# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Kombination von chemischer Konversion mit wasserbasierten Nanopartikeldispersionen zum Aufbau verbesserter Korrosionsschutzschichten auf Magnesiumlegierungen

der Forschungsstelle(n)

DECHEMA-Forschungsinstitut

Das IGF-Vorhaben 17250 N der Forschungsvereinigung GfKORR wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Frankfurt am Main, 30.04.2014 Ort, Datum PD Dr. W. Fürbeth

Name und Unterschrift des/der F an der/den Forschungsstelle(n)

Projektleiter(s)

## Zusammenfassung

Das vorliegende Projekt hatte die Entwicklung eines neuartigen Beschichtungsverfahrens für Magnesiumlegierungen zum Ziel, bei welchem durch die Kombination herkömmlicher chemischer Konversionsverfahren mit der Applikation von Nanopartikeln ein verbesserter Korrosionsschutz erreicht werden sollte.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Beimischung wässriger, nanopartikulärer SiO<sub>2</sub>-Dispersionen (Levasil) zu einer sauren, Cr(III)-basierten Konversionslösung (Surtec 650) die Nanopartikel dispergiert bleiben und weder zu einem unmittelbaren Gelieren noch zur Ausfällung neigen. Die Tauchbeschichtung der Legierung AZ31 mit einer solchen Dispersionslösung mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 10% zeigt keine nennenswerte Auswirkung auf die Barriereeigenschaften. Ein SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 8% aber führt im Vergleich zu reinen nanopartikulären Beschichtungen oder reinen Konversionsbeschichtungen mit Surtec 650 zu verbesserten Barriereeigenschaften und Korrosionseigenschaften, wie elektrochemische Impedanzmessungen und Salzsprühtests gezeigt haben.

Mit der Absicht, Lanthanidkationen in ihrer Funktion als Korrosionsinhibitoren in Konversionsschichten einzubringen, wurde die Oberfläche mesoporöser SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel chemisch modifiziert, um eine Einlagerung von Lanthanidkationen zu ermöglichen. Durch Modifizierung der Partikeloberfläche mit Aminofunktionen konnte eine Lanthanideinlagerung von bis zu ca. 40 mg/g erreicht werden. Es wurde außerdem gezeigt, dass die Lanthanidkationen in pH-neutraler, wässriger Umgebung an die Partikel gebunden bleiben, aber ab einem pH-Wert von 4 bis 5 und darunter freigesetzt werden. Aus der Tauchbeschichtung mit einer pH-neutralen Phosphat-Konversionslösung unter Zugabe der inhibitorbeladenen Nanopartikel ergeben sich im Vergleich zur Zugabe unbeladener Nanopartikel jedoch keine Vorteile in Bezug auf die Korrosionseigenschaften. Es ist anzunehmen, dass die Menge der in die Nanopartikel eingelagerten Lanthanidkationen hierfür nicht ausreicht.

Eine Abwandlung des Verfahrens, bei welcher auf dem Werkstoff zunächst per Tauchbeschichtung eine nanopartikuläre Beschichtung aufgebracht und erst im Anschluss daran eine chemische Konversion durchgeführt wird, sollte eine gleichmäßigere Konversion Magnesiumlegierungen ermöglichen, welche mehrphasiger ansonsten auforund unterschiedlicher Reaktivitäten der verschiedenen Legierungsphasen kaum vollständig konvertierbar sind. Auf diese Weise konnte bei der Legierung AZ91 unter Verwendung einer pH-neutralen Phosphat-Konversionslösung tatsächlich eine Konversion der unreaktiveren β-Phase erreicht werden, was bei einfacher Konversion ohne vorherige nanopartikuläre Beschichtung nicht gelang. Allerdings wäre eine weitere Optimierung des Verfahrens vonnöten. da sich hieraus noch keine wesentliche Verbesserung der Korrosionseigenschaften ergab.

## Das Ziel des Vorhabens wurde zum Teil erreicht.

## Gegenüberstellung der Ziele des Antrags mit den erzielten Ergebnissen

Für AZ-Magnesiumlegierungen (Guss- und Knetlegierungen) sollten Schutzschichten entwickelt werden, die sowohl korrosionsschützend wirken als auch umweltverträglich sind und ohne hohen Energiebedarf aufgebracht werden können.

Dies wurde im Fall der Knetlegierung AZ31 erreicht, indem ein herkömmliches Verfahren zur chemischen Konversion durch den Beisatz von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln zum Konversionsbad in seiner korrosionsschützenden Wirkung verbessert wurde. Die verwendeten Nanopartikel sind ökologisch unbedenklich, und die stromlose chemische Konversion ein energieeffizientes Verfahren.

Für mehrphasige AZ-Legierungen sollte im speziellen ein Verfahren entwickelt werden, welches eine gleichmäßigere und vollständigere chemische Konversion der Substratoberfläche ermöglicht. Durch die Aufbringung einer nanopartikulären Grundierung vor der Durchführung der chemischen Konversion konnte auf der Legierung AZ91 eine Konversion der Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>-Ausscheidungen ( $\beta$ -Phase) erreicht werden, was ohne vorhergehende nanopartikuläre Grundierung nicht möglich war. Die vollständigere Konversion hatte jedoch keine merklichen Auswirkungen auf die Korrosionseigenschaften.

Selbstheilende Eigenschaften, wie sie von Chromatierschichten bekannt sind, sollten durch den Einbau umweltverträglicher Korrosionsinhibitoren wie Lanthaniden erreicht werden. Im vorliegenden Projekt wurde versucht, dies mit der Verwendung von Nanopartikeln und der damit verbundenen Verbesserung der Barriereeigenschaften der Konversionsschichten zu kombinieren. Zu diesem Zweck wurde die Oberfläche mesoporöser SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel chemisch dahingehend modifiziert, dass sie Lanthanidkationen an sich binden können. So konnte eine Beschickung besagter Partikel mit bis zu ca. 4% Lanthanid erreicht werden. Die Freisetzung des Korrosionsinhibitors geschieht pH-induziert bei einem pH unterhalb von 4 bis 5. Diese Partikel wiederum konnten durch Beimischung zum Konversionsbad in chemische Konversionsschichten eingebracht werden. Allerdings erwies sich die Beschickung mit Lanthanid noch als zu gering, so dass über die Verbesserung durch die beigesetzten Nanopartikel hinaus keine weitere Steigerung der Korrosionseigenschaften durch die Lanthanidkationen festgestellt werden konnte.

## Innovativer Beitrag der erzielten Ergebnisse

Die Kombination der Abscheidung von nanopartikulären Schichten mit gleichzeitiger Passivierung des Basismaterials durch chemische Konversion ist nach Literaturlage im Rahmen des vorliegenden Projektes erstmals durchgeführt worden.

Durch die aufgezeigte Modifizierung von Nanopartikeln, welche ihre Beschickung mit Korrosionsinhibitoren in Form von Lanthanidkationen erlaubt, eröffnet sich das Potenzial, Konversionsschichten mit selbstheilenden Eigenschaften zu versehen, ohne dabei auf die Verwendung toxischer Substanzen angewiesen zu sein.

Das vorgestellte Verfahren zur nanopartikulären Grundierung des metallischen Werkstoffs mit anschließender chemischer Konversion ist noch nicht ausgereift, bietet aber prinzipiell die Möglichkeit, auch solche Legierungen mit Konversionsschichten zu überziehen, auf denen es aufgrund von Phasenausscheidungen mit hohen Potentialdifferenzen und/oder aufgrund störender Legierungsbestandteile mit den gebräuchlichen Verfahren schwer ist, eine gleichmäßige Konversion der Metalloberfläche zu erzeugen.

# Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung der erzielten Ergebnisse für KMU

Die chemische Konversion ist eine etablierte Vorbehandlungsmethode der Oberflächentechnik. Die hier entwickelten Prozesse unterscheiden sich in ihrer Durchführung relativ wenig von den Methoden wie sie derzeit bei den meisten Beschichtern eingesetzt werden. Das bedeutet, dass bestehende Anlangen (eventuell mit geringer Modifikation) für die hier entwickelten Verfahren, die durch einfache Tauchprozesse realisierbar sind, eingesetzt werden können.

