

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18267 N

Thema

Korrosionsschutz für Magnesiumknetlegierungen durch ultraschallgestütztes Wachstum von selbstheilenden Oxidschichten

Berichtszeitraum

01.07.2014 - 31.12.2016

Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Forschungsstelle(n)

DECHEMA-Forschungsinstitut

Universität Paderborn, Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie

Frankfurt am Main, 31.03.2017

Ort, Datum


PD Dr. W. Fürbeth


Prof. Dr. G. Grundmeier

Name und Unterschrift aller Projektleiter der
Forschungsstelle(n)

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Ziele

Es soll ein umweltfreundliches und wirtschaftlich attraktives Ultraschallverfahren für Magnesiumlegierungen in Richtung einer technischen Anwendbarkeit weiterentwickelt werden, welches sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet:

- Verzicht auf gesundheitlich oder ökologisch bedenkliche chemische Substanzen
- Generierung von korrosionsschützenden, komplexen Oxidschichten mit selbstheilenden Eigenschaften
- Einbringung von Nanocontainern zur Verkapselung von Inhibitoren, welche Trigger gesteuert (im Bedarfsfall) freigesetzt werden sollen
- Charakterisierung der erzeugten Schichten
- Erzeugung hoher Haftkräfte zu applizierten polymeren Schichten (Lacke, Klebstoffe)
- Minimierung des Energiebedarfs und des Materialeinsatzes zur Erreichung des Korrosionsschutzeffektes in Abhängigkeit des Substrats

Ergebnisse

- Es konnte eine neue Beize für AZ31 entwickelt werden, die spiegelblanke Oberflächen erzeugt
- Die mittels Cernitrat abgeschiedenen Schichten wiesen eine erhöhte Korrosionsinhibition im Vergleich zu reinen AZ31 Oberflächen auf
- Es konnten „Nanofasern“ (Halloysit) in die Schichten eingebaut werden
- Durch Nachbehandlung mit heißem Wasserdampf konnte die Korrosionsbeständigkeit weiter gesteigert werden
- Das Benetzungsverhalten konnte von hydrophil zu hydrophob verändert werden
- Auf toxische und ökologisch bedenkliche Chemikalien wurde verzichtet
- Haftungsprüfung als 90°-Schältest mit Epoxidharz als Adhäsiv hat gezeigt, dass die Adhäsion um einen Faktor von 6 gesteigert werden konnte
- Bei Anwesenheit von Phosphat-Ionen konnten die Eigenschaften nochmals verbessert werden, die Impedanzwerte sind um den Faktor 2 höher, ebenso die Adhäsion, welche z.T. derart hoch ist, dass es zum Kohäsionsbruch vor einem Adhäsionsbruch kam.
- Vergleich zur Literatur (vgl. [1]): 4 Fach so hohe Impedanzwerte, Senkung des Chemikalienverbrauch um 88 %, der Energieverbrauch liegt hier mit 7.1 kWh/m² deutlich niedriger, im Vergleich zu PEO Schichten, wo 80-2700 kWh/m² genutzt werden

Nachfolgend werden die Ergebnisse im Einzelnen ausführlich dargestellt.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|---|
| °C | Grad Celsius |
| 8-HQ | 8-Hydrochinolin |
| A | Ampere |
| AFM | Atomic force microscope |
| Al | Aluminium |
| APPA | Aminopropylphosphonsäure |
| At% | Atomprozent |
| bar | Bar |
| CeCCs | Cerkonversionsschichten |
| Cit | Citrat |
| CNT | Carbon nanotube |
| CVD | Chemical vapor deposition |
| DLS | Dynamic light scattering |
| DWCNT | Double-walled carbon nanotube |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| EIS | Elektrochemische Impedanzspektroskopie |
| ESMA | Elektronenstrahlmikroanalyse |
| FE-REM | Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop |
| FTIR | Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie |
| Gew.% | Gewichtsprozent |
| h | Stunde |
| HF | Flusssäure |
| IRRAS | Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie |
| K | Kelvin |
| kHz | Kilo Hertz |
| kg | Kilogramm |
| L | Liter |
| LbL | Layer-by-Layer |
| m | Meter |

| | |
|--------------------|---|
| M | Molar (mol/L) |
| min | Minute |
| mol | Stoffmenge |
| MWCNT | Multi-walled carbon nanotube |
| NHE | Normalwasserstoffelektrode |
| OCP | Open circuit potential |
| PEI | Polyethylenimin |
| PEO | Plasmaelektrolytische Oxidation |
| PSS | Polystyrolsulfonat |
| PVD | Physikalische Gasphasenabscheidung |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| rF | Relative Luftfeuchtigkeit |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Sekunde |
| SAD | Elektronenfeinbereichsbeugung |
| SAM | Self Assembling Monolayer |
| SiC | Siliciumcarbid |
| SST | Salzsprühtest |
| SVET | Scanning vibrating electrode technique |
| SWCNT | Single-walled carbon nanotube |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskop |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| US | Ultraschall |
| US _{3CeP} | Probe, für 3 min in Cerphosphat-Suspension beschallt |
| US _{4CeP} | Probe, für 4 min in Cerphosphat-Suspension beschallt |
| US _{EtOH} | Probe, in Cernitratlösung mit10 vol%- Ethanol beschallt |
| V | Volt |
| Vol% | Volumenprozent |
| W | Watt |
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |

| | |
|----------|------|
| y | Jahr |
| Zn | Zink |
| Ω | Ohm |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung | 8 |
| 2 | Stand der Forschung, Lösungsansätze | 8 |
| 2.1 | Korrosion von Magnesium | 8 |
| 2.2 | Sonochemie | 10 |
| 2.3 | <u>Cer-Konversionsschichten</u> | 11 |
| 2.3.1 | Cer-Konversionsschichten auf AZ31 | 11 |
| 2.3.2 | Cer- Konversionsschichten aus nichtwässriger Lösung | 13 |
| 2.3.3 | Nachbehandlung von Cer-Konversionsschichten | 13 |
| 2.3.4 | Cer-haltige Schichten mittels Ultraschall | 14 |
| 2.4 | <u>Nanocontainer</u> | 14 |
| 2.4.1 | CNT | 14 |
| 2.4.2 | Halloysit | 15 |
| 2.5 | Polyelektrolyte als Trigger-System | 17 |
| 3 | Experimentelles | 19 |
| 3.1 | Herstellung von CNTs mittels Ultraschall und Funktionalisierung | 19 |
| 3.2 | Herstellung von nanopartikulären Dispersionen | 20 |
| 3.3 | Oberflächenvorbereitung des AZ31 Substrats | 20 |
| 3.4 | Erzeugung verschiedener Ceroxid-Schichten auf AZ31 mittels Ultraschall | 21 |
| 3.5 | Beladung der Schichten | 22 |
| 3.6 | Nachbehandlung | 23 |
| 3.7 | Kontaktwinkelmessungen | 24 |
| 3.8 | <u>Korrosionsuntersuchungen</u> | 24 |
| 3.8.1 | Stromdichte-Potential-Messungen | 24 |
| 3.8.2 | Elektrochemische Impedanzspektroskopie | 24 |
| 3.8.3 | Salzsprühtest | 25 |
| 3.9 | Up-scaling | 26 |
| 3.10 | Haftungsprüfung | 26 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 26 |
| 4.1 | Herstellung von CNTs mittels Ultraschall und Funktionalisierung | 26 |
| 4.2 | Herstellung von nanopartikulären Dispersionen | 28 |
| 4.3 | Oberflächenvorbereitung des AZ31 Substrats | 29 |
| 4.4 | <u>Ceroxid-Schichten aus wässriger Lösung</u> | 32 |
| 4.4.1 | Morphologie und chemische Zusammensetzung | 32 |
| 4.4.2 | Beladung der Schichten | 34 |
| 4.4.3 | Nachbehandlung | 35 |
| 4.4.4 | Kontaktwinkelmessungen | 39 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 4.4.5 | Korrosionsuntersuchungen..... | 41 |
| 4.4.5.1 | Stromdichte-Potential-Messungen..... | 41 |
| 4.4.5.2 | Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)..... | 42 |
| 4.4.5.3 | Salzsprühtest (SST)..... | 46 |
| 4.4.6 | Up-scaling..... | 47 |
| 4.5 | <u>Ceroxid-Schichten mit Ethanol als Additiv</u> | 48 |
| 4.5.1 | Morphologie und chemische Zusammensetzung..... | 48 |
| 4.5.2 | Korrosionsanalyse..... | 55 |
| 4.5.3 | Analyse nach Korrosion..... | 59 |
| 4.5.4 | Haftungsprüfung..... | 60 |
| 4.6 | <u>Abscheidung von Cerphosphat-Schichten</u> | 61 |
| 4.6.1 | US-gestützte Abscheidung von Schichten aus Suspension..... | 61 |
| 4.6.2 | Morphologie und chemische Zusammensetzung..... | 62 |
| 4.6.3 | Korrosionsanalyse..... | 69 |
| 4.6.4 | Vergleich mit der Literatur..... | 72 |
| 4.6.5 | Haftungsprüfung..... | 73 |
| 4.7 | <u>Entwicklungsansatz einer Aufsatzzelle zur lokalen Behandlung</u> | 73 |
| 4.7.1 | Mögliche Einsatzgebiete..... | 73 |
| 4.7.2 | Entwicklung einer Aufsatzzelle..... | 73 |
| 4.7.3 | Proof of Principle..... | 74 |
| 5 | Zusammenfassung | 75 |
| 6 | Liste eigener Veröffentlichungen | 76 |
| 7 | Schutzrechte | 77 |
| 8 | Bezug zum Verwendungsnachweis | 77 |
| 9 | Förderhinweis | 77 |
| 10 | Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts | 77 |
| 11 | Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft | 78 |
| 12 | Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen | 79 |
| 13 | Literaturverzeichnis | 80 |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Magnesium ist mit etwa 1.94 % das achthäufigste Element auf der Erde. Als spezifisch leichtester metallischer Konstruktionswerkstoff werden Magnesiumlegierungen häufig für den Leichtbau in Automobil- und Luftfahrtindustrie, als auch für Unterhaltungselektronik eingesetzt [2]. Diese Werkstoffe zeichnen sich durch eine gute Verarbeitbarkeit (Walzen/Gießen/Schweißen) aus, zudem sind sie biokompatibel und biodegradierbar [3], wodurch sie für den Einsatz als Implantat in Frage kommen. Hervorzuheben ist das sehr hohe Festigkeits-Gewichtsverhältnis und die um 1/3 geringere Dichte gegenüber Aluminium.

Ein Nachteil der Magnesiumwerkstoffe ist ihre hohe chemische Reaktivität bzw. starke Korrosionsneigung, wodurch ihr Einsatzbereich bislang noch stark eingeschränkt wird [4,5]. Der Grund für die geringe Korrosionsbeständigkeit liegt einerseits in der Unfähigkeit, eine schützende und rissfreie Oxidschicht auszubilden (Pilling-Bedworth-Verhältnis ≈ 0.8), andererseits können sich durch Verunreinigungen bzw. sekundäre Phasen galvanische Mikroelemente ausbilden [6]. Neben der galvanischen Korrosion kann Magnesium auch Loch-, Filiform-, Schwingungsriß- und interkristalliner Korrosion unterliegen [7,8]. Für den Korrosionsschutz von Magnesium und Magnesiumlegierungen wurden bis dato verschiedene Methoden entwickelt (z.B. Anodisieren, Gasphasenabscheidungs Prozesse, Plattieren (mit und ohne Strom), organische Beschichtungen, Sol-Gel-Schichten, Konversionsschichten uvm.) [9–13]. Die Grundlage all dieser Verfahren ist eine geeignete Vorbereitung des Substrats, wodurch Korrosionseigenschaften und Adhäsion für nachfolgende Beschichtungen verbessert werden können [14].

In den folgenden Kapiteln sollen die theoretischen Grundlagen gelegt bzw. die Ergebnisse der beiden Forschungsstellen vorgestellt werden.

2 Stand der Forschung, Lösungsansätze

2.1 Korrosion von Magnesium

Reines Magnesium bildet einen Oxidfilm, der keinen nennenswerten Schutz gegenüber atmosphärischer Korrosion in industrieller oder mariner Umgebung aufweist. Der Korrosionswiderstand ist hierbei jedoch höher als bei Baustahl. Die Korrosionsrate von Magnesiumlegierungen liegt im Bereich zwischen Aluminium und Baustahl, in einigen Fällen kann der Korrosionswiderstand der Magnesiumlegierungen sogar über dem von Aluminiumlegierungen liegen [15].

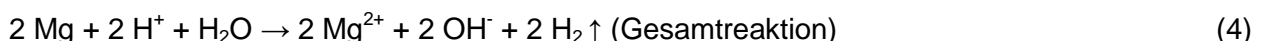
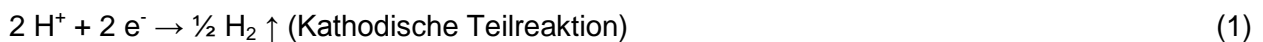
Magnesiumlegierungen sind korrosionsanfällig, wenn die Legierungen durch spezifische Metalle verunreinigt sind oder wenn sie einem aggressiven Elektrolyt wie z.B. Cl^- ausgesetzt werden. Die Korrosion bei Magnesium wie auch deren Legierungen wird hauptsächlich durch eine lokale

Korrosion initiiert. Die Korrosionsmorphologie ist hierbei sowohl von der Chemie der Legierung als auch von den Umgebungsbedingungen abhängig. So verläuft die atmosphärische Korrosion in industriell üblicher Umgebung gleichmäßig über die gesamte Oberfläche ab, während sie in Lösung lokal erfolgt [15].

Die Hauptgründe für den niedrigen Korrosionswiderstand von Magnesiumlegierungen sind zum einen die innere galvanische Korrosion, die durch Unreinheiten hervorgerufen wird, zum anderen die Instabilität des quasi-passivierenden Hydroxidfilms, welche nur einen geringen Widerstand gegenüber Pitting bietet [15].

Um den Korrosionsmechanismus von Magnesiumlegierungen zu verstehen, ist es unabdingbar, die Korrosion an reinem Magnesium zu betrachten. In wässriger Umgebung kommt es zwischen Magnesium und Wasser zu einer elektrochemischen Reaktion, in der es zur Magnesiumauflösung und Wasserstoffentwicklung kommt, so dass die Korrosion hierbei wenig von der Sauerstoffkonzentration beeinflusst wird [15–17].

Die stattfindenden Reaktionen können in kathodische Teilreaktion (1), anodische Teilreaktion (2) und chemische Reaktion (3) unterteilt werden, die Gesamtreaktion ist in Gleichung (4) dargestellt. Die dabei entstehenden Magnesium-Kationen können dabei wiederum mit den Hydroxid-Anionen weiter zum Magnesiumhydroxid reagieren (5), welches auf der Oberfläche als Passivschicht aufwächst [16,18].



Das freie Korrosionspotential (OCP) von Magnesium liegt in wässrigen Lösungen bei $-1.7 \text{ V}_{\text{NHE}}$, während das Pitting Potential nur ein wenig weiter negativ liegt. In Regionen lokaler Korrosion kann es hierdurch zur Unterwanderung von fremdphasigen Ausscheidungen (z.B. Eisen oder Mangan) kommen, wodurch diese aus dem Substrat herausgelöst werden [16,17].

Bei der lokalen Korrosion spielt die galvanische Korrosion eine wichtige Rolle. Magnesium weist im Vergleich zu anderen gebräuchlichen Metallen, wie z.B. Zink, Aluminium oder Eisen, ein kathodisch liegendes Standardpotential von $-2.37 \text{ V}_{\text{NHE}}$ auf, wodurch es in Kontakt mit diesen zu erheblicher Korrosion kommen kann [15,17,19].

Die Stabilität der Magnesiumoxidschicht kann durch diverse Anionen, wie z.B. Chlorid, Sulfat oder Nitrat, geschädigt werden, wobei im Falle von Chlorid selbst kleine Mengen die schützende Schicht zerstören. Fluoride dagegen führen zur Bildung von unlöslichem

Magnesiumfluorid und wirken somit passivierend. Die Anwesenheit von Oxidanten wie Chromaten, Vanadaten oder Phosphaten fördern die Entstehung einer Schutzschicht, wodurch diese Korrosions-retardierend wirken [19].

2.2 Sonochemie

Ultraschallbäder und -finger sind mittlerweile in fast allen Laboren gängige Werkzeuge zum Lösen, Zerstäuben, Dispergieren und Deagglomerieren von Stoffen. Außerdem kann Ultraschall (US) auch zum Reinigen von Oberflächen oder der Synthese von Verbindungen (Sonochemie) eingesetzt werden [20,21]. Wird ein flüssiges Medium mit ausreichender Amplitude beschallt, setzt der Effekt der akustischen Kavitation ein. Dabei können punktuell Temperaturen bis 5000 K mit Aufheiz- und Abkühlraten von 10^{10} K/s erreicht werden.

Das Blasenwachstum im akustischen Feld erfolgt über mehrere Schritte (vgl. Abb. 2.2.2). Aus Keimen bilden sich kleinste Blasen in der Größenordnung von einigen μm innerhalb der Flüssigkeit, die durch eine alternierende Kompression und Expansion (dynamische Zugspannung) im akustischen Feld oszillieren und anwachsen. Sie wachsen bis zu einem kritischen Blasenradius an und implodieren daraufhin. Diese Implosion kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Befindet sich die Blase innerhalb der Flüssigkeit wirken alle Kräfte gleichmäßig auf die Blase ein, so dass es zu einer sphärischen Implosion kommt und eine Schockwelle erzeugt wird. In Wasser werden hierbei Drücke von bis zu 60 kbar und Geschwindigkeiten bis 4 km/s erreicht.

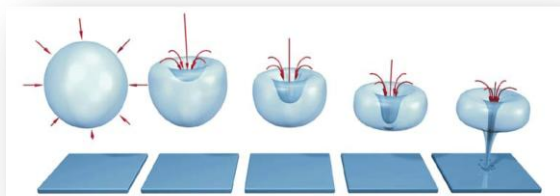


Abb. 2.2.1: Bildung eines Mikrojets an einer Oberfläche durch Kavitation [http://aetherforce.com/wp-content/uploads/2014/05/423.jpg - 27.03.2017].

Für den Fall, dass sich die Blase in der Nähe einer Oberfläche befindet, erfolgt die Implosion, bedingt durch die inhomogene Umgebung (hohe Kräfte auf der Flüssigkeitsseite niedrige auf der Oberflächenseite), als Mikrojet. Durch die Geometrie des Jets wird eine Selbstverstärkung während des Kollapses erzielt, wodurch der Mikrojet ähnlich wie ein Hohlladungsgeschoss auf die Oberfläche einwirkt (vgl. Abb. 2.2.1). Der Jet schlägt in die Oberfläche ein und erzeugt Lochfraß bzw. eine Erosion der Oberfläche, wodurch die Oberfläche modifiziert wird und eine Nanostruktur entsteht (vgl. Abb. 2.2.3). Daraus ergibt sich letztendlich eine Änderung der Morphologie und der Oberflächenzusammensetzung. Bei Verwendung von Suspensionen kann sich zusätzlich die Partikelgrößenverteilung ändern.

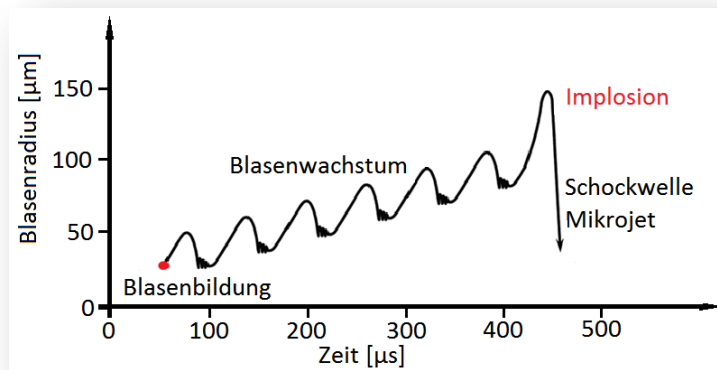


Abb. 2.2.2: Schematische Darstellung des Blasenwachstums im akustischen Feld.

Kavitation führt außerdem zu:

- Einer verstärkten Durchmischung
- Interpartikelkollisionen mit Geschwindigkeiten von ~100 m/s
- Sonolyse von H_2O unter Bildung von $H_2 / H_2O_2 / H^\bullet / HO^\bullet / O_2 / HO_2$



Abb. 2.2.3: Kavitationsschaden an Sonotrode (rechts) neue Sonotrode (links).

2.3 Cer-Konversionsschichten

2.3.1 Cer-Konversionsschichten auf AZ31

Erste Berichte über Cer-haltige Konversionsschichten (CeCCs) auf AZ31 wurden 2005 veröffentlicht. Hierbei wurden AZ31 Substrate für 0.5- 20 min in gerührte 0.05 M Cernitratlösung bei 30 °C getaucht. Die resultierenden Schichten wiesen inselartiges Wachstum auf und zusätzlich mit steigender Immersionszeit zunehmend tiefere und breitere Risse. Die Rissentstehung ist auf innere Spannungen zurückzuführen, hervorgerufen durch Schrumpfung der Schicht bei Verdunstung eingelagerter Wassermoleküle. Durch diese Spannungen kann es zur Ablösung der Konversionsschicht kommen, welches die schlechte Anhaftung der Konversionsschicht zum Substrat verdeutlicht. Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) haben ergeben, dass die Schicht aus drei Lagen besteht. Hierbei steht eine poröse

Magnesium-/Aluminiumoxid oder -hydroxid Schicht im direkten Kontakt zum Substrat, worauf eine relativ kompakte Schicht mit zusätzlich Ceroxid/-hydroxid anschließt und sich abschließend eine fibröse Schicht, mit derselben Zusammensetzung auf der Oberfläche befindet. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 2.3.1.1 gezeigt [22].

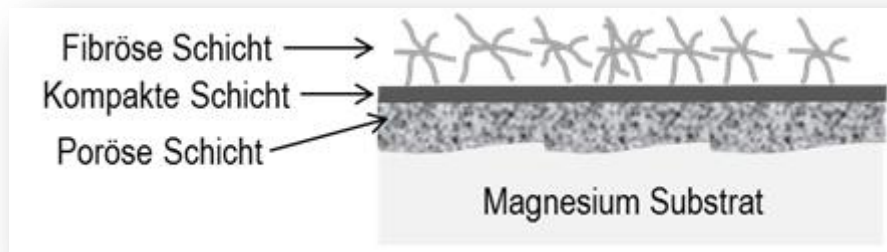


Abb. 2.3.1.1: Schema des 3-lagigen Schichtaufbaus von CeCCs nach Lin [22].

Der Bildungsmechanismus wird nachfolgend beschrieben. Durch das Eintauchen des Substrates in die saure Konversionslösung ($\text{pH} \approx 5.2$ für $0.05 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_3$) kommt es zur Auflösung der äußeren Oxidschicht. Dieses führt zu kathodischer Aktivität, der Bildung von Hydroxid-Ionen und der Oxidation von Magnesium und Aluminium als anodische Reaktion. Der pH Wert >4 bewirkt die Ausfällung von Aluminium als Aluminiumoxid/-hydroxid. Gleichzeitig wird auch Mg^{2+} als Oxid oder Hydroxid, in Folge des lokalen hohen Anstiegs des pH -Wertes auf der Oberfläche, redeponiert. Dieser Vorgang führt zur Bildung der porösen Schicht. Der Bereich der Lösung vor der porösen Schicht ist mit Ce^{3+} angereichert, es kommt zur Ausfällung von Ceroxid/-hydroxid und Mg^{2+} als kompakte Schicht. Die Diffusion von Ionen durch die poröse und kompakte Schicht ist gehindert, das Wachstum beider Schichten ist diffusions-limitiert und folgt einem parabolischen Verlauf. Es wird angenommen, dass diese Schichten auf Grund des Anstiegs des pH -Wertes, begleitet durch Auflösung des Substrates und der Wasserstoffentwicklung, direkt zu Beginn der Immersion gebildet werden. Der Transport von Mg^{2+} und die Reduktion von Protonen an der Oberfläche der kompakten Schicht, führen zu Bedingungen, bei denen sich Cer- und Magnesiumoxide/hydroxide abscheiden, welches dann zur Bildung der fibrösen Schicht führt. Aufgrund des Einbaus der oberflächennahen Ce^{3+} Ionen in die kompakte Schicht, wird eine für die Ausfällung von Ceroxid/-hydroxid benötigte Konzentration an Ce^{3+} Ionen erst in der Bulkphase des Elektrolyten erreicht. Mit fortschreitender Zeit, kommt es zu weiterer Ausfällung von Fasern, die die Zwischenräume in der fibrösen Schicht ausfüllen, daraus resultiert eine Verdichtung der Schicht. Die fibröse Schicht bestimmt die Schichtdicke maßgeblich [22].

Untersuchungen mittels Elektronenbeugung und Röntgenbeugung haben ergeben, dass die Cer-Schichten Anteile an Ce^{4+} aufweisen bzw. aus CeO_2 bestehen. Zu der Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} gibt es verschiedene Theorien. Entweder wird Ce^{3+} während des Trocknungsprozesses

bei Exposition von Sauerstoff zu CeO_2 oxidiert oder die Oxidation findet bereits in Lösung statt, wodurch CeO_2 ausfällt und als Schicht aufwächst [23,24].

In späteren Veröffentlichungen wurde H_2O_2 zu der Konversionslösung hinzugegeben. Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von H_2O_2 den Korrosionswiderstand der Schicht im Vergleich zu den H_2O_2 -freien CeCCs verbessern kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das H_2O_2 als starkes Oxidationsmittel Ce^{3+} -Ionen zu Ce^{4+} -Ionen oxidiert, welche dann als nichtlösliche Hydroxide bzw. Oxide ausfallen. Die so generierten Schichten hatten somit einen stark erhöhten CeO_2 -Anteil gegenüber den ohne H_2O_2 generierten Schichten. Die Zugabe von H_2O_2 führt zusätzlich zur Änderung der Schichtmorphologie. Der Schichtaufbau ist nur noch zweilagig mit einer porösen Schicht und einer aus feinen Körnern bestehenden, glatten und ebenen Schicht. Jedoch wiesen auch diese Schichten lokale Schäden auf, die mit erhöhter Immersionszeit zunahmen [23].

2.3.2 Cer Konversionsschichten aus nicht-wässriger Lösung

CeCCs wurden nicht nur aus wässriger Cernitratlösung, sondern auch aus Ethanol-haltiger Lösung, unter Zugabe von Zitronensäure, auf der Magnesiumlegierung AZ91D abgeschieden. Hierdurch ergab sich ein anderer Schichtbildungsmechanismus. Die aus der anodischen Teilreaktion (2) entstandenen Magnesium-Kationen reagierten mit der dissoziierten Zitronensäure Cit^{3-} zu Mg_3Cit_2 , welches in Ethanol nicht löslich ist und sich daher auf der Substratoberfläche anstelle von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, wie in wässriger Lösung üblich, abschied. REM-Aufnahmen der Oberfläche zeigten, dass die Schicht ebenfalls rissbehaftet war [25].

Ein direkter Vergleich zu einer in wässriger Lösung abgeschiedenen Konversionsschicht wurde nicht durchgeführt.

2.3.3 Nachbehandlung von Cer- Konversionsschichten

Eine Nachbehandlung der Cer-Konversionsschichten hat das Ziel, die Risse der Schichten zu schließen und somit die Barrierewirkung zu erhöhen. Die gängige Nachbehandlung von Cer Konversionsschichten besteht aus der Immersion in Phosphat-haltiger Lösung, oft als „sealing solution“ bezeichnet, wobei eine Umwandlung von Ceroxid zu Cerphosphat stattfindet. Heller et al. haben ausführliche Untersuchungen mit Variation der Parameter Zeit und Temperatur an Cer-Konversionsschichten auf der Aluminiumlegierung Al 2024-T3 durchgeführt. Es hat sich im Salzsprühtest gezeigt, dass die höchste Korrosionsinhibition bei einer Badtemperatur von 85 °C und der höchsten Immersionszeit von 10 min erreicht wurde. Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) haben gezeigt, dass der Anteil an Ce(III) im Vergleich zu Ce(IV) mit steigender Immersionszeit zunimmt, weshalb davon ausgegangen wird, dass nicht nur $\text{Ce}(\text{OH})_3$ sondern auch $\text{Ce}(\text{OH})_4$ zu CePO_3 umgewandelt wird [1,25–29].

2.3.4 Cer-haltige Schichten mittels Ultraschall

Skorb et al. haben mittels Ultraschall Cer-haltige Schichten auf der Aluminiumlegierung AA2024 abgeschieden. Hierbei wurde das Substrat in einem Abstand von 1 cm zur Sonotrode in wässriger 0.5 M Cernitratlösung bei einer Frequenz von 20 kHz, einer Temperatur von 65 °C, einer Leistung von 30 W/cm² bzw. 57 W/cm² und verschiedener Beschallungsdauer mittels Ultraschall beschallt. Die Beschallung bei niedrigeren Leistungen führte zu einer sehr kompakten und glatten Ceroxid-Schicht, wobei bei höherer Beschallungszeit Risse auftraten. Bei höherer Leistung entstand eine als „Ce/Al Nanonetwork“ bezeichnete Schicht, bestehend aus einer Aluminiumoxid-Schicht in direktem Kontakt zu dem Substrat und einer dünnen, abschließenden Schicht aus Ceroxid. Als Vergleich wurde angegeben, dass die Ceroxid-Schicht bei hohen Leistungen eine Dicke von 20 nm aufweist, während bei niedriger Leistung eine 200 nm dicke Schicht abgeschieden wurde. Die unterschiedliche Morphologie der Schichten wurde damit begründet, dass bei hohen Leistungen komplexe Vorgänge stattfinden, bei denen durch Kavitation lokal hohe Temperaturen und Drücke entstehen, die die chemische Zusammensetzung von Reagenzien ändern können. So kann z.B. Wasser zu Peroxiden umgewandelt werden. Eine Beschallung mit niedriger Leistung regt nur die Oxidation der Oberfläche an [30].

Untersuchungen mittels XPS haben ergeben, dass beide Schichten aus einer Mischung aus Ce³⁺ und Ce⁴⁺ bestehen, wobei der Anteil an Ce³⁺ bei 30 W/cm² stark und bei 50 W/cm² nur noch gering überwog. Messungen der lokalen anodischen und kathodischen Aktivität in 0.1 M NaCl-Lösung mittels SVET (scanning vibrating electrode technique) haben ergeben, dass die Cer/Al Nanonetwork Schichten niedrigere Korrosionsstromdichten aufweisen und sogar eine passivierende Wirkung haben, während bei der reinen Ceroxidschicht bereits nach 15 min Immersion starke anodische Aktivität feststellbar war. Der Unterschied in der Korrosionsinhibition wurde in den unterschiedlichen Stabilitäten der Schichten begründet. Während sich die Ceroxid-Schicht bei der Immersion vom Substrat ablöste, wies das Ce/Al Nanonetwork eine gute Stabilität auf. Der Mechanismus der Korrosionsinhibition basiert hierbei auf der pH-getriggerten Diffusion von Cer-Ionen zu den korrodierenden Bereichen und anschließender Ausfällung in den kathodischen Bereichen [30].

2.4 Nanocontainer

2.4.1 CNT

Kohlenstoffnanoröhrchen, auch CNT genannt, wurden 1991 durch Sumio Iijima entdeckt [31]. Die Herstellung erfolgte mittels Lichtbogenentladung zwischen zwei Kohlenstoffelektroden. Mittlerweile können sie auch durch chemical vapour deposition (CVD), US oder durch Verdampfung von Graphit mittels Laser hergestellt werden [32–35].

Der Begriff CNT umfasst eine ganze Reihe verschiedener Typen von CNT, die sich in ihrer Struktur voneinander unterscheiden. Hauptsächlich werden sie dadurch unterschieden wie viele Röhren ineinander konzentrisch verschachtelt sind (vgl. Abb. 2.4.1.1).

Die Röhren bestehen aus einer Lage Graphen. Diese kann auf unterschiedliche Weise zusammengerollt sein (schräg oder grade), wodurch helikale, schraubenartig gewundene und auch chirale Strukturen entstehen [36]. Die Richtung, in der das CNT aufgerollt ist, wird durch zwei Indizes (m,n) beschrieben, welche die Anzahl von Einheitsvektoren im hexagonalen Graphen Kristallgitter in zwei Richtungen angeben. Es werden drei Klassen unterschieden, armchair ((n, n), achiral, helikal), zig-zag ((n,0), achiral, nicht-helikale) und chiral ((n, m), chiral, helikal). Multi walled carbon nanotubes (MWCNT) können Durchmesser von bis zu 100 nm erreichen, im Gegensatz dazu haben single walled carbon nanotubes (SWCNT) nur einen Durchmesser von 0.4-3 nm [37].

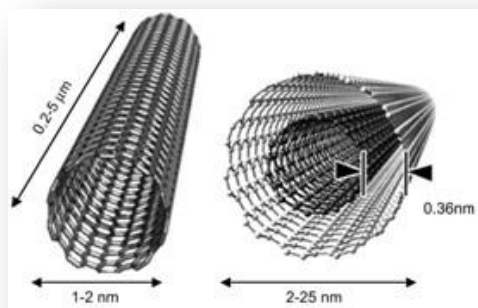


Abb. 2.4.1.1: Struktur von SWCNT (links) und DWCNT (rechts)

[<https://nanotechnologieblog.files.wordpress.com/2014/05/1039fig1.jpeg> - 27.03.2017].

