.4 Untersuchungen zur Badanalyse**

Die Arbeiten zur Baduntersuchung erfolgten mit einem Elektrolyten bestehend aus 10 g/l KOH und 10 g/l Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Um die Badtemperatur über einen langen Zeitraum konstant zu halten, wurde im Kryostaten gearbeitet. Während der Messung wurden regelmäßig Leitfähigkeit und pH-Wert des Bades bestimmt. Es wurde mit zwei unterschiedlich großen Proben gearbeitet: Alterungsproben mit 50 cm<sup>2</sup> (zur Beschleunigung möglicher Veränderung des Bades) und Referenzproben mit 10 cm<sup>2</sup> (REM-Aufnahmen). Die verwendeten Pulsparameter waren: Sinuspuls (Abb. 2.2.2.a rechts) mit 1500 Hz, 0,05 A/cm<sup>2</sup> und t = 900 sec. Es erfolgten kontinuierlich Anodisierungen.

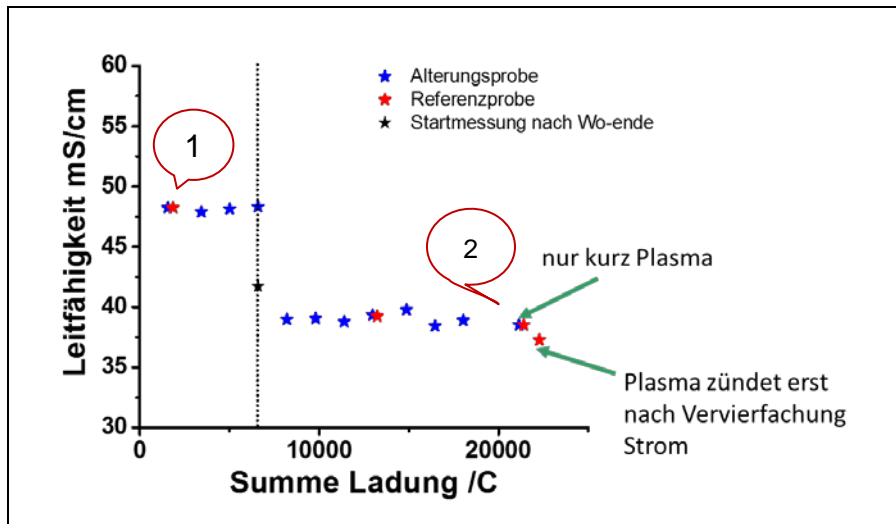


Abb. 2.4.a: Auftragung der gemessenen Leitfähigkeit mit der aufsummierten Ladung während des Versuches.

Abb. 2.4.a zeigt die Veränderung der Leitfähigkeit des Bades während des Versuches. Zu Beginn liegt die Leitfähigkeit des Bades bei einem Wert von  $\sim 48$  mS/cm, dieser verhält sich nahezu konstant. Im Weiteren kommt es dann zu einem abrupten Absinken der Leitfähigkeit, im Diagramm ist dies mit einer gepunkteten Linie gekennzeichnet. Da die Messreihe über Tage lief, wurde über das Wochenende pausiert. Der Elektrolyt hatte so über längere Zeit Luftkontakt, offensichtlich kam es hierbei zu Veränderungen. Möglich wäre eine Karbonatisierung des Elektrolyten. Mit zunehmender Dauer der Messreihe nimmt die Leitfähigkeit des Bades langsam aber kontinuierlich bis zu einem Wert von  $\sim 37,5$  mS/cm ab. Zum Ende des Versuches konnte das Plasma nur noch bei einer Vervielfachung des Stromes gezündet werden. Der pH-Wert des Bades veränderte sich über die Messreihe nicht. Von der Referenzprobe 1 (Start der Messreihe) und Referenzprobe 2 (ein Versuch vor dem Ende) wurde die Morphologie der Schichtoberfläche dokumentiert. Die Veränderungen des Bades wirken sich stark auf die Morphologie aus.