Die aufgezeigte Verbesserung der Korrosionseigenschaften von Konversionsbeschichtungen durch Kombination mit Nanopartikeln hat das Potenzial, zu einer gesteigerten Nachfrage für Magnesiumlegierungen zu führen. Bisher stehen der breiteren Verwendung von Magnesiumlegierungen entweder eine zu hohe Korrosionsanfälligkeit oder zu hohe Kosten für effizientere Korrosionsschutzmaßnahmen im Wege. Das aufgezeigte Verfahren scheint einen guten Kompromiss aus verbesserten Korrosionseigenschaften und moderater Kostensteigerung für die Herstellung darzustellen.

Der dargestellte Ansatz zur Verwendung von Lanthaniden als Korrosionsinhibitoren kann bei weiterer Optimierung eine ökologisch und physiologisch unbedenkliche Alternative zur Chromatierung darstellen. Dies trägt nicht nur den gesetzlichen Anforderungen Rechnung sondern erleichtert auch die Sicherheitsvorkehrungen und die Abfallentsorgung. Die nicht-toxische Zusammensetzung erleichtert außerdem eine Verwendung, bei der es zum Kontakt mit dem Menschen kommen kann, z.B. als Gehäusematerial für mobile Geräte.

Im Gegensatz zu Aluminium werden Magnesiumgehäuse und andere Bauteile oft noch in vergleichsweise kleinen Stückzahlen hergestellt und beschichtet. Dies wird daher überwiegend von kleinen Firmen und Lohnbeschichtern durchgeführt. Gerade Magnesiumlegierungen finden aber auch eher im hochpreisigen Segment ihren Einsatz. Daher können hier gerade die kleinen und mittelständischen Firmen besonders gut von dem hohen Wertschöpfungspotenzial profitieren. Da es sich – mit Ausnahme der Synthese korrosionsinhibitor-beladener Nanopartikel – insgesamt um relativ einfache Verfahren handelt, könnten die hier dargestellten Ergebnisse dazu beitragen, das Wertschöpfungspotenzial und damit die Rentabilität zu erhöhen.

Aus diesem Projekt profitierende Firmen sind zum einen die Magnesiumhersteller und Legierungsentwickler (Fachgebiet: Werkstoffe bzw. Materialien, Metallerzeugung), die von einer gesteigerten Nachfrage nach Magnesium profitieren. Aus dem Bereich Chemie profitieren die Dispersions- bzw. Nanopartikelhersteller. Auf der Verfahrensseite profitieren die Entwickler von Konversionsverfahren und die Beschichter, welche die Ergebnisse in Ihre Verfahren mit übernehmen können. Schließlich profitieren als industrielle Endverbraucher Firmen aus dem Bereich der Konstruktion (Fahrzeugbau, Maschinenbau und Elektrotechnik), durch die verbesserten Eigenschaften des Verfahrens (Korrosionsschutz, Umweltverträglichkeit, Energieeinsparung).

## Transfer der Forschungsergebnisse

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Sitzungen des projekt- begleitenden Ausschusses	Diskussion der Resul- tate und Steuerung durch KMU-Interessen	In den Forschungsstellen oder in den Unter- nehmen	Halbjährlich während der gesamten Projektlaufzeit
Berichte im Arbeitskreis "Korrosion und Korrosions- schutz von Aluminium und Magnesium" der GfKORR e.V.	Breitere Diskussion der Resultate und Einbin- dung weiterer KMU	AK-Sitzungen in Unter- nehmen oder For- schungseinrichtungen	25.04.2012 17.04.2013
Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kon- takt zu weiteren KMU	OTTI-Fachforum Metallkorrosion, GfKORR-Jahrestagung, EUROCORR, DFI-Stiftungstag	Frühjahr 2012 - Herbst 2013
Internetdarstellung der For- schungsergebnisse mit lau- fender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	laufend
Angebot an KMU-Mitarbeiter zur zeitlich begrenzten Mitarbeit am KWI	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektarbeit an der Forschungsstelle	2013

#### a) Spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum	
Schlussbericht im GfKORR-AK	Breitere Diskussion der Resultate	AK-Sitzung	09.04.2014	
Abschlusspublikation in Fachzeitschriften	Verbreitung der For- schungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	Metalloberfläche, Jahrbuch Oberflächentechnik	2014	
Internetdarstellung der Forschungsergebnisse und Downloadmöglichkeit	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	Sommer 2014	
Übernahme von Ergeb- nissen in die akade- mische Lehre	Schulung des industriel- len Nachwuchses	RWTH Aachen	WS 2014/2015	
Übernahme von Ergeb- nissen in den DECHEMA- Weiterbildungskurs "Korrosionsschutz"	Weiterbildung industrieller und behördlicher Mitar- beiter	Seminar im DECHEMA- Haus	Herbst 2014	

b) Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Ende des Vorhabens

# Tagungsbeiträge

W. Fürbeth, B. Tigges, F. Feil, A. McSloy Combination of chemical conversion with water-based nanoparticle coatings for the corrosion protection of magnesium alloys EUROCORR 2012, Istanbul, 9. – 13. September 2012

D. Tabatabai, B. Tigges, F. Feil, W. Fürbeth Combining the application of nanoparticle based coatings with chemical conversion treatments for the corrosion protection of Mg alloys EUROCORR 2013, Estoril, 1. – 5. September 2013

# **Schutzrechte**

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

# **Förderhinweis**

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nr. 17250 N gefördert.

# <u>Gliederung</u>

1	EINL	EITUNG	1
2	AUF	GABENSTELLUNG	5
3	ERG	EBNISSE UND DISKUSSION	6
	3.1	Funktionalisierung von SiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln mit Lanthanidkationen	6
	3.1.1	. Oberflächenmodifizierte Trägerpartikel	6
	3.1.1	. pH-induzierte Lanthanid-Freisetzung	7
	3.2	EINSTUFIGER PROZESS ZUR NANOPARTIKULÄREN VERSTÄRKUNG VON KONVERSIONSSCHICHTEN	۹ ۱
	3.2.1	. Vorversuche zu rein partikulären Beschichtungen auf AZ31	9
	3.2.2	2. Stabilität nanopartikulärer Dispersionen in saurer Konversionslösung	14
	3.2.3	B. Hybrid-Konversionsschichten mit einfachen SiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln	15
	3.2.4	A. Hybrid-Konversionsschichten mit inhibitorbeladenen SiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln	20
	3.3	ZWEISTUFIGER PROZESS FÜR LEGIERUNGEN MIT HÖHEREN ALUMINIUMGEHALTEN	22
	3.3.1	. Vorversuche zu rein partikulären Beschichtungen auf AZ91	22
	3.3.2	2. Phosphat-Konversionsschichten mit vorhergehender nanopartikulärer Grundierung	24
	3.3.3	3. Cr(III)-Konversionsschichten mit vorhergehender nanopartikulärer Grundierung	25
4	EXP	ERIMENTELLES	27
	4.1	VERWENDETE MAGNESIUMLEGIERUNGEN UND DEREN VORBEHANDLUNG:	27
	4.2	VERWENDETE SUBSTANZEN UND CHEMIKALIEN	27
	4.3	FUNKTIONALISIERUNG VON NANOPARTIKELN	27
	4.4	NANOPARTIKULÄRE BESCHICHTUNGEN	28
	4.5	CHEMISCHE KONVERSION	29
	4.6	Messmethoden	29
5	LITE	RATURVERZEICHNIS	31

# 1 Einleitung

Die chemische Konversion gehört zu den wichtigsten Oberflächenvorbehandlungen und Korrosionsschutzmaßnahmen für Eisen- und Nicht-Eisenwerkstoffe und ist ausschlaggebend für eine gute, gleichmäßige, abschließende Beschichtung. Die Konversion ist ein elektrochemischer Prozess und erfolgt im Normalfall für Magnesium unter sauren Bedingungen. Hierbei löst sich das Metall anodisch auf:

 $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2 e^{-}$ 

Gleichzeitig entsteht an der Kathode Wasserstoff:

 $2 \text{ H}^{+} + 2 \text{ e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$ 

Diese Reaktion hat verschiedene Auswirkungen<sup>[1]</sup>. Alle Oberflächenverunreinigungen (Öl, Staub, Schleifpartikel etc.) werden entfernt und eine einheitliche, gleichmäßig benetzbare Oberfläche entsteht. Durch die Metallauflösung steigen die Konzentration der Metallionen sowie der pH-Wert an der Oberfläche. Dies hat zur Folge, dass an der Phasengrenze das Löslichkeitsprodukt der Metallionen mit OH<sup>-</sup> und/oder verschiedenen Gegenionen aus dem Elektrolyt überschritten wird und sich so eine amorphe bzw. nanokristalline Schutzschicht bildet. Diese Konversionsschicht ist bei Magnesiumlegierungen normalerweise etwa 1 bis 5 µm dick<sup>[2, 3]</sup> und besteht hauptsächlich aus oxidischen und hydroxidischen Verbindungen der Konversionslösung und des metallischen Substrats. An der Oberfläche der Schicht befinden sich Poren von üblicherweise etwa 50 nm Durchmesser, welche die Schicht beinahe vollständig durchdringen. Lediglich an ihrer Unterseite befindet sich eine etwa 5 nm dünne, kontinuierliche Sperrschicht<sup>[4]</sup>. Aufgrund ihrer hohen Porosität bilden Konversionsschichten einen guten Haftgrund für organische Lacke und werden in der Regel nachträglich versiegelt<sup>[5]</sup>.

Durch ein stromloses Tauchverfahren wird die Metalloberfläche direkt in die Korrosionsschutzschicht überführt (konvertiert). Haftprobleme der Schicht selber treten meist nicht auf. Auch wenn es nicht abzustreiten ist, dass Anodisierprozesse in der Regel dickere, besser sowohl gegenüber Abrasion als auch Korrosion schützende Schutzschichten erzeugen, so liegt ein wesentlicher Vorteil der Konversionsverfahren darin, dass sie einfacher durchzuführen und kostengünstiger sind.

Die Chromatierung ist das lange Zeit weitverbreitetste Konversionsverfahren. Hier wird mittels eines chromathaltigen Elektrolyten eine oxidische Schutzschicht aufgebaut, die neben den Oxiden des Basismetalls auch Cr(VI) und evtl. schwerlösliches Cr(III) enthält, wie z.B. im DOW-7<sup>®</sup>-Verfahren. Diese Konversionsschichten bieten nicht nur eine exzellente Korrosionsschutzbarriere, sondern verfügen auch über selbstheilende Eigenschaften. Diese beruhen darauf, dass im Falle einer Verletzung der Schicht und nachfolgender Korrosion das relativ gut lösliche Cr(VI) in Lösung gehen kann. Vor allem bei niedrigen pH-Werten ist Cr(VI) ein starkes Oxidationsmittel und kann durch das Metallsubstrat zu Cr(III) reduziert werden<sup>[6, 7]</sup>. Durch die damit verbundene pH-Erhöhung fällt das schwerlösliche Cr(OH)<sub>3</sub> irreversibel aus und versiegelt den Defekt<sup>[8, 9]</sup>. Ein ähnlich gutes Konversionsverfahren, das gleichzeitig diese gute Barrierewirkung und selbstheilende Eigenschaften kombiniert, ist derzeit noch nicht bekannt. Gerade die selbstheilende Eigenschaften sind es, die nur schwer mit alternativen Methoden nachzuvollziehen sind. Obgleich es noch kein adäquates Alternativverfahren gibt,

ist die Chromatierung aufgrund der hohen Toxizität von Cr(VI) heutzutage nicht mehr vertretbar und in Neufahrzeugen bereits ganz verboten (Richtlinie 2000/53/EG). Gleiches gilt für den Bereich der Elektrogeräte, aber auch andere Industriezweige versuchen möglichst auf Cr(VI) ganz zu verzichten, nicht zuletzt auch wegen der immer höheren Auflagen und kostenintensiven Entsorgung von Abfällen. Der Handlungsbedarf ist hier derart groß, dass selbst vor aufwendigen Methoden nicht zurückgeschreckt wird. Ein Beispiel hierzu ist der Einbau von inhibitorgefüllten Nanokapseln in entsprechende chromatfreie Schutzschichten, die bei Verletzung der Schicht gezielt aktive Substanzen freisetzen können, die dann den Korrosionsprozess unterdrücken <sup>[10, 11]</sup>.

Viele alternative, sogenannte chromatfreie Konversionsverfahren enthalten Cr(III) und haben gute Schutzeigenschaften<sup>[12]</sup>. Allerdings sind auch diese, da sie Schwermetallionen enthalten, nicht vollständig unbedenklich. Ähnliches gilt für das MAGPASS-COAT<sup>®</sup>-Verfahren. Hier entsteht durch Tauchen der Bauteile in einer chromfreien, anorganischen, wässrigen Passivierungslösung eine Konversionsschicht mit einer Dicke unterhalb von 1 µm, die aus Oxiden von Bestandteilen der Passivierungslösung sowie des Grundwerkstoffes besteht. Hier werden allerdings neben Molybdaten auch Vanadate verwendet<sup>[13]</sup>, deren Einsatz trotz guter Schutzeigenschaften umwelttechnisch auch nicht unbedenklich ist.

Weit verbreitet für Magnesiumlegierungen ist mittlerweile ein zirconium- und titanbasiertes Verfahren (z.B. NOVOCOAT<sup>®</sup> und ALODINE<sup>®</sup>). Ausgehend von Hexafluorotitanaten und -zirconaten wird hier im Konversionsprozess eine anorganische Schutzschicht aus Titan- und Zirconiumfluoriden und Magnesiumhydroxid gebildet<sup>[14]</sup>. Diese Schichten haben teilweise sehr gute Schutzeigenschaften, reichen aber vor allem wegen mangelnder selbstheilender Eigenschaften noch nicht an die Gelbchromatierung heran. Auch hier ist vor allem die Entstehung von fluoridhaltigen Abwässern bei der Herstellung nicht unbedenklich, da diese teuer entsorgt werden müssen.

Weitere Konversionsverfahren, die ansatzweise industriell für Magnesium eingesetzt werden können, basieren auf Stannat (DOW), Phospat (DOW-18<sup>®</sup>) bzw. Phosphat-Permanganat oder Lanthaniden (Seltenen Erden). Nachteil bei einzelnen Verfahren ist, dass die Lösungen nicht langzeitstabil sind, sich erst bei höheren Temperaturen (40-80 °C) auftragen lassen oder keine ausreichenden selbstheilenden Eigenschaften aufweisen<sup>[15]</sup>. Vor allem Stannat-Konversionen haben dafür den Vorteil, dass sie im Alkalischen aufgebracht werden können. Die beste Korrosionsschutzwirkung erhält man bei pH 12,5. Darüber steigt zwar die Schichtdicke, aber die Körnung der Schicht wird gröber<sup>[16]</sup>.

Zunehmende Bedeutung, vor allem in der wissenschaftlichen Literatur, finden vor allem die Lanthanide, insbesondere Cer. Diese haben die Eigenschaft, ähnlich wie Cr(III) schwerlösliche Verbindungen zu bilden. Leider fehlt bei ihnen die reiche Redoxchemie von Chrom, bei der auf besserlösliche Oxidationstufen zurückgegriffen werden kann.

Vor allem Salze der frühen Lanthanide, insbesondere von Cer und Lanthan sind im sauren bis neutralen Milieu bedingt gut löslich, fallen aber bei höheren pH-Werten als schwerlösliche Oxide/Hydroxide aus. Sie wirken daher als kathodische Korrosionsinhibitoren. Vor allem Cer ist noch relativ günstig und gesundheitlich und umwelttechnisch unbedenklich. Daher wird versucht, diese Verbindungen auch in Konversionsverfahren für Magnesium, mitunter in Kombination mit Phosphaten, einzusetzen<sup>[17]</sup>. Der endgültige Durchbruch konnte hier aber noch nicht erzielt werden.