CNT haben hervorragende physikalische Eigenschaften, u.a. besitzen sie eine sehr gute mechanische Stabilität und ein geringes Gewicht [38]. Sie werden daher bevorzugt als Zusatz in Kompositmaterialien eingesetzt.

CNT sind auf Grund der Adsorption von organischen Molekülen aus der Raumluft hydrophob [39], folglich nicht oder nur sehr schwer in wässrigem Medium dispergierbar. Durch eine Funktionalisierung der Oberfläche (Einführung von Carbonsäuregruppen) lässt sich allerdings die Hydrophilie steigern. Die Oxidation kann unter Verwendung von HNO_3 , OsO_4 , O_3 , KMnO_4 oder RuO_4 erfolgen [40–44].

2.4.2 Halloysit

Halloysit ist ein Alumosilikat mit der Summenformel $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und gehört zu den Nanoclays. Abbildung 2.4.2.1 zeigt eine REM-Aufnahme von kommerziell erhältlichem Halloysit, welcher aus einer Mischung von Nanoröhren und größeren, dichten Partikeln besteht. Dieses

natürlich vorkommende (USA, Neuseeland, Korea, China, Türkei) Schichtsilikat zeichnet sich durch seine Umweltverträglichkeit und einen geringen Preis aus [45].

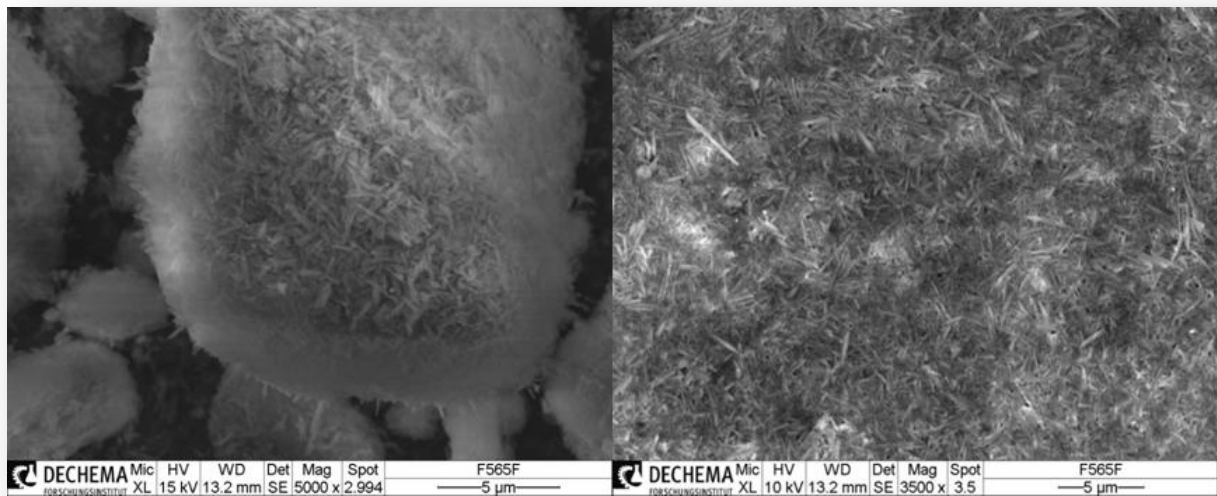


Abb. 2.4.2.1: REM-Aufnahme von natürlich vorkommendem Halloysit (links), nach der Aufreinigung (Dipergieren/Sedimentieren/Dekantieren) (rechts).

Es besitzt eine zweilagige Struktur, die zu einer Röhre zusammengerollt ist (vgl. Abb. 2.4.2.2 bzw. 2.4.2.3). Eine Lage besteht aus SiO_2 -Tetraedern, die andere aus AlO_6 -Oktaedern, die Verknüpfung der beiden Lagen erfolgt über verbrückende Sauerstoffatome. Da die beiden Gitter nicht exakt zueinander passen, kommt es zu Spannungen innerhalb der Struktur, die ein Aufrollen des Schichtsilikats bewirken.

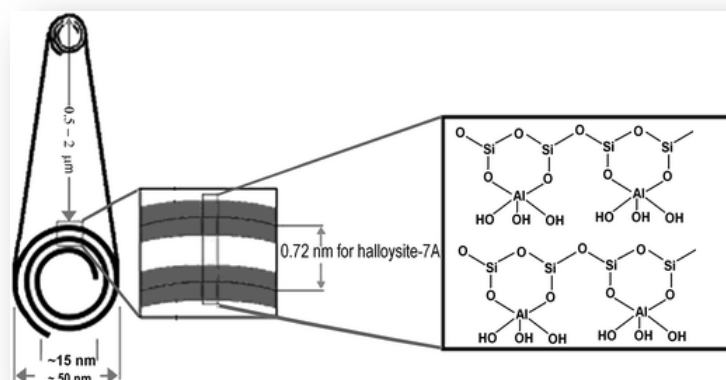


Abb. 2.4.2.2: Struktur von Halloysit [2].

Der Durchmesser der Nanoröhren beträgt etwa 50 nm, der Innendurchmesser etwa 15 nm und die Länge variiert zwischen 0.5-2 µm. Der Innendurchmesser der Nanoröhren kann durch eine Behandlung mit Schwefelsäure (selektives Ätzen der AlO_6 -Schicht) mehr als verdoppelt werden, wodurch sich jedoch die mechanischen Eigenschaften verschlechtern [46]. Halloysit ist

chemisch eng verwandt mit Kaolinit und kann aus diesem durch ein Hydrothermalverfahren hergestellt werden. Das Innere der Röhre kann als Nanocontainer genutzt werden und mit 10-30 Gew.% einer Substanz (aus gesättigten Lösungen oder Schmelzen) beladen werden [47–49]. Die Freigabe erfolgt dann unter kontrollierten Bedingungen über einige Stunden oder Tage. Zudem ist es durch eine weitere Modifizierung (Polyelektrolyt oder Stopper) möglich, die Freigabe mit Hilfe eines Triggers (z.B. pH-Wert) zu steuern.

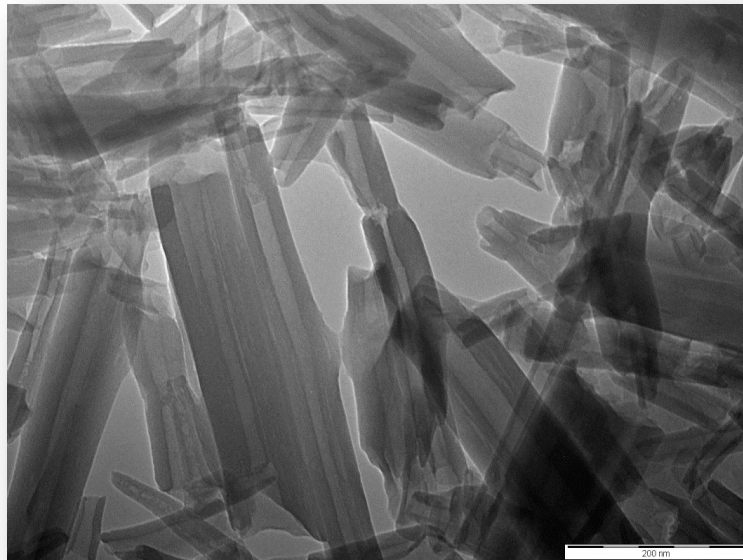


Abb. 2.4.2.3: TEM-Aufnahme von natürlich vorkommendem Halloysit.

2.5 Polyelektrolyte als Trigger-System

Die Verwendung von Polyelektrolyten als Trigger-System eröffnet neue Möglichkeiten für den Korrosionsschutz [50]. Polyelektrolyte sind Polymere, die eine ionische dissoziierbare Gruppe tragen. Sie werden in anionische (Polysäuren) und kationische (Polybasen) Polyelektrolyte unterteilt [51]. Ihre Eigenschaft auf verschiedene äußere Einflüsse, wie pH-Wert Änderung oder mechanische Verletzung zu reagieren, macht sie zu einem vielseitigen Werkzeug.

Sie werden typischerweise durch ein Layer-by-Layer-Verfahren aufgebracht (v.a. Sprüh- oder Tauch-Beschichtung), aber auch eine Verkapselung von Partikeln ist möglich [52–54]. Hierfür werden nacheinander gegenseitig geladene Polyelektrolyte durch elektrostatische Wechselwirkung auf einer Oberfläche bzw. aufeinander adsorbiert. Die einzelnen Schichten können mit nm-Genauigkeit aufeinander aufgebracht werden, überschüssiges Material kann einfach durch Waschen entfernt werden. Die Konformation der adsorbierten Polyelektrolyte ist hauptsächlich von den verwendeten Polyelektrolyten bzw. den Adsorptionsbedingungen abhängig und weniger vom Substrat.

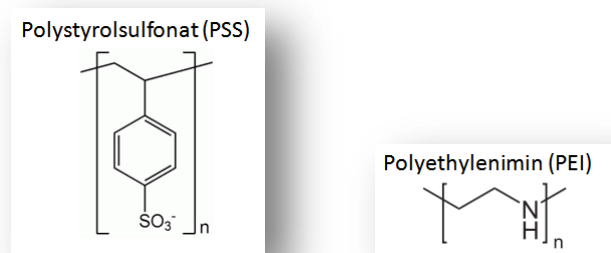


Abb. 2.5.1: Lewis-Struktur zweier Polyelektrolyte (PSS und PEI).

Die Eigenschaft von Polyelektrolyten in Abhängigkeit vom pH-Wert ihre Konformation zu ändern wird vorwiegend für den Korrosionsschutz bzw. die Trigger gesteuerte Freisetzung von Korrosionsinhibitoren eingesetzt. Je nach Kombination von Polyanion und Polykation kann die Konformationsänderung (Freisetzung) bei unterschiedlichen pH-Werten erfolgen. Durch die Verwendung von Polyethylenimin (PEI) und Polystyrolsulfonat (PSS) ist so eine Freisetzung im basischen pH-Bereich möglich [55]. Außerdem besitzen Polyelektrolyte eine Puffer-Wirkung [56].

Abbildung 2.5.2 soll exemplarisch veranschaulichen, wie ein Trigger-System unter Verwendung von Polyelektrolyten vor Korrosion schützen kann. Tritt ein Defekt im Schichtsystem auf, fängt das Substrat (Magnesium) an zu korrodieren, dabei verschiebt sich der pH-Wert langsam in den basischen Bereich (durch die Pufferwirkung der Polyelektrolyte). Die Konformation der Polyelektrolyte ändert sich von langgestreckt zu knäuelartig, wodurch ein Korrosionsinhibitor (8-HQ) zwischen den Polyelektrolytschichten freigesetzt werden kann. Dieser passiviert das Substrat, der pH-Wert steigt wieder und die Polyelektrolytschichten schließen sich.

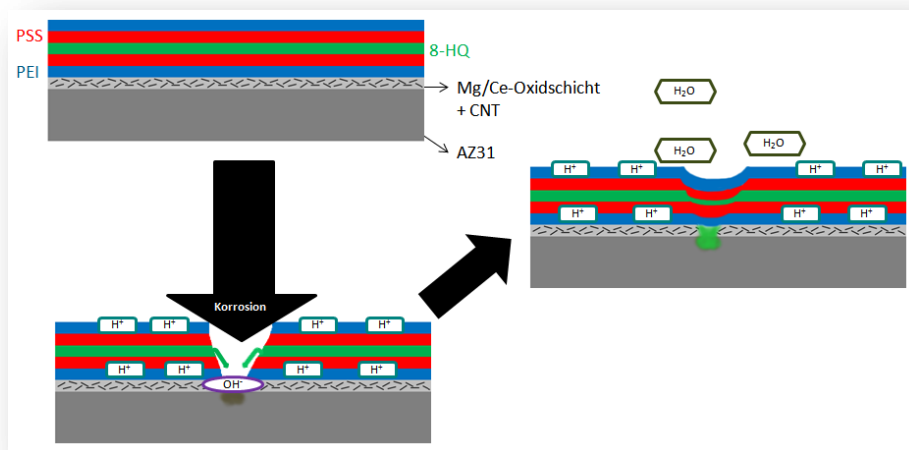


Abb. 2.5.2: Schematische Darstellung eines Polyelektrolyt-Trigger-Systems.

3 Experimentelles

Alle Chemikalien wurden in p.a. Qualität bestellt und wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufbereitung verwendet.

3.1 Herstellung von CNTs mittels Ultraschall und Funktionalisierung

In die mittels Ultraschall erzeugten Cer-Schichten sollten im Zuge des Projekts Nanocontainer bzw. Nanoreservoirs eingebaut werden. Diese sollen mit einem Korrosionsinhibitor beladen werden können und im Falle von Korrosion eine aktive Freisetzung zulassen.

Als Nanocontainer wurden zu Beginn CNT ausgewählt, da sie hervorragende physikalische Eigenschaften aufweisen (vgl. Kapitel 2.4.1) und somit eine Beschädigung des Nanocontainers während der Schichterzeugung weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Die Synthese der CNT erfolgte mittels Ultraschall (vgl. Abb. 3.1.1). Hierfür wurde 0.38 mmol Ferrocen in 50 mL *p*-Xylol gelöst und 2 g Silica Granalien zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 60 min mit einem Bandelin Sonopuls HD 2200 Ultraschallfinger gepulst (0.5 s Puls/ 0.5 s Pause) beschallt. Die erzeugten CNT wurden mit den Silica Fragmenten durch Filtration (PVDF Membran 450 nm) abgetrennt. Die hergestellten CNTs wurden mittels REM und TGA untersucht.

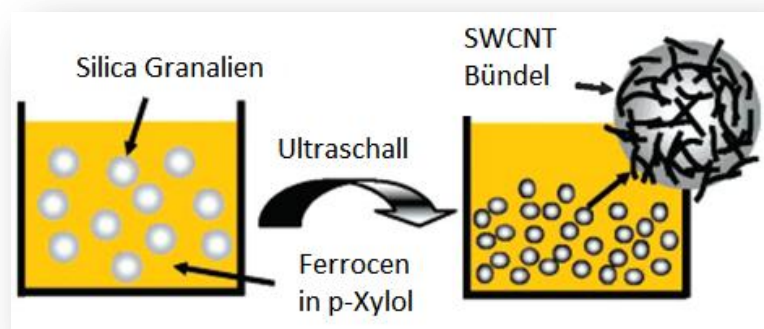


Abb. 3.1.1: Schematische Darstellung der CNT Synthese mittels Ultraschall [35].

Da die Mengen an hergestellten CNT sehr gering waren bzw. eine Abtrennung des SiO_2 nur unter dem Einsatz aggressiver Chemikalien möglich ist, wurde auf bereits vorhandene SWCNT zurückgegriffen.

Um die Nanocontainer während der Schichterzeugung in die Schicht einbauen zu können, mussten entsprechende Dispersionen hergestellt werden. CNT sind auf Grund der Adsorption von organischen Molekülen aus der Raumluft hydrophob, folglich nicht oder nur sehr schwer in wässrigem Medium dispergierbar. Durch eine Funktionalisierung der Oberfläche (Einführung von Carbonsäuregruppen) lässt sich allerdings die Hydrophilie steigern, so dass stabile wässrige Dispersionen erzeugt werden können.

Für die Funktionalisierung wurden 100 mg SWCNT in 40 mL 8 M HNO₃ aq. für 2 h unter Einsatz von Ultraschall dispergiert. Die SWCNT wurden anschließend über eine PVDF Membran (Porengröße 450 nm) abfiltriert und mit destilliertem Wasser pH neutral gewaschen. Danach wurden sie in 40 mL 8 M NaOH aq. für 2 h mittels Ultraschall dispergiert. Für die Filtration wurde eine PTFE Membran (Porengröße 200 nm) verwendet. Nachdem die SWCNT mit destilliertem Wasser pH neutral gewaschen waren, wurden sie im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Die Funktionalisierung wurde einfach und zweifach durchgeführt, um eine möglichst hohe Dichte an funktionellen Gruppen einzuführen bzw. Kohlenstoff-Fragmente zu entfernen. Die funktionalisierten SWCNT wurden mittels TGA im Temperaturbereich von RT - 1000 °C untersucht.

3.2 Herstellung von nanopartikulären Dispersionen

Für die Erzeugung von Nanofaser-verstärkten schwammartigen Ceroxidschichten auf AZ31 mittels Ultraschall wurden wässrige Ce(NO₃)₃-haltige Nanopartikeldispersen zur Schichterzeugung verwendet. Als Partikel kamen jeweils funktionalisierte SWCNT (100 mg/L) und Halloysit (2.5 g/L) zum Einsatz. Die Partikel wurden mittels Ultraschall in Reinstwasser dispergiert, anschließend wurde Ce(NO₃)₃ (0.05 M) zugegeben. Im Fall von Halloysit wurde zusätzlich eine kleine Menge 1 M NaOH (15 mL/L) vor der Cer-Zugabe zugegeben, um die Dispersion zu stabilisieren.

3.3 Oberflächenvorbereitung des AZ31 Substrats

Die chemische Zusammensetzung des verwendeten AZ31-Blechs (MgF Magnesium Flachprodukte GmbH) wurde vor der Probenherstellung mittels Funkenspektroskopie bestimmt (Tab. 3.3.1). Aus dem Blech wurden Coupons mit einer Größe von 2 x 4 cm geschnitten.

Tab. 3.3.1: Chemische Zusammensetzung AZ31-Blech, Massengehalt in %.

| | Mg | Al | Zn | Mn | Si | Ca | Fe | Ni | Cu | Andere |
|------|-----------|---------|---------|---------|-------|--------|---------|---------|---------|--------|
| soll | 93.9-96.5 | 2.5-3.5 | 0.6-1.4 | 0.2-1.0 | 0.10 | 0.04 | 0.005 | 0.005 | 0.05 | 0.30 |
| ist | 96.27 | 2.59 | 0.757 | 0.332 | 0.017 | 0.0018 | <0.0012 | <0.0010 | <0.0005 | 0.0295 |

Die Vorbereitung der Probe umfasste folgende Schritte:

- Schleifen mit SiC-Schleifpapier (320er, 1000er und 2400er Körnung)
- Entfetten in Ethanol im Ultraschallbad
- Beizen (Aluminiumnitrat, D/L-Milchsäure, Reinstwasser)
- Waschen mit Reinstwasser
- Neutralisieren und aktivieren in 4M NaOH
- Waschen mit Reinstwasser

- Trocknung mit synthetischer Luft

Nachdem die Proben vorbereitet waren, wurde direkt die Ultraschallbeschichtung durchgeführt.

3.4 Erzeugung verschiedener Ceroxid-Schichten auf AZ31 mittels Ultraschall

Für den Ultraschallprozess wurde ein Hochleistungs-Ultraschallfinger UIP 2000hd der Firma Hielscher genutzt. Es wurde folgendes Setup verwendet:

- Booster B4-1.4
- Sonotrode BS4d22 (Stirnfläche 3.8 cm²)

Die nachfolgende Tabelle veranschaulicht die für die Schichterzeugung wesentlichen Parameter:

Tab. 3.4.1: Relevante Parameter für die Schichterzeugung mittels Ultraschall.

| | Untersuchte Parameter |
|------------------------------|-----------------------|
| Cer Konzentration | 5-150 mM |
| Partikelmenge | 10 mg – 2.5g |
| Temperatur | 0 °C – ~40 °C |
| Beschallungszeit | 1 – 10 min |
| Intensität | 0 – 100 % |
| Abstand zur Sonotrode | 1 -3 cm |

Als Reaktionsgefäß wurde ein Edelstahlbecher mit Doppelmantel von der DECHEMA-Werkstatt angefertigt, der mittels Flansch am Ultraschallfinger schwingungsfrei befestigt werden kann (vgl. Abb. 3.4.1). Durch den hohen Energieeintrag (32 W/cm²) beim Beschallen muss aktiv gekühlt werden, die entstehende Wärme kann über den Doppelmantel abgegeben werden. Ein Thermoelement in der Dispersion ermöglicht die Kontrolle der Temperatur während des Prozesses. Außerdem ist es möglich, den Abstand zwischen Finger und Substrat mit Hilfe von PTFE Scheiben in 1 cm Schritten zu variieren. Die verwendeten Mg-Blech Coupons wurden in einen Probenhalter gesetzt, der einerseits die Aufgabe hat, die Probe an einer bestimmten Stelle im Reaktor zu fixieren, andererseits eine leichte Entnahme aus diesem zu gewährleisten. Das Reaktionsgefäß wurde geschlossen und die Probe für 2 min mit 25 % Intensität (32 W/cm²) beschallt. Durch die aktive Kühlung stieg die Temperatur im Reaktor nur um 1-2 °C gegenüber der Raumtemperatur (22 °C). Anschließend wurde die Probe entnommen und mit destilliertem Wasser gewaschen und synthetischer Luft getrocknet. Die Coupons wurden danach im Exsikkator gelagert. Die erzeugten Schichten wurden mittels REM und Raman-Spektroskopie

analysiert, außerdem wurden Querschliffe angefertigt und elektrochemische Untersuchungen durchgeführt.

Für die rissreduzierten Schichten, mit Ethanol als Additiv, wurde die Reaktionslösung mit 10 vol% Ethanol angesetzt, die Cernitrat-Konzentration von 0.05 M wurde beibehalten. Der Sonotrodenabstand betrug 3 cm und es wurde 2 min lang beschallt. Eine aktive Kühlung wurde nicht verwendet. Die so erhaltene Probe wird nachfolgend als US_{EtOH} bezeichnet.

Für die Cerphosphat-haltigen Schichten wurde zunächst eine Reaktionslösung aus $Ce(NO_3)_3$ -Lösung (0.02 mol/L) und Citronensäure (0.04 mol/L) in Wasser mit Ethanol als Additiv (10 vol%) hergestellt. Hierzu wurde unter starkem Rühren eine verdünnte *ortho*-Phosphorsäure-Lösung (8.4 %) hinzuge tropft, so dass ein Verhältnis von Cer/Phosphat/Citronensäure von 1:1:2 vorlag. Die resultierende Suspension wurde in das Reaktionsgefäß mit dem vorab fixierten Substrat eingegossen und die Beschallung mittels US für 3 bzw. 4 min bei 22 W/cm^2 ohne aktive Kühlung durchgeführt. Die erhaltenen Proben werden nachfolgend als US_{3CeP} , 3 min Beschallungszeit, und US_{4CeP} , 4 min Beschallungszeit, bezeichnet.

Alle Proben wurden nach der US Behandlung mit Reinstwasser ab gespült, im Reinstluftstrom getrocknet und vor weiteren Analysen über Nacht im Exsikkator mit Trocknungsmittel aufbewahrt.

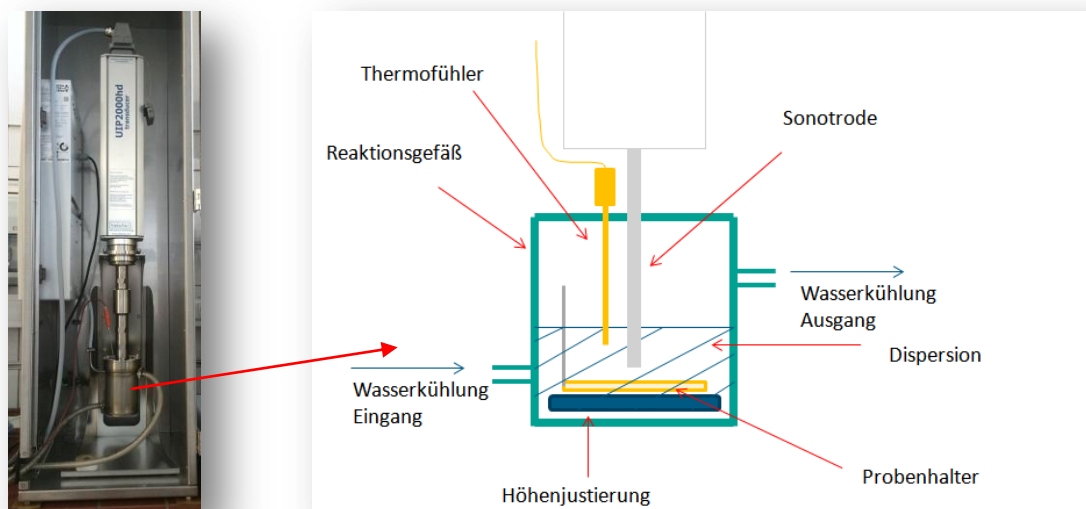


Abb. 3.4.1: Ultraschallfänger UIP 2000 hd der Firma Hielscher (links) und schematischer Aufbau des Reaktors (rechts).

3.5 Beladung der Schichten

In einem nachgelagerten Schritt wurde versucht, die hergestellten porösen schwammartigen Cer-Schichten mit einem Inhibitor (8-Hydroxychinolin (8-HQ)) zu beladen. Zu diesem Zweck

wurden Coupons in eine wässrige gesättigte Inhibitor-Lösung getaucht und nach 72 h entnommen. Die Proben wurden mittels REM und EIS untersucht.

Außerdem wurde versucht, alternierende Lagen von Polyelektrolyten Polyethylenimin und Polystyrolsulfonat (PEI/PSS) mittels LbL-Verfahren auf den Proben durch Sprüh-Beschichtung aus einer Wasser/Ethanol-Mischung (1:1 mit 4 mg/mL Polyelektrolyt) aufzubringen. Die Proben wurden besprüht und für 5 min getrocknet, bevor eine neue Lage komplementär geladener Polyelektrolyt aufgebracht wurde.

3.6 Nachbehandlung

Im Laufe des Projekts wurden verschiedene Nachbehandlungen untersucht. Es wurde u.a. eine Behandlung mit heißem Wasserdampf (80 °C) bei Normaldruck getestet. Hierfür wurden die Coupons nach der Ultraschallbehandlung für 24 h getrocknet und dann in einem Exsikkator für 1-7 Tage in heißem Wasserdampf ausgelagert (vgl. Abb. 3.6.1). Da dieses Verfahren sehr zeitaufwändig ist, wurde versucht die Behandlungsdauer herabzusetzen. Dafür wurde auf einen Autoklaven zurückgegriffen (PARR Instrument Co. 5100 Reactor), durch welchen die Behandlungsdauer auf Grund von erhöhter Temperatur und Druck drastisch reduziert werden kann. Die vorbereitete Probe wurde mit 100 mL destilliertem Wasser für 4 h bei 100 °C im Autoklaven ausgelagert.

Die nachbehandelten Schichten wurden mittels REM untersucht. Außerdem wurden Querschliffe angefertigt und durch Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) analysiert.



Abb. 3.6.1: Exsikkator und Trockenschrank für die heiß Wasserdampf Behandlung.

Außerdem wurde versucht, der Oberfläche der Proben durch eine Behandlung mit Stearinsäure (0.01 M) aus wässriger Lösung bzw. Trimethoxy(octyl)silan aus ethanolischer Lösung (2 Gew.%) superhydrophobe Eigenschaften zu verleihen. Dafür wurden die Proben für 5 min in die entsprechende Lösung getaucht und anschließend im Ofen bei 150 °C für 1 h getrocknet.

3.7 Kontaktwinkelmessungen

Von allen nachbehandelten Proben wurden an einem Contact angle system OCA 15 plus von DataPhysics Instruments die Kontaktwinkel nach der Sessile Drop Methode gemessen. Es wurden jeweils 5 Messungen an 5 verschiedenen Stellen durchgeführt. Für die Messungen wurde Reinstwasser mit einem Tropfenvolumen von 5 μL verwendet.

3.8 Korrosionsuntersuchungen

3.8.1 Stromdichte-Potential-Messungen

Die Stromdichte Potentialmessungen wurden an einem IM6 Potentiostat der Firma Zahner durchgeführt. Als Elektrolyt wurde eine wässrige 0.05 M NaCl Lösung verwendet, die Referenzelektrode war eine Kalomelektrode mit einem Potential von -245 mV gegen NHE. Vor der Messung wurde für 30 min das OCP aufgezeichnet. Es wurde zwischen -100 mV und +500 mV relativ zum OCP gemessen, wobei die Vorschubgeschwindigkeit 0.1 mV/s betrug. Die exponierte Probenfläche betrug 2 cm^2 . Die Auswertung der Messungen erfolgte durch eine Software (Nova von Metrohm).

3.8.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Für die Korrosionsuntersuchungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wurden zu Beginn der Untersuchungen zwei verschiedene Setups getestet. Beim ersten Aufbau handelt es sich um eine einfache Aufsatzzelle mit drei Elektrodenanordnung (vgl. Abb. 3.8.2.1), bei dem die Probe am Boden der Zelle horizontal angepresst wird.

Der zweite Aufbau besitzt auch eine drei Elektrodenanordnung, allerdings ist der Aufbau um 90° gekippt (vgl. Abb. 3.8.2.2). Dadurch kann die Probe vertikal kontaktiert werden, außerdem ist ein Rühren während der Messung möglich.

Die Impedanzmessungen wurden an einem IM6 oder ZENNIUM Potentiostat der Firma Zahner aufgenommen. Alle Messungen wurden zwischen 5 mHz und 50 kHz mit einer Amplitude von 10 mV durchgeführt. Als Elektrolyt wurde eine wässrige 0.05 M NaCl Lösung verwendet, die Referenzelektrode war eine Kalomelektrode mit einem Potential von -245 mV gegen NHE. Die exponierte Probenfläche betrug 2 cm^2 . Vor der eigentlichen Messung wurde eine halbe Stunde das OCP aufgezeichnet.

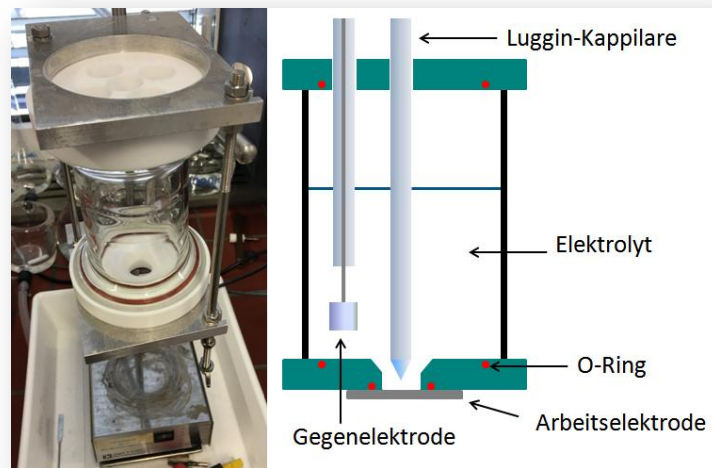


Abb. 3.8.2.1: Elektrochemische Aufsatzzelle.

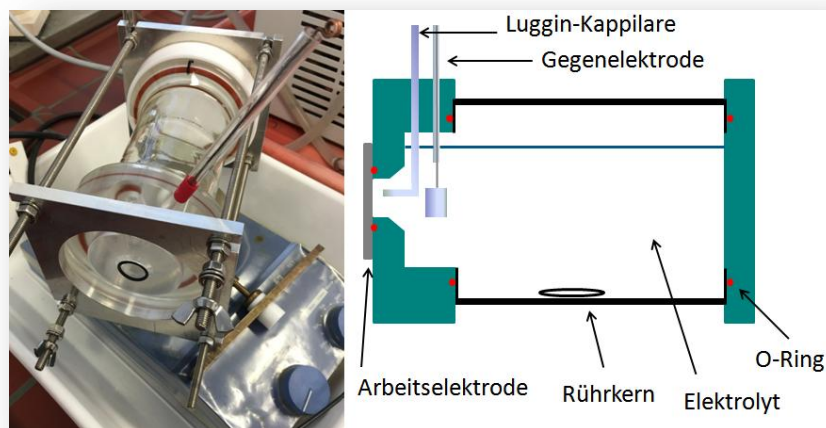


Abb. 3.8.2.2: Um 90° gekippte elektrochemische Aufsatzzelle.

3.8.3 Salzsprühtest

Der Salzsprühtest (SST) wurde in einem Korrosionsprüfgerät Corrotherm Modell 610 der Firma Erichsen durchgeführt. Dafür wurden verschiedene Proben (blank, beschichtet, beschichtet und nachbehandelt) auf Kunststoffgestellen in der Kammer für 168 h (1 Woche) ausgelagert. Der Test erfolgte gemäß DIN EN ISO 9227 NSS, wobei die Probengröße nicht der DIN entsprach und die Auswertung nur optisch erfolgte. Es wurden folgende AZ31 Proben getestet:

- Geschliffen
- Ceroxid-Halloysit-Schwamm
- Ceroxid-Halloysit-Schwamm und 1-7 Tage Wasserdampfbehandlung
- Ceroxid-Halloysit-Schwamm, 5-7 Tage Wasserdampfbehandlung, Silan-Beschichtung

3.9 Up-scaling

Es wurde versucht größere Proben (in Bezug auf die Fläche) zu beschichten. Dafür wurden Coupons mit einer Größe von 4 x 4 cm im in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Setup beschichtet.