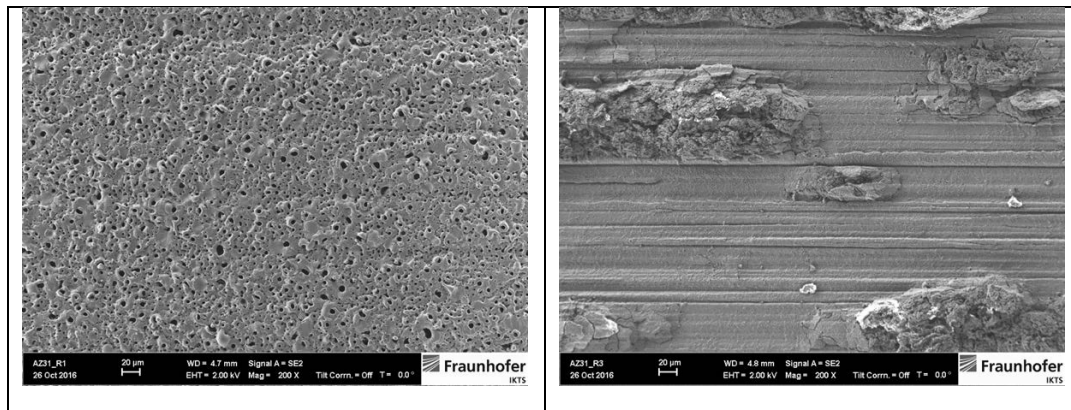


Abb. 2.4.b: REM-Aufnahmen der Referenzproben 1 und 2.

Zu Beginn der Messreihe findet man eine typische PEO-Schicht mit unterschiedlich großen Poren, einer geringen Rauigkeit und vereinzelt Rissen. Zum Ende der Messreihe kann von keiner geschlossenen Oxidschicht mehr ausgegangen werden. Es zeigen sich starke Störungen in Form von rissigen Erhebungen. Erkennbar sind noch die Spuren der Blechherstellung.

Zu einem früheren Zeitpunkt der Projektbearbeitung erfolgten auch Arbeiten zur Variation des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gehaltes im Elektrolyten, hierbei wurde die Leitfähigkeit des Bades bestimmt und Anodisierungen durchgeführt. REM-Aufnahmen der Schichtoberflächen belegten eine Veränderung der Morphologie mit Variation des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gehaltes. Auf diese Weise konnte das Prozessfenster der PEO festgelegt werden. Abb. 2.4.c zeigt die Veränderung der Leitfähigkeit mit dem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gehalt. Dieser Versuch diente nun als Kalibrierung der Arbeiten zur Badanalyse. PEO war, laut Abb. 2.4.c, in einem Leitfähigkeitsbereich von  $\sim 38\text{-}50$  mS/cm möglich. Dieser Leitfähigkeitsbereich wurde auch bei den Arbeiten zur Badanalyse gefunden. Unterhalb von  $\sim 37,5\text{-}38$  mS/cm zündet kein Plasma. Die Messungen zur Variation des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gehaltes (Abb. 2.4.c) belegen, dass bei Erreichen dieses Wertes kein  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mehr im Elektrolyten enthalten ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass über den  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gehalt das Prozessfenster der PEO einschließlich der Schichtmorphologie gesteuert werden kann. Dies kann noch präzisiert werden und auf das Silizium bezogen werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Silizium aus dem Elektrolyten in die Oxidschicht mit einbaut. [Kri10] Die Arbeiten zum EDX-Mapping und zur Röntgenfluoreszenz belegen dies eindeutig. Ist also der

Siliziumgehalt aufgebraucht, so ist eine plasmaelektrolytische Oxidation nicht mehr möglich.