Da es sich auch bei der stromlosen Konversion um elektrochemische Prozesse handelt, kann auch hier eine inhomogene Phasenstruktur für eine uneinheitliche Schichtbildung sorgen. Da hier keine Polarisation des Substrats vorliegt, kann dieser Effekt sogar noch stärker sein, d.h. an anodischen Bereichen findet eine verstärkte Metallauflösung statt und an kathodischen Bereichen eine verstärkte pH-bedingte Abscheidung der Konversionsschicht. Auch dies könnte zu einer ungleichmäßigen Schichtbildung führen.

Auch eine gleichzeitige Abscheidung von Nanopartikelschichten zusammen mit chemischer Konversion ist denkbar, und die Übergänge zwischen den beiden Verfahren sind fließend. Bei der chemischen Konversion wird das Ausfallen schwerlöslicher Metallsalze durch die Auflösung des Substrats und die damit verbundene Erhöhung des pH-Werts an der Oberfläche ausgelöst. Eine Erhöhung des pH-Werts kann auch die Aggregation von Nanopartikeln verursachen. Bei der Abscheidung von basischen, kolloidalen SiO<sub>2</sub>-Lösungen auf Zinkfolie geht man von diesem Prozess aus<sup>[18]</sup>. Zink wird aufgelöst und an der Substratoberfläche wird der pH-Wert angehoben. Dadurch kommt es hier gezielt zur Partikelaggregation. Andere Quellen führen die Schichtbildung auf die Adsorption von Zinkionen auf den Nanopartikeln und die damit verbundene Destabilisierung der kolloidalen Lösung und Partikel-Aggregation zurück<sup>[19]</sup>. Beiden Modellen ist aber gemein, dass letztlich die Auflösung des Metalls für die Schichtbildung verantwortlich ist. Da hier der gleiche Effekt für Konversion und Abscheidung verantwortlich ist, kann man dies nutzen, um in geeigneten Elektrolyten auf galvanisiertem Stahl SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel auf der Zinkschicht mit in die Konversionsschicht einzubauen, um so deren Qualität und Schutzeigenschaften zu verbessern<sup>[20, 21]</sup>. Auch wenn hier ein Hauptbestandteil der Schichten aus SiO<sub>2</sub>-Partikeln besteht, kann man doch durch die Auflösung des Substrats und den Einbau von Zinkionen von einer chemischen Konversion sprechen. Ein weiteres Beispiel ist die Zugabe von kolloidalem SiO<sub>2</sub> bei der Chromatierung von galvanisiertem Stahl, welche zu einer Verbesserung der selbstheilenden Eigenschaften führt<sup>[21]</sup>.

Auch für eine Magnesiumlegierung (AZ91) gibt es einen ersten Ansatz für die Kombination von Nanopartikelschichten und Konversion<sup>[22]</sup>. Bei pH 2 wird hier die Aggregation der Partikel überwiegend durch den Zusatz von Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und weniger durch einen Anstieg des pH-Werts ausgelöst. Ein Prozess, der in basisch stabilisierten Dispersionen bzw. kolloidalen Lösungen stattfindet, ist für Magnesium nicht bekannt.

Beim Anodisierprozess von AZ91 in 1,0 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> führt die Zugabe eines sauren, polymeren SiO<sub>2</sub>-Sols zu einer Erhöhung der Schichtdicke und einer Verbesserung der Korrosionsresistenz<sup>[23-26]</sup>. Die erhaltenen Schichten sind dichter und einheitlicher. Da im Gegensatz zu basisch stabilisierten, partikulären Solen die Teilchen bei niedrigem pH keine ausgeprägte negative Ladung tragen, ist die elektrophoretische Migration und Deposition hier vermutlich vernachlässigbar. Auch wenn bei der chemischen Konversion keine ausgeprägte elektrophoretische Wanderung stattfindet, könnten somit trotzdem Nanopartikel die Lücken in Konversionsschichten füllen und so die Schutzwirkung optimieren.

Die chemische Konversion von Magnesiumlegierungen erfolgt überwiegend bei niedrigen pH-Werten, da hier durch die stärkere Metallauflösung schneller dicke Schichten erzielt

werden können. Dem entgegen steht aber die Stabilität der entsprechend gebildeten Oxidschicht. Diese steigt mit dem pH-Wert. Je nach Autor werden ab pH 10 bzw. pH 12 besser isolierende, wasserärmere Schichten gebildet. Allerdings ist hier der stromlose Konversionsprozess stark verlangsamt bzw. der Arbeitsbereich überschneidet sich mit dem Passivbereich von Magnesium (siehe Pourbaix-Diagramm). Um dichte, stabile Schichten zu erhalten, wäre daher ein möglichst hoher pH-Wert ideal.



Abb. 1: Potential-pH (Pourbaix) Diagramm von Magnesium in Wasser bei 25 °C [27].

Bei allen Methoden, die auf elektrochemischen Prozessen beruhen, sei es galvanische Abscheidung oder anodische Oxidation, ist bei Magnesiumlegierungen eine inhomogene Phasenstruktur mit Problemen behaftet. Auch wenn kein äußerer Strom notwendig ist, handelt es sich bei der chemischen Konversion um einen elektrochemischen Prozess. Gerade weil hier kein äußeres Feld die Polarisation unterstützt, können relativ große Potentialunterschiede zwischen unterschiedlichen Phasen zu einer inhomogenen Schichtausbildung führen. Dieses Phänomen ist vor allem für Magnesiumlegierungen vom Typ AZ gut untersucht.

Die korrosionsschützenden Eigenschaften der Chromatierung als Konversionsverfahren sind nach wie vor unerreicht. Ähnlich gute Schutzwirkungen können auf Magnesiumlegierungen bis heute nur mit der Plasmaoxidation erreicht werden. Diese Verfahren sind sehr teuer und aufwendig und ihnen fehlt vor allem meist auch die Selbstheilung als wesentliche Eigenschaft. Dies erklärt die Vielzahl an Veröffentlichungen und Projekten, die sich mit diesem Thema und der Suche nach einem adäquaten Ersatz beschäftigen und ist auch ein wesentlicher Aspekt in vorliegendem Projekt.

# 2 Aufgabenstellung

Für AZ-Magnesiumlegierungen (Guss- und Knetlegierungen) sollen Schutzschichten entwickelt werden, die sowohl korrosionsschützend wirken als auch umweltverträglich sind und ohne hohen Energiebedarf aufgebracht werden können. Eine nachträgliche organische oder anorganische Versiegelung soll möglich sein, ist aber nicht Schwerpunkt der hier durchzuführenden Arbeiten.

In diesem Projekt besteht der Lösungsansatz für die Problematik in der Kombination von nanopartikulären Schichten und chemischer Konversion. Hierbei sollen zwei verschiedene Ansätze untersucht werden:

- A) ein einstufiger Prozess, v.a. f
  ür Legierungen mit niedrigen Aluminiumgehalten, bei dem die chemische Konversion in Nanopartikeldispersionen durchgef
  ührt wird und die Partikel gleichzeitig eingebaut werden;
- B) ein zweistufiger Prozess, der auch f
  ür Legierungen mit h
  öheren Aluminiumgehalten geeignet sein soll, bei dem zun
  ächst eine por
  öse Nanopartikelschicht aufgetragen wird, die dann eine gleichm
  ä
  ßige chemische Konversion erm
  öglicht.

Nach Möglichkeit soll in beiden Prozessen bei höheren pH-Werten als in gängigen Konversionsverfahren gearbeitet werden, um die Schutzwirkung der Mg<sup>2+</sup>-haltigen Deckschicht zu verbessern. Die Nanopartikel sollen dazu beitragen, die Schichtdicke sowie den Schichtzusammenhalt zu steigern. Vor allem im Prozess B) sollte es möglich sein, durch die Vorbehandlung den Einfluss unterschiedlicher Oberflächenpotentiale zu verringern und ein gleichmäßiges Schichtwachstum zu erleichtern.