3.10 Haftungsprüfung

Für die Haftungsprüfung wurde ein Modell-Adhäsiv auf Epoxid-Basis verwendet. Das Adhäsiv bestand aus Bisphenol-A-diglycidylether, Epoxy Resin DER 736 und dem Polyetheramin Jeffamin® (Huntsman Corporation, Woodloch Forest Drive, USA). Das Polymer wurde auf die Proben aufgebracht und für 2 h bei 130 °C ausgehärtet. Vor der 90 ° Schälprüfung in feuchter Atmosphäre wurden die Proben bei 100 % rF und bei 40 °C für 24 h vorausgelagert.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung von CNT mittels Ultraschall und Funktionalisierung

Zu Beginn des Projekts wurde versucht, CNTs nach einem literaturbekanntem Verfahren mittels Ultraschall darzustellen [31]. Dafür wurde Ferrocen (Katalysator) in p-Xylol (Lösungsmittel und Kohlenstoff-Quelle) gelöst, anschließend wurden Silica-Granalien (Substrat) zugegeben und mit Ultraschallpulsen beschallt. Durch die Ultraschallpulse wird in der Flüssigkeit Kavitation erzeugt, die ähnliche Bedingungen wie bei einer CNT-Synthese mittels CVD generiert. Es konnten CNTs hergestellt werden (vgl. Abb. 4.1.1), jedoch waren die Ausbeuten sehr gering und die quantitative Abtrennung der CNTs vom Substrat nicht ohne den Einsatz von aggressiven Chemikalien wie Flußsäure (HF) möglich.

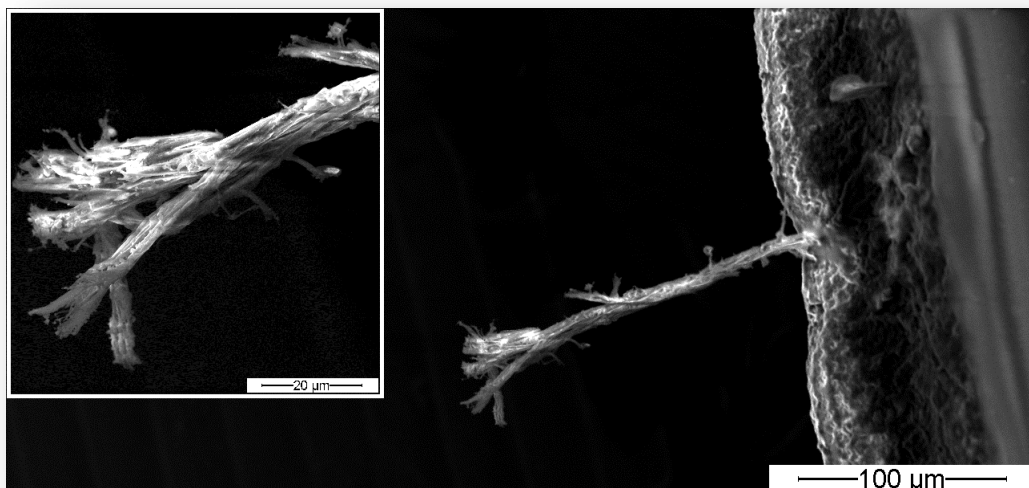


Abb. 4.1.1: REM- Aufnahme der mittels Ultraschall hergestellten CNT.

Aus diesem Grund wurde auf bereits vorhandene SWCNT zurückgegriffen. CNT haben nach der Herstellung eine hydrophile Oberfläche [39]. Da sie allerdings eine sehr hohe

Oberflächenenergie besitzen werden organische Moleküle sehr schnell aus der Raumluft adsorbiert, wodurch die Oberfläche hydrophob wird. Die hydrophobe Oberfläche stellt bei der Dispergierung in wässrigen Medien ein Problem dar. Um CNT in Wasser dispergieren zu können muss die Oberfläche mit polaren Gruppen (Ester-, Ether-, Aldehyd- oder Carbonsäurefunktionen) funktionalisiert werden. Die Funktionalisierung von CNT ist literaturbekannt und mit geringem Aufwand durchführbar. Im ersten Schritt werden die CNT mit 8 M HNO₃ behandelt, wodurch reaktive Stellen auf der Oberfläche (Fehlstellen, Enden, adsorbierte Kohlenstofffragmente usw.) oxidiert werden [57,58]. Nachdem die oxidierten CNTs neutral gewaschen wurden, erfolgt die Behandlung mit 8 M NaOH, wodurch die zuvor eingeführten Carbonsäurefunktionen zum Na-Salz umgewandelt werden. Im darauf folgenden Waschgang können nun die adsorbierten bzw. funktionalisierten Kohlenstofffragmente leicht entfernt werden. Wässrige Dispersionen der funktionalisierten CNT sind über Monate stabil (vgl. Abb. 4.1.2).



Abb. 4.1.2: In Wasser dispergierte SWCNT (links Ausgangsmaterial, rechts funktionalisierte SWCNT).

Die auf die zuvor beschriebene Weise funktionalisierten CNT wurden mittels TGA (vgl. Abb. 4.1.3) untersucht. Unfunktionalisierte CNT sind bis ca. 500 °C unempfindlich gegenüber Oxidation, durch Einführung von funktionellen Gruppen („Fehlstellen“) erfolgt die Oxidation schon bei geringeren Temperaturen [59].

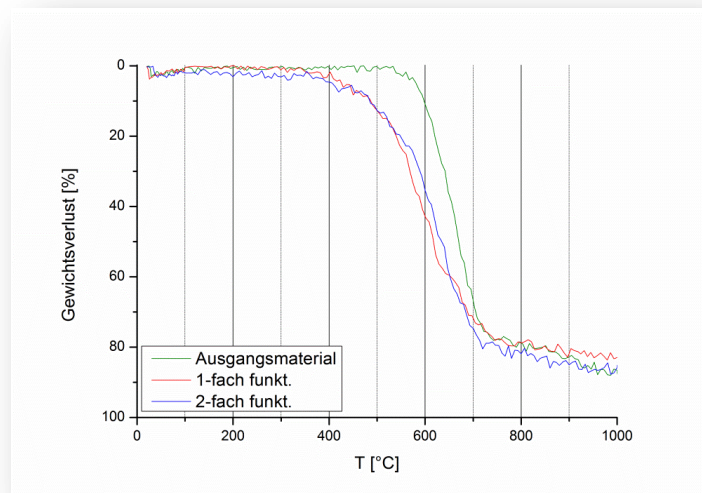


Abb. 4.1.3: TGA-Messung vom SWCNT Ausgangsmaterial und funktionalisierten SWCNTs.

4.2 Herstellung von nanopartikulären Dispersionen

Der für die Dispersionen verwendete Halloysit wurde vor der Verwendung aufgereinigt bzw. größere Partikel abgetrennt. Dafür wurde das Ausgangsmaterial mittels Ultraschallfinger (Bandelin Sonopuls HD 2200) in Reinstwasser dispergiert. Nach einer gewissen Zeit wurden die Nanoröhren durch Sedimentation und Dekantieren abgetrennt. Die Partikel wurden anschließend abfiltriert und bei 80 °C im Ofen getrocknet.

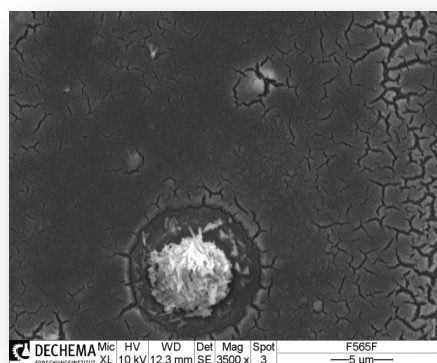


Abb. 4.2.1: REM-Aufnahme von einem Halloysit Agglomerat auf der beschichteten Couponoberfläche.

Für die Herstellung der Dispersion wurden 250 mg aufgereinigter Halloysit in 100 mL Reinstwasser in einer Rosettenzelle unter Verwendung eines Ultraschallfingers dispergiert. Der Stokesradius wurde anschließend mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) gemessen, er liegt im Durchschnitt bei etwa 280 nm. Außerdem wurde das Zetapotential der Dispersion (34.3 mV) bestimmt. Die so erhaltenen Dispersionen sind über längere Zeiträume stabil. Um sie jedoch zur Erzeugung einer Ceroxidschicht zu verwenden, muss ein gut lösliches Cersalz (0.05 M

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ zugegeben werden. Durch Zugabe von Cer(III)nitrat wird die Dispersion allerdings instabil und fängt sehr rasch an zu agglomerieren bzw. zu sedimentieren, so dass keine DLS-Messung mehr möglich ist. Der Effekt könnte einerseits mit dem ins Saure verschobenen pH-Wert zusammenhängen andererseits könnten die Ce^{3+} -Kationen aber auch über eine ionische Wechselwirkung mit dem auf der Außenseite negativ geladenen Halloysit agglomerieren. Durch Zugabe einer kleinen Menge 2 M NaOH, bevor das Cersalz zugegeben wird, kann die Dispersion teilweise stabilisiert und eine DLS-Messung durchgeführt werden. Abbildung 4.2.2 zeigt die Partikelgrößenverteilung für drei verschiedene Halloysit-Dispersionen. Empirisch wurde festgestellt, dass eine Zugabe von 7.5 mL/L Dispersion stabilisierend wirkt und man in etwa den gleichen Stokesradius misst wie vor der Cer(III)nitrat-Zugabe. Zudem liegt das Zetapotential mit 33.6 mV nahe am Ausgangswert. Leider sind auch die auf diese Weise stabilisierten Dispersionen nur über einige Stunden stabil, so dass sie immer frisch angesetzt werden müssen.

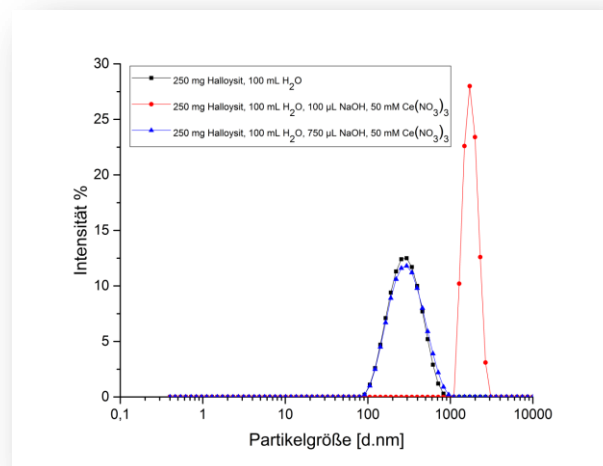


Abb. 4.2.2: Verteilungskurven verschiedener Halloysit-Dispersionen ermittelt aus DLS-Messungen: 250 mg Halloysit, 100 mL H_2O (schwarz), 250 mg Halloysit, 100 mL H_2O , 100 μL NaOH, 50 mM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (rot), 250 mg Halloysit, 100 mL H_2O , 750 μL NaOH, 50 mM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (blau).

4.3 Oberflächenvorbereitung des AZ31 Substrats

Die Vorbereitung der Probenoberfläche ist die Basis für alle folgenden Prozessschritte. Hierbei sollen Verunreinigungen vom Herstellungsprozess (Schmutz- und Fettrückstände) entfernt und die undefinierte Oxidschicht abgetragen werden. Außerdem wird durch den gleichmäßigen Abtrag die Oberflächenrauheit verringert. Als Resultat erhält man eine homogene und saubere Oberfläche mit einer geringen Oxidschichtdicke. Das Beizen in anorganischen oder organischen Säuren reduziert außerdem Ausscheidungen (z.B. Fe, Ni, Cu) auf der Oberfläche und kann somit die Korrosionsbeständigkeit erhöhen [14,60–62].

Für das Beizen der Proben wurden zwei verschiedene Beizlösungen untersucht. Zum einen wurde eine von Bender et al. publizierte wässrige $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (300 g/L), Citronensäure (50 g/L),

Glykolsäure (100 mL/L) Lösung (Beize 1) verwendet [63]. Diese sorgt für einen sehr gleichmäßigen Abtrag der Oberfläche, so dass eine homogene, spiegelnde und glatte Oberfläche erzeugt wird. Die Beize muss allerdings nach dem Beizprozess sehr schnell von der Oberfläche entfernt werden, da es sonst zur Bildung eines farblosen Schleiers auf der Oberfläche kommt. Der Schleier wurde mit verschiedenen analytischen Methoden untersucht (Röntgendiffraktometrie (XRD), Raman-Spektroskopie und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS), wobei sich herausstellte, dass es sich um eine Carbonat-Spezies mit Na^+ und Mg^{2+} als Gegenionen handelt. Dieser Rückstand kann den anschließenden Beschichtungsprozess negativ beeinflussen. Gerade bei großen Oberflächen kann der schnell durchzuführende "Waschgang" zum Problem werden. Deshalb wurde versucht, eine neue einfacher zu handhabende Beize zu entwickeln. Hierfür wurden zunächst die Einzelkomponenten von Beize 1 auf ihren abtragenden Effekt untersucht. Abbildung 4.3.1 zeigt REM-Aufnahmen der behandelten AZ31 Proben. Anhand dieser Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Glykolsäure in Beize 1 die primär abtragende Komponente darstellt und die Citronensäure nur eine untergeordnete Rolle beim Abtrag hat. Außerdem können sehr glatte und spiegelnde Oberflächen ausschließlich durch Zugabe von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ erhalten werden, in allen anderen Fällen erhält man graue bis schwarze Oberflächen die eine hohe Rauheit aufweisen.

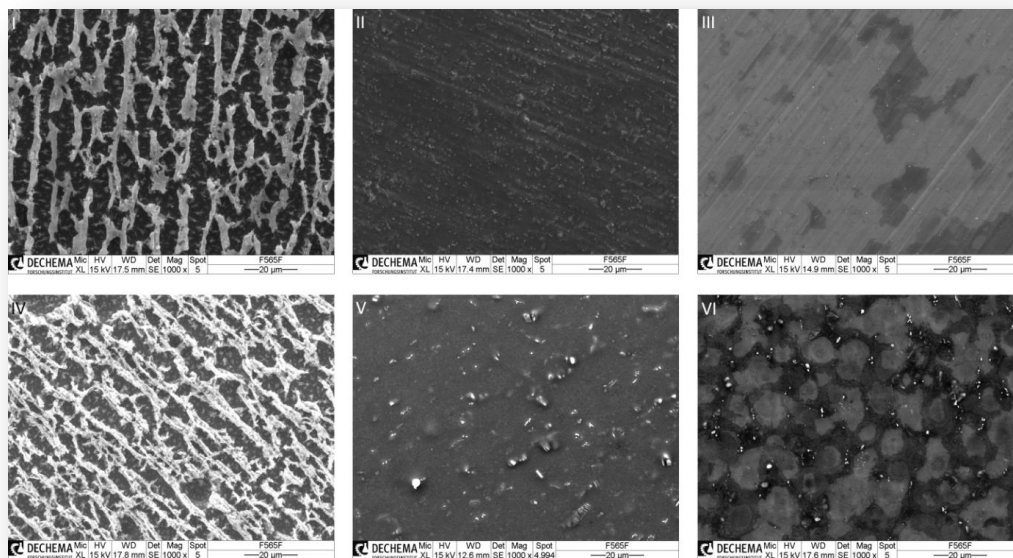


Abb. 4.3.1: REM-Aufnahme einer AZ31-Oberfläche, die in wässriger Lösung aus: Glykolsäure (I), Citronensäure (II), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (III), Glykolsäure + Citronensäure (IV), Glykolsäure + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (V) und Citronensäure + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (VI) gebeizt wurde.

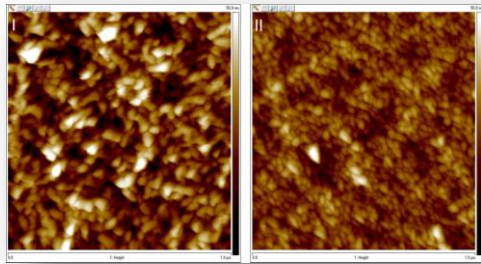


Abb. 4.3.2: AFM-Aufnahmen einer AZ31-Oberfläche gebeizt mit Beize 1 (I) bzw. Beize 2 (II).

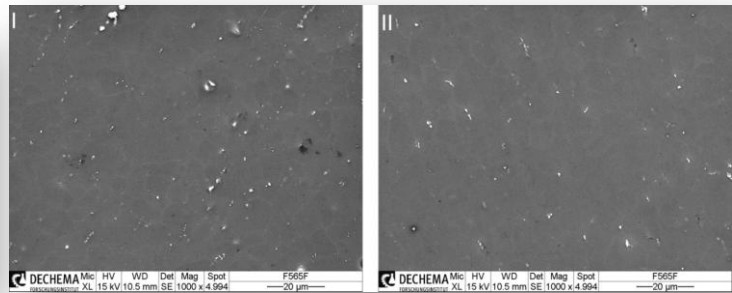


Abb. 4.3.3: REM-Aufnahmen einer mit Beize 1 (I) und Beize 2 (II) gebeizten AZ31-Probe.

Auf Grundlage dieser Vorversuche wurde eine wässrige Beize aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (300 g/L) und D/L-Milchsäure (443 g/L) entwickelt (Beize 2), die bessere Resultate in Bezug auf Rauheit und Reinheit der Oberfläche liefert. Die AFM-Bilder in Abbildung 4.3.2 zeigen eine deutliche Verringerung der Oberflächenrauheit für die mit Beize 2 behandelte Probe. Dies korreliert mit den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.3.3, auf welchen weniger Verunreinigungen und Ausscheidungen zu erkennen sind.

Um die Performance der beiden Beizen zu vergleichen, wurden für beide Beizen die Abtragsraten über den Gewichtsverlust der Probe bestimmt. Die Abtragsrate für Beize 1 liegt nach ca. 30 s bei etwa 11 g/m^2 bzw. $7 \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 4.3.4). Um den gleichen Abtrag mit Beize 2 zu erzielen, muss die Probe ca. 20 s länger gebeizt werden. Für ein gleichmäßiges Beizen spielt auch die Alterung der Beize eine entscheidende Rolle. Die Alterung von Beize 2 schreitet weniger schnell voran, wodurch sich die Standzeit verlängert bevor sie ausgetauscht werden muss. Die vorbereiteten Proben wurden anschließend direkt dem Konversionsprozess unterzogen, da durch längere Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen die Oxidschicht auf dem Substrat anwächst und die Bildung einer Konversionsschicht unterdrückt wird.

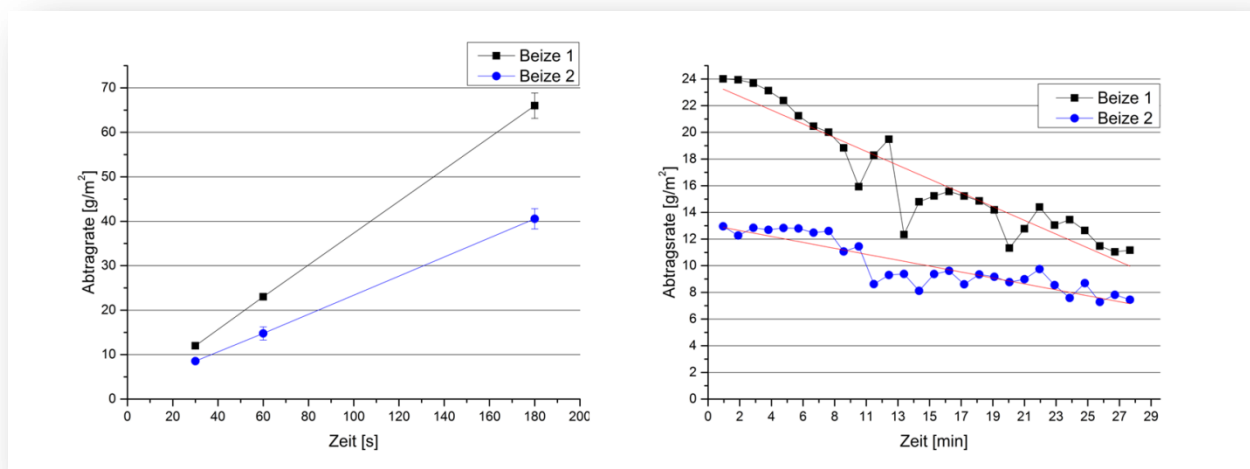


Abb. 4.3.4: Ermittlung der Abtragsrate durch Messung des Gewichtsverlusts beim Beizen (links) und Untersuchung der Alterung der Beize anhand der abnehmenden Abtragsrate nach mehrmaligem Beizen (rechts).

4.4 Ceroxid-Schichten aus wässriger Lösung

4.4.1 Morphologie und chemische Zusammensetzung

Um den Korrosionsschutz von Magnesium und seinen Legierungen zu verbessern, wurden in der Vergangenheit häufig Konversionsschichten auf Cr(VI)-Basis aufgebracht. Aufgrund des EU-weiten Verbots zur Verwendung von Cr(VI) ab 2017 besteht der Bedarf nach alternativen Konversionsschichten, die auf den Einsatz von Cr(VI) verzichten [64]. Es wurde eine Vielzahl verschiedener Konversionsschichten entwickelt, u.a. mit Vanadium, Citrat Gel, Permanganat, Bariumphosphat, Phytinsäure und Seltenen Erden [24,65–69]. Neben den gerade aufgeführten Schichten scheinen Konversionsschichten auf Basis von Cer, die vielversprechendste Alternative für die Substitution von Cr (VI) zu sein [1,23,70].

Um den Einfluss des Ultraschalls während der Konversion genauer zu verstehen, wurden die vorbereiteten Proben ohne Ultraschall in eine wässrige 0.05 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ Lösung für 2 min eingetaucht. Abbildung 4.4.1.1 (I) zeigt eine REM-Aufnahme der so behandelten Probe. Es wird ein inselartiges Wachstum der Konversionsschicht beobachtet, wobei nicht die gesamte Oberfläche mit der Schicht bedeckt ist und sich erste Risse bilden. Bei längerer Immersion wachsen die Inseln dicht zusammen und es bilden sich tiefere Risse. Das Schichtwachstum unterliegt bei konstanter Cer-Konzentration einer Selbstlimitierung, so dass ab einer bestimmten Schichtdicke kein weiteres Wachstum erfolgt [71].

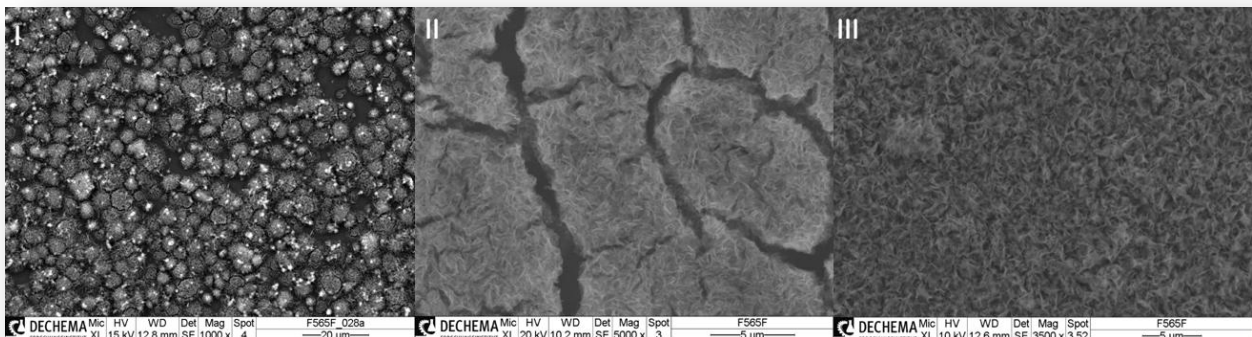


Abb. 4.4.1.1: REM-Aufnahme einer AZ31-Oberfläche nach 2 min Immersion in eine wässrige Cer(III)nitrat-Lösung ohne Ultraschalleinwirkung (I), unter Einsatz von Ultraschall (II), mit Halloysit-Nanoröhren (III).

Die Morphologie der Oberfläche ändert sich hingegen bei Applikation von Ultraschall während der Konversion (vgl. Abb. 4.4.1.1 (II)). Für die Herstellung der Probe wurde ein Ultraschallfinger (Hielscher UIP 2000hdT) eingesetzt, der direkt über der Probe im Abstand von 2 cm positioniert wurde und eine Leistung von 32 W/cm^2 in die Lösung abgab. Durch das Einbringen von Ultraschall in die wässrige Lösung wird in situ Wasserstoffperoxid generiert (Sonolyse von H_2O), welches für eine erhöhte Abscheidung des Ceroxids auf dem AZ31 Substrat sorgt [72]. Die Schicht wächst innerhalb von 2 min sehr gleichmäßig mit einer Dicke von etwa $1 \mu\text{m}$ auf.

Allerdings bilden sich auch hierbei sehr tiefe und breite Risse in der Schicht aus. Die Erzeugung derartiger Schichten ist bereits literaturbekannt [30,73–75].

Um diese Rissbildung zu unterdrücken oder gar zu verhindern, wurden nanopartikuläre Dispersionen für die Schichterzeugung verwendet. Es wurden Dispersionen mit funktionalisierten SWCNT und Halloysit getestet. Durch Einbau von SWCNT in die Schicht konnten annähernd rissfreie Schichten generiert werden. Da Kohlenstoff aus elektrochemischer Sicht einen deutlich edleren Charakter besitzt als Magnesium, könnten die eingebauten SWCNT als galvanische Mikroelemente wirken, wodurch die Korrosion des Substrats beschleunigt werden würde. Aus diesem Grund wurden die eingangs beschriebenen mit NaOH stabilisierten Cer(III)nitrat-haltigen Halloysit-Dispersionen für die Schichterzeugung eingesetzt. Unter analogen Versuchsbedingungen können so auch annähernd rissfreie Ceroxidschichten aufgebracht werden, wie die REM-Aufnahme in Abb. 4.4.1.1 (III) zeigt. Im Querschliff (vgl. Abb. 4.4.1.2) ist die schwammartige, zellulär aufgebaute Schicht mit einer Dicke von etwa 1 μm und eine darunterliegende Barrierschicht sichtbar.

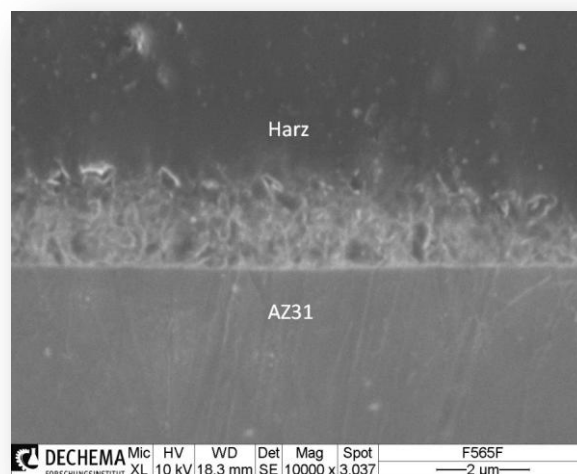


Abb. 4.4.1.2: Querschliff einer Nanofaser-verstärkten Ceroxidschicht auf AZ31.

Außerdem wurde die Schicht mittels Raman-Spektroskopie und XRD untersucht. Im Raman-Spektrum (vgl. Abb. 4.4.1.3) sind die Banden für die symmetrische (451 cm^{-1}) und asymmetrische (610 cm^{-1}) Ce-O-Schwingung als auch die internale N-O-Schwingung (1048 cm^{-1}) zu erkennen. Desweiteren ist auch Carbonat (1074 cm^{-1}) unterhalb des N-O-Peaks zu sehen. In den XRD-Spektren (vgl. Abb. 4.4.1.4), welche unter streifendem Einfall für Winkel zwischen 0.1 und 0.3° aufgenommen wurden, tauchen nur die Linien des AZ31 Substrates auf, es handelt sich also um eine amorphe Schicht.

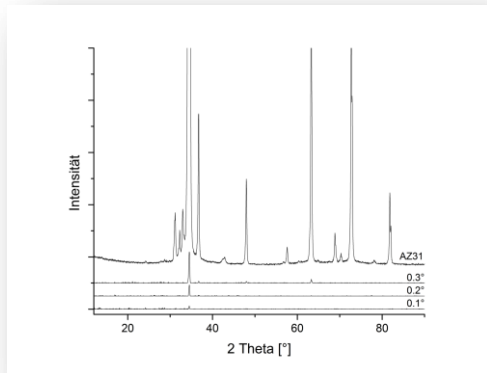


Abb. 4.4.1.3: Raman-Spektrum einer AZ31 Probe nach Konversion in einer wässrigen 0.05 M Cer(III)nitrat Lösung mit dispergiertem Halloysit und Ultraschall.

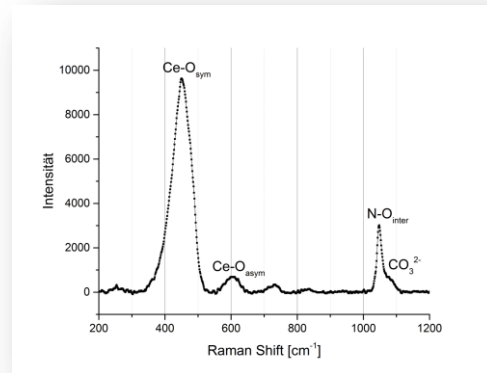


Abb. 4.4.1.4: Unter streifendem Einfall verschiedener Winkel gemessene XRD-Spektren von einer amorphen Nanofaser-verstärkten Ceroxidschicht auf AZ31.

4.4.2 Beladung der Schichten

Eines der angestrebten Ziele des Projekts war die Beladung von Nanocontainern mit einem Inhibitor. Diese beladenen Container sollten während der Schichterzeugung in selbige eingebaut werden und im Fall von Korrosion den verkapselten Inhibitor Trigger gesteuert freisetzen.

Für SWCNT konnte gezeigt werden, dass bereits kleine Mengen (100 mg/L) zu annähernd rissfreien Schichten führen, wobei nur ein Bruchteil der in der Dispersion vorhandenen SWCNT in die Schicht eingebaut wurden. Je nach verwendetem Container können bis zu 40-50 Gew.% Inhibitor eingelagert werden [46]. Bei wenigen mg Containern in der Schicht ist es jedoch nahezu unmöglich zeitnah genug Inhibitor freizusetzen, um eine Wirkung zu erzielen. Deshalb wurde versucht die gesamte schwamartige Ceroxid-Halloysit-Schicht durch Ausfällung eines 8-HQ-Mg-Komplexes zu verschließen. Dafür wurden Proben in gesättigter wässriger 8-HQ Lösung für 72 h ausgelagert. Wie in Abbildung 4.4.2.1 zu sehen ist, wird die Rauigkeit der Oberfläche erhöht und es bilden sich tiefere Risse aus. Die Proben wurden außerdem mittels EIS untersucht.

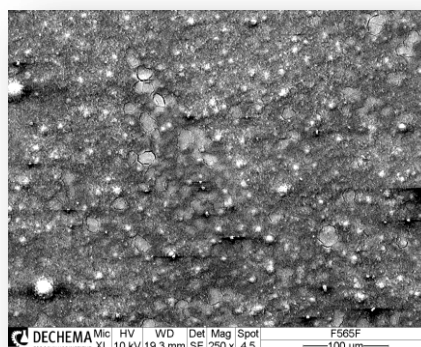


Abb. 4.4.2.1: REM-Aufnahme einer Ceroxid-Halloysit Probe nach Auslagerung in gesättigter wässriger 8-HQ-Lösung für 72 h.

Da die meisten literaturbekannten Inhibitoren zum Korrosionsschutz von Magnesium giftig bis sehr giftig sind, wurde versucht, durch eine Nachbehandlung mit heißem Wasserdampf das Substrat vor Korrosion zu schützen.

Desweiteren wurde versucht, mittels LbL-Methode ein Trigger-System auf der Probenoberfläche zu etablieren. Dadurch soll eine pH-Wert gesteuerte Freisetzung ($\text{pH} > 7$) von Inhibitor ermöglicht werden. Dafür wurden nacheinander zwei verschiedene Polyelektrolyte (PEI/PSS) aus ethanolischer Lösung durch Aufsprühen aufgebracht. Durch das Aufbringen der Polyelektrolyt Schichten werden jedoch Risse induziert. Die Risse können einerseits vom Trocknungsprozess (schnelle Verdunstung des Lösungsmittels) andererseits von den Polyelektrolyten selbst stammen. Auf Grund der starken Rissbildung wurden Polyelektrolyte als Trigger-System nicht weiter untersucht.

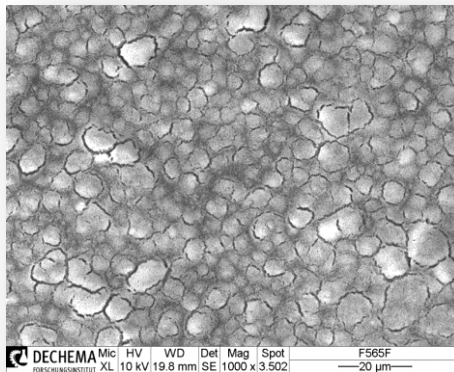


Abb. 4.4.2.2: REM-Aufnahme einer Ceroxid-Halloysit Probe nach Applikation von 20 alternierenden Lagen Polyelektrolyt mittels LbL-Methode.

4.4.3 Nachbehandlung

Da die mittels Ultraschall erzeugte Ceroxid-Halloysit-Schicht auf Grund ihrer geringen Schichtdicke bzw. Barrierewirkung nur bedingt gegen Korrosion schützt, wurde versucht, durch eine Nachbehandlung die Korrosionseigenschaften zu verbessern.