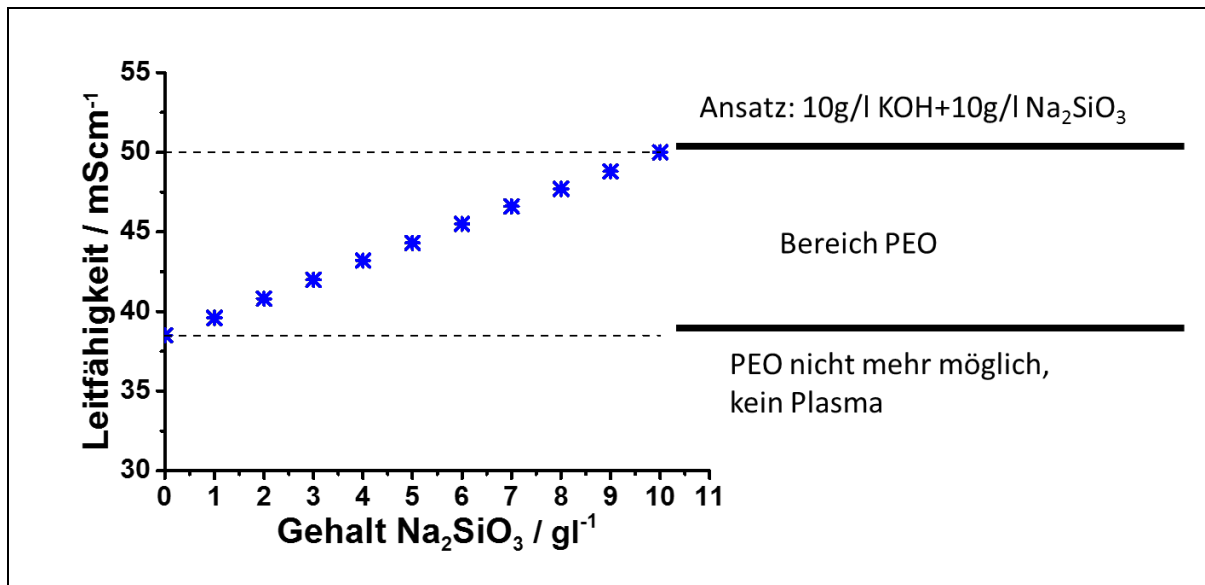


Abb. 2.4.c: Messung der Leitfähigkeit bei veränderlichem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Gehalt.

### 3. Zusammenfassung

Als Trägermaterial für Lanthanidkationen wurden mikro- bzw. mesoporöse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel sowie Zeolith-Nanopartikel verwendet. Bereits im Zuge des IGF-Vorhabens 358 ZN wurde die Oberfläche poröser SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit Aminogruppen funktionalisiert, um eine Anbindung von Lanthanidkationen sowie deren pH-sensitive Freisetzung in sauren Milieus zu ermöglichen. Im vorliegenden Projekt wurde versucht, eine vollständigere Funktionalisierung der Partikeloberfläche und somit eine effizientere Anbindung von Lanthanidkationen zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde die Oberfläche der Nanopartikel vor deren Funktionalisierung durch verschiedene Hydrolyseumsetzungen aktiviert. Eine effizientere Anbindung von Lanthanidkationen konnte auf diesem Weg aber nicht erreicht werden. Der begrenzende Faktor für das Ausmaß der Oberflächenfunktionalisierung ist somit nicht die Dichte freier Hydroxylgruppen an der Partikeloberfläche. Möglicherweise ist sterische Hinderung der Grund dafür, dass eine höhere Dichte an funktionellen Gruppen nicht erreicht werden konnte.

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Lanthanidanbindung an die Partikel bestand in der Optimierung des pH während der Beladung der Partikel mit dem Korrosionsinhibitor. Ziel war eine Beladung bei möglichst vollständiger Deprotonierung der angebrachten Aminogruppen, da diese nur in ihrer deprotonierten Form Lanthanidkationen binden können. Zetapotentialmessungen weisen auf eine deutlich vollständigere Deprotonierung bei einem pH > 9,5 hin. Ein solch hoher pH-Wert führt jedoch zur Ausfällung der Lanthanidkationen und ist somit keine Option. Dennoch zeigte sich, dass auch in niedrigeren pH-Bereichen der pH-Wert einen starken Einfluss haben kann. Bei der Beladung mit Europiumionen zeigte sich im untersuchten pH-Bereich zwischen pH 3,4 und pH 7,2 eine deutliche Steigerung der Lanthanidaufnahme mit zunehmendem pH. Bei der Beladung mit Cerionen zeigte sich dagegen kein relevanter Einfluss des pH. Dieser Umstand könnte möglicherweise auf eine starke Komplexierung von Cer(III) durch Hydroxide zurückzuführen sein. Zur Klärung wären aber weitere Untersuchungen nötig.

Zeolith-Nanopartikel bieten sich in ihrer Funktion als Kationenaustauscher für die Einlagerung von Lanthanidkationen an, sowie für den nachfolgenden Austausch gegen andere Kationen. Besonders interessant ist eine Freisetzung eingelagerter Lanthanidkationen im Austausch gegen Mg<sup>2+</sup>-Ionen, welche im Zuge einer



Korrosionsreaktion freigesetzt werden. Dies käme einer korrosionsinduzierten Freisetzung des Korrosionsinhibitors gleich. Tatsächlich zeigten Zeolith-Nanopartikel eine sehr hohe Aufnahmekapazität für Lanthanidkationen, wobei sich der aluminiumreiche Zeolith-X als effizienter erwies, als der relativ aluminiumarme Zeolith-Y. Im Gegenzug gibt Zeolith-Y seine eingelagerten Lanthanidkationen in höherem Maße wieder an die Umgebung ab, wenn sich im umgebenden Milieu  $Mg^{2+}$ -Ionen für den Austausch anbieten. Für die angedachte Korrosionsschutzanwendung bieten sich somit vor allem Zeolith-Y-Nanopartikel an.