Im Rahmen dieses Projekts wird auf eine Verbesserung der Barrierewirkung durch eine höhere Schichtdichte und weniger Risse gesetzt. Aber auch die selbstheilenden Eigenschaften von Chromatierschichten sollen durch den Einbau umweltfreundlicherer Korrosionsinhibitoren (v.a. Lanthaniden) bestmöglich ersetzt werden.

#### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Funktionalisierung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit Lanthanidkationen

Für die angestrebten, nanopartikelverstärkten Konversionsschichten sollen neben einfachen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln auch solche Partikel eingesetzt werden, welche als Träger für Korrosionsinhibitoren fungieren können. Durch die Verwendung inhibitorbeladener Nanopartikel sollen die Korrosionseigenschaften der Hybridschichten verbessert werden.

In der Literatur wird vielfach über den Einsatz von Lanthanidkationen als Korrosionsinhibitoren für Stahl, Aluminium und auch Magnesium berichtet<sup>[17, 29–39]</sup>. Diese Inhibitorklasse sollte auch im Zuge des vorliegenden Projektes zum Einsatz kommen.

Eine Herausforderung bestand hierbei darin, diese Korrosionsinhibitoren einerseits an Nanopartikel zu binden, welche im Folgenden Teil der Hybrid-Konversionsschichten werden sollten, und andererseits eine Freisetzung der Inhibitoren bei korrosiven Bedingungen zu erlauben.

## 3.1.1. Oberflächenmodifizierte Trägerpartikel

Als Trägermaterial für als Korrosionsinhibitoren einzusetzende Lanthanidkationen wurden kommerzielle, mesoporöse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel der Firma US Research Nanomaterials verwendet. Diese Partikel weisen laut Herstellerangabe eine Größe von 15 bis 20 nm auf sowie eine spezifische Oberfläche von ca. 640 m<sup>2</sup>/g. Um die Affinität dieser Partikel für Kationen zu erhöhen, wurde ihre Oberfläche über eine Kondensationsreaktion mit einem Silan mit einer Aminofunktion versehen. Die Umsetzung wurde mit einem Silan mit einer einzelnen Aminofunktion sowie mit einem Silan mit 3 Aminofunktionen durchgeführt (Abb. 2).



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

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

auf das Aufnahmevermögen der Nanopartikel für Lanthanidkationen zu überprüfen, wurden sowohl unmodifizierte Partikel als auch die mit einer einfachen bzw. dreifachen Aminofunktion modifizierten Partikel jeweils für 24 h in einer 10 mM  $Eu(NO_3)_3$ -Lösung gerührt und danach durch Filtration wieder von der Lösung abgetrennt. Die Lösungen wurden mittels AAS auf ihren Europiumgehalt hin untersucht, woraus sich das spezifische Absorptionsvermögen der drei Partikelsorten errechnen ließ (Abb. 3).



Abb. 3: Spezifisches Absorptionsvermögen modifizierter und unmodifizierter Partikel für Europiumionen.

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

#### 3.1.1. pH-induzierte Lanthanid-Freisetzung

Es wurde untersucht, wie schnell und vollständig die an funktionalisierte Partikel gebundenen Europiumionen in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Mediums wieder an die Umgebung abgegeben werden. Zu diesem Zweck wurden mit einer einfachen Aminofunktion versehene und anschließend mit Europium beladene Partikel in HCI-Lösungen unterschiedlicher pH-Werte zwischen 0 und 5 gerührt. Die Lösungen wurden in einer Versuchsreihe nach jeweils 5 min und in einer weiteren Versuchsreihe nach jeweils 30 min durch Filtration von den Partikeln separiert und mittels AAS auf ihren Europiumgehalt hin untersucht. Die sich hieraus ergebenden Mengen an freigesetztem Europium sind in Tabelle 1 dargestellt und in Abb. 4 gegen den pH-Wert aufgetragen.

рН	0	1	2	3	4	5
Eu-Freisetzung	15 32	12 45	10.07	7 28	2.30	-0 45
nach 5 min [mg/g]	10,02	12,40	10,07	7,20	2,00	0,40
Eu-Freisetzung	17 27	16.08	13.88	11 73	1 88	0.51
nach 30 min [mg/g]	17,27	10,00	13,00	11,75	1,00	-0,31

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



Abb. 4: Menge des freigesetzten Europiums in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Zeit.

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

# 3.2 Einstufiger Prozess zur nanopartikulären Verstärkung von Konversionsschichten

Das Ziel dieses Ansatzes ist es, durch die Beimischung von Nanopartikeln in das Konversionsbad eine chemische Konversion mit gleichzeitiger Einbettung der Nanopartikel in die entstehende Oxidschicht zu bewirken. Durch die Nanopartikel sollen die Korrosions- und die mechanischen Eigenschaften der Konversionsschicht verbessert werden. Darüber hinaus sollen durch die Einbringung von Nanopartikeln, welche mit Korrosionsinhibitoren beladen sind, selbstheilende Eigenschaften erreicht werden.

# 3.2.1. Vorversuche zu rein partikulären Beschichtungen auf AZ31

Es wurde zunächst eine Reihe von rein nanopartikulären Beschichtungen ohne Kombination mit chemischer Konversion durchgeführt. Diese sollten in Bezug auf ihre Barriere- und Korrosionseigenschaften als Referenz für die zu entwickelnden Hybridschichten dienen. Als Nanopartikelguelle wurde in den folgenden Versuchen Levasil 200/40 verwendet, eine

Als Nanopartikeliquelle wurde in den folgenden Versuchen Levasi 200/40 verwendet, eine kommerziell erhältliche, wässrige Dispersion von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit einer nominellen Größe von 15 nm. Die gewünschte Partikelkonzentration wurde durch Verdünnen mit H<sub>2</sub>O eingestellt. In bestimmten Fällen wurde der pH-Wert der Dispersionslösung durch Zugabe von KOH-Lösung (5%) angepasst. Die Beschichtung der AZ31-Bleche erfolgte per Tauchbeschichtung. Nach einer variablen Verweilzeit in der Dispersionslösung wurden die Bleche mit einer Geschwindigkeit von 40 mm/min herausgezogen und anschließend im Exsikkator getrocknet.

# a) Nanopartikuläre Beschichtung unter alkalischen, nicht-korrosiven Bedingungen

Die unverdünnte Nanopartikeldispersion weist einen pH-Wert von 10 auf. Bei Verdünnung auf für die Tauchbeschichtung sinnvolle Konzentrationen im Bereich von 1 bis 8% sinkt der pH auf Werte zwischen 9 und 9,7. In diesen pH-Bereichen bildet sich auf Magnesium noch keine stabile Mg(OH)<sub>2</sub>-Schicht aus, und tatsächlich ist während der Tauchimmersion Gasentwicklung an der Probenoberfläche zu beobachten. Für einen reinen, ungestörten Tauchbeschichtungsprozess ohne Beeinflussung durch Korrosions- bzw. Konversionsprozesse ist ein höherer pH-Wert nötig, bei dem die Ausbildung einer stabilen Mg(OH)<sub>2</sub>-Schicht auf der Probenoberfläche möglich ist.

Deshalb wurde in einer ersten Versuchsreihe der pH der Dispersionslösungen durch Zugabe von KOH-Lösung (5%) auf den Wert 10,5 eingestellt. In diesem Bereich zeigt sich während der Tauchbeschichtung auf der Probenoberfläche keine Gasentwicklung mehr. Der Nanopartikelgehalt der Dispersionslösungen betrug 1%, 3% bzw. 8%. Die Proben wurden jeweils für 10 Minuten eingetaucht.

Nach der Tauchbeschichtung und dem Trocknen im Exsikkator wurden an den Proben EIS-Messungen in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung durchgeführt. Diese Messungen erfolgten jeweils nach 26-stündiger Immersion in der Testlösung. Die Spektren sind in Abb. 5 dargestellt.