Als Nachbehandlung wurde eine Behandlung mit heißem Wasserdampf gewählt, wie sie z.B. auch für die Porenverdichtung bei anodisiertem Aluminium eingesetzt wird. Durch die Behandlung mit heißem Wasserdampf bildet sich auf der Magnesiumoberfläche eine Hydroxid-Schicht aus, welche das Substrat durch den hohen pH-Wert an der Phasengrenze vor Korrosion schützen kann [76,77]. Die besten Ergebnisse bezüglich Korrosionsverhalten können durch Auslagerung in der Dampfphase erzielt werden [78].

Für die Untersuchungen wurden sowohl gebeizte (Referenz) als auch Ceroxid-Halloysit-Proben für 1-7 Tage in heißem Wasserdampf (80 °C) ausgelagert. Die zuvor spiegelblanken bzw. weiß-gelblichen Proben änderten mit zunehmender Auslagerungszeit ihre Farbe zu grau-bläulich (vgl. Abb. 4.4.3.1).

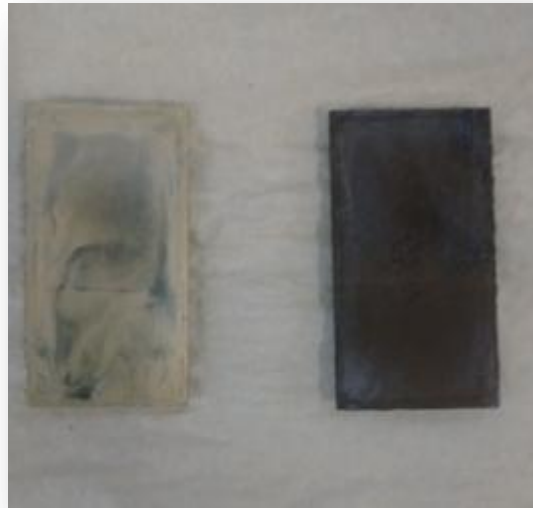


Abb. 4.4.3.1: AZ31 Coupon nach der Ultraschallbehandlung mit Halloysit und Cernitrat (links) und nach der Nachbehandlung mit heißem Wasserdampf (rechts).

Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.4.3.2 und 4.4.3.3 zeigen die Veränderung der Oberfläche nach einem und sieben Tagen Auslagerungszeit. Die Oberfläche der gebeizten Proben zeigt nach einem Tag Inseln aus Hydroxid, die sich innerhalb von 7 Tagen schließen und zu einer homogenen Schicht zusammenwachsen. Außerdem wird die Struktur des Hydroxids mit zunehmender Auslagerungszeit feiner. Die aufgewachsene Hydroxid-Schicht besitzt eine geringe Kohäsion und löst sich nach Trocknung leicht als Staub ab.

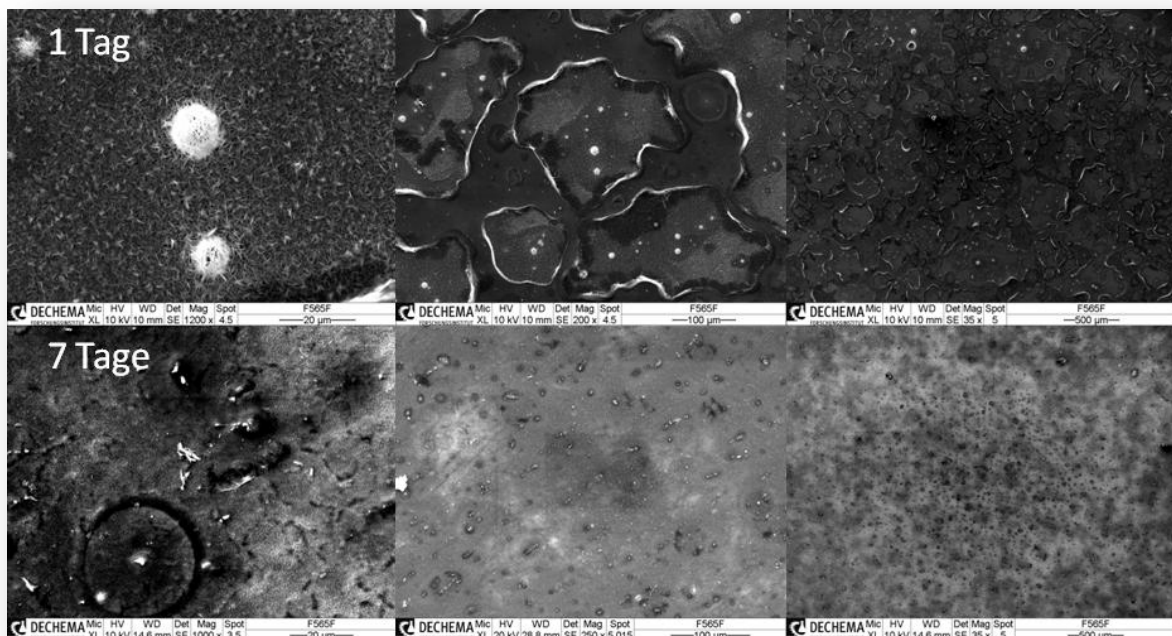


Abb. 4.4.3.2: REM-Aufnahmen von gebeiztem AZ31 Coupon nach Auslagerung in heißem Wasserdampf.

Die Ceroxid-Halloysit-Schichten zeigen nach einem Tag ein Aufwachsen des Hydroxids auf der Schicht, welches sich mit zunehmender Auslagerungszeit verdichtet. Die Querschliffe der ausgelagerten Proben zeigen zudem, dass das Hydroxid auch unterhalb der Ceroxid-Halloysit-Schicht wächst (vgl. Abb. 4.3.3.4). Die Schichtdicke des Sandwich-Systems beträgt $\sim 2.5 \mu\text{m}$ (Ceroxid-Halloysit-Schicht $\sim 1 \mu\text{m}$ und Hydroxid $\sim 1.5 \mu\text{m}$). Die Risse im Querschliff sind auf die Probenpräparation zurückzuführen, wobei auch hier die mangelnde Kohäsion innerhalb der Hydroxid-Schicht zu Rissen führen kann.

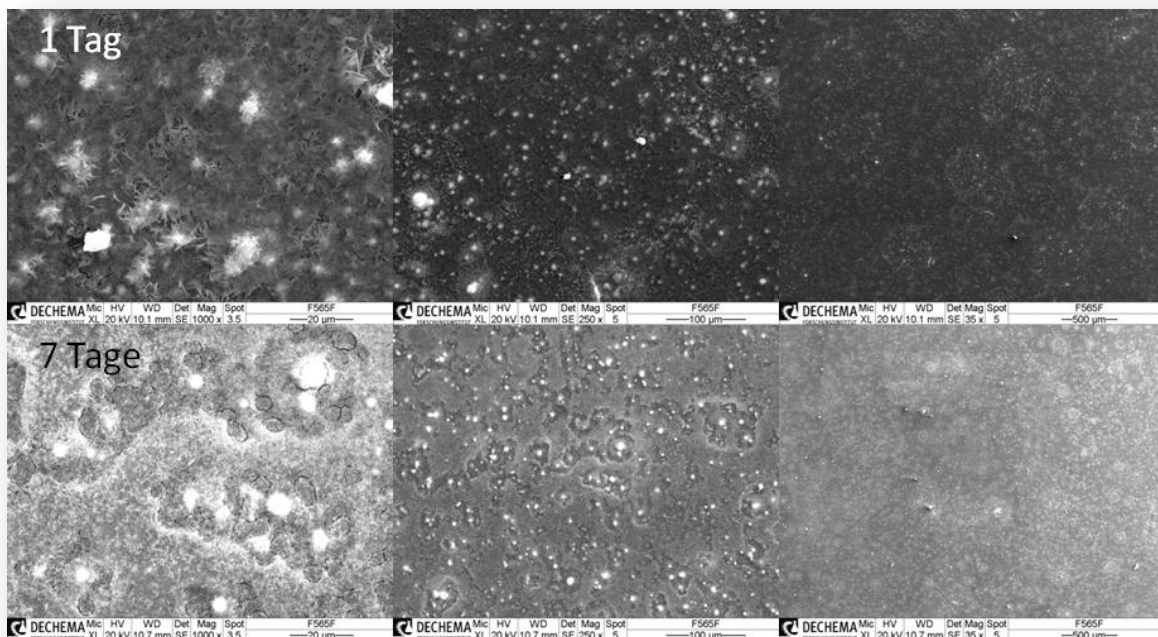


Abb. 4.4.3.3: REM-Aufnahmen von AZ31 Coupon mit Cer-Schwamm nach Auslagerung in heißem Wasserdampf.

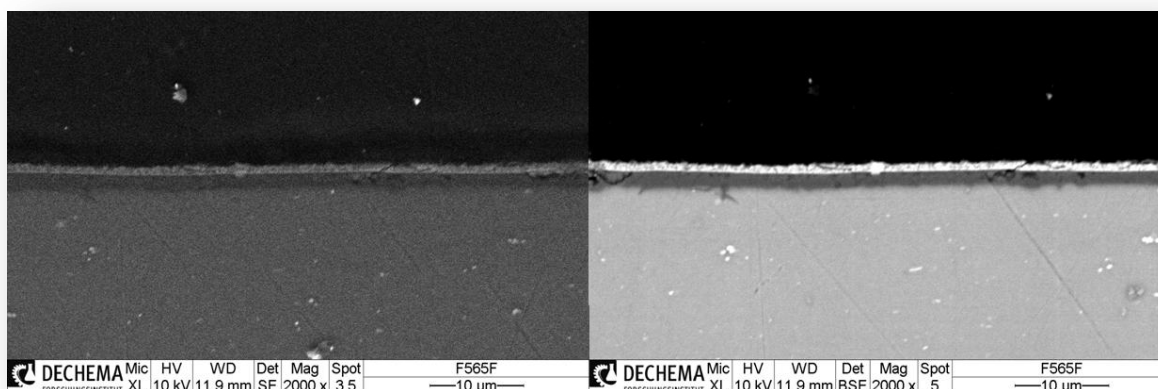


Abb. 4.4.3.4: REM-Aufnahme einer mittels Ultraschall beschichteten Probe nach 7 Tagen heiß Wasserdampf Auslagerung im Querschliff (links SE-Bild, rechts BSE-Bild).

Um ein besseres Verständnis des Schichtaufbaus im Sandwich-System zu erlangen, wurden ESMA-Messungen an einem SX50 Gerät der Firma Camebax (Auflösung 0.5 bis $1 \mu\text{m}$) durch-

geführt (vgl. Abb. 4.4.3.5 und 4.4.3.6). Cer ist hauptsächlich in der Ceroxid-Halloysit-Schicht detektierbar, wobei es sich auch in geringerer Konzentration in der Hydroxid-Schicht nachweisen lässt. Die Messung lässt leider in Bezug auf die Cer-Konzentration keine genaue quantitative Aussage zu, da der Cer-Standard zur Kalibrierung der Messung eine zu geringe Konzentration aufwies und somit der Fehler deutlich größer als für die anderen Elemente ist.

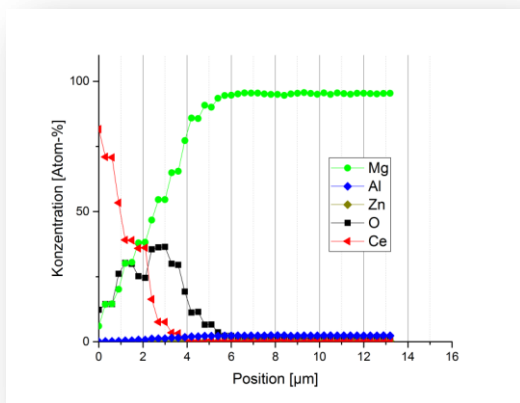


Abb. 4.4.3.5: Line-Scan der ESMA-Messung.

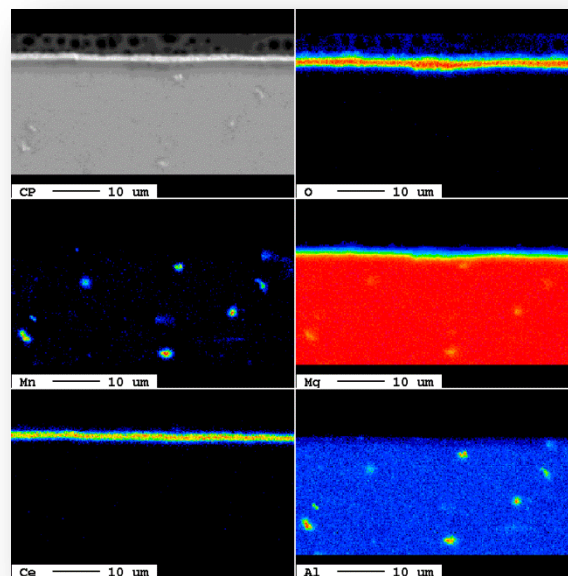


Abb. 4.4.3.6: ESMA-Messung der nachbehandelten Probe.

Sauerstoff ist über die gesamte Schichtdicke bis in den Bulk nachweisbar und liegt vermutlich sowohl in oxidischer- als auch in hydroxydischer-Form vor. Die Legierungsbestandteile von AZ31 (Zn und Al) sind erst im Bulk nachweisbar.

Für die Experimente im Autoklaven wurden gebeizte Proben und Ceroxid-Halloysit Proben untersucht. Die im Autoklaven nachbehandelten Proben weisen eine ähnliche Topographie auf, wie die im Exsikkator nachbehandelten Proben (vgl. Abb. 4.4.3.7). Die Versuche zeigen bereits, dass eine Reduzierung der Behandlungsdauer möglich ist. Allerdings müssen einzelne Parameter (u. a. Druck, Temperatur und Zeit) weiter optimiert werden.

Die Nachbehandlung mit heißem Wasserdampf unter erhöhtem Druck bzw. erhöhter Temperatur in einem Autoklaven stellt eine vielversprechende Methode dar, um den Korrosionsschutz von Magnesium und seinen Legierungen zu verbessern.

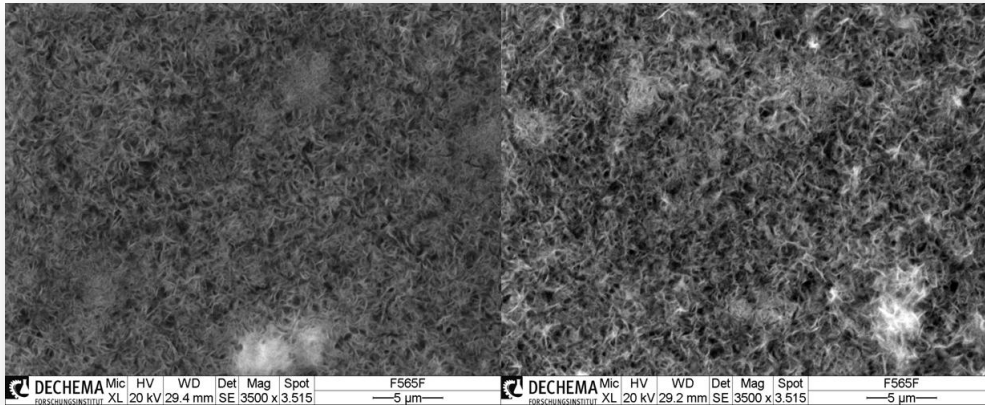


Abb. 4.4.3.7: REM-Aufnahmen einer gebeizten AZ31 Probe (links) und einer Ceroxid-Halloysit Probe (rechts) nach Wasserdampfbehandlung im Autoklaven.

4.4.4 Kontaktwinkelmessungen

Die in heißem Wasserdampf nachbehandelten Proben waren nach der Auslagerung hydrophob bzw. an einzelnen Stellen sogar annähernd superhydrophob (Kontaktwinkel $> 150^\circ$) mit einem Kontaktwinkel von $\sim 140^\circ$. Voraussetzung für Superhydrophobizität ist einerseits eine gewisse Rauigkeit der Oberfläche andererseits eine niedrige Oberflächenenergie [79]. Superhydrophobe Oberflächen können in verschiedene Zustände eingeteilt werden (u.a. Wenzel- und Cassie-Zustand). Im Wenzel-Zustand kontaktiert der Wassertropfen direkt die Oberfläche und rollt bei Neigung nicht von ihr herab. Beim Cassie-Zustand sitzt der Wassertropfen auf einem Luftpolster, so dass er bei Neigung leicht von der Oberfläche abperlt. Um bereits hydrophobe Oberflächen in superhydrophob umzuwandeln werden i.d.R. Verbindungen mit niedriger Oberflächenenergie aufgebracht, wie langkettige gesättigte Fettsäuren oder Fluoralkylsilane [80–83].

An den mit heißem Wasserdampf nachbehandelten Proben wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Es wurde zunächst der Einfluss der Auslagerungsdauer im heißen neutralen Wasserdampf (80°C) untersucht (vgl. Abb. 4.4.4.1). Sowohl die gebeizten Coupons als auch die Ceroxid-Halloysit Coupons sind nach Herstellung hydrophil (Kontaktwinkel $\sim 23^\circ$). Durch die Auslagerung ändert sich das Benetzungsverhalten signifikant zu höheren Kontaktwinkeln. Bereits nach einem Tag Auslagerung haben die Proben einen Kontaktwinkel von $\sim 100^\circ$ erlangt. Am 5-6 Tag wird das Maximum von $\sim 132^\circ$ erreicht.

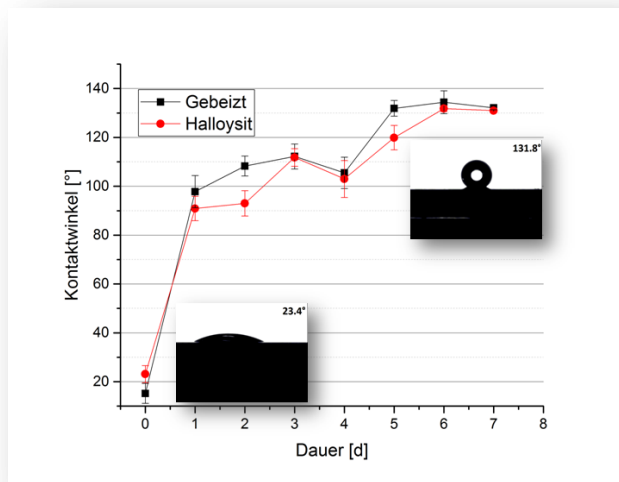


Abb. 4.4.4.1: Änderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer in heißem Wasserdampf (pH=7).

Die Änderung des Benetzungsverhaltens kann auf die Ausbildung einer Magnesiumhydroxid-Schicht mit hierarchischer Morphologie zurückgeführt werden. Durch die $\mu\text{m}/\text{nm}$ -Strukturierung der Oberfläche können sich Luftpolster in den feinen Poren bilden, welche der Probenoberfläche hydrophobe Eigenschaften verleihen. Außerdem begünstigt die geringe Wasserlöslichkeit des Magnesiumhydroxids die Beständigkeit dieses Zustandes.

In einem weiteren Versuch wurden Proben in heißem basischen (pH=10) Wasserdampf ausgelagert (vgl. Abb. 4.4.4.2). Die gebeizten Proben erreichen bereits nach einem Tag einen Kontaktwinkel von $\sim 130^\circ$. Das Verhalten der Ceroxid-Halloysit Proben ändert sich jedoch nicht signifikant, was wahrscheinlich auf eine Art Barrierewirkung der Ceroxid-Halloysit-Schicht hindeutet.

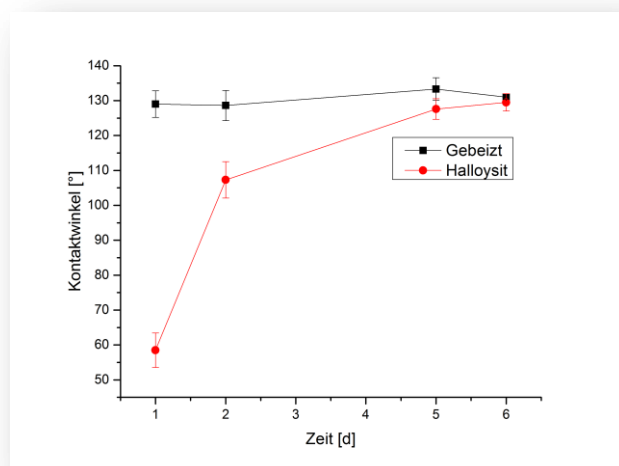


Abb. 4.4.4.2: Änderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von Auslagerungsdauer in heißem Wasserdampf (pH=10).

Es wurde außerdem versucht den Kontaktwinkel weiter zu steigern, indem Stearinsäure bzw. Trimethoxy(octyl)silan aufgebracht wurde. Da die Lösungen jedoch einen sauren pH-Wert hatten, wurde das durch die Nachbehandlung generierte Hydroxid in einer Säure-Base-Reaktion aufgelöst, wodurch die $\mu\text{m}/\text{nm}$ -Strukturierung wahrscheinlich verloren ging und der Kontaktwinkel stagnierte.

4.4.5 Korrosionsuntersuchungen

4.4.5.1 Stromdichte-Potential-Messungen

Von den hergestellten Proben (Ceroxid-Halloysit und Wasserdampf ausgelagert) als auch vom blanken AZ31 Blech wurden Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen. Durch Aufbringung einer Ceroxid-Halloysit-Schicht kann nur eine geringe Verbesserung der Korrosionseigenschaften gegenüber dem blanken Blech erzielt werden (vgl. Abb. 4.4.5.1.1).

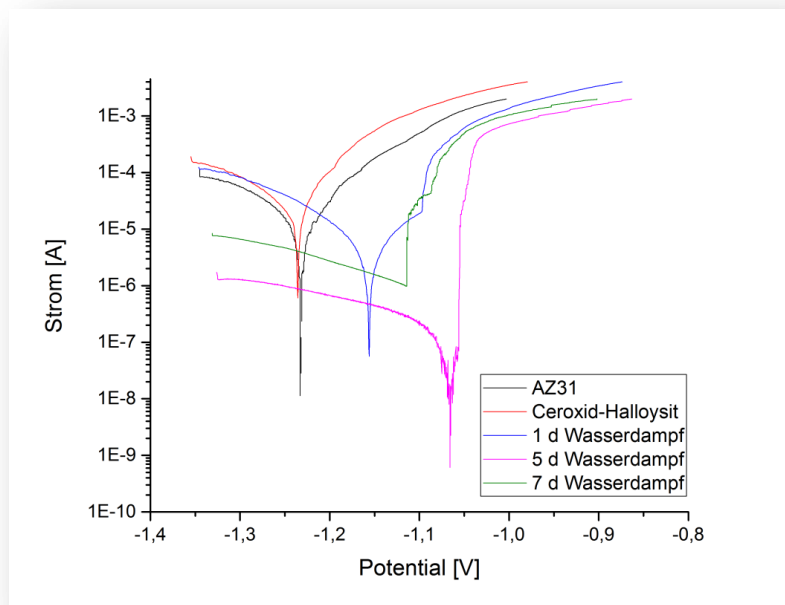


Abb. 4.4.5.1.1: Stromdichte-Potential-Kurven verschiedener Proben.

Durch Auslagerung in heißem Wasserdampf wird das Potential der Proben in anodische Richtung verschoben und die Korrosionsströme werden signifikant verringert. Die durch die Behandlung ausgebildete Hydroxid-Schicht, wirkt hier vermutlich einerseits als Barriere, andererseits stabilisiert sie den basischen pH-Wert an der Phasengrenze Hydroxid/Metall und schützt so das Substrat durch Passivierung vor Korrosion. Scheinbar gibt es eine optimale Behandlungsdauer, da bei längerer Behandlung der Korrosionsstrom bzw. die Abtragsrate wieder zunimmt (vgl. Tab. 4.4.5.1.1). Dies liegt wahrscheinlich an der schlechten Kohäsion innerhalb der Hydroxid-Schicht, die bei dickeren Schichten eine höhere Neigung besitzt Risse auszubilden.

Tab. 4.4.5.1.1: Berechnete Größen mittels Tafel-Extrapolations-Methode.

| | AZ31 | Halloysit | 1 d Wasserdampf | 5 d Wasserdampf | 7 d Wasserdampf |
|--|--------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| E_{CORR} [V _{SHE}] | -1.233 | -1.235 | -1.156 | -1.148 | -1.114 |
| I_{CORR} [μ A/cm ²] | 6.49 | 4.51 | 2.94 | 0.58 | 2.17 |
| Abtrag [mm/y] | 0.1483 | 0.1030 | 0.0670 | 0.0133 | 0.0495 |
| R_p [Ω /cm ²] | 1642 | 1418 | 6632 | 19811 | 10425 |

4.4.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Es wurden verschiedene Setups getestet bevor die eigentlichen Messungen durchgeführt wurden (vgl. Kap. 3.8.2), um eine Messung unter möglichst reproduzierbaren und realitätsnahen Bedingungen zu gewährleisten. Die beiden getesteten Setups unterscheiden sich nach längerer Messzeit signifikant in den erhaltenen Messergebnissen.

Für die elektrochemische Zelle, bei der die Probe am Boden der Zelle horizontal angepresst wird, werden in einem passivierenden Elektrolyt (0.05 M NaCl bei pH=10) deutlich höhere Impedanzen gemessen (vgl. Abb. 4.4.5.2.1). Dies liegt u.a. daran, dass sich durch den horizontalen Aufbau schlecht lösliche Korrosionsprodukte (v.a. Mg(OH)₂) auf der Probenoberfläche ablagern, welche eine gewisse Schutzwirkung aufweisen. Außerdem kann während der Messung nicht gerührt werden, so dass sich nach einiger Zeit gelöste Korrosionsprodukte im unteren Teil der Zelle anreichern, was sich in einer höheren Leitfähigkeit des Elektrolyten widerspiegelt.

Beim vertikalen Aufbau können lose Korrosionsprodukte von der Probenoberfläche abrieseln bzw. weggeschwemmt werden. Der Aufbau bietet zudem die Möglichkeit zu rühren, so dass der Elektrolyt immer homogen durchmischt ist. Die Ergebnisse aus den Messungen in passivierendem Elektrolyt können auch auf aktivierende Elektrolyte übertragen werden, wobei in diesem Fall die Bildung von löslichen Korrosionsprodukten (u.a. MgCl₂) eine größere Rolle spielt.

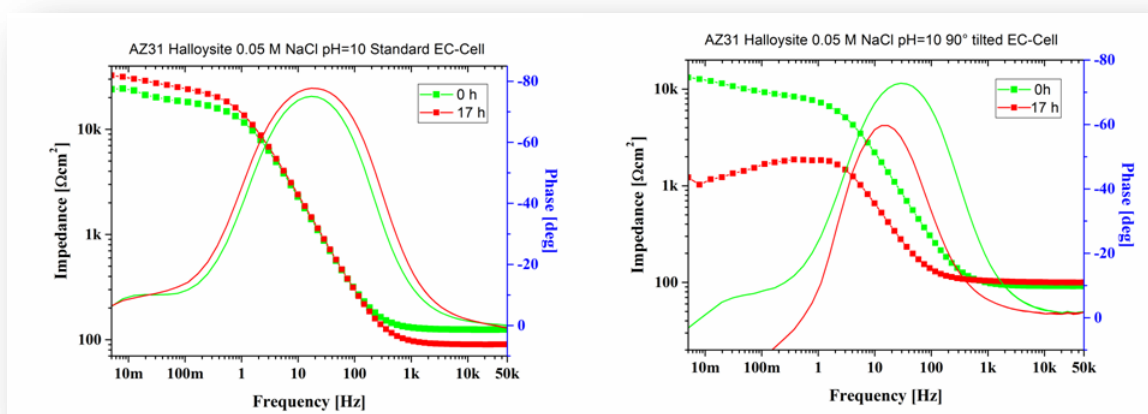


Abb. 4.4.5.2.1: EIS-Messung vergleichbarer Proben in unterschiedlichen elektrochemischen Zellen.

Die weiteren Messungen wurden alle im vertikalen Setup durchgeführt. Es wurden Proben in verschiedenen Stadien untersucht (vgl. Abb. 4.4.5.2.2). Für blank gebeiztes AZ31 Blech wurden die niedrigsten Impedanzen erhalten. Durch Aufbringung einer Ceroxid-Schicht mittels Ultraschall können die Impedanzen signifikant (~ Verdopplung) gesteigert werden. Eine Einbringung von Nanofasern (CNT oder Halloysit) in die Schicht vermindert zwar die Rissneigung allerdings ändern sich die erhaltenen Impedanzen nur geringfügig. Außerdem taucht im niedrigen Frequenzbereich des Spektrums der Phase eine zweite Zeitkonstante auf. Durch „Beladung“ der Ceroxid-Halloysit-Schicht mit einem Korrosionsinhibitor (8-HQ) kann die Impedanz bei 5 mHz bis auf ca. $10 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ gesteigert werden.

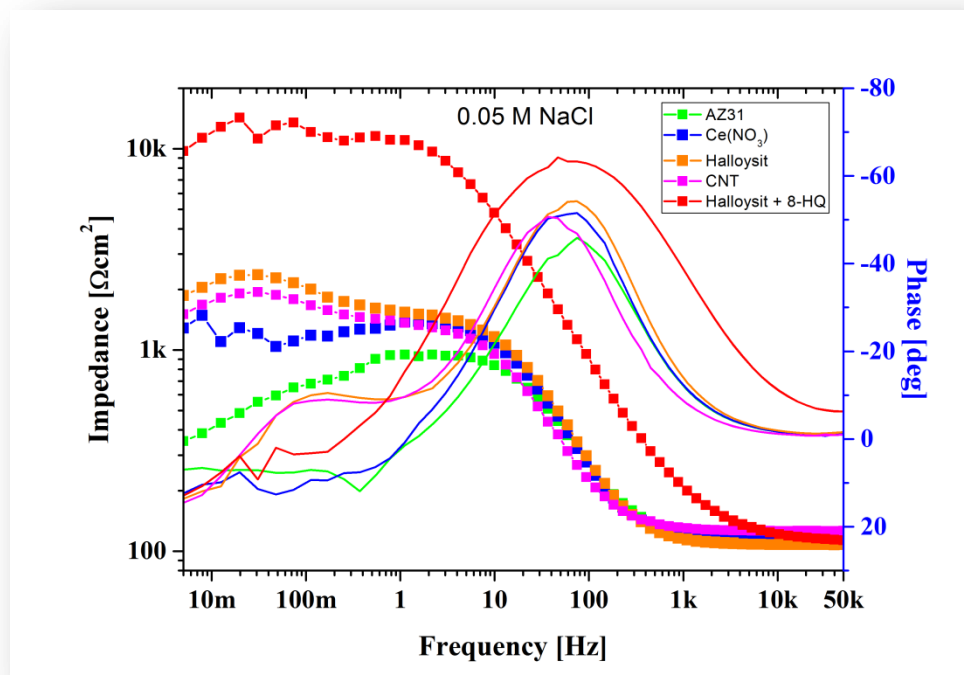


Abb. 4.4.5.2.2: EIS-Messungen unterschiedlicher Schichten.

Durch die Behandlung mit heißem Wasserdampf können im niedrigen Frequenzbereich zu Beginn 50x höhere Impedanzen gemessen werden (vgl. Abb. 4.4.5.2.3). Die Schicht besitzt eine Art „Selbstheilung“, da die Impedanzen nach Einbruch in den darauffolgenden Messungen wieder ansteigen und sich bei ca. $10 \text{ k}\Omega$ einpendeln. Die „Selbstheilung“ bzw. Passivierung ist vermutlich auf im Elektrolyt gelöstes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zurückzuführen, welches den pH-Wert ins Basische verschiebt und so das Substrat passiviert.

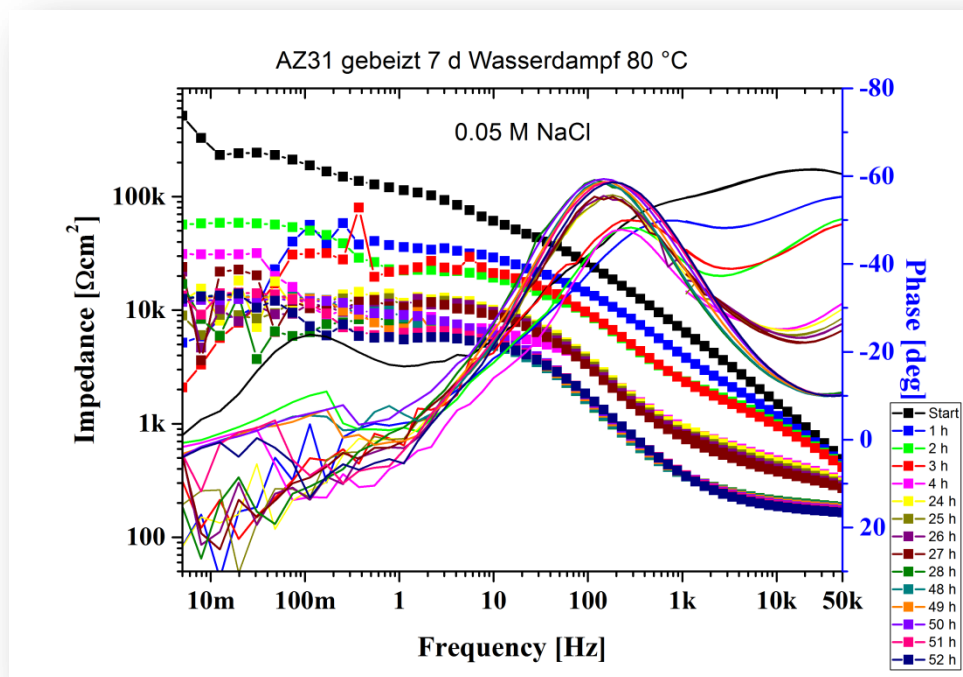


Abb. 4.4.5.2.3: EIS-Messung einer blank gebeizten AZ31 Probe nach Auslagerung in heißem Wasserdampf.