Plasmaelektrolytische Oxidschichten wurden auf zwei unterschiedlichen Magnesiumlegierungen (AZ31, AZ91) hergestellt. An Hand einer Legierung wurde erfolgreich gezeigt, dass Partikel aus partikelhaltigen Suspensionen während der PEO in die Schicht mit eingebaut werden können. Für die PEO wurde auf ein fluoridhaltiges Bad aus gesundheits- und umweltrelevanten Aspekten verzichtet. Es erfolgten umfangreiche Untersuchungen zu einem geeigneten Strom-Spannungsregimes bei der PEO. Dies schloss auch Arbeiten zur Vorbehandlung ein. Die plasmaelektrolytische Oxidation erfolgte über potentiostatische Rampe-Halte-Versuche und galvanostatische Pulsexperimente. Im Rahmen der PEO mit galvanostatischen Pulsexperimenten konnte die Zündspannung erfolgreich über eine Variation des KOH-Gehaltes im Elektrolyten gesenkt werden. Dies war ein Hauptziel des Projektes. Aufbauend auf den galvanostatischen Pulsexperimenten wurden Partikel aus einer kommerziellen Suspension (Levasil) und Cer-Partikel aus cerhaltigen Suspensionen sowohl in die Poren der Oxidschicht eingebaut als auch auf der Schichtoberfläche angelagert werden. Die Partikel wurden über verschiedene Analyseverfahren nachgewiesen. Die Korrosionseigenschaften plasmaelektrolytischer Oxidschichten mit Cer-Partikeln in der Oxidschicht verbessern sich erheblich. Es fließen geringere Passivströme. Wenn es zu einer lochartigen Korrosion kommt, dann sind die Lochkorrosionspotentiale stark anodisch verschoben.

Nach Anpassungsarbeiten des PEO-Prozesses konnten Oxidschichten auch auf der Legierung AZ91 erzeugt werden. Diese ähneln in der Morphologie und dem elektrochemischen Verhalten der Legierung AZ31.

Mittels einer Temperaturmessanordnung konnte während des kompletten PEO-Prozesses der Wärmeeintrag in das Probenmaterial gemessen werden. Je nach PEO-Regime fanden unterschiedlich starke Wärmeentwicklungen statt.

Zur Badanalyse erfolgten umfangreiche Arbeiten. Mit der Veränderung der Leitfähigkeit des Bades verändert sich die Morphologie der Schichten. Ab einer definierten Untergrenze der Leitfähigkeit ist keine PEO mehr möglich, es wird kein Plasma mehr gezündet. Die Arbeiten belegten erfolgreich, dass der Natriumsilikatgehalt die Leitfähigkeit des Bades bestimmt. Verschiedene Analyseverfahren belegten, dass Silizium aus dem Natriumsilikat stark in die Oxidschicht eingebaut wird, ist es verbraucht, ist eine PEO nicht mehr möglich.

## Literatur

- [Hus11] Hussein, R.O., Zhang, P., Nie, X., Xia, Y., Northwood, D.O., Surface & Coatings Technology 206, 1990-1997, 2011
- [Kri10] Krishna, I.R., Poshal, G., Sundararajan, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 41A, 3499-3508, 2010

## **Verwendung der Zuwendung wissenschaftlich-technisches Personal, Geräte, Leistungen Dritter**

Der für den Berichtszeitraum bewilligte Zuwendungsbetrag wurde in den Forschungseinrichtungen zweckentsprechend verwendet.

Wissenschaftlich-technisches Personal wurde an der Forschungsstelle 1 mit 36,00 Personenmonaten und an der Forschungsstelle 2 mit 25,67 Personenmonaten gemäß dem Antrag planmäßig eingesetzt. Im Berichtszeitraum wurden keine Geräte angeschafft oder Leistungen Dritter bezogen.

## **Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die komplexe Aufgabenstellung erforderte neben wissenschaftlichen Erfahrungen, die durch den Einsatz des entsprechenden Personals gegeben waren, auch den entsprechenden Zeitrahmen, um die nicht unerheblichen Aufgaben plangemäß ausführen zu können. Die im Berichtszeitraum geleistete Arbeit war notwendig und angemessen.

Der Austausch mit den mittelständischen Unternehmen im projektbegleitenden Ausschuss war sehr förderlich für den Projektverlauf.