Abb. 5: EIS-Spektren von beschichteten (blau) und unbeschichteten (grau) AZ31-Proben. EIS-Messung nach 26stündiger Immersion in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Unabhängig von der Nanopartikelkonzentration in der Dispersionslösung (1%, 3% oder 8%) zeigt sich durch die nanopartikuläre Beschichtung keine nennenswerte Auswirkung auf die Barriereeigenschaften der Proben. Die Spektren der beschichteten Proben sind mit denen unbeschichteter Referenzproben (in grau dargestellt) nahezu identisch. Insbesondere ist bei allen Proben ein stark induktives Verhalten bei niedrigen Frequenzen auszumachen, welches gemeinhin auf die aktive Korrosion der Probe zurückgeführt wird. Die nanopartikuläre Beschichtung aus deutlich alkalischer Dispersionslösung bewirkt somit keine Verbesserung der Barriereeigenschaften.

#### b) Nanopartikuläre Beschichtung unter korrosiven Bedingungen

Prizipiell ist es denkbar, dass ein gewisser korrosiver Angriff auf das Magnesiumsubstrat den Prozess der nanopartikulären Tauchbeschichtung unterstützen kann. Die Korrosion führt zu einem pH-Anstieg zunächst in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche. Dieser pH-Anstieg wiederum könnte eine Agglomerierung und Ausfällung der Nanopartikel in diesem Bereich und somit eine effizientere Beschichtung der Metalloberfläche bewirken. Deshalb wurde eine zweite Versuchsreihe ohne Anhebung des pH-Werts der Dispersionslösungen durchgeführt. Die pH-Werte betrugen 9,0 für die 1%ige Dispersion, 9,5 für die 3%ige Dispersion und 9,7 für die 8%ige Dispersion.

10

Abb. 6 zeigt REM-Aufnahmen der Oberfläche einer Probe, welche aus einer 8%igen Dispersion beschichtet wurde. Die linke Abbildung zeigt den zentralen Bereich der Probe, die rechte Abbildung den Randbereich. Während im zentralen Bereich die Schleifriefen auf der Probenoberfläche noch deutlich sichtbar sind, ist dies im Randbereich der Probe nicht der Fall. Dies ist ein Hinweis auf eine inhomogene Dickenverteilung der Beschichtung zugunsten des Randbereichs. Bestätigt wird dies durch EDX-Messungen in den dargestellten Bereichen (Abb. 7). Diese zeigen im zentralen Bereich der Probe hauptsächlich Magnesium (74%) und nur wenig Silizium (6%), während im Randbereich der Probe kaum noch Magnesium detektiert wird (1%), dafür aber fast ausschließlich SiO<sub>2</sub> (33% Si, 66% O). Die offensichtliche Inhomogenität der partikulären Beschichtung ist möglicherweise auf eine zu hohe Viskosität der 8%igen SiO<sub>2</sub>-Dispersion zurückzuführen.



Abb. 6: REM-Aufnahmen im zentralen Bereich (links) und Randbereich (rechts) nach Beschichtung aus 8%iger SiO<sub>2</sub>-Dispersionslösung bei pH 9,7 für 5 min.



Abb. 7: EDX-Spektren (10 keV), aufgenommen im zentralen Bereich (links) und im Randbereich (rechts) nach Beschichtung aus 8%iger SiO<sub>2</sub>-Dispersionslösung bei pH 9,7 für 5 min.

Bei Verwendung einer 3% igen SiO<sub>2</sub>-Dispersion ergibt sich eine offenbar relativ dicke, aber auch rissige Schicht, wie die REM-Aufnahme in Abb. 8 zeigt. Die EDX-Aufnahme in Abb. 9 bestätigt, dass es sich um eine relativ dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht handeln muss (32% Si, 67% O). Bei dieser Partikelkonzentration ergibt sich eine dicke Beschichtung über die gesamte Oberfläche. Diese ist aber rissig, was vermutlich auf eine zu hohe Schichtdicke zurückzuführen ist.



Abb. 8: REM-Aufnahme nach Beschichtung aus 3% iger SiO<sub>2</sub>-Dispersionslösung bei pH 9,5 für 5 min.



**Abb. 9:** EDX-Spektrum (10 keV), aufgenommen nach Beschichtung aus 3%iger SiO<sub>2</sub>-Dispersionslösung bei pH 9,5 für 5 min.

Mit einer 1%igen SiO<sub>2</sub>-Dispersionslösung wurde sowohl bei 5-minütiger als auch bei 15minütiger Immersionszeit beschichtet. Die REM-Aufnahmen zeigt Abb. 10. In beiden Fällen zeigt sich ein recht homogenes Bild der Oberfläche. Ebenso sind bei beiden Proben die Schleifriefen der Metalloberfläche noch erkennbar, was für eine relativ dünne SiO<sub>2</sub>-Beschichtung spricht. Das etwas weniger scharfe Relief der Probe, welche für 15 min behandelt wurde, lässt allerdings auf eine etwas höhere Schichtdicke schließen. Deutlicher wird dies aus den EDX-Spektren (Abb. 11). Während nach einer Immersionszeit von 5 min noch 17% Magnesium detektiert werden und nur 27% Silizium, sind es nach einer Immersionszeit von 15 min nur noch 2% Magnesium und bereits 33% Silizium.



**Abb. 10:** REM-Aufnahmen nach Beschichtung aus 1%iger SiO<sub>2</sub>-Dispersionslösung bei pH 9,7 für 5 min (links) und 15 min (rechts).



**Abb. 11:** EDX-Spektren (10 keV), aufgenommen nach Beschichtung aus 1%iger SiO<sub>2</sub>-Dispersionslösung bei pH 9,7 für 5 min (links) und 15 min (rechts).

Die Ergebnisse legen eine Beschichtung aus einer 1%igen SiO<sub>2</sub>-Dispersionslösung mit einer Immersionsdauer von 15 min nahe. Unter diesen Bedingungen konnte eine augenscheinlich homogene und vollständige, zugleich aber auch rissfreie SiO<sub>2</sub>-Beschichtung erreicht werden. Dennoch zeigen EIS-Messungen an ebensolchen Proben allerdings wiederum keine Verbesserung der Barriereigenschaften durch die SiO<sub>2</sub>-Beschichtung (Abb. 12).



Abb. 12: EIS-Spektren von aus 1%iger Dispersion für 15 min beschichteten (blau) und unbeschichteten (grau) AZ31-Proben. EIS-Messung nach 26-stündiger Immersion in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Weder unter korrosiven, noch unter passiven Bedingungen konnte durch SiO<sub>2</sub>-partikuläre Tauchbeschichtung eine Verbesserung der Barriereeigenschaften von AZ31 erreicht werden. Im Falle der Beschichtung unter korrosiven Bedingungen konnte bei der Wahl der richtigen Dispersionskonzentration zwar eine gleichmäßige und rissfreie Beschichtung erreicht werden. Diese weist aber keine nennenswerten Barriereeigenschaften auf.

# 3.2.2. Stabilität nanopartikulärer Dispersionen in saurer Konversionslösung

Eine wichtige Voraussetzung für die chemische Konversion mit gleichzeitiger Einlagerung von Nanopartikeln in die entstehende Konversionsschicht in einem einzigen Behandlungsschritt ist die Dispergierbarkeit der Nanopartikel in der Konversionslösung. Die Stabilität solcher Dispersionen wurde deshalb wie folgt untersucht.

Ein Konzentrat SurTec 650 (Cr(III)-basierte Konversionslösung) wurde entsprechend der Anwendungsempfehlung mit Wasser und wässrigen, nanopartikulären SiO<sub>2</sub>-Dispersionen auf 20% verdünnt. Hierbei wurden zunächst verschiedene Dispersionen gewählt (Levasil 200/40 (pH 9), Levasil 200E/20 (pH 2,5) und Levasil 200B/30 (pH 5,5)). Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt wurde zunächst auf 10 Gew.-% eingestellt, wobei zuerst SurTec verdünnt und dann die Dispersion zuzugeben wurde. Der pH-Wert wurde mittels pH-Papier gemessen.

Es ergeben sich zunächst stabile Dispersionen, ein Ausfallen oder Gelieren ist nicht zu beobachten. Die Partikelgrößen variieren nur wenig (Tabelle 2), sind aber aufgrund der Messmethode nur in verdünnten Dispersionen zu messen (dynamische Lichtstreuung). Nur Levasil 200/40 trübt nach mehreren Stunden aufgrund des hohen pH ein.