Außerdem wurden Ceroxid-Halloysit Proben untersucht, die in heißem Wasserdampf ausgelagert wurden und anschließend mit Stearinsäure (vgl. Abb. 4.4.5.2.4) oder Trimethoxy(octyl)silan (vgl. Abb. 4.4.5.2.5) behandelt wurden. Beide Systeme zeigen ein ähnliches Verhalten. Es werden zunächst sehr hohe Impedanzen gemessen ($>1\text{M}\Omega\text{cm}^2$), was auf die schlechte Benetzbarkeit der Probenoberfläche zurückzuführen ist. Nach längerer Messzeit werden ähnliche Werte wie für die reine Ceroxid-Halloysit-Schicht erreicht, was auf eine Degradierung der Schichten zurückzuführen ist. Auf Grund der Komplexität des Schichtsystems dauert es möglicherweise länger (>30 min) bis ein quasistationärer Zustand erreicht ist. Es könnte sein, dass die Proben noch nicht den quasistationären Zustand, der für die EIS-Messung Voraussetzung ist, erreicht hatten, so dass die Proben während der Messung polarisiert wurden. Dies könnte eine Veränderung der Schichten bewirken, was unter Umständen die geringeren Impedanzen widerspiegeln.

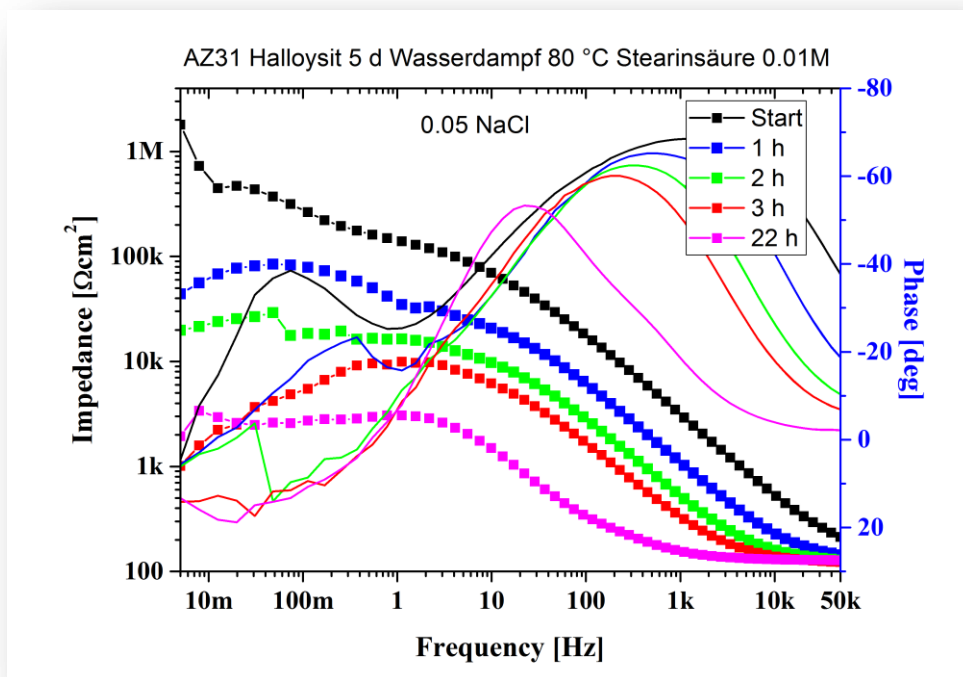


Abb. 4.4.5.2.4: EIS-Messung einer Ceroxid-Halloysit Probe nach Auslagerung in heißem Wasserdampf und Behandlung mit Stearinsäure.

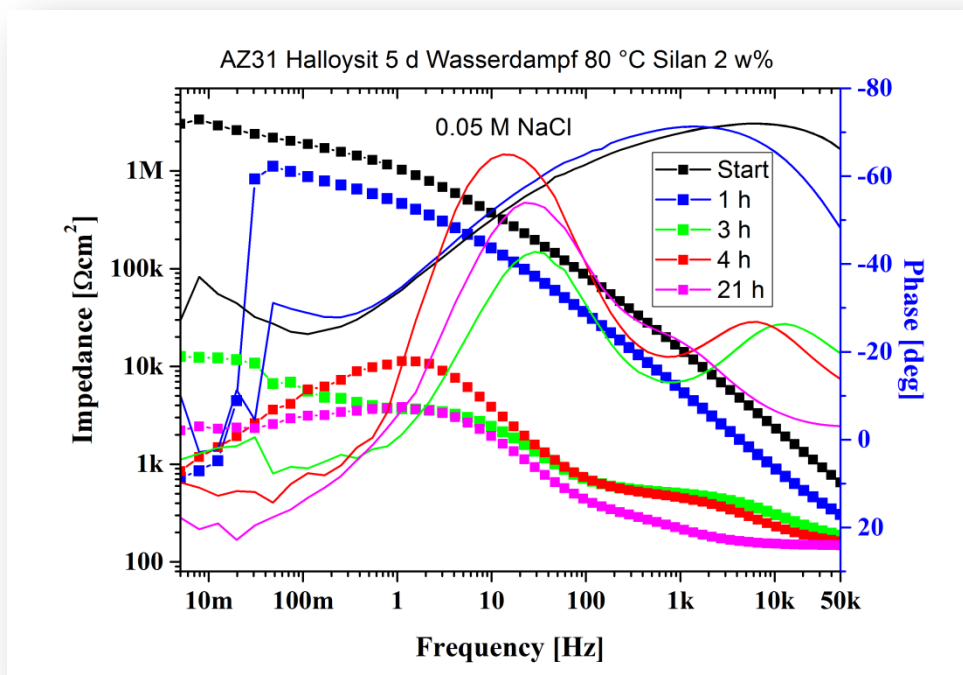


Abb. 4.4.5.2.5: EIS-Messung einer Ceroxid-Halloysit Probe nach Auslagerung in heißem Wasserdampf und Behandlung mit Trimethoxy(octyl)silan.

4.4.5.3 Salzsprühtest (SST)

Der Salzsprühtest wurde gemäß DIN EN ISO 9227 NSS durchgeführt. Das geschliffene bzw. mit Ceroxid-Halloysit beschichtete AZ31 Blech korrodierte bereits nach 24 h sehr stark (vgl. Abb. 4.4.5.3.1). Die mit Wasserdampf behandelten Proben zeigten vereinzelt korrodierte Stellen, jedoch nur punktförmig und oberflächlich. Am besten schnitt die 3 Tage mit Wasserdampf behandelte Probe (C) ab, die selbst nach 168 h Test nur vergleichsweise geringe Korrosion zeigte. Die zusätzliche Beschichtung mit Trimethoxy(octyl)silan zeigte im Salzsprühtest keinen Vorteil (D).



Abb. 4.4.5.3.1: Proben (A-D) im Salzsprühtest (Spalte: Start, 24 h, 48 h, 72 h, 144 h und 168 h); Geschliffenes AZ31 (A), AZ31 mit Ceroxid-Halloysit-Schwamm (B), AZ31 mit Ceroxid-Halloysit-Schwamm und 3 Tage Wasserdampfbehandlung (C), AZ31 mit Ceroxid-Halloysit-Schwamm, 6 Tage Wasserdampfbehandlung und Silan-Beschichtung (D).

Nach dem Salzsprühtest wurde Probe (C) mittels REM und EDX untersucht (vgl. Abb. 4.4.5.3.2). Es stellte sich heraus, dass die Ceroxid-Halloysit-Schicht an den nicht korrodierten Stellen vollkommen intakt war und sich lediglich Chlorid (zusätzlich zur vorhandenen Schicht und Legierungsbestandteilen) auf der Oberfläche nachweisen lies (vgl.

Abb. 4.4.5.3.3). An der korrodierten Stelle ließ sich kein Cer mehr nachweisen. Die Schicht scheint durch den korrosiven Angriff degradiert zu sein, da Legierungsbestandteile im erhöhten Maße detektiert wurden.

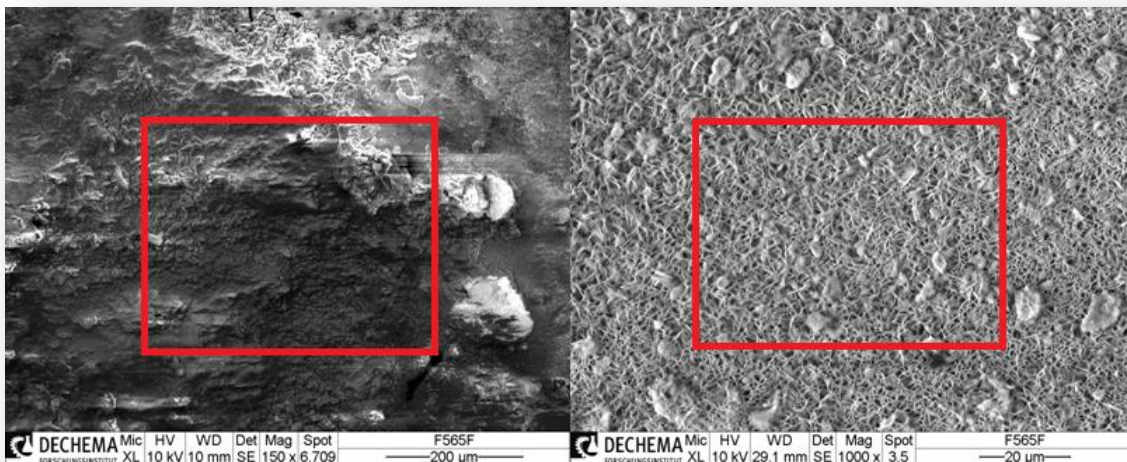


Abb. 4.4.5.3.2: REM-Aufnahme von Probe C nach 168 h Salzsprühtest (links korrodierte Stelle, rechts unkorrodierte Stelle, rote Rahmen zeigen die EDX-Messflächen an).

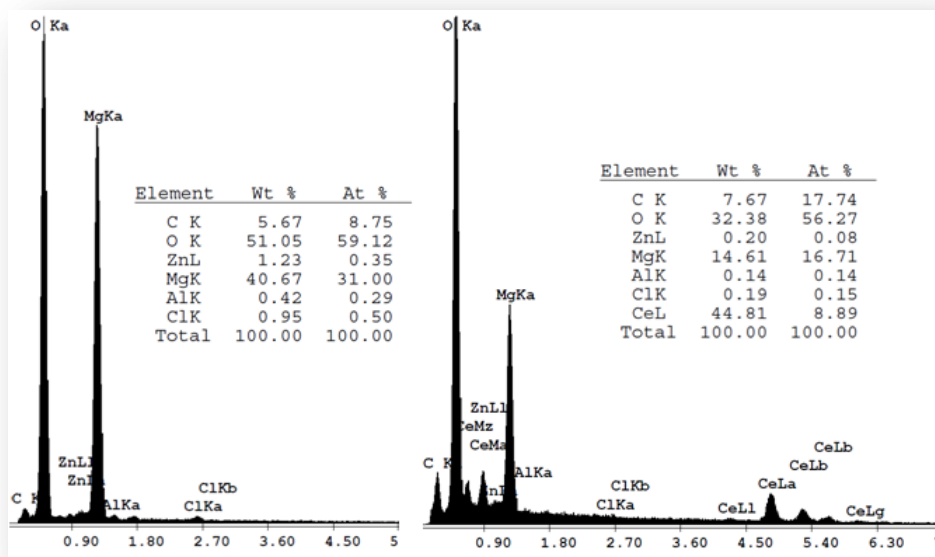


Abb. 4.4.5.3.3: EDX-Spektrum aus Abbildung Abb. 4.4.5.3.2.

4.4.6 Up-scaling

Um das Ultraschall-Verfahren auf ein mögliches Up-scaling zu überprüfen, wurde versucht größere Flächen zu behandeln. Dafür wurden Coupons mit der 4-fachen Oberfläche hergestellt (limitierend war dabei die Größe des Reaktors). Die gleichmäßige Vorbehandlung im

Labormaßstab gestaltete sich auf Grund der größeren Probenoberfläche schwieriger, so dass die Abscheidung des Ceroxids auf dem AZ31 Substrat nicht homogen erfolgte (vgl. Abb. 4.4.6.1). Jedoch ist ein Up-scaling des Verfahrens (bei geeigneter Vorbehandlung) prinzipiell möglich. Außerdem können auch nicht planare Oberflächen mit dem Verfahren behandelt werden.

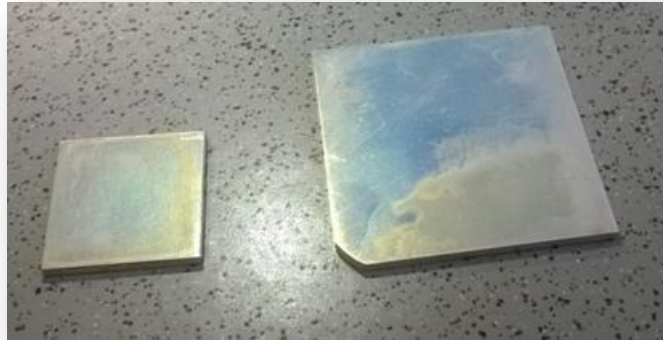


Abb. 4.4.6.1: Probengrößen im Vergleich, links 1 x 1 cm und rechts 4 x 4 cm.

4.5 Cer-Schichten mit Ethanol als Additiv

Da die Ceroxid-Schichten aus rein wässrigen Lösungen bei Trocknung Risse aufwiesen, wurde Ethanol als Additiv hinzu gegeben. Es ist bekannt, dass Ethanol eine höhere Sauerstofflöslichkeit aufweist als Wasser [25]. Des Weiteren kann die Viskosität der Reaktionslösung durch Zugabe von Ethanol verändert werden. Diese Faktoren könnten sich positiv auf die Abscheidung einer Ceroxidschicht auswirken.

4.5.1 Morphologie und chemische Zusammensetzung

In Abb. 4.5.1.1 sind FE-REM Aufnahmen von US_{EtOH} dargestellt. Die Messungen wurden an einem FE-REM „NEON40“ mit einem EDX (Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen) durchgeführt. Es ist erkennbar, dass die Oberfläche vollständig mit einer rauen Schicht bedeckt ist. Auf der Oberfläche sind keine Risse erkennbar und die Nano-Struktur ist im Vergleich zu den rein wässrigen Schichten als „Plättchen“ zu bezeichnen, die Kavitäten aufweisen. Die Morphologie unterscheidet sich von den CeCCs, bei denen H_2O_2 der Konversionslösung hinzugefügt wurde, bei welchen die Struktur als „Körner“ beschrieben wurde [23].

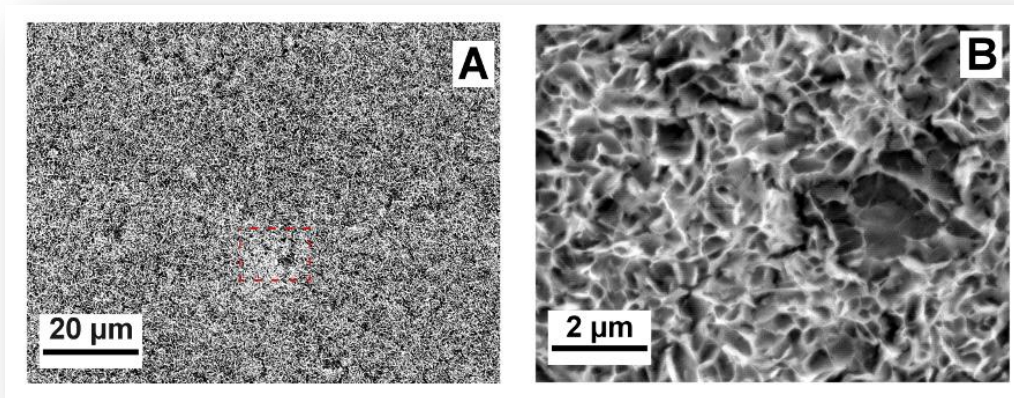


Abb. 4.5.1.1: FE-REM Bilder der Oberflächen; (A) Probe US_{EtOH} ; (B) Vergrößerung des Ausschnitts in (A).

Ein REM-Bild vom Querschliff von US_{EtOH} ist in Abb. 4.5.1.2 gezeigt. Die Probe weist eine dünne, kompakte Schicht in direktem Kontakt zu dem Substrat auf, woran sich eine zelluläre Schicht anschließt. Die kompakte Schicht weist eine Dicke von unter 100 nm auf, während die Dicke der zellulären Schicht 800 nm beträgt.

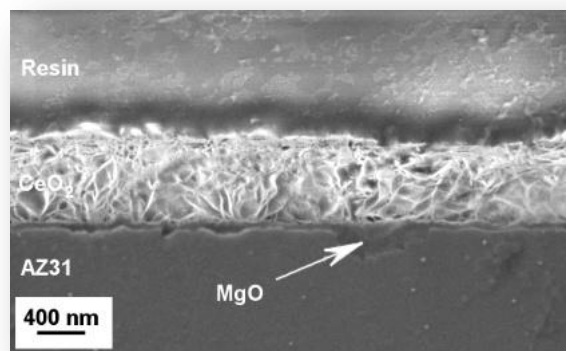
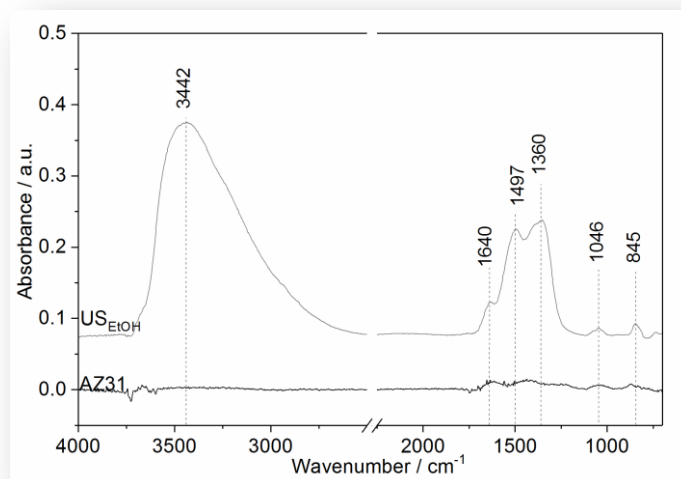


Abb. 4.5.1.2: Hochaufgelöstes FE-REM Bild vom Querschliff von US_{EtOH} .

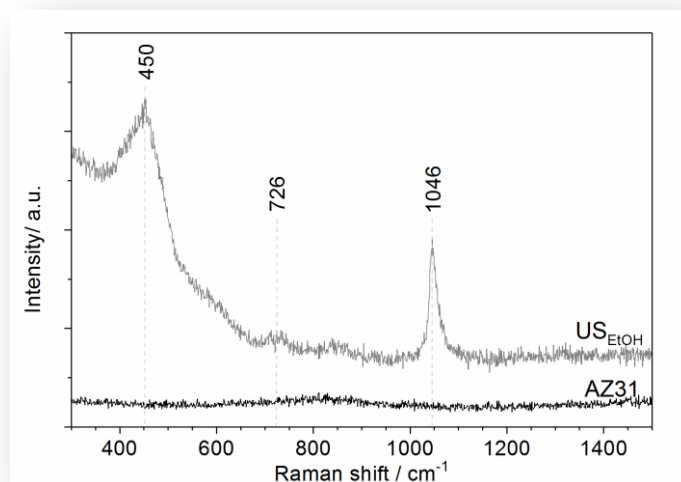
Des Weiteren wurde die Probe US_{EtOH} mittels FT-IRRAS untersucht. Die Messungen wurden an einem Vertex 70 mit angeschlossenem Hyperion 1000 Mikroskop (Bruker Corporation, Billerica, USA) durchgeführt. Es wurde das GIR-Objektiv verwendet und bei jeder Messung aus 256 Spektren gemittelt. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} . Das erhaltene Spektrum sowie ein Referenzspektrum des reinen Substrates sind in Abb. 4.5.1.3 dargestellt, die Zuordnung der relevanten Banden ist in Tab. 4.5.1.1 aufgelistet. Das Spektrum von AZ31 weist schwache Banden bei 1497 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} und 845 cm^{-1} auf, die Carbonaten zugeordnet werden können. Nach der Ultraschallbehandlung sind diese Banden hingegen stärker ausgeprägt und zusätzliche, starke Banden sind bei 3442 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} erkennbar, die auf die Anwesenheit von Hydroxiden hinweisen.

Abb. 4.5.1.3: FT-IR Spektren vom AZ31-Substrat und der Ceroxid-haltigen Schichte US_{EtOH}.

Tab. 4.5.1.1: Zuordnung der relevanten Banden im FT-IR Spektrum.

| Bande [cm ⁻¹] | Gruppe | Schwingung | Bande in der Literatur [cm ⁻¹] |
|---------------------------|---------------------------------|----------------------|--|
| 3442 | Hydroxide | $\nu(\text{OH})_b$ | 3435 [84] |
| 1640 | Hydroxide | $\delta(\text{HOH})$ | 1630 [84] |
| 1497 | Carbonate (Monodentat) | $\nu(\text{CO}_3)$ | [85] |
| 1360 | Carbonate (Mono/Polydentate) | $\nu(\text{CO}_3)$ | 1351/1353 [85] |
| 1046 | Carbonate (Polydentate) | $\nu(\text{CO}_3)$ | 1066 [85] |
| 845 | Carbonate (Polydentate) | $\pi(\text{CO}_3)$ | 854 [85] |

Die FT-IRRAS Messungen ergänzend, wurden Raman-Spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Raman Spektroskopie wurde an einem „In-Via“ Spektrometer (Renishaw, Gloucestershire, UK) durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einem RL633 nm HeNe Laser mit 8.8 mW Leistung und einem 50x Objektiv. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 4.5.1.4 dargestellt. Während das reine Substrat keine Raman-Aktivität aufweist, sind in dem Spektrum von US_{EtOH} diverse Banden erkennbar, deren Zuordnung in Tab. 4.5.1.2 zu finden ist. Die Banden bei 454 cm⁻¹, 600 cm⁻¹ und 726 cm⁻¹ sind einer Ce-O Bindung zu zuordnen, während die Bande bei 1046 cm⁻¹ auf das Edukt Nitrat zurückzuführen ist.

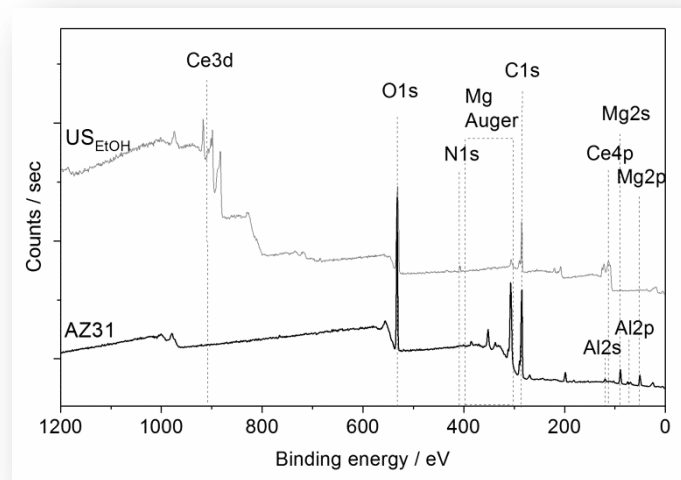
Abb. 4.5.1.4: Raman Spektren vom AZ31-Substrat und der Ceroxid-haltigen Schichten US_{H₂O} und US_{EtOH}.

Tab. 4.5.1.2: Zuordnung der relevanten Banden im Raman Spektrum.

| Raman-Bande [cm ⁻¹] | Schwingungsart | Literatur |
|---------------------------------|--|-----------|
| 452 | F _{2g} mode der Ce-O symm. Schwingung | [86,87] |
| 600 | A _{1g} mode der Ce-O asym. Schwingung | [86,87] |
| 726 | E _g mode der Ce-O asym Schwingung | [86] |
| 1044 | N-O internal | [87,88] |

Weiterhin wurden Messungen mittels XPS durchgeführt. Die XPS Messungen wurden an einem ESCA+ System (Omicron NanoTechnology GmbH) mit einem Basisdruck von $< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar und einer monochromatischen Al K α Röntgenquelle durchgeführt. Aus den Übersichtsspektren, siehe Abb. 4.5.1.5, können die Elementzusammensetzungen ermittelt werden, welche in Tab. 4.5.1.3 gelistet sind. In dem Spektrum für AZ31 sind, wie erwartet, die Signale der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Magnesium und Aluminium nachweisbar. Bei der beschichteten Probe sind zusätzlich die Elemente Cer und Stickstoff erkennbar, während Aluminium nicht mehr detektierbar ist. Zusätzlich haben sich die Elementverhältnisse durch die Ultraschallbehandlung verändert. Der Sauerstoffanteil ist von 31.3 at% auf 43.2 at% stark gestiegen, während der Magnesiumanteil im großen Maße von 14.0 at% auf 0.7 at% zurückgegangen ist. Diese Ergebnisse decken sich mit den vorherigen Ergebnissen, aus denen zu schließen ist, dass die abgeschiedene Schicht aus einer Mischung von Ceroxid/-hydroxid bestehen, wobei Nitrate vom Edukt mit eingeschlossen wurden.

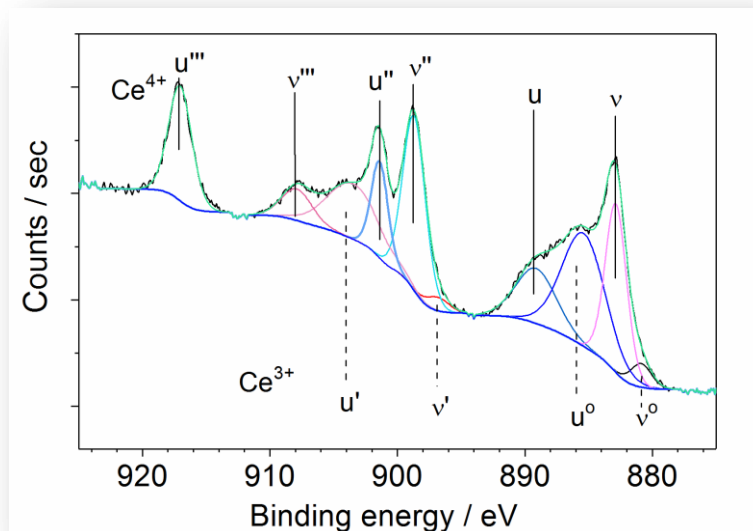
Die Analyse von XPS-Elementspektren bringt Aufschluss über die elektronischen Zustände der Elemente, Tab. 4.5.1.4 stellt die ermittelten Zustände für Cer, Sauerstoff und Kohlenstoff zusammen.

Abb. 4.5.1.5: XPS Übersichts-Spektren vom Substrat AZ31 und der beschichteten Proben US_{EtOH}.

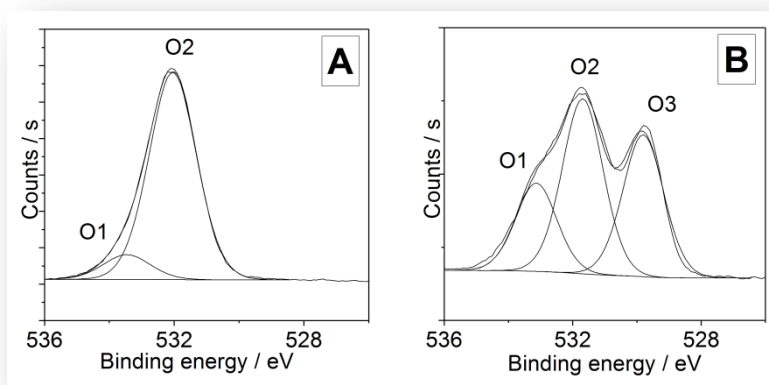
Tab. 4.5.1.3: Elementzusammensetzung berechnet aus den XPS Übersichtsspektren.

| Probe | C [at%] | O [at%] | Mg [at%] | Al [at%] | Zn [at%] | Ce [at%] | N [at%] |
|--------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| AZ31 | 45.2 | 31.3 | 14.0 | 2.5 | - | - | - |
| US _{EtOH} | 46.9 | 43.2 | 0.7 | - | . | 7.4 | 2.0 |

Das Elementspektrum des Ce3d Bereichs von US_{EtOH} ist in Abb. 4.5.1.6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Cer sowohl als Ce³⁺ als auch Ce⁴⁺ vorliegt. Aufgrund der Hybridisierung der f- und d- Orbitale weist Ce⁴⁺ hierbei drei verschiedene Dubletts (ν und u , ν'' und u'' , ν''' und u''') auf, die bei 882.7 eV, 901.1 eV, 889.1 eV, 907.6 eV, 898.4 eV und 916.0 eV zu finden sind. [89,90] Ce³⁺ weist dagegen nur zwei Multipletts ν_0 und u_0 , sowie ν' und u' auf, die bei 880.3 eV, 896.3 eV, 885.2 eV und 902.3 eV zu finden sind [89,90]. Anhand der Betrachtung der Anteile der einzelnen Multipletts, lässt sich der Anteil der Cer-Spezies in at% berechnen. Das Verhältnis von Ce⁴⁺/Ce³⁺ liegt für US_{EtOH} bei 1.8, Cer liegt an der Oberfläche der Schichten somit vornehmlich als Ce⁴⁺ vor. Dieses ist auch bei den konventionellen CeCCs der Fall [91].

Abb. 4.5.1.6: XPS Element Spektrum der Ce 3d Region von Probe US_{EtOH}.

Weiterhin wurde der O1s Bereich eingehend untersucht, die Spektren sind in Abb. 4.5.1.7 dargestellt. Das Spektrum von AZ31 (s. Abb. 4.5.1.7(A)) setzt sich aus den zwei Beiträgen O1 und O2 zusammen. O1 weist hierbei auf Sauerstoffanteile von adsorbiertem Wasser, Nitraten und Carbonaten hin [92,93]. Die zweite Spezies O2 bei 531.6 eV deutet auf die Anwesenheit von Hydroxy-Gruppen, adsorbiertem Sauerstoff oder Carbonaten hin. Das Spektrum der beschichteten Probe US_{EtOH} ist in Abb. 4.5.1.7 (B) gezeigt. Es wurde mit einem weiteren Beitrag bei 529.8 eV angepasst, welche dem Sauerstoff entspricht, der als Ceroxid vorliegt.

Abb. 4.5.1.7: XPS Elementspektren des O1s Bereichs (A) von AZ31 und (B) von US_{EtOH}.

Die Spektren des C1s Bereiches sind in Abb. 4.5.1.8 dargestellt. Die Kurven wurden mit drei Spezies angepasst. Die Zuordnung ist wie folgt: die Bande im niedrigen Energiebereich bei 285.0 eV für C-C Verbindungen, in der Mitte bei ~286.7 eV für C-O Verbindungen und bei 289.1 eV adsorbierte Carbonate und Carboxylate. Die abgeschiedene Schicht wies hierbei an

den Oberflächen gegenüber dem Substrat weniger oxidierte Kohlenstoffverbindungen sowie Carbonate/Carboxylate auf [94].

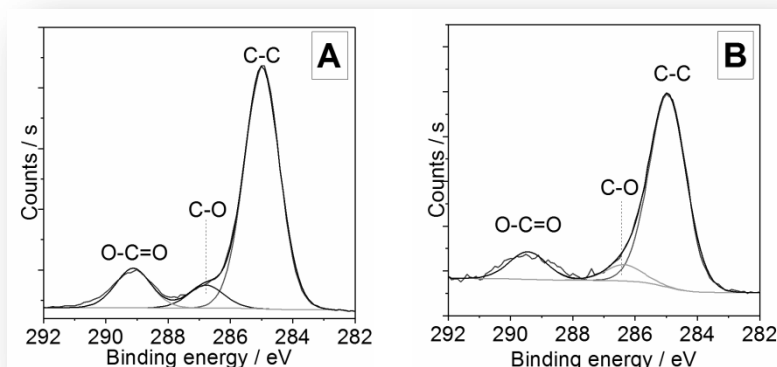


Abb. 4.5.1.8: XPS Elementspektren des C1s Bereichs (A) von AZ31 und (B) von US_{EtOH}.