## **Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft**

Die begleitenden Unternehmen haben während der Projektlaufzeit und insbesondere während der Projekttreffen den Fortgang der Arbeiten durch Ihr Wissen und Ihre Erfahrung unterstützt. Dadurch konnten die Unternehmen auf die wissenschaftlichen Resultate zugreifen und auch mitgestalten. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse durch Teilnahmen an wissenschaftlichen Tagungen einem breiteren Publikum vorgestellt. Die Ergebnisse des F&E-Projektes sollen umgehend an industrielle Anwender weitergeleitet werden. Wie in der folgenden Tabelle aufgelistet, wurden und werden noch weitere Möglichkeiten der Wissensverbreitung genutzt:

	<b>Zeitraum</b>	<b>Maßnahme</b>	<b>Ziel/Bemerkung</b>
Während der Laufzeit (2013-2015)	27.01.2014	PA-Treffen Nr. 1	Fortschrittsbericht, Diskussion, Festlegungen, Abstimmung, Maßnahmen
	06.10.2014	PA-Treffen Nr. 2	
	11.05.2015	PA-Treffen Nr. 3	
	15.02.2016	PA-Treffen Nr. 4	
	10.11.2016	PA-Treffen Nr. 5	
	02.2014	Zwischenbericht für 2014	Wissenstransfer zu Unternehmen und Forschungseinrichtungen
	01.2015	Zwischenbericht für 2015	
	02.2016	Zwischenbericht für 2016	
	12.2016	Abschlussbericht	
	09.04.2014	Berichte im Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V.	Vorstellung und Diskussion mit Kollegen aus Forschung und Wirtschaft; Einbindung weiterer KMU
	01.10.2014		
15.04.2015			
30.09.2015			
02.02..2015	Vortrag im Arbeitskreis Elektrochemie in Sachsen	Wissenstransfer zu Unternehmen und Forschungseinrichtungen	
25.06.2015	Vortrag eastForum 2015 (Lund)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	
24.09.2015	Vortrag Oberflächentage 2015 (Berlin)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	
laufend	Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	
Nach Abschluss des Vorhabens	21.09.2016	Schlussbericht im Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V.	Vorstellung und Diskussion mit Kollegen aus Forschung und Wirtschaft; Einbindung weiterer KMU
	2016	Materials and Corrosion 2016, 67, No. 9	Wissenstransfer zu Unternehmen und Forschungseinrichtungen
	2017	Geplant: Veröffentlichung „Partikeleinbau in PEO-Schichten“	Wissenstransfer sowie Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung
	Dezember 2016	Internetdarstellung der Forschungsergebnisse und Downloadmöglichkeit	Ergebnistransfer in die Wirtschaft
	2017/2018	Akademische Ausbildung	Lehre: Wissensvermittlung und Einbeziehung neuester Forschungsergebnisse

## **Gegenüberstellung der Ziele des Antrags mit den erzielten Ergebnissen**

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines modifizierten, gepulsten Plasmaanodisierverfahrens in Kombination mit chemischer Nanotechnologie. Die Modifizierung sollte dabei zu einem verminderten Energieeinsatz führen. Aus

Gründen der Umwelt- und Gesundheitsgefährdung sollte auf fluoridhaltige Bäder verzichtet werden. Die Arbeiten zur Modifikation des Plasmaanodierverfahrens schlossen Untersuchungen zur Probenvorbehandlung, zu Pulsparametern, zum Partikeleinbau während der PEO, zum Wärmehaushalt und zur Badanalyse mit ein. Gleichzeitig sollten durch nanotechnologische Methoden die Eigenschaften der Plasmaanodisierschichten optimal gestaltet werden.

Hieraus sollten keramische Schutzschichten mit folgenden Eigenschaften resultieren:

- anorganisch verdichtet / terminiert
- geringe Oberflächenrauheit
- hohe Korrosionsresistenz
- ggf. auch selbstheilende Eigenschaften

Durch die Einbringung von mit Korrosionsinhibitoren funktionalisierten Nanopartikeln sollten die Anodisierschichten mit verbesserter Korrosionsresistenz sowie mit selbstheilenden Eigenschaften ausgestattet werden. Zeolith-Nanopartikel konnten in entsprechender Weise mit Lanthanidkationen funktionalisiert werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass diese Partikel den Inhibitor korrosionsinduziert freisetzen, womit sie prinzipiell für die Vermittlung selbstheilender Eigenschaften geeignet sein sollten. Bereits im Zuge des IGF-Vorhabens 358 ZN wurden poröse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel durch vorhergehende chemische Modifikation ihrer Oberfläche mit Lanthanidkationen funktionalisiert und die pH-induzierte Freisetzung des Inhibitors demonstriert. Im Rahmen des vorliegenden Projektes konnte im Falle von Europiumionen als Korrosionsinhibitoren die Aufnahmekapazität durch Optimierung des Beladungsprozesses erhöht werden. Im Falle von Cerionen ist dies jedoch nicht gelungen.