Levasil	200/40	200E/20	200B/30
pH (vorher, 10 % SiO <sub>2</sub> )	10	2.5	5.5
pH (nachher)	8	4	5
Partikeldurchmesser (nm, vorher, verd.)	7,1	7,6	11,4
Partikeldurchmesser (nm, nachher, verd.)	13,2	7,8	7,5
Viskosität (mPas, vorher, 10 % SiO <sub>2</sub> )	1,3	1,35	1,3
Viskosität (mPas, nachher)	1,3	1,35	1,3

 Tabelle 2: Eigenschaften der mit Nanopartikel-Dispersion versetzten Surtec 650-Lösungen.

Aufgrund des pH-Arbeitsbereichs wurde für die weiteren in Kapitel 3.2.2. dargestellten Untersuchungen Levasil 200E gewählt. Der pH-Wert wurde mittels 5% iger Schwefelsäure bzw. 1% NaOH auf 3,6 eingestellt (SurTec-Bedingungen).

Die Stabilität wurde auch in Bezug auf den pH untersucht. 10% SiO<sub>2</sub> / 20% SurTec-Lösung ist zwischen pH 3 und pH 12 stabil.

Auch die Viskosität der Dispersionen wurde bestimmt. Hierbei unterscheidet sich auch nach mehreren Stunden eine verdünnte Levasil 200E-Dispersion nicht von Vergleichsproben mit 20% Sur-Tec (Abb. 13). Die Partikel scheinen nicht zu aggregieren. Ein Zusatz von Magnesiumnitrat (auf 20mM), durch den die Veränderung der Lösungszusammensetzung durch die chemische Konversion der Magnesiumoberfläche simuliert werden soll, hat ebenfalls keine Auswirkung auf das rheologische Verhalten.

Eine Konversion mit Levasil 200E (10% SiO<sub>2</sub>) / 20% SurTec-Lösung im Arbeitsbereich pH 3,6 ist daher innerhalb der untersuchten Zeiträume möglich. Die Stabilität der nanopartikulären Konversionslösungen über längere Zeiträume ist nicht untersucht worden.



Abb. 13: Viskositätsmessungen im Verlauf von 1000 Minuten an reinem Levasil 200E und Mischungen mit Surtec 650.

## 3.2.3. Hybrid-Konversionsschichten mit einfachen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

AZ31-Proben wurden durch Tauchimmersion in Konversionslösungen mit darin dispergierten Nanopartikeln beschichtet. Beschichtungsparameter waren die Konversionszeit (2-3 min), die Ziehgeschwindigkeit (40 bzw. 60 mm/min) und der Feststoffgehalt (6, 8 und 10%). Hohe Feststoffgehalte, schnelle Ziehgeschwindigkeiten und lange Tauchzeiten ergeben eher rissige Proben. Relativ rissfreie Proben werden bei 6% SiO<sub>2</sub>, 60 mm/min und 2-3 min Tauchzeit erhalten.

Die meisten Proben wurden mittels Lichtmikroskop auf ihre Rissigkeit hin kontrolliert (Abb. 14).



SurTec 650 + Levasil 200E, pH 3.6

Abb. 14: Lichtmikroskopaufnahmen nanopartikulär modifizierter Surtec 650-Konversionsschichten (SiO<sub>2</sub>-Gehalt, Tauchzeit und Ziehgeschwindigkeit sind im jeweiligen Bild angegeben).

Proben wurden außerdem elektrochemisch untersucht. OCP- und I/E-Messungen zeigen keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Proben (Abb. 15 und Abb. 16, aufgrund der dicht beieinander liegenden Kurven erfolgt keine Zuordnung einzelnder Messungen zu den untersuchten Proben). Abweichende Messungen (s. Abb. 16) sind nicht reproduzierbar.



Abb. 15: OCP-Messungen an folgenden Proben: reines Surtec 650, Surtec 650 + 10 Gew.-% Levasil 200, Surtec 650 + 8 Gew.-% Levasil 200, Surtec 650 + 10 Gew.-% Levasil 200 (gesintert bei 250°C).



Abb. 16: I/E-Messungen an folgenden Proben: reines Surtec 650, Surtec 650 + 10 Gew.-% Levasil 200, Surtec 650 + 8 Gew.-% Levasil 200, Surtec 650 + 10 Gew.-% Levasil 200 (gesintert bei 250°C).

Allerdings ergeben sich bei EIS-Messungen deutliche Unterschiede. Reine SurTec 650-Schichten haben nach 30 min in 0.005 M NaCl einen Schichtwiderstand von ca. 2 k $\Omega$  und zeigen bei niedrigen Frequenzen einen deutlichen induktiven Anteil, welcher auf Metallauflösung zurückzuführen ist (Abb. 17). Bei einem SiO<sub>2</sub>-Anteil von 10% zeigt sich, mit Ausnahme einer nicht reproduzierbaren Messung mit sehr hohem Schichtwiderstand, keine nennenswerte Verbesserung der Barriereeigenschaften. Des Weiteren treten auch hier induktive Anteile auf. Bei einem SiO<sub>2</sub>-Anteil von 8% zeigt sich allerdings eine deutliche Erhöhung des Schichtwiderstands auf ca. 8 bis 10 k $\Omega$ . Das Auftreten einer zweiten kapazitiven Zeitkonstante spricht für das Vorhandensein einer zusätzlichen, effektiven Barriereschicht. Induktive Anteile treten hier nicht mehr auf, es gibt keine Anzeichen von Metallauflösung.

Bei Salzsprühuntersuchungen (DIN ISO 9227, 5% NaCl und 35 °C) zeigen sich SurTecbeschichtete Proben kaum korrosionsbeständiger, als unbeschichtete Proben (visuelle Auswertung nach 4 h, 25 h, 2 d und 7 d). Deutlich beständiger zeigen sich Proben, welche mit SurTec und 8% SiO<sub>2</sub> (2 und 3 min) behandelt worden sind (Abb. 18 bis Abb. 20). Nach 4 h, 25 h sowie nach 2 d ist hier der Korrosionsangriff gegenüber den unbehandelten bzw. mit reiner Surtec 650-Lösung behandelten Proben deutlich verringert. Nach 7 d ist aber auch bei den nanopartikulär modifizierten Beschichtungen bereits beinahe die gesamte Oberfläche von Korrosion erfasst.

Die Modifizierung von Surtec 650-Konversionslösungen bereits mit einfachen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln kann sich sowohl in EIS-Messungen als auch in Salzsprühtests durch verbesserte Barriere- und Korrosionseigenschaften bemerkbar machen.



Abb. 17: EIS-Untersuchungen in 0,005 M NaCl an reinem Surtec 650 und kombinierten Nanopartikel-Konversionsschichten.



Abb. 18: Salzsprühuntersuchungen an reinen und kombinierten Konversionsschichten mit Surtec 650 nach 4 h und 25 h.



Abb. 19: Salzsprühuntersuchungen an reinen und kombinierten Konversionsschichten mit Surtec 650 nach 4 h und 2 d.



Abb. 20: Salzsprühuntersuchungen an reinen und kombinierten Konversionsschichten mit Surtec 650 nach 4 h und 7 d.

#### 3.2.4. Hybrid-Konversionsschichten mit inhibitorbeladenen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

In einem nächsten Schritt wurde untersucht, inwieweit sich die korrosionsinhibierende Wirkung durch Nanopartikel, welche der Konversionslösung beigemischt wurden, noch steigern lässt, indem Nanopartikel verwendet werden, welche Korrosionsinhibitoren tragen.