Tab. 4.5.1.4: Verhältnis der Cer-, Sauerstoff- und Kohlenstoff- Arten ermittelt aus den jeweiligen Elementspektren.

| | Ce3d | | O1s | | | C1s | | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| | Ce ³⁺ [at%] | Ce ⁴⁺ [at%] | O1 [at%] | O2 [at%] | O3 [at%] | C-C [at%] | C-O [at%] | COO [at%] |
| AZ31 | - | - | 10.7 | 89.3 | - | 79.5 | 13.0 | 7.5 |
| US_{EtOH} | 36.1 | 63.9 | 21.9 | 43.2 | 34.9 | 81.5 | 11.5 | 7.0 |

Die Schicht US_{EtOH} unterscheidet sich von der Schicht aus dem rein wässrigen Medium dadurch, dass die Reaktionslösung mit 10 vol% Ethanol in Wasser angesetzt wurde. Ein wichtiger Aspekt ist die unterschiedliche Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser und Ethanol, da Sauerstoff als Oxidationsmittel die Schichtabscheidung beeinflusst. Mit einer Sauerstofflöslichkeit von 2.83 mL/100 mL für Wasser gegenüber 24.17 mL/100 mL für Ethanol, könnte die Zugabe von 10 vol% Ethanol den Sauerstoffgehalt in der Lösung fast verdoppeln [25]. Dieses könnte zur Folge haben, dass durch US-Einwirkung mehr reaktive Sauerstoffspezies gebildet werden, die Abscheidungsrate von Cerhydroxid somit höher liegt, als in rein wässriger Lösung und dadurch weniger Wasser während des Schichtaufbaus eingelagert wird. Hierdurch könnte es bei dem Trocknungsprozess zu weniger Spannungen kommen, wodurch Trocknungsrisse vermieden werden können.

Chivate und Pandit haben die Wirkung von US auf Ethanol/Wasser Gemische mit verschiedenen Verhältnissen untersucht. Sie haben festgestellt, dass durch US bei einer Konzentration von 10 % w/v Ethanol in Wasser der höchste Druck im Bereich von 3 mm bis 10 mm vor der Sonotrodenstirn aufgebaut wurde [95]. Ein höherer Druck könnte einen höheren Transport von Ionen in Richtung des Substrates bewirken, wodurch der Aufbau der Ceroxidschicht beschleunigt werden könnte und dadurch Wasser im Bereich unmittelbar vor dem Substrat verdrängt wird. Jedoch gilt zu beachten, dass der Druck exponentiell zum

Sonotrodenabstand abnimmt und der aus der Lösungszusammensetzung resultierende Druckunterschied bei einer Distanz von 3 cm zur Sonotrode möglicherweise irrelevant ist.

4.5.2 Elektrochemische Analyse

Als Methode der Korrosionsanalyse wurde die EIS gewählt. Als Potentiostat wurde ein „Ref 600“ (Gamry Instruments, Warminster, USA) eingesetzt. Für die EIS Messungen wurden die Proben einem passivierendem Medium und einem aktivierenden Medium ausgesetzt. Des Weiteren wurde das Verhalten der Impedanz nach Korrosionsanregung im passivierenden Medium verfolgt.

In passivierendem Medium

Für die Zeit-abhängige EIS wurden die Proben in 0.05 M Lösung bei pH=10 untersucht. Die erhaltenen Impedanz- Spektren in der Auftragung nach Bode für AZ31 und US_{EtOH} sind in der Abb. 4.5.2.1 und 4.5.2.2 gezeigt. Die Entwicklung der Impedanzen bei 0.1 Hz über die Zeit wurde zur besseren Übersicht separat aufgetragen, das Diagramm ist in Abb. 4.5.2.3 zu sehen. Bei dem reinen Substrat ist die Phase zunächst stabil, die Impedanz steigt im niedrigen Frequenzbereich während der ersten 30 min Immersion von $\sim 2 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ auf $\sim 14 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ an, fällt danach jedoch ab und pendelt sich, bei weiterer Immersion bis zu 6 h, auf einen Wert zwischen $400 \Omega\text{cm}^2$ und $700 \Omega\text{cm}^2$ ein. Die Phase weist während dieser Zeit Werte über 0° auf. Dieses deutet darauf hin, dass sich bei Kontakt mit dem Elektrolyten zunächst eine Magnesiumhydroxid-Schicht ausbildet, die jedoch auf Grund der lokalen pH-Wert Schwankungen nicht stabil ist. Der Verlauf der Impedanz für die beschichtete Probe US_{EtOH} unterscheidet sich dadurch, dass die Impedanz von $\sim 6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ auf ca. $11 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ansteigt und bis zu 13 h Immersion annähernd stabil bleibt. Die abgeschiedene Schicht besitzt somit Potential zur aktiven Korrosionsinhibition.

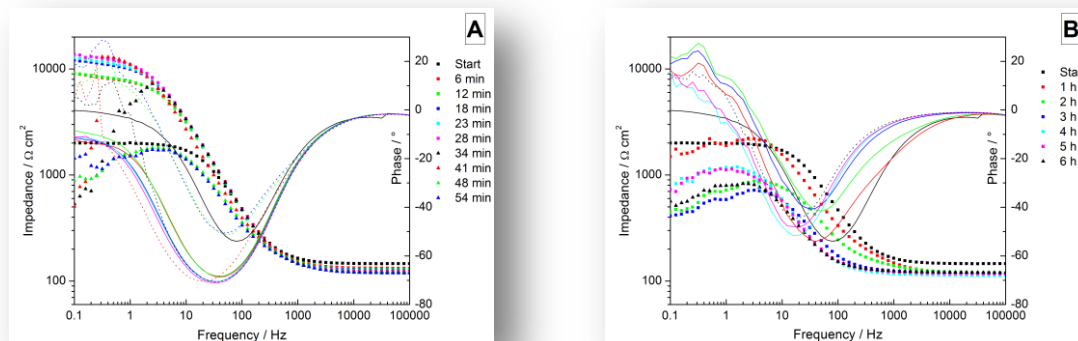


Abb. 4.5.2.1: Bode-Diagramme von EIS-Spektren von AZ31 bei Immersion in 0.05 mol/L NaCl bei pH=10; **(A)** Bode-Diagramme der Messungen während der ersten Stunde und **(B)** Bode-Diagramme der stündlichen Entwicklung.

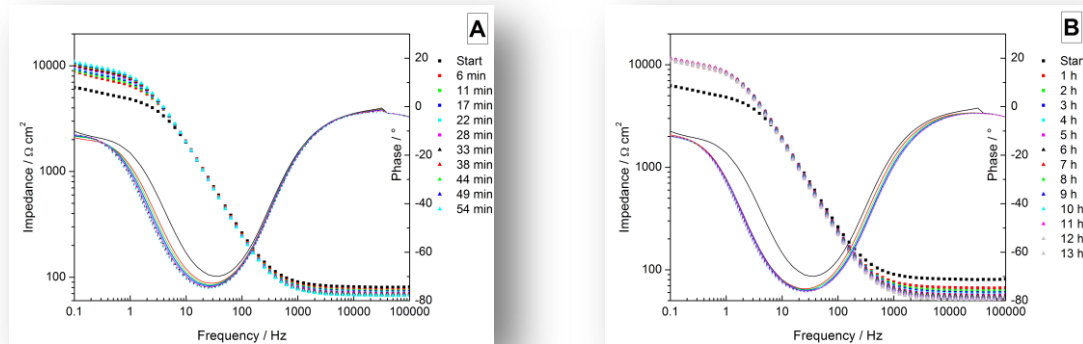


Abb. 4.5.2.2: Bode Diagramme von EIS-Spektren von US_{EtOH} mit 0.05 mol/L NaCl als Elektrolyt bei pH=10; (A) Bode-Diagramme der Messungen während der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramme der stündlichen Entwicklung.

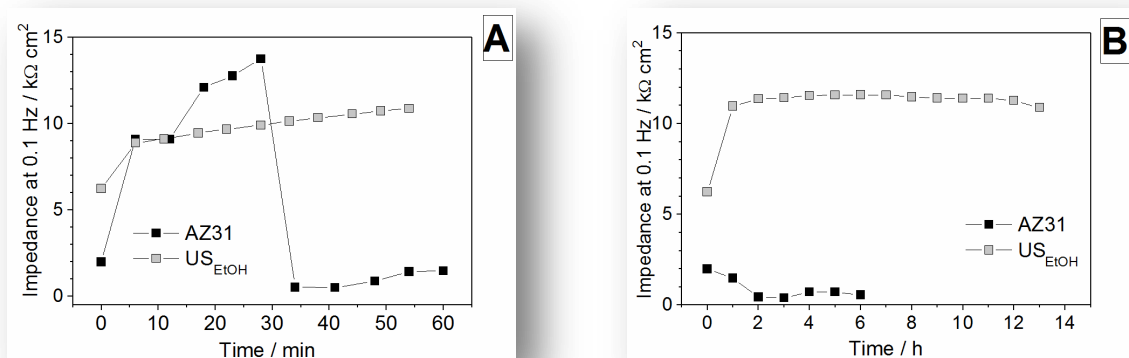


Abb. 4.5.2.3: Zeitabhängige Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz von AZ31 und US_{EtOH} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10, (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.

In passivierendem Elektrolyt mit Polarisation

Um einen möglichen Selbstheilungs-Effekt zu untersuchen, wurden die Proben mittels Polarisation um +0.5 V gegen das OCP für 1 h zur Korrosion angeregt und anschließend bei weiterer Immersion die Entwicklung der Impedanz verfolgt. Der Elektrolyt bei diesen Messungen war ebenfalls 0.05 M NaCl bei pH=10. Die erhaltenen Impedanz-Spektren in der Auftragung nach Bode sind in den Abb. 4.5.2.4 und 4.5.2.5 zu sehen. Die Entwicklung der Impedanzen bei 0.1 Hz über die Zeit wurde separat aufgetragen, das Diagramm ist in Abb. 4.5.2.6 zusehen. Nach der Polarisation steigt die Impedanz von AZ31 nach einer Immersionszeit von 1 h zunächst von $\sim 0.6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ auf $1.1 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ an und schwankt bei weiterer Immersion zwischen $2.6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ und $1.4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Der Impedanz-Verlauf von US_{EtOH} ist anders, dort sinkt die Impedanz zunächst nach 1 h Immersion von $6.8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ auf $1.6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ab, steigt nach weiterer einstündiger Immersion auf ein Maximum von $17.5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ an und sinkt dann kontinuierlich nach 13 h auf einen Wert von $12.9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ab. Die zeitliche Entwicklung der Impedanz deutet darauf hin, dass bei US_{EtOH} durch die Polarisation eine Auflösung der Schicht stattfindet und dadurch sowohl Mg^{2+} und Ce^{3+} Ionen, als auch Hydroxydionen in den Elektrolyt

abgegeben werden. Nach der Polarisation fallen die Ionen dann als Magnesium- und Ceroxid/hydroxid über den kathodischen Stellen der Oberfläche des Substrates aus und bauen eine Barrierschicht auf.

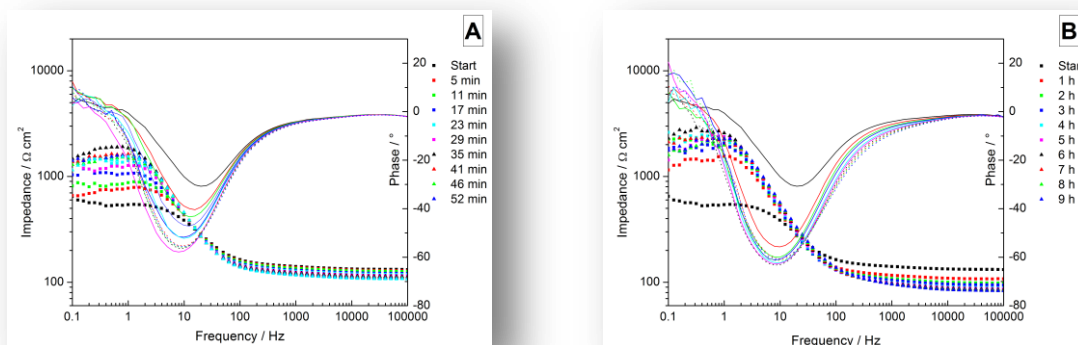


Abb. 4.5.2.4 Bode Diagramme von EIS-Spektren von AZ31 nach 1 h Polarisation bei +0.5 V vs OCP und weiterer Immersion in 0.05 mol/L NaCl als Elektrolyt bei pH=10; (A) Bode-Diagramme der Messungen während der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramme der stündlichen Entwicklung.

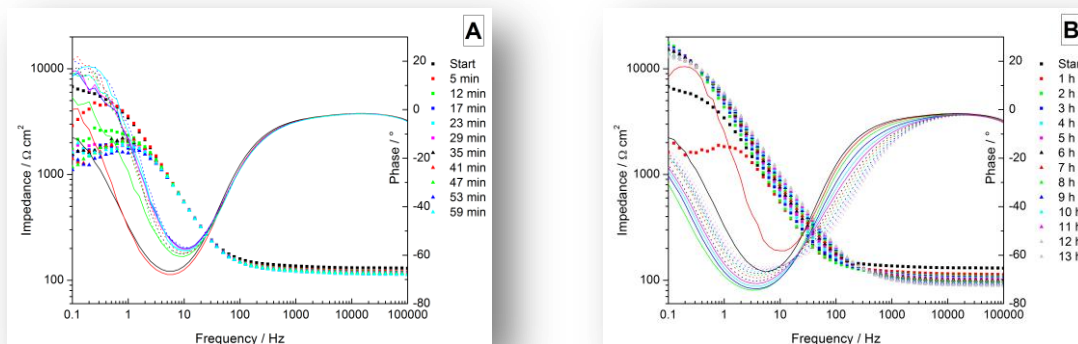


Abb. 4.5.2.5: Bode Diagramme von EIS-Spektren von US_{EtOH} nach 1 h Polarisation bei +0.5 V vs OCP und weiterer Immersion in 0.05 mol/L NaCl als Elektrolyt bei pH=10; (A) Bode-Diagramme der Messungen während der ersten Stunde und (B) Bode-Diagramme der stündlichen Entwicklung.

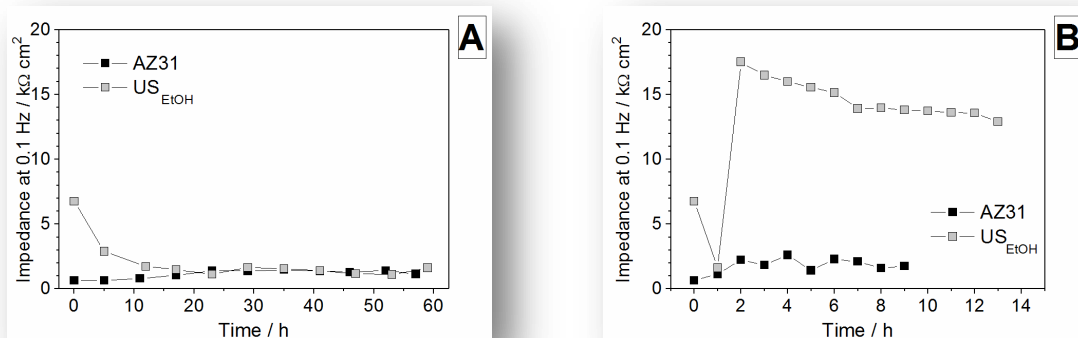


Abb. 4.5.2.6: Zeitabhängige Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz von AZ31 und US_{EtOH} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10 nach 1 h Polarisation bei +0.5 V vs OCP, (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.

In aktivierendem Elektrolyt

Zusätzlich wurden EIS-Messungen von US_{EtOH} und dem reinen Substrat in 0.05 M NaCl durchgeführt. Die aus den Messungen erhaltenen Daten sind als Bode-Diagramm in den Abb. 4.5.2.7 und 4.5.2.8 zu sehen. Hieraus wurden die zeitabhängigen Impedanzen bei 0.1 Hz extrahiert und in Abb. 4.5.2.9 aufgetragen.

Wie eingangs in der Theorie beschrieben, fördern Chlorid-Ionen die Auflösung der Magnesiumoxidschicht, dieses schlägt sich, wie in Abb. 4.5.2.7 zu sehen, in den Messergebnissen von AZ31 nieder. Dort liegt die Phase stets über 0° , die Schicht ist somit instabil, was sich auch in der niedrigen Impedanz im niedrigen Frequenzbereich widerspiegelt.

Bei dem Vergleich dieser Messung mit der Messung im passivierenden Elektrolyt fällt auf, dass hier kein signifikanter Anstieg der Impedanz zu verzeichnen ist, respektive sich hier keine schützende $Mg(OH)_2$ Schicht aufbauen kann.

Bei US_{EtOH} hingegen, steigt die Impedanz mit der Immersionszeit an: Ce^{3+} wird oxidiert und scheidet sich als unlösliches CeO_2 an den anodischen Bereichen ab (s. Abb. 4.5.2.9).

Somit ist für US_{EtOH} auch im aktivierenden Elektrolyt der Aufbau einer Barriere-Schicht erkennbar, was wiederum auf eine aktive Korrosionsinhibition von Cer hindeutet.

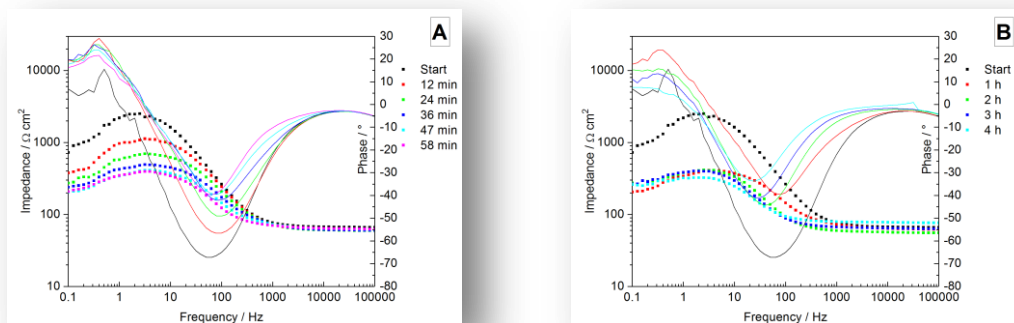


Abb. 4.5.2.7: Bode Diagramme von EIS-Spektren von AZ31 mit 0.05 mol/L NaCl als Elektrolyt; **(A)** Bode-Diagramme der Messungen während der ersten Stunde und **(B)** Bode-Diagramme der stündlichen Entwicklung.

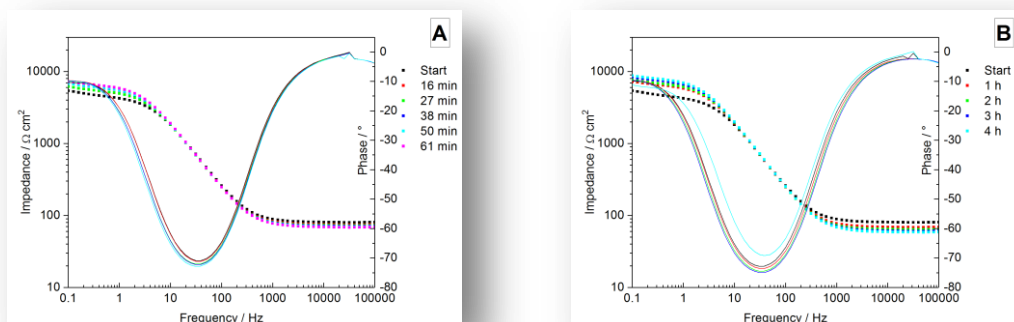


Abb. 4.5.2.8: Bode Diagramme von EIS-Spektren von US_{EtOH} mit 0.05 mol/L NaCl als Elektrolyt; **(A)** Bode-Diagramme der Messungen während der ersten Stunde und **(B)** Bode-Diagramme der stündlichen Entwicklung.

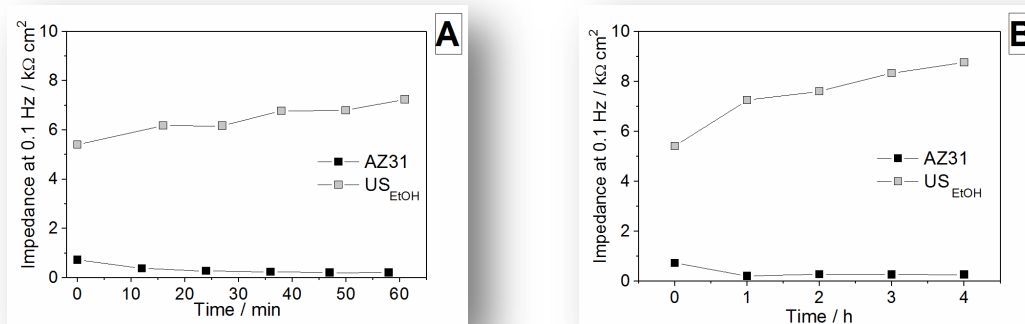


Abb. 4.5.2.9: Zeitabhängige Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz von AZ31, US_{H₂O} und US_{EtOH} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10, (A) Auftragung für die erste Stunde und (B) stündliche Auftragung.

4.5.3 Analyse und Korrosion

Die Probe US_{EtOH} wurde nach 1 h Polarisation und weiteren 13 h Immersion im passivierenden Elektrolyt erneut spektroskopisch untersucht. Ein Mikroskopie-Bild eines korrodierten Bereiches, sowie Raman Spektren ausgewählter Bereiche sind in Abb. 4.5.3.1 dargestellt. Des Weiteren wurde in dem Diagramm ein Raman Spektrum der unbehandelten US_{EtOH} Oberfläche als Referenz aufgetragen. Auffällig ist, dass das Signal der N-O internalen Schwingung bei 1043 cm⁻¹, vom Edukt, nach der Immersion nicht mehr in den Spektren vorhanden ist. Das Nitrat wurde demnach ausgeschwemmt.

Messpunkt 1 liegt in einem augenscheinlich unveränderten Bereich, das dazu gehörige Raman Spektrum weist neben der Ce-O Bande bei 460 cm⁻¹ eine zusätzliche, schwache Bande bei 540 cm⁻¹ auf, die auf einen Defekt in der CeO₂ Struktur hindeutet [88].

Die Messbereiche 2-4 sind bereits korrodiert, wobei sich in dem Bereich 2 augenscheinlich eine zusätzliche Schicht auf dem dunklen Korrosionsbereich abgeschieden hat. Die zugehörigen Raman Spektren weisen dieselben Banden wie bei Messpunkt 1 auf, jedoch ist die Bande bei 460 cm⁻¹ schwächer und teilweise zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, die Bande bei 540 cm⁻¹ ist stärker ausgeprägt. Dieses deutet darauf hin, dass einerseits die Kristallgröße abgenommen hat und andererseits die Kristallstruktur von CeO₂ mehr Defekte aufweist, als in Messpunkt 1 [88]. Daneben sind in den Spektren Banden bei 1085 cm⁻¹ und 1387 cm⁻¹ vorhanden, die der symmetrischen und der asymmetrischen Streckschwingung von CO₃²⁻ zugeordnet werden können [88].

Nach der Polarisation sind somit in den korrodierten Spots Ceroxidspezies detektierbar, was auf eine Migration von Cer-Ionen und deren Abscheidung an kathodischen Bereichen hindeutet. Es existieren jedoch auch noch Cer-reiche Bereiche, wie durch Messpunkt 1 gezeigt wird. Der Peak bei 540 cm⁻¹ deutet hierbei auf eine Migration von Cer-Ionen hin. Daraus lässt sich schließen, dass US_{EtOH} sowohl eine Barrierschicht ist, gleichzeitig aber auch aktiven Korrosionsschutz liefern kann.

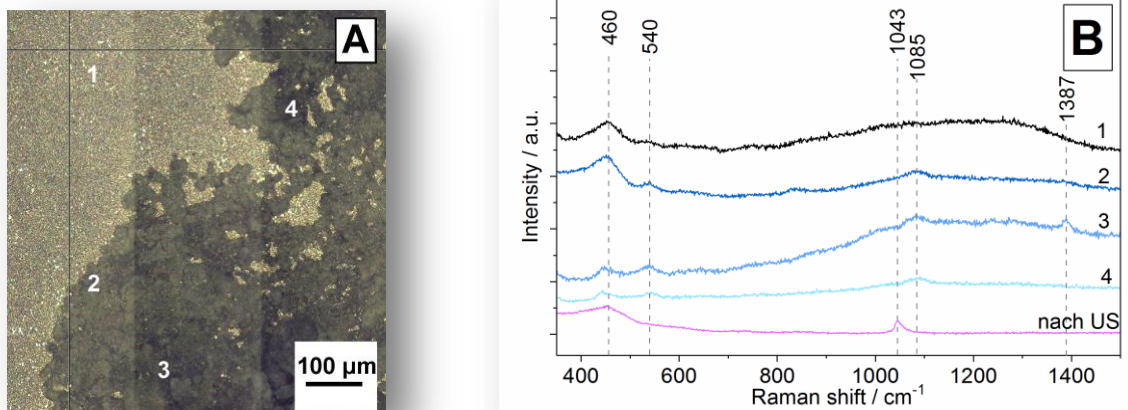


Abbildung 4.5.3.1: US_{EtOH} nach 1 h Polarisation um +0.5 V vs OCP in 0.05 M NaCl bei pH=10 und weiteren 13 h Immersion; **(A)** Aufnahme von der Oberfläche mit dem Lichtmikroskop und **(B)** Raman Spektren ausgewählter Punkte aus (A).

4.5.4 Haftungsprüfung

Die Ultraschallbehandlung sollte in diesem Projekt als eine Vorbehandlung des Substrates AZ31 entwickelt werden. Für die weitere Verarbeitung sollten die abgeschiedenen Schichten eine hohe Adhäsion zu nachfolgend applizierten, organischen Schichten haben. Die gemessenen Schälkräfte einer 90°-Schälkraftprüfung mit einem Epoxidharz sind in breiten-normierter Form in Abbildung 4.5.4.1 A aufgetragen. Es ist erkennbar, dass die Schälkraft bei US_{EtOH} um das vier-fache im Vergleich zu AZ31 gestiegen ist. Die höhere Adhäsion ist durch zwei mögliche Effekte erklärbar. Einerseits bietet die größere Oberfläche von US_{EtOH} im Vergleich zu AZ31 mehr Punkte für die mechanische Verzahnung des Adhäsives mit der Probe. Andererseits könnte die Hydrophobizität von Ceroxid eine Rolle spielen: die Vorauslagerung bei hoher Luftfeuchte könnte im Falle von AZ31 die Bindung des Adhäsives zur Magnesiumoxid-Oberfläche geschwächt haben, während dieser Effekt bei US_{EtOH} , mit der Ceroxid-Oberfläche, weniger stark ausfällt [96,97].

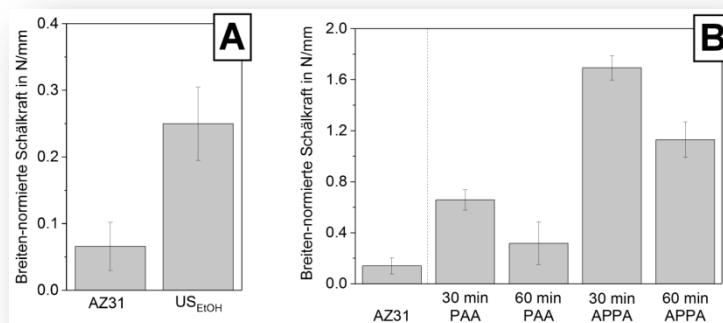


Abb. 4.5.4.1: Ergebnisse der 90°-Schälkraftprüfung mit Epoxid als Adhäsiv nach Vorauslagerung bei 100% rF bei 40°C für 24 Std; **(A)** US_{EtOH} mit AZ31 als Referenz und **(B)** US_{EtOH} nachbehandelt mit Haftvermittler und AZ31 als Referenz.

Die Haftung des Epoxidharzes an die Schicht US_{EtOH} kann durch Nachbehandlung in Lösungen mit 0.01 mol/L Polyacrylsäure (PAA) oder Aminopropylphosphonsäure (APPA) zusätzlich erhöht werden. PAA und APPA sind hierbei gängige Haftvermittler. Die gemessenen Schälkräfte nach 30 min bzw. 60 min Immersion in den Haftvermittler-Lösungen und AZ31 als Referenz sind breiten-normiert in Abb. 4.5.4.1 B gezeigt. Die Immersion in APPA führte hierbei zu höheren Schälkräften als PAA. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Adhäsion des Epoxidharzes bei 30 min Immersion höher ist als nach 60 min. Die höchste Schälkraft konnte somit nach 30 min Immersion in APPA erreicht werden, welches dem 12-fachen der Schälkraft bei unbehandeltem AZ31 als Substrat entspricht.

4.6 Abscheidung von Cerphosphat-Schichten

Die direkte Abscheidung von Cerphosphat Schichten wurde bisher nur von Heller et al. auf der Aluminiumlegierung Al 2024 beschrieben. Die dabei erhaltene Schicht wies nur ein Sechstel der Impedanz von den mit Phosphat nachbehandelten CeCCs auf und fungierte im Salzsprühtest rein als Barriere-Schicht [98].

In diesem Kapitel werden Schichten untersucht, die mittels US aus einer Suspension, bestehend aus Cernitrat, Phosphorsäure und Citronensäure, auf AZ31 abgeschieden wurden. Hierbei wurden zwei Schichten untersucht, bei US_{3CeP} betrug die US-Beschallungsdauer 3 min, bei US_{4CeP} wurde 4 min beschallt.

4.6.1 US-gestützte Abscheidung von Schichten aus Suspensionen

In den vorherigen Kapiteln wurde die Abscheidung in Lösung beschrieben. Für die Abscheidung von Cerphosphat-Schichten wurde jedoch eine Suspension angesetzt, wodurch weitere Vorgänge innerhalb des Abscheidungsprozesses stattfinden. Der Mechanismus der Abscheidung soll in diesem Kapitel analysiert werden, ein Schema der einzelnen Vorgänge ist in Abb. 4.6.1.1 gezeigt.

Mittels Sonotrode wird über US Energie in die Suspension eingetragen. Treffen die US Wellen auf ein Agglomerat, so kommt es zur Kavitation und Bildung eines Mikrojets, der das Agglomerat durch Bindungsbruch spaltet. Hierdurch entstehen kleinere Partikel. Es wurde berechnet, dass bei 20 kHz kollabierende Blasen einen Durchmesser von $\sim 150 \mu\text{m}$ haben. Sind die Partikel soweit zerkleinert, dass sie die Größe von $150 \mu\text{m}$ unterschreiten, so kann keine Mikrojetbildung mehr bewirkt werden, Kavitation findet jedoch weiterhin statt. Durch die Kavitation können kleine Partikel stark beschleunigt werden, was zur Kollision mit der Substratoberfläche oder zur Interpartikel-Kollision von zwei Partikeln führen kann. Beides findet unter hohem Druck statt. Abhängig von der Schmelztemperatur kann es nun zur Partikelverschmelzung kommen [99].

Die einzelnen oder die verschmolzenen Partikel wachsen als neue Schicht auf dem Substrat auf. Da dieser Prozess, wie schon beschrieben, unter hohem Druck stattfindet, kommt es gleichzeitig zum Sintern der Schichten.

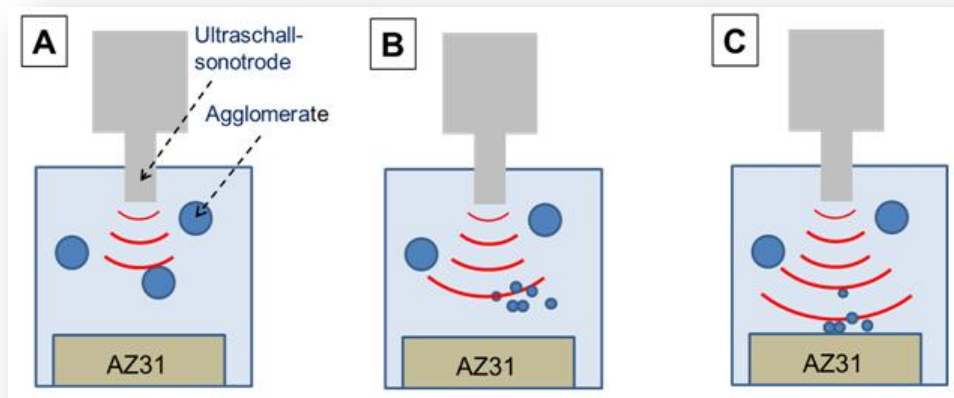


Abb. 4.6.1.1: Schematische Darstellung der Wirkung von Ultraschall auf Agglomerate in einer Suspension in der Nähe eines Substrates; **(A)** Ultraschall wird von der Sonotrode in die Suspension eingekoppelt, es bilden sich Flüssigkeitsstrahlen in Folge von Ultraschallkavitationen, die auf die auf Agglomerate treffen; **(B)** es kommt zum Bindungsbruch, die Agglomerate werden verkleinert oder in Richtung des Substrates beschleunigt **(C)** die Agglomerate wachsen als Schicht auf dem Substrat auf, durch die hohen lokalen Temperaturen kommt es gleichzeitig zum Sintern der Schichten.

4.6.2 Morphologie und chemische Zusammensetzung

FE-REM Bilder von den Oberflächen der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} sind in der Abb. 4.6.2.1 dargestellt. Die Messungen wurden an einem FE-REM „NEON40“ mit einem EDX (Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen) durchgeführt. Bei beiden Proben ist eine Deckschicht aufgewachsen, die bei höherer Vergrößerung Mikrorisse aufweist. Hierbei scheint die Rissdichte bei US_{3CeP} höher zu sein, als bei US_{4CeP} . Des Weiteren ist die Oberfläche von US_{3CeP} in Abb. 4.6.2.1 C als porös zu bezeichnen, während sie bei US_{4CeP} , wie in Abb. 4.6.2.1 D gezeigt, glatt und kompakt erscheint.