Außerdem wurden im Rahmen des Projektes auf zwei Magnesiumlegierungen (AZ31, AZ91) PEO-Schichten hergestellt. Es erfolgten umfangreiche Untersuchungen zu einem geeigneten Strom-Spannungsregime bei der PEO. Die PEO erfolgte über potentiostatische Rampe-Halte-Versuche und galvanostatische Pulsexperimente. Die Zündspannung konnte erfolgreich über eine Variation des KOH-Gehaltes im Elektrolyten gesenkt werden. Es wurde erfolgreich gezeigt, dass Partikel während der PEO in die Schicht eingebaut werden können. Partikel finden

sich sowohl in den Poren der Oxidschicht, sind aber auch auf der Oberfläche angelagert. Der Nachweis wurde über verschiedene Analyseverfahren geführt. Die Korrosionseigenschaften verbesserten sich durch den Partikeleinbau erheblich. Es fließen geringere Passivströme. Wenn es zu einer lochartigen Korrosion kommt, dann sind die Lochkorrosionspotentiale stark anodisch verschoben.

Mittels einer Temperaturmessanordnung konnte während des kompletten PEO-Prozesses der Wärmeeintrag in das Probenmaterial gemessen werden. Je nach dem gewählten PEO-Regime fanden unterschiedlich starke Wärmeentwicklungen statt.

Die Arbeiten zur Badanalyse belegten, dass der Natriumsilikatgehalt die Leitfähigkeit des Bades bestimmt. Silizium aus dem Natriumsilikat wird stark in die Oxidschicht eingebaut. Ist es verbraucht, ist eine PEO nicht mehr möglich.

## **Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für KMU**

Einige sehr interessierte kleinere und mittlere Unternehmen waren bereit, das Projekt zu begleiten und ihre Erfahrungen und Kenntnisse einzubringen. Überwiegend aus diesen Unternehmen wurde ein projektbegleitender Ausschuss gebildet, mit welchem in regelmäßigen Abständen über den Fortgang der Arbeiten und die Aspekte der industriellen Verwertbarkeit ausführlich diskutiert werden konnte.

Der voraussichtliche Nutzen für die Unternehmen wird als hoch eingeschätzt. Das bessere Verständnis der Oxidbildungsprozesse kann direkt in effizientere Prozesse und Anlagen einfließen. Unternehmen, die das hier entwickelte kombinierte Verfahren aus gepulster plasma-elektrolytischer Oxidation und chemischer Nanotechnologie anwenden, können bei wesentlich reduziertem Energieaufwand und somit geringerer Kühlleistung keramische Schutzschichten erzeugen, die dennoch gegenüber den gängigen Plasmaanodisierschichten vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Dies wird ihnen erhebliche Wettbewerbsvorteile gegenüber den Anbietern anderer Schutzverfahren verschaffen. Somit werden insbesondere KMU einen unmittelbaren Nutzen von den angestrebten Forschungsergebnissen haben.

Da sich unter den KMUs im Ausschuss sowohl Anodisierunternehmen, als auch Anlagen/Gerätebauer fürs Anodisieren befanden, konnte ein großer Teil der

Wertschöpfungskette abgedeckt werden und somit können mehrere Industriezweige von den Ergebnissen profitieren.

## **Tagungsbeiträge**

D. Tabatabai, K. Kremmer, M. Schneider, W. Fürbeth

Reinforcing anodic oxide coatings on magnesium alloy AZ31 with nanoparticles serving as reservoirs for corrosion inhibitors

eastForum 2015, Lund, 25. – 26. Juni 2015

D. Tabatabai, K. Kremmer, M. Schneider, W. Fürbeth

Modifizierung von Anodisierschichten mit anorganischen Korrosionsinhibitoren für verbesserten Korrosionsschutz von Magnesiumlegierungen

Oberflächentage 2015, Berlin, 23. – 25. September 2015

## **Schutzrechte**

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

## **Förderhinweis**

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nr. 472 ZBG gefördert.