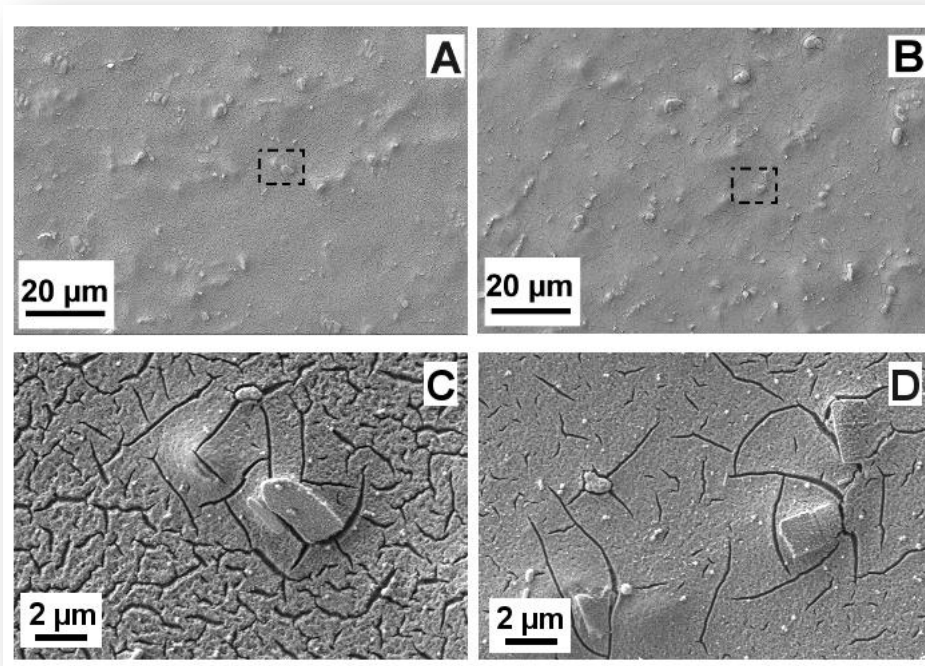


Abb. 4.6.2.1: FE-REM Bilder der Oberflächen Cer- und Phosphat-haltigen Schichten; **(A)** Oberfläche von Probe US_{3CeP} ; **(B)** Oberfläche von Probe US_{H_2O} ; **(C)** Vergrößerung des Ausschnitt in (A); **(D)** Vergrößerung des Ausschnitts in (B).

Ergänzend wurde die Elementverteilung mittels EDX an der Probe US_{3CeP} ermittelt, die relevanten EDX-Mappings sind in Abb. 4.6.2.2 gezeigt. Aluminium wurde vornehmlich in Agglomeraten auf der Oberfläche und Magnesium konzentriert in den Rissen der Schicht detektiert, wie in Abb. 4.6.2.2 B bzw. C zu erkennen ist. Die Deckschicht besteht nach Abb. 4.6.2.2 D-F vornehmlich aus Cer, Sauerstoff und Phosphor.

Weiterhin wurden zur Aufklärung der Morphologie die Schichten mittels FE-REM im Querschliff untersucht, die erhaltenen Bilder sind in Abb. 4.6.2.3 dargestellt. Die Deckschicht von Probe US_{3CeP} erscheint in den REM-Aufnahmen der Oberfläche porös. Abb. 4.6.2.3 A zeigt jedoch, dass die Schicht nicht vollständig geschlossen ist, sondern sich vielmehr durch einen inselförmigen Wachstumsmechanismus gebildet hat. Durch eine weitere Minute US Beschallung haben sich diese Insel verdichtet, wie in Abb. 4.6.2.3 B bei Probe US_{4CeP} zu erkennen ist. Die Schichtdicken unterscheiden sich hierbei kaum. Während bei US_{3CeP} eine Schichtdicke von 270 -450 nm gemessen werden konnte, beträgt diese bei US_{4CeP} 450 nm. Das Schichtwachstum folgt somit einem exponentiellen Verlauf.

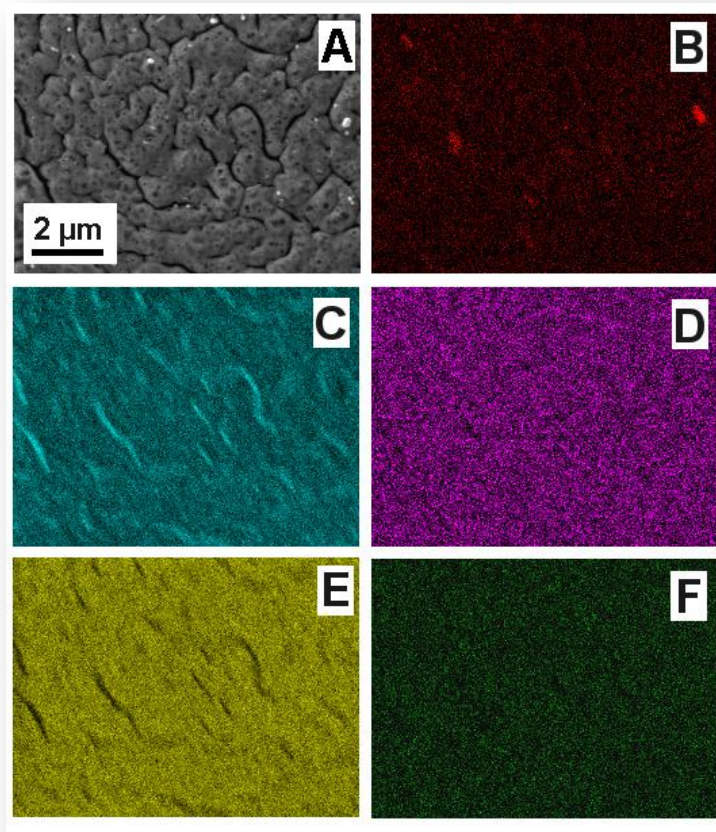


Abb. 4.6.2.2 :FE-REM und EDX-Mappings von US_{3CeP} ; **(A)** FE-REM Bild als Übersichtsbild; **(B)** EDX Mapping von Aluminium; **(C)** EDX Mapping von Magnesium; **(D)** EDX Mapping von Cer; **(E)** EDX Mapping von Sauerstoff und **(F)**EDX Mapping von Phosphor.

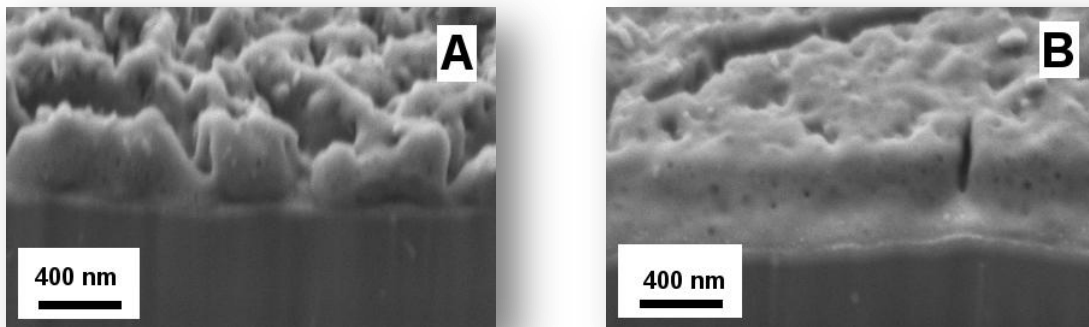


Abb. 4.6.2.3: FE-REM Bilder von Querschliffen der Cer- und Phosphat-haltigen Schichten, **(A)** Probe US_{3CeP} und **(B)** Probe US_{4CeP} .

Die chemische Zusammensetzung von US_{3CeP} und US_{4CeP} wurde zunächst mittels FT-IRRAS untersucht, die resultierenden Spektren sind in Abb. 4.6.2.4 gezeigt, die Zuordnung der relevanten Banden ist in Tab. 4.6.2.1 aufgelistet. Die Messungen wurden an einem Vertex 70 mit angeschlossenen Hyperion 1000 Mikroskop (Bruker Corporation, Billerica, USA) durchgeführt. Es wurde ein GIR-Objektiv verwendet. In beiden Spektren ist die Bande bei 3420 cm^{-1} vorhanden, die der OH-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, während die

OH-Deformationsschwingung bei $\sim 1636 \text{ cm}^{-1}$ nur im Spektrum von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ zu verzeichnen ist. Des Weiteren weisen beide Spektren Banden bei 1585 cm^{-1} , 1545 cm^{-1} und 1402 cm^{-1} auf, die Carboxylaten zugeordnet werden können. Weiterhin sind im Spektrum, wie zu erwarten, Banden von Phosphaten bei 1082 cm^{-1} und 1038 cm^{-1} vorhanden. Zusätzlich sind in dem Bereich von 2960 cm^{-1} bis 2850 cm^{-1} die typischen Banden, die einer C-H-Valenzschwingung zugeordnet werden können, bei $\text{US}_{3\text{CeP}}$ gut erkennbar [100].

Den FT-IRRAS Untersuchungen nach bestehen die Schichten somit aus Phosphaten, Hydroxiden und Carboxylaten. Letztere sind möglicherweise Reste vom Edukt Citronensäure [101].

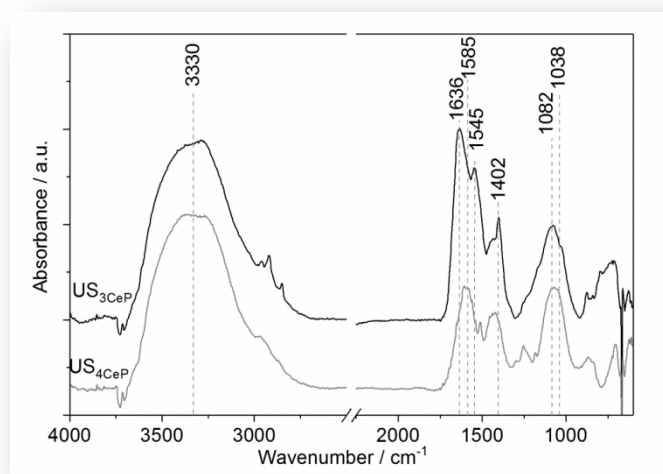


Abb. 4.6.3.4: FT-IR Spektren der Cer- und Phosphat-haltigen Proben $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$.

Tab. 4.6.3.1: Zuordnung der relevanten Banden der FT-IR Spektren aus Abb. 4.6.3.4.

| Bande [cm^{-1}] | Gruppe | Schwingung | Bande in der Literatur [cm^{-1}] |
|----------------------------|-------------|--------------------------------------|---|
| 3330 | Hydroxide | $\nu(\text{OH})$ | 3435 [84] |
| 1636 | Hydroxide | $\delta(\text{HOH})$ | 1630 [84] |
| 1585/1545 | Carboxylate | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ | 1560 [101] |
| 1402 | Carboxylate | $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ | 1402 [101] |
| 1082 | Phosphate | $\nu(\text{PO}_4)/\nu(\text{HPO}_4)$ | 1086/1077 [102] |
| 1038 | Phosphate | $\nu(\text{PO}_4)$ | 1038 [102] |

Als komplementäre Untersuchungsmethode wurde die Raman Spektroskopie ebenfalls zur Charakterisierung genutzt, die resultierenden Raman Spektren sind in Abb. 4.6.2.5 aufgetragen. Die Messungen wurden an einem „In-Via“ Spektrometer (Renishaw, Gloucestershire, UK) durchgeführt. In den Spektren ist nur eine breite Bande bei 970 cm^{-1} erkennbar, die der symmetrischen P-O- Streckschwingung zugeordnet werden kann [103]. Hieraus lässt sich schließen, dass Cer nicht als Ceroxid vorliegt, sondern möglicherweise als Cerphosphat.

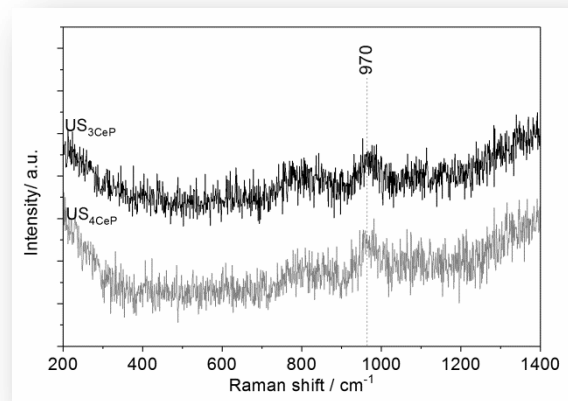


Abb. 4.6.2.5: Raman Spektren der Cer- und Phosphat-haltigen Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} .

Zur Ermittlung der Elementzusammensetzung wurden die Proben mittels XPS untersucht. Die XPS Messungen wurden an einem ESCA+ System (Omicron NanoTechnology GmbH) mit einem Basisdruck von $< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Das Übersichtsspektrum ist in Abb. 4.6.2.6 dargestellt, die daraus berechneten Element-Zusammensetzungen sind in Tab. 4.6.2.2 gezeigt. Demnach ist in beiden Proben Sauerstoff das dominierende Element, wobei dieses bei der Probe US_{4CeP} stärker ausgeprägt ist, als bei US_{3CeP} . Weiterhin wurden folgende Elemente, in absteigender Häufigkeit, detektiert: Kohlenstoff, Phosphor, Magnesium, Cer, Aluminium und Stickstoff. Auffällig ist hierbei, dass alle dieser genannten Elemente, bis auf Kohlenstoff, häufiger in Probe US_{4CeP} zu finden sind, als in US_{3CeP} . Da mehr Phosphor- als Cer-Atome detektiert wurden, liegen nicht nur Cerphosphate, sondern möglicherweise auch Magnesium- und/oder Aluminiumphosphate vor. Demnach müssen sich die Schichten von US_{3CeP} und US_{4CeP} in einem Auflösungs-Abscheidungsmechanismus bilden, bei dem Magnesium und Aluminium zur Bildung der Deckschicht aus dem Substrat gelöst werden.

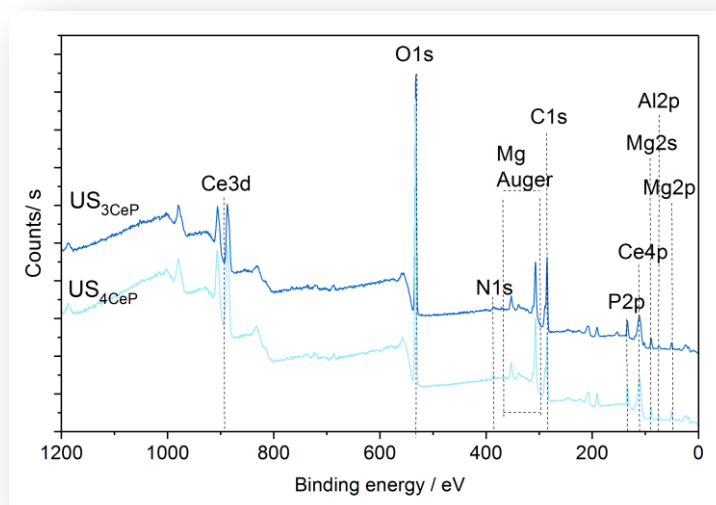


Abb. 4.6.2.6: XPS Übersicht-Spektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} .

Tab. 4.6.2.2: Elementzusammensetzung ermittelt aus den XPS-Übersichtsspektren von US_{3CeP} und US_{4CeP}.

| Element | C [at%] | O [at%] | Mg [at%] | Al [at%] | N [at%] | Ce [at%] | P [at%] |
|--------------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|
| US _{3CeP} | 39.7 | 42.3 | 4.8 | 2.8 | 0.2 | 3.8 | 6.5 |
| US _{4CeP} | 36.1 | 43.7 | 5.2 | 3.2 | 0.2 | 4.4 | 7.2 |

Die Betrachtung der Elementspektren liefert weitere Informationen zu den chemischen Umgebungen der Elemente. Die relevanten Bereiche sind in Abb. 4.6.2.7 gezeigt, die daraus ermittelten Verhältnisse der Spezies sind in Tab. 4.6.2.3 dargestellt. Die Elementspektren des Ce3d Bereichs weisen bei beiden Proben nur Signale auf, die Ce³⁺ zugeordnet werden können, wie in Abb. 4.6.2.7A und B zu sehen ist [89,90].

Der Peak in den O1s Spektren, zu sehen in Abb. 4.6.2.7 C und D, bei 532.4 eV kann mit einer Bande angepasst werden. Diese Komponente kann hierbei auf Phosphate, Carboxylate und Hydroxide zurückgeführt werden [104,105].

Im C1s Bereich, dargestellt in den Abb. 4.6.2.7 E und F, kann die Kurve durch drei Banden angepasst werden. Dabei sind die Bande bei 289.1 eV der O-C=O Bindung, die Bande bei 287.3 eV den O-C-O Bindungen und die Bande bei 284.9 den C-C Bindungen zuzuordnen [94]. Letztlich ist der P2p Bereich in den Abb. 4.6.2.7 G und H der beiden Proben gezeigt. Dieser weist eine Bande bei 133.2 eV auf, die dem Phosphat zugeordnet werden kann [28].

Die Betrachtung der Elementspektren führt zu dem Ergebnis, dass die abgeschiedenen Schichten aus Cer-, Magnesium- und Aluminium-Verbindungen in Form von Hydroxiden, Phosphaten und Carbonsäuren bestehen. Der hohe Anteil an Carbonsäure-Komponente deutet hierbei auf den Einbau der Citronensäure hin. Mit steigender Beschallungszeit steigt der Anteil der O-C=O Komponente an, während der C-C Anteil abnimmt. Hieraus lässt sich schließen, dass die Citronensäure durch Carbonat-Spezies aus der Lösung ersetzt wird.

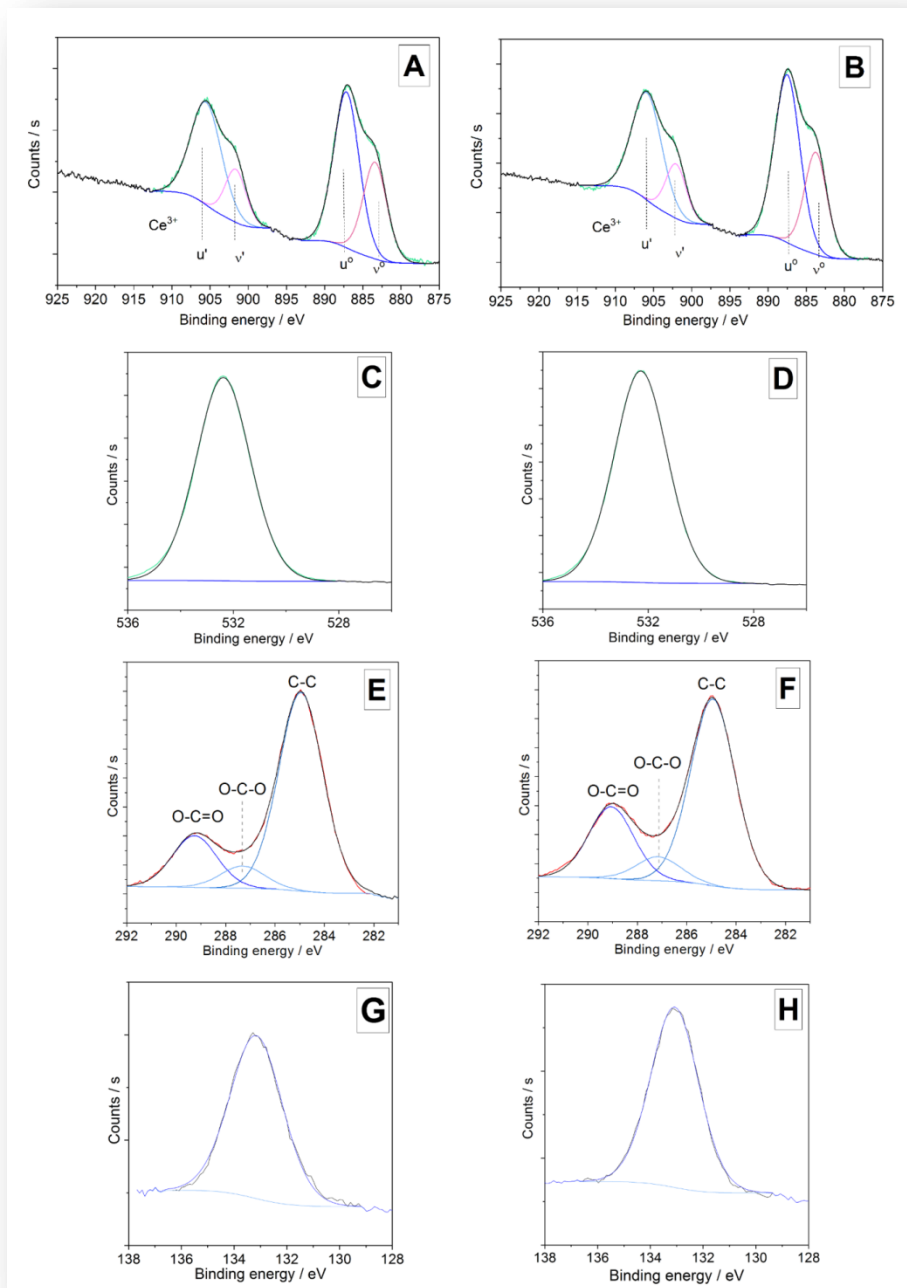


Abb. 4.6.2.7: XPS Elementspektren der Proben US_{3CeP} und US_{4CeP} ; **(A)** Ce3d Bereich von US_{3CeP} ; **(B)** Ce3d Bereich von US_{4CeP} ; **(C)** O1s Region von US_{3CeP} ; **(D)** O1s Region von US_{4CeP} ; **(E)** C1s Region von US_{3CeP} ; **(F)** C1s Region von US_{4CeP} ; **(G)** P2p Region von US_{3CeP} und **(H)** P2p Region von US_{4CeP} .

Tab. 4.6.2.3: Verhältnis der Cer- und Kohlenstoff- Arten von US_{3CeP} und US_{4CeP} ermittelt aus den jeweiligen Elementspektren.

| | Ce3d | | O1s | | | C1s | | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| | Ce ³⁺ [at%] | Ce ⁴⁺ [at%] | O1 [at%] | O2 [at%] | O3 [at%] | C-C [at%] | OCO [at%] | COO [at%] |
| US_{3CeP} | 100 | - | - | 100 | - | 72.8 | 8.2 | 19.1 |
| US_{4CeP} | 100 | - | - | 100 | - | 66.0 | 8.5 | 25.5 |

4.6.3 Korrosionsanalyse

Für die Korrosionsanalyse wurde die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) gewählt. Für die EIS Messungen wurden die Proben einem passivierendem Medium und einem aktivierendem Medium ausgesetzt. Des Weiteren wurde die zeitliche Entwicklung der der Impedanz nach Korrosionsanregung im passivierenden Medium verfolgt. Als Potentiostat wurde ein „Ref 600“ (Gamry Instruments, Warminster, USA) eingesetzt.

In passivierendem Medium

Als Elektrolyt wurde 0.05 mol/L NaOH bei pH=10 verwendet, die erhaltenen EIS-Spektren wurden als Bode-Diagramm in Abb. 4.6.3.1 aufgetragen. Zur besseren Übersicht sind die Impedanzen bei 0.1 Hz zeitaufgelöst in Abb. 4.6.3.2 dargestellt. Die Impedanz steigt während der ersten Stunde der Immersion von ca. 1.8 k Ω cm² stark auf 9.4 k Ω cm² für US_{3CeP} bzw. 10.5 k Ω cm² für US_{4CeP} an. Nach weiteren 14 h Immersion sind die Impedanzen stetig auf 22.9 k Ω cm² bzw. 15.8 k Ω cm² bei US_{3CeP} bzw. US_{4CeP} angestiegen. Somit hat die Probe US_{3CeP} nach 15 h Immersion den höheren Korrosionswiderstand.

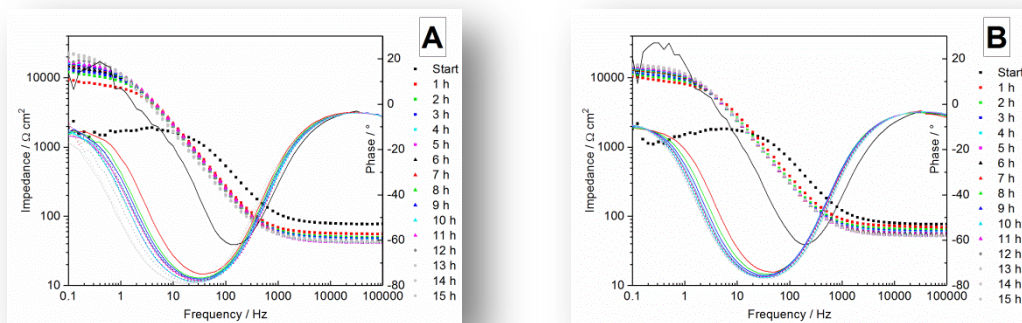


Abb. 4.6.3.1: Bode Diagramme von EIS-Spektren mit 0.05 M NaCl als Elektrolyt bei pH=10; **(A)** Bode-Diagramme von US_{3CeP} und **(B)** Bode-Diagramme von US_{4CeP}.

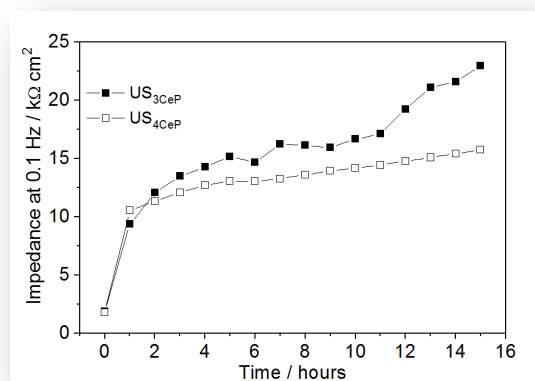


Abb. 4.6.3.2: Zeitabhängige Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz von US_{3CeP} und US_{4CeP} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10.

In passivierendem Medium nach Polarisation

Zur Anregung der Korrosion wurden die Proben für 1 h bei +0.5 V vs. OCP polarisiert. Die Messung fand hierbei in 0.05 M NaCl bei pH=10 statt. In Abb. 4.6.3.3 sind die erhaltenen EIS Spektren nach der Polarisation von US_{3CeP} und US_{4CeP} als Bode-Diagramm aufgetragen, zusätzlich zeigt Abb. 4.6.3.4 die zeitliche Entwicklung der Impedanz bei 0.1 Hz. Nach der Polarisation steigen die Impedanzen zunächst leicht an, nach 2 h Immersion betragen diese 1.7 kΩcm² für US_{3CeP} und 1.4 kΩcm² für US_{4CeP}. Nach einer weiteren Stunde unterscheidet sich das Verhalten der Schichten signifikant: während die Impedanz von US_{3CeP} einen Sprung auf 16.1 kΩcm² verzeichnet, ist bei US_{4CeP} nur ein leichter Anstieg auf 1.7 kΩcm² zu verzeichnen. Nach insgesamt 4 h nach der Polarisation steigt jedoch auch bei US_{4CeP} die Impedanz stark an und erreicht einen Wert von 20 kΩcm², während die Impedanz von US_{3CeP} sich kaum weiter verändert hat. Nach 13 h Immersion weisen beide Schichten eine Impedanz von etwa 16 kΩcm² auf.

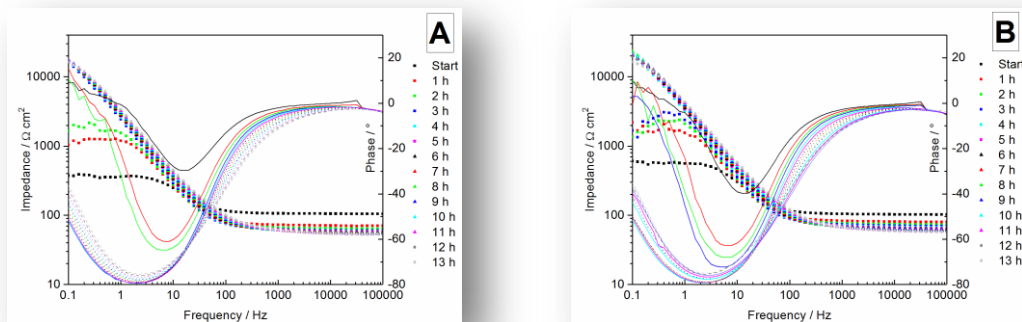


Abb. 4.6.3.3: Bode Diagramme von EIS-Spektren nach 1 h Polarisation bei +0.5 V vs OCP und weiterer Immersion in 0.05 mol/L NaCl als Elektrolyt bei pH=10; **(A)** Bode-Diagramme der Messungen von US_{3CeP} **(B)** Bode-Diagramme der Messungen von US_{4CeP}.

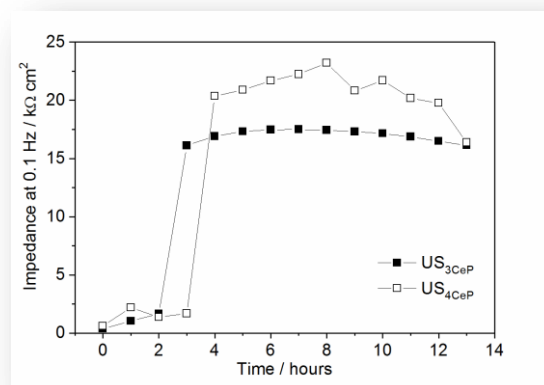


Abb. 4.6.3.4: Zeitabhängige Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz von US_{3CeP} und US_{4CeP} gemessen in 0.05 M NaCl bei pH=10 nach 1 h Polarisation bei +0.5 V vs OCP.

In aktivierendem Medium

Die Proben wurden für die EIS Messung in 0.05 M NaCl getaucht, die resultierenden EIS Spektren sind in Abb. 4.6.3.5 als Bode Diagramm aufgetragen. Die Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz gegen die Zeit ist in Abb. 4.6.3.6 gezeigt. Beide Proben verhalten sich zunächst gleich, die Impedanz ist nach einer Stunde Immersion von $\sim 1.4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ auf ca. $7.0 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ angestiegen. Bei weiterer Immersion steigt die Impedanz im Porenbereich bei beiden Proben zunächst stetig an, jedoch erfolgt der Anstieg in unterschiedlichem Maße. Bei $\text{US}_{3\text{CeP}}$ liegt die Impedanz nach zwei Stunden Immersion bei $11.5 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, nach insgesamt zwölf Stunden Immersion bei $17.0 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. $\text{US}_{4\text{CeP}}$ dagegen weist bereits nach zwei Stunden Immersion im niedrigen Frequenzbereich eine Impedanz von $15.6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ auf, nach zwölf Stunden $30.1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$. Bei fortschreitender Immersion sinkt die Impedanz dann bei $\text{US}_{3\text{CeP}}$ auf einen Wert von $0.4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ab, während bei $\text{US}_{4\text{CeP}}$ eine leichte Erhöhung der Impedanz auf $30.8 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ zu beobachten ist.

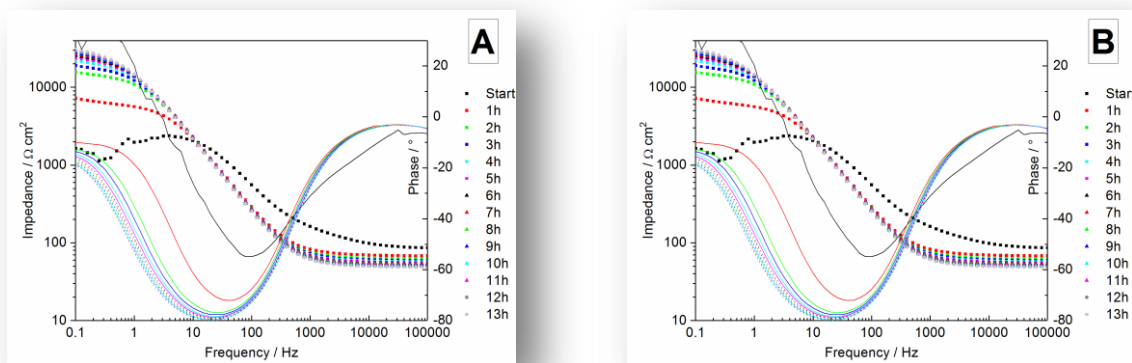


Abb. 4.6.3.5: Bode Diagramme von EIS-Spektren gemessen in 0.05 mol/L NaCl; **(A)** Bode-Diagramme der Messungen von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und **(B)** Bode-Diagramme der Messung von $\text{US}_{4\text{CeP}}$.

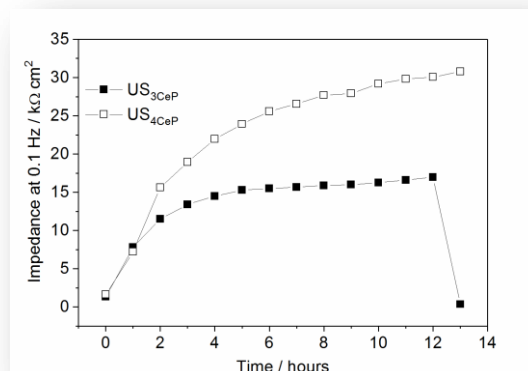


Abb. 4.6.3.6: Zeitabhängige Auftragung der Impedanz bei 0.1 Hz von $\text{US}_{3\text{CeP}}$ und $\text{US}_{4\text{CeP}}$, gemessen in 0.05 M NaCl.

Die Impedanz-Messungen haben gezeigt, dass beide Schichten als Korrosionsschutz fungieren können. In allen drei Tests stieg die Impedanz mit der Immersionszeit, was auf einen Aufbau

einer Schutzschicht hindeutet und somit eine aktive Korrosionsinhibition bedeutet. Dieser aktive Korrosionsschutz wirkt auch noch, wenn Korrosion bereits aufgetreten ist, wie im Falle der Polarisation, und im neutralen pH Bereich bei Anwesenheit von aggressiven Chlorid-Ionen.

Der erhöhte Korrosionsschutz gegenüber den Ceroxid-Schichten ist dadurch zu erklären, dass Phosphate und Citronensäure als zusätzliche Inhibitoren eingebaut wurden und eine Anreicherung von Aluminium in der Schicht stattfand.

Die Nutzung von Phosphaten als Korrosionsinhibitor ist hinreichend bekannt und kann bereits z.B. kommerziell in Form von Zinkphosphat-Grundierungen verwendet werden. Die Anwendung von Citronensäure als Inhibitor hingegen, wurde bisher nur wenig erforscht [106–109].

Der inhibierende Effekt von Citronensäure beruht darauf, dass die Citronensäure im sauren mit Seltenen Erden (RE) Komplexe der Form $[RE(H_2Cit)^{2+}]$ und $[RE(HCit)^+]$ bildet, welche dann bei einen pH Wert von 6-8 als unlösliches RECit ausfallen [108]. Im vorliegenden Fall fällt CeCit aus. Steigt der pH Wert jedoch ausreichend an, so kann das Cer dann als $Ce(OH)_3$ ausfallen. Mit Hilfe der Citronensäure kann somit der aktive Korrosionsinhibitor eingebracht werden.

Die hohe Anreicherung von Aluminium wirkt sich insofern positiv auf die Korrosionsinhibition aus, dass unlösliche Aluminiumverbindungen abgeschieden werden können, die als Barriere fungieren.

4.6.4 Vergleich mit der Literatur

Wie bereits erwähnt, wurden Cerphosphat-Schichten nur von Heller et al. auf einer Aluminium-Legierung abgeschieden [98]. Ein direkter Vergleich von Messungen mit der Literatur ist somit nicht möglich, jedoch konnte in den vorgenommenen Messungen gezeigt werden, dass die abgeschiedenen Schichten nicht rein als Barriere wirkten sondern auch aktiven Korrosionsschutz zeigten, was in der o.g. Veröffentlichung nicht der Fall war.

Die erzielten Ergebnisse lassen sich jedoch mit CeCCs nach einer Phosphatbehandlung vergleichen. Castano et al. haben CeCCs aus Cerchlorid, Wasserstoffperoxid und Gelatine abgeschieden. Die Nachbehandlung bestand aus Immersion in 2.5 wt% Na_2HPO_4 für 5 min bei 80 °C. Bei der Impedanzmessung nach 4 h Immersion in 0.05 M NaCl konnte eine Impedanz von $\sim 6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ gemessen werden [1].

Für die Schichten US_{3CeP} und US_{4CeP} wurde Cernitrat zu einem neuntel der Konzentration von Castano eingesetzt. Nach vier Stunden Immersion konnte eine Impedanz von $\sim 14 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ bzw. $22 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ für US_{3CeP} und US_{4CeP} gemessen werden. Es konnte somit ein Verfahren entwickelt werden, welches eine höhere Korrosionsinhibition bietet, bei gleichzeitig niedrigerem Chemikalienverbrauch und niedrigerem Zeitaufwand.

4.6.5 Haftungsprüfung

Die Schälkraftprüfung im 90 ° Winkel mit Epoxidharz als Adhäsiv an den Proben führte zu einem guten Ergebnis. Bei der Probe US_{4CeP} konnte die Schälkraft im Vergleich zu der AZ31 Probe um einen Faktor von ~12 gesteigert werden. Bei US_{3CeP} fand ein Kohäsionsbruch des Harzes vor dem Versagen der Adhäsion statt.

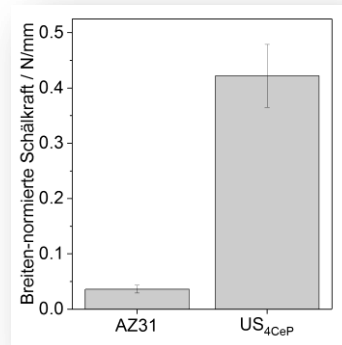


Abb. 4.6.5.1: Ergebnisse der 90°-Schälkraftprüfung mit Epoxidharz als Adhäsiv nach Vorauslagerung bei 100% rF bei 40 °C für 24 h, bei US_{3CeP} konnte das Adhäsiv nicht abgezogen werden.

4.7 Entwicklung einer Aufsatzzelle zur lokalen Behandlung

Der verwendete Aufbau zur Abscheidung der Schichten ist sicherlich nicht in der gezeigten Form für die Industrie von Nutzen. Um einen geeigneten Aufbau zu konzipieren, ist es daher nötig, mögliche Einsatzgebiete zu erörtern.

4.7.1 Mögliche Einsatzgebiete

Die entwickelten Cer-Schichten bieten Korrosionsschutz und Haftvermittlung in einem Schritt, jedoch ist die Umsetzung auf große Flächen in Bandanlagen kritisch. Es ist daher geschickter, die Schichten auf kleinen Flächen zu applizieren. So könnte ein mögliches Einsatzgebiet im Automobilbereich vorliegen. Es ist vorstellbar, dass die Schichten an Klebepunkten von Autokarosserien eingesetzt werden.

4.7.2 Entwicklung einer Aufsatzzelle

Um einen lokal begrenzten Bereich auf Metallen zu beschichten, ist es nötig, dass das Reaktionsmedium ausschließlich in diesem Bereich mit dem Metall in Kontakt tritt. Es ist vorstellbar, dass die Sonotrode in einer Aufsatzzelle zu den geforderten Bereichen geführt wird, um dort den US-Prozess anzuwenden. Die Aufsatzzelle müsste somit eine Abdichtung gegen das Auslaufen des Elektrolyten bieten und nach der Behandlung wieder rückstandslos entfernt werden.

In dem verwendeten Konzept werden die Zufuhr des Reaktanten und die US-Einkopplung räumlich getrennt. Eine schematische Skizze des Aufbaus ist in Abb. 4.7.2.1 gezeigt. Das Reaktionsmedium wird über ein getränktes Vlies zugeführt, so dass bei jedem Beschichtungsprozess durch Vorschub des Vlies frischer Reaktant zur Verfügung steht. Die US Einkopplung wird mit Hilfe eines Schallübertragungsmediums realisiert, das sich in einem Gefäß um die Sonotrode befindet. Die Besonderheit des Aufbaus ist ein PTFE Filter am Boden des Gefäßes. Er ist für die US Wellen durchlässig, dichtet jedoch das Gefäß ab, so dass das Schallübertragungsmedium nicht auslaufen kann.

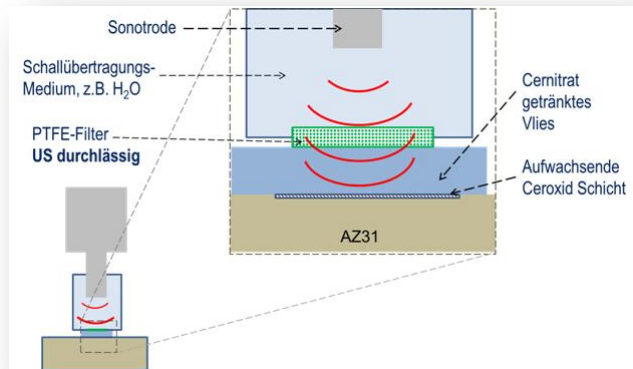


Abb. 4.7.2.1: Skizze der Aufsatzzelle zur lokalen Behandlung mittels US.

4.7.3 Proof of Principle

Die in Abb. 4.7.2.1 skizzierte Zelle wurde mit Wasser als Schallübertragungsmedium und zwei verschiedenen Arten von Vlies zur Cer-Zuführung getestet: Vlies 1 bestand aus Zellulose, Vlies 2 aus Baumwolle. Die Zelle mit Vlies wurde für 2 min auf das Substrat gedrückt. Die Untersuchung fand sowohl mit, als auch ohne US Behandlung statt. Wie in Abb. 4.7.3.1 erkennbar ist, hat sich auf den Substraten mit US-Behandlung mehr Ceroxid ausgebildet als auf den Proben ohne US Beschallung. Mit der Zelle ist es also möglich, lokal US einzukoppeln. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die optimierten Parameter und geeigneten Vliese für das System zu ermitteln.

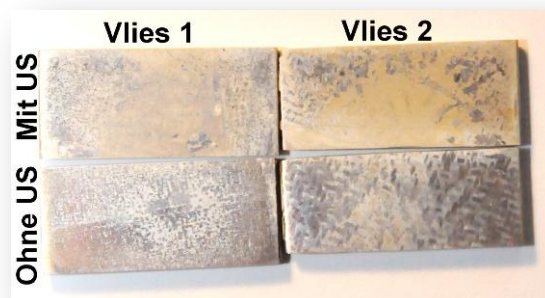


Abbildung 4.7.3.1: AZ31 Probenstücke nach Andruck der Zelle mit oder ohne US-Einkopplung mit verschiedenem Vlies zur Cer-Zuführung. Vlies 1 bestand aus Zellulose, Vlies 2 aus Baumwolle.

5 Zusammenfassung

Für die Probenvorbereitung von AZ31 wurde eine neue Beize aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und D/L-Milchsäure entwickelt, die eine sehr glatte und spiegelnde Oberfläche erzeugt.

CNTs wurden funktionalisiert, um sie in wässrigem Medium in die mittels Ultraschall generierten Ceroxid-Schichten einbauen zu können. Außerdem wurden stabile Halloysit Dispersionen hergestellt, die einen Einbau von Halloysit in die Ceroxid-Schicht zuließen. Durch die mechanische Verstärkung der Ceroxid-Schicht konnten annähernd rissfreie Schichten auf AZ31 hergestellt werden.

Durch eine Nachbehandlung mit heißem Wasserdampf konnte das Benetzungsverhalten von hydrophil zu hydrophob verändert werden. Außerdem bildete sich dadurch ein Sandwich-System aus Hydroxid/Ceroxid-Schicht aus, welches in der Lage ist, das Substrat an der Phasengrenze zu passivieren und so vor Korrosion zu schützen.

Durch Zugabe des Additivs Ethanol konnten erfolgreich rissverminderte Ceroxidschichten auf AZ31 abgeschieden werden. Diese wurden hinsichtlich der Morphologie und der chemischen Zusammensetzung hin untersucht (FT-IRRAS, Raman-Spektroskopie, EDX, FE-REM). EIS-Messungen haben ergeben, dass diese Schichten einen erhöhten Korrosionswiderstand aufwiesen. Gleichzeitig wurde die Anhaftung von weiteren organischen Beschichtungen durch das Ceroxid verbessert, wie Haftungsprüfungen gezeigt haben.

Weiterhin wurden erfolgreich Phosphat-haltige Ceroxidschichten aus Suspension mittels Ultraschall auf AZ31 abgeschieden. Die Schichten konnten hierbei vollständig charakterisiert werden und wiesen erhöhte Korrosionsinhibition im Vergleich zu konventionellen Konversionsschichten auf. Die Inhibitionswirkung der Phosphat-haltigen Ceroxid-Schichten lag dabei im Bereich von zweistufigen Prozessen, in denen die Phosphatbehandlung als nachgeschalteter Schritt zur Rissschließung von Ceroxidschichten gedient hat. Auch die Anhaftung von organischen Beschichtungen wurde hierbei im Vergleich zu den Ceroxid-haltigen Schichten teilweise so stark verbessert, dass es bei der Schälkraftprüfung zum kohäsiven Bruch kam.

6 Liste eigener Veröffentlichungen

Veröffentlichungen

- C.-N. Liu, M. Wiesener, I. Giner, G. Grundmeier, **2015**, *Front. Mater.*, 2, 68.
- A. Anthes, O. Harper, W. Fürbeth, **2016**, Prof. Dr. Timo Sörgel, *Jahrbuch Oberflächentechnik 2016 - Band 72*, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, 60-69.

Tagungsbeiträge

- A. Anthes, W. Fürbeth, C.-N. Liu, M. Wiesener, G. Grundmeier, Vortrag „Ultraschallgestütztes Oxidschichtwachstum auf Magnesium AZ31“, 3. Stiftungstag des DFI, Frankfurt am Main, 10.12.2014.
- A. Anthes, W. Fürbeth, Poster „Enhanced corrosion protection of wrought magnesium alloy (AZ31) via ultrasound-driven growth of a smart oxide layer“, EUROCORR 2015, Graz, 6-10.9.2015.
- A. Anthes, W. Fürbeth, C.-N. Liu, I. Giner, G. Grundmeier, Vortrag „Korrosionsschutz für Magnesiumknetlegierungen durch ultraschallgestütztes Wachstum von selbstheilenden Oxidschichten“, GfKORR-Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“, Aachen, 30.9.2015.
- A. Anthes, W. Fürbeth, Poster „Verbessertes Beizen für Magnesium AZ31 zur Erzeugung einer homogenen und spiegelnden Oberfläche“, GfKORR-Jahrestagung 2015, Frankfurt am Main, 3-4.11.2015.
- A. Anthes, W. Fürbeth, C.-N. Liu, I. Giner, G. Grundmeier, Vortrag „Kavitationsinduziertes Wachstum von zellulären Mischoxidschichten auf Magnesium AZ31“, 4. Stiftungstag des DFI, Frankfurt am Main, 9.12.2015.
- C.-N. Liu, I. Giner, A. Anthes, W. Fürbeth, G. Grundmeier, Vortrag „Charakterisierung ultraschallgestützt gewachsener Ceroxidschichten auf Magnesium AZ31“, 4. Stiftungstag des DFI, Frankfurt am Main, 9.12.2015.
- A. Anthes, O. Harper, W. Fürbeth, C.-N. Liu, I. Giner, G. Grundmeier, Vortrag „Electrochemical investigation of a spongelike halloysite-reinforced Ce-oxide layer on wrought magnesium alloy AZ31“, Kurt-Schwabe-Symposium 2016, Mittweida, 4-7.9.2016.
- A. Anthes, W. Fürbeth, C.-N. Liu, I. Giner, G. Grundmeier, Vortrag „Korrosionsschutz von Leichtmetallen mittels nanoskaliger Partikel“, 5. Stiftungstag des DFI, Frankfurt am Main, 7.12.2016.
- A. Anthes, W. Fürbeth, Vortrag „Ceroxidische Schichten auf Magnesium“, GfKORR-Arbeitskreis „Einstieg in die Korrosion“, Frankfurt am Main, 7.2.2017.

7 Schutzrechte

Gewerbliche Schutzrechte wurden bislang nicht angemeldet.

8 Bezug zum Verwendungsnachweis

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 1 wurde planmäßig im Umfang von 28.5 Personenmonaten eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich. Für das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 2 wurden planmäßig 22.5 Personenmonate verwendet. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

9 Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 18267 N gefördert.

10Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts

Im Projektverlauf wurden diverse Cer-haltige Schichten mit oder ohne zusätzlich eingebauten Nanopartikel entwickelt, die mittels US auf AZ31 aufgebracht wurden. Der genutzte US-Generator ist hierbei kommerziell erwerbbar. Des Weiteren wurde ein äußerst umweltfreundliches Verfahren zur Versiegelung der Schichten getestet, welche aus der Behandlung in reinem Wasserdampf bestand. Zusätzlich wurde eine Aufsatzzelle entwickelt, die bereits mittels eines Proof-of-Principle gezeigt hat, dass eine flexible Nutzung der US-Abscheidung möglich ist.

Die in dem Projekt verwendeten Gerätschaften sind kommerziell erwerbbar, sowie unkompliziert und ohne hohe finanzielle Kosten zu rekonstruieren. Dieses macht die Umsetzung attraktiv. Es ist vorstellbar, dass das genutzte Konzept auch auf die noch häufiger genutzten Aluminium-Legierungen anwendbar ist, welches ein Teilziel eines angeknüpften Nachfolgeprojektes sein soll.

Durch die nachfolgend genannten Transfermaßnahmen in die Wirtschaft kann eine breites Publikum erreicht werden, was die Anforderungen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und insbesondere zu kleinen und mittleren Unternehmen erfüllt.

11 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

| | Maßnahme | Ziel/Bemerkung | Zeitraum |
|---|---|---|---|
| Bereits durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen | Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung | Ergebnistransfer in die Wirtschaft | laufend |
| | Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses | Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen | 06.10.2014 11.05.2015 15.02.2016 11.11.2016 |
| | Berichte im Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V. | Breitere Diskussion der Resultate und Einbindung weiterer KMU | 30.09.2014 14.04.2015 29.09.2015 |
| | Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster) | EUROCORR 2015, Magnesium Conf., Oberflächentage | EUROCORR 06-10.09.2015 GfKORR-AK 30.09.2015 GfKORR- Jahrestagung 03-04.11.2015 Kurt-Schwabe- Symposium 05.09.2016 GfKORR-AK 07.02.2017 |
| | Publikationen in Fachzeitschriften (<i>Material. And Corr., Corrosion Science, Surf. Coat. Technol.</i>) | Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch | Frontiers in Materials 11.11.2015 Jahrbuch Oberflächentechnik Dez. 2016 |
| Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit | Schlussbericht im Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V. | Breitere Diskussion der Resultate und Einbindung KMU | April 2017 |
| | Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster) | Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU | EUROCORR 2017 Oberflächentage 2017 |
| | Publikationen in Fachzeitschriften | Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch | 2017 |
| | Verteilung des Schlussberichtes an den PA | Ergebnistransfer in die Wirtschaft | Mai 2017 |
| | Angebot zum Download des Schlussberichtes | Ergebnistransfer in die Wirtschaft | Mai 2017 |

| | | | |
|--|---|---|--------------------|
| | Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre | Schulung des industriellen Nachwuchses | SS 2017 |
| | Übernahme von Ergebnissen in den DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosionsschutz“ | Weiterbildung industrieller und behördlicher Mitarbeiter | Herbst 2017 |
| | Stellung eines Folgeantrages | Übertragung der Ergebnisse auf Al-Legierungen | Sommer 2017 |

12 Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen

Die im IGF-Vorhaben18267 N erzielten Ergebnisse sind für kleine und mittelständische Unternehmen von großem Nutzen. Es konnte ein Prozess entwickelt werden, der sich durch einen niedrigen Energieverbrauch und die Verwendung von nicht toxischen Zusätzen auszeichnet. Für den gesamten Prozess wird ausschließlich Wasser als Lösungsmittel bzw. Reaktionsmedium, mit sehr geringen Mengen an Zusätzen, verwendet. Dadurch können Kosten eingespart und die Umwelt geschont werden.

Das entwickelte Verfahren zeichnet sich zudem durch eine einfache Anwendung aus, so dass die Erzeugung von Schutzschichten auf AZ31 von Vorbereitung bis Nachbehandlung effizienter gestaltet werden können. Dies verschafft KMUs wiederum erhebliche Wettbewerbsvorteile gegenüber Anbietern etablierter Schutzverfahren.

Als innovativ ist vor allem der Einsatz chemischer Nanotechnologie in Kombination mit Ultraschall zu sehen, der die erzeugten Schichten weniger rissanfällig und somit korrosionsbeständiger macht. Auch die Nachbehandlung mit heißem Wasserdampf wurde bis zu diesem Zeitpunkt nur wenig untersucht und scheint großes Potenzial für den Korrosionsschutz zu besitzen. KMUs werden unmittelbar bis langfristig einen hohen Nutzen von den gewonnenen Ergebnissen haben.

14 Literaturverzeichnis

- [1] C.E. Castano, M.J. O'Keefe, W.G. Fahrenholtz, Surf. Coat. Tech. 246 (2014) 77–84.
- [2] B. Mordike, T. Ebert, Mater. Sci. Eng. A 302 (2001) 37–45.
- [3] R. Montoya, C. Iglesias, M.L. Escudero, M.C. García-Alonso, Mater. Sci. Eng. C 41 (2014) 127–133.
- [4] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina, Corr. Sci. 50 (2008) 823–834.
- [5] A. Atrens, G.-L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M.S. Dargusch, Adv. Eng. Mater. 17 (2015) 400–453.
- [6] N.B. Pilling, R.E. Bedworth 1923 (J. Inst. Met) 529–591.
- [7] G.L. Makar, J. Kruger, Inter. Mater. Rev. 38 (1993) 138–153.
- [8] H. Bommer, Kathodischer Korrosionsschutz von Magnesium-Werkstoffen durch neue Magnesium-Legierungen, Herbert Utz Verlag, 1998.
- [9] F. Feil, W. Fürbeth, M. Schütze, Surf. Eng. 24 (2008) 198–203.
- [10] H. Zhao, Z. Huang, J. Cui, J. Mater. Proc. Tec. 203 (2008) 310–314.
- [11] G. Wu, X. Zeng, W. Ding, X. Guo, S. Yao, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 7422–7429.
- [12] S. Bender, U. Holzhausen, A. Heyn, Materials and Corrosion 64 (2013) 708–713.
- [13] H.M. Wang, Z.H. Chen, Y.L. Cheng, Surf. Eng. 26 (2010) 334–339.
- [14] R. Supplit, T. Koch, U. Schubert, Corr. Sci. 49 (2007) 3015–3023.
- [15] G.L. Song, A. Atrens, Adv. Eng. Mater. 1 (1999) 11–33.
- [16] G. Song, A. Atrens, Adv. Eng. Mater. 5 (2003) 837–858.
- [17] G. Song, A. Atrens, Adv. Eng. Mater. 9 (2007) 177–183.
- [18] G. Song, Adv. Eng. Mater. 7 (2005) 563–586.
- [19] E. Ghali, W. Dietzel, K.-U. Kainer, Journal of Materials Engineering and Performance 13 (2004) 7–23.
- [20] I. Tudela, Y. Zhang, M. Pal, I. Kerr, A.J. Cobley, Surf. Coat. Tech. 259, Part C (2014) 363–373.
- [21] J.H. Bang, K.S. Suslick, Adv. Mater. 22 (2010) 1039–1059.
- [22] C.S. Lin, S.K. Fang, J. ECS 152 (2005) B54-B59.
- [23] C.-S. Lin, W.-J. Li, Materials Transactions 47 (2006) 1020–1025.
- [24] M.F. Montemor, A.M. Simões, M.J. Carmezim, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 6922–6931.
- [25] C. Wang, S. Zhu, F. Jiang, F. Wang, Corr. Sci. 51 (2009) 2916–2923.
- [26] B.Y. Johnson, J. Edington, M.J. O'Keefe, Mater. Sci. Eng. A 361 (2003) 225–231.
- [27] B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe, W.G. Fahrenholtz, Surf. Coat. Tech. 176 (2004) 349–356.
- [28] H. Zhang, Y. Zuo, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 4930–4935.
- [29] D.K. Heller, W.G. Fahrenholtz, M.J. O'Keefe, Corr. Sci. 52 (2010) 360–368.
- [30] E. Skorb, D. Shchukin, H. Moehwald, D. Andreeva, Langmuir 26 (2010) 16973–16979.
- [31] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56–58.
- [32] R. Katoh, Y. Tasaka, E. Sekreta, M. Yumura, F. Ikazaki, Y. Kakudate, S. Fujiwara, Ultrason. Sonochem. 6 (1999) 185–187.
- [33] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 243 (1995) 49–54.
- [34] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thiên-Nga, C. Mikó, R. Gaál, L. Forró, Chem. Phys. Lett. 378 (2003) 9–17.
- [35] S.-H. Jeong, J.-H. Ko, J.-B. Park, W. Park, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 15982–15983.

- [36] C. Chen, Y. Zhang, *Nanowelded Carbon Nanotubes: From Field-Effect Transistors to Solar Microcells*, Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [37] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small* 1 (2005) 180–192.
- [38] M. Schmidt, *Nanotechnologie im Bauwesen – nanooptimierte Hightech-Baustoffe* 44, Kassel University Press, Kassel, 2007.
- [39] Z. Li, Y. Wang, A. Kozbial, G. Shenoy, F. Zhou, R. McGinley, P. Ireland, B. Morganstein, A. Kunkel, S.P. Surwade, L. Li, H. Liu, *Nature materials* 12 (2013) 925–931.
- [40] D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Yates Jr., J. Liu, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 324 (2000) 213–216.
- [41] K.C. Hwang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 173–174.
- [42] D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Yates, J. Liu, R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2383–2384.
- [43] H. Yu, Y. Jin, F. Peng, H. Wang, J. Yang, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6758–6763.
- [44] K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, I. Kiricsi, *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 203–209.
- [45] E. Abdullayev, Y. Lvov, *J. Mater. Chem. B* 1 (2013) 2894–2903.
- [46] E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, Y. Lvov, *ACS Nano* 6 (2012) 7216–7226.
- [47] J.M. Falcón, T. Sawczen, I.V. Aoki, *Front. Mater.* 2 (2015) 4464.
- [48] E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, Y. Lvov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1437–1443.
- [49] D. Fix, D.V. Andreeva, Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H. Möhwald, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1720–1727.
- [50] M.L. Zheludkevich, D.G. Shchukin, K.A. Yasakau, H. Möhwald, Ferreira, Mario G. S., *Chem. Mater.* 19 (2007) 402–411.
- [51] D.O. Grigoriev, K. Kohler, E. Skorb, D.G. Shchukin, H. Mohwald, *Soft Matter* 5 (2009) 1426–1432.
- [52] T.F. da Conceicao, N. Scharnagl, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Corr. Sci.* 53 (2011) 338–346.
- [53] T.F. Conceicao, N. Scharnagl, C. Blawert, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Corr. Sci.* 52 (2010) 2066–2079.
- [54] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* 210 (1992) 831–835.
- [55] S.V. Lamaka, D.G. Shchukin, D.V. Andreeva, M.L. Zheludkevich, H. Möhwald, Ferreira, Mario G. S., *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3137–3147.
- [56] D.V. Andreeva, D. Fix, H. Mohwald, D.G. Shchukin, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1738–1740.
- [57] A. Rinaldi, B. Frank, D.S. Su, S.B.A. Hamid, R. Schlögl, *Chem. Mater.* 23 (2011) 926–928.
- [58] S. Fogden, R. Verdejo, B. Cottam, M. Shaffer, *Chem. Phys. Lett.* 460 (2008) 162–167.
- [59] S. Porro, S. Musso, M. Vinante, L. Vanzetti, M. Anderle, F. Trotta, A. Tagliaferro, *Physica E* 37 (2007) 58–61.
- [60] U.C. Nwaogu, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Corr. Sci.* 51 (2009) 2544–2556.
- [61] U.C. Nwaogu, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Corr. Sci.* 52 (2010) 2143–2154.
- [62] G.-L. Song, Z.Q. Xu, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4148–4161.
- [63] K.U. Kainer, *Magnesium - 8th International Conference on Magnesium Alloys and their Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [64] S. Pommiers, J. Frayret, A. Castetbon, M. Potin-Gautier, *Corr. Sci.* 84 (2014) 135–146.
- [65] Y. Chen, B.L. Luan, G.-L. Song, Q. Yang, D.M. Kingston, F. Bensebaa, *Surf. Coat. Tech.* 210 (2012) 156–165.

- [66] R. Zhang, S. Cai, G. Xu, H. Zhao, Y. Li, X. Wang, K. Huang, M. Ren, X. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 896–904.
- [67] S.-Y. Jian, Y.-R. Chu, C.-S. Lin, *Corr. Sci.* 93 (2015) 301–309.
- [68] K. Li, J. Liu, T. Lei, T. Xiao, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 811–819.
- [69] Y.R. Chu, C.S. Lin, *Corr. Sci.* 87 (2014) 288–296.
- [70] H.Y. Su, W.J. Li, C.S. Lin, *J. ECS* 159 (2012) C219-C225.
- [71] L. Lei, X. Wang, Q. Tang, S. Chen, Z. Zhu, L. Xu, *Surf. Interface Anal.* 46 (2014) 556–563.
- [72] F. Faisal, A. Toghan, I. Khalakhan, M. Vorokhta, V. Matolin, J. Libuda, *Appl. Surf. Sci.* 350 (2015) 142–148.
- [73] D.V. Andreeva, D.V. Sviridov, A. Masic, H. Möhwald, E.V. Skorb, *Small* 8 (2012) 820–825.
- [74] J. Gensel, T. Borke, N.P. Pérez, A. Fery, D.V. Andreeva, E. Betthausen, A.H.E. Müller, H. Möhwald, E.V. Skorb, *Adv. Mater.* 24 (2012) 985–989.
- [75] E.V. Skorb, D.G. Shchukin, H. Moehwald, D.V. Andreeva, *Nanoscale* 2 (2010) 722–727.
- [76] H. Jeong, Y. Yoo, *Surf. Coat. Tech.* 284 (2015) 26–30.
- [77] Y. Zhu, Q. Zhao, Y.-H. Zhang, G. Wu, *Surf. Coat. Tech.* 206 (2012) 2961–2966.
- [78] C. Ke, Y. Wu, Y. Qiu, J. Duan, N. Birbilis, X.-B. Chen, *Corr. Sci.* 113 (2016) 145–159.
- [79] S. Wang, L. Jiang, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3423–3424.
- [80] E.K. Goharshadi, S. Samiee, P. Nancarrow, *Journal of colloid and interface science* 356 (2011) 473–480.
- [81] W. Li, Z. Kang, *Surf. Coat. Tech.* 253 (2014) 205–213.
- [82] T. Ishizaki, Y. Masuda, M. Sakamoto, *Langmuir* 27 (2011) 4780–4788.
- [83] Y. Zhang, C. Blawert, S. Tang, J. Hu, M. Mohedano, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, *Corr. Sci.* 112 (2016) 483–494.
- [84] A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley, *Faraday Trans.* 92 (1996) 4669.
- [85] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Catalysis Today* 50 (1999) 207–225.
- [86] A.C. Cabral, L.S. Cavalcante, R.C. Deus, E. Longo, A.Z. Simões, F. Moura, *Ceramics International* 40 (2014) 4445–4453.
- [87] Y. Yang, Y. Yang, T. Fu, J. Zhu, J. Fan, Z. Zhang, J. Zhang, *Thin Solid Films* 556 (2014) 128–136.
- [88] A.E. Hughes, F.H. Scholes, A.M. Glenn, D. Lau, T.H. Muster, S.G. Hardin, *Surf. Coat. Tech.* 203 (2009) 2927–2936.
- [89] L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma, J. Yao, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4931–4935.
- [90] J. Światowska, V. Lair, C. Pereira-Nabais, G. Cote, P. Marcus, A. Chagnes, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9110–9119.
- [91] L.J. Li, J.L. Lei, S.H. Yu, Y.J. Tian, Q.Q. Jiang, F.S. Pan, *Journal of Rare Earths* 26 (2008) 383–387.
- [92] L. Martínez, E. Román, J.L. de Segovia, S. Poupard, J. Creus, F. Pedraza, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6202–6207.
- [93] I. Giner, M. Maxisch, C. Kunze, G. Grundmeier, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 145–153.
- [94] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świtkowski, *Carbon* 35 (1997) 1799–1810.
- [95] M.M. Chivate, A.B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.* 2 (1995) S19-S25.
- [96] G. Azimi, R. Dhiman, H.-M. Kwon, A.T. Paxson, K.K. Varanasi, *Nat Mater* 12 (2013) 315–320.
- [97] M. Wiesener, *Corrosion and self-repair studies of metal alloys and alloy coatings for applications in light-weight constructions*, Paderborn, 2015.
- [98] D.K. Heller, W.G. Fahrenholtz, G.E. Fair, M.J. O'Keefe, *ECS Transactions* 28 (2010) 203–215.
- [99] S. Doktycz, K. Suslick, *Science* 247 (1990) 1067–1069.

- [100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7., überarb. Aufl. ed., Thieme, Stuttgart, 2005.
- [101] T. Masui, H. Hirai, N. Imanaka, G. Adachi, T. Sakata, H. Mori, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* 21 (2002) 489–491.
- [102] B.O. Fowler, M. Markovic, W.E. Brown, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1417–1423.
- [103] D. Uy, A.E. O'Neill, L. Xu, W.H. Weber, R.W. McCabe, *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 269–278.
- [104] R. Schlesinger, Y. Xu, O.T. Hofmann, S. Winkler, J. Frisch, J. Niederhausen, A. Vollmer, S. Blumstengel, F. Henneberger, P. Rinke, M. Scheffler, N. Koch, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 155311.
- [105] N. Alshehri, T. Bennett, G.F. Metha, G.G. Andersson, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 22496–22503.
- [106] B. Müller, W. Kläger, G. Kubitzki, *Corr. Sci.* 39 (1997) 1481–1485.
- [107] B. Müller, *Corr. Sci.* 46 (2004) 159–167.
- [108] G. Kong, L. Liu, J. Lu, C. Che, Z. Zhong, *Journal of Rare Earths* 28 (2010) 461–465.
- [109] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 43 (2013) 186–191.