Für diese Untersuchungen wurden die in Kapitel 3.1 diskutierten, mit einer einfachen Aminofunktion modifizerten, mesoporösen Nanopartikel verwendet, welche außerdem mit Ce<sup>3+</sup>-Ionen beschickt wurden. Diese Partikel werden fortan als "Ce-NH<sub>2</sub>-NP" bezeichnet. Da diese Partikel die gebundenen Ce<sup>3+</sup>-Ionen bereits bei pH 4 bis 5 freisetzen, war eine Anwendung für die bei pH 3 bis 4 durchzuführende Surtec 650-Konversion nicht möglich. Deshalb wurde für die folgenden Versuche eine eigens formulierte, wässrige Konversionslösung verwendet, welche 50 mM Borsäure und 50 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> enthält und auf einen pH von 7 eingestellt wird. In dieser Konversionslösung wurden die inhibitorbeladenen Nanopartikel zu einem Anteil von 1,1% dispergiert. Die Immersionszeit für die Konversion von AZ31 betrug 24 h. Abb. 21 zeigt WDX-basierte Elementmaps des Querschliffs einer derart behandelten Probe. Deutlich wird die Einbringung der SiO2-Nanopartikel in der gesamten Konversionsschicht. Der Siliziumanteil an der Zusammensetzung der Oxidschicht beträgt ca. 1 at%. Cer lässt sich mittels WDX dagegen nur vereinzelt in der Oxidschicht nachweisen. In Anbetracht der relativ geringen Einbringung von Nanopartikeln in die Oxidschicht und der nur schwachen Beladung der Nanopartikel mit Lanthanid (siehe Kapitel 3.1), ist es allerdings nicht verwunderlich, dass mittels der nicht sehr empfindlichen WDX-Analyse nur vereinzelt Cer registriert werden kann.



Abb. 21: WDX-basierte Elementmaps für Sauerstoff (unten links), Silizium (oben rechts) und Cer (unten rechts) nach Konversion in 50 mM H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und 50 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 7) mit 1,1% Ce-NH<sub>2</sub>-NP für 24 h.

Trotz des offenbar nur sehr geringen Lanthanideintrags in die Oxidschichten wurde dessen Bedeutung für die Korrosionseigenschaften der Probe untersucht. Neben weiteren Konversionen unter Einsatz Ce<sup>3+</sup>-beladenener Nanopartikel wurden als Referenz außerdem Konversionen durchgeführt, bei welchen die Konversionslösung ebenfalls mit den chemisch modifizerten Partikeln aus Kapitel 3.1, hier aber ohne abschließende Beschickung mit Ce<sup>3+</sup> ("NH<sub>2</sub>-NP") durchgeführt wurden. Die konvertierten Oberflächen der Proben wurden jeweils angeritzt und anschließend für 22 h in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit pH 3,4 ausgelagert. Der pH wurde auf diesen Wert eingestellt, um eine Freisetzung der Inhibitoren durch die Nanopartikel zu ermöglichen. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben vor und nach der Immersion zeigt Abb. 22. Hier ist jedoch kein Unterschied im Korrosionsangriff durch die Einbringung von Ce<sup>3+</sup> festzustellen. Auch REM-Aufnahmen der Risse nach der Auslagerung (Abb. 23) zeigen keinen Einfluss durch die eingebrachten Ce<sup>3+</sup>-Ionen. Darüber hinaus lässt sich mittels EDX kein Cer im Bereich der Schadstelle nachweisen.

Eine weitere Verbesserung der Korrosionseigenschaften durch die Einbringung inhibitorbeladener Nanopartikel anstelle einfacher Nanopartikel konnte somit nicht erreicht werden. Es ist anzunehmen, dass dies auf den geringen Lanthanidgehalt in den beladenen Nanopartikeln zurückzuführen ist (Kapitel 3.1).



Abb. 22: Lichtmikroskopische Aufnahmen (50-fache Vergrößerung) von AZ31 nach Phosphat-Konversion mit Einbau von Nanopartikeln ohne eingelagertes Ce<sup>3+</sup> (links) bzw. Nanopartikeln mit eingelagertem Ce<sup>3+</sup> (rechts). Oben jeweils vor, unten nach Auslagerung in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 22 h.



Abb. 23: REM-Aufnahmen (500-fache Vergrößerung) von AZ31 nach Phosphat-Konversion mit Einbau von Nanopartikeln ohne eingelagertes Ce<sup>3+</sup> (links) bzw. Nanopartikeln mit eingelagertem Ce<sup>3+</sup> (rechts), sowie anschließender Auslagerung in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 22 h.

#### 3.3 Zweistufiger Prozess für Legierungen mit höheren Aluminiumgehalten

Bei dem zweistufigen Prozess wird zunächst eine nanopartikuläre Grundierung auf dem Metallsubstrat aufgetragen und erst im Anschluss daran die chemische Konversion durchgeführt. Dieser Ansatz ist für AZ-Legierungen mit höheren Aluminiumgehalten vorgesehen, welche aluminiumreiche Phasenausscheidungen aufweisen. Die vorangehende nanopartikuläre Grundierung soll eine Umsetzung auch dieser edleren Phasenausscheidungen während der chemischen Konversion unterstützen.

#### 3.3.1. Vorversuche zu rein partikulären Beschichtungen auf AZ91

Zunächst wurden reine nanopartikuläre Beschichtungen auf der Legierung AZ91 durchgeführt, um eine Referenz für die im zweistufigen Verfahren generierten Hybridschichten zu erhalten.

Für die verwendeten Nanopartikeldispersionen wurde auf die Erkenntnisse eines vorangegangenen AiF-Vorhabens (14385 N) zurückgegriffen. In jenem Projekt wurden kommerzielle Nanopartikel (Levasil) durch Beimischung von Sinteradditiven zur wässrigen Dispersion modifiziert, um ihre Sintertemperatur deutlich zu senken und somit eine gewisse Sinterung und Verdichtung damit erzeugter Tauchbeschichtungen bereits bei Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes von Magnesium zu ermöglichen. Mit wässrigen Dispersionen besagter, sinteraktiver Nanopartikel wurden Tauchbeschichtungen auf AZ91 durchgeführt. Anschließend wurden die beschichteten Proben gesintert. Variiert wurden bei der Tauchbeschichtung der Partikelgehalt in der Dispersion und die Immersionsdauer, sowie die Sintertemperatur. Anschließend wurden an jeder Probe über einen Zeitraum von mindestens 20 h eine Reihe von EIS-Messungen in 10 mM NaCI durchgeführt. Der jeweils ermittelte Polarisationswiderstand wurde in Abb. 24 bis Abb. 26 jeweils gegen die Immersionszeit in der Testlösung aufgetragen. Außerdem zeigen diese Abbildungen als Referenz auch jeweils die für eine unbehandelte AZ91-Probe ermittelten Polarisationswiderstände.

Abb. 24 zeigt die Entwicklung der Polarisationswiderstände von Proben, deren Behandlung sich nur in der SiO<sub>2</sub>-Konzentration der verwendeten Nanopartikeldispersion unterscheidet. In Abb. 25 sind die Polarisationswiderstände für Proben dargestellt, welche sich in der Immersionsdauer während der Tauchbeschichtung unterscheiden. In Abb. 26 schließlich ist der Effekt unterschiedlich hoher Sintertemperaturen dargestellt.

Für keinen der untersuchten Parameter (SiO<sub>2</sub>-Konzentration, Immersionszeit während der Tauchbeschichtung, Sintertemperatur) lässt sich ein eindeutiger Trend erkennen. Die Unterschiede innerhalb der einzelnen Messserien sind gering und scheinen eher auf eine geringe Reproduzierbarkeit zurückzuführen sein. Ähnlich wie im Falle der ungesinterten Dispersionsbeschichtungen auf AZ31 (Kapitel 3.2.1) ist durch eine rein partikuläre Beschichtung keine nennenswerte Verbesserung der Barriereeigenschaften erzielbar.



Abb. 24: Entwicklung des Polarisationswiderstands von nanopartikulär beschichtetem AZ91 bei Immersion in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Untersuchung der Abhängigkeit vom Nanopartikelgehalt der Nanopartikeldispersion.



Abb. 25: Entwicklung des Polarisationswiderstands von nanopartikulär beschichtetem AZ91 bei Immersion in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Untersuchung der Abhängigkeit von der Immersionsdauer in der Nanopartikeldispersion.



Abb. 26: Entwicklung des Polarisationswiderstands von nanopartikulär beschichtetem AZ91 bei Immersion in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Untersuchung der Abhängigkeit von der Sintertemperatur.

#### 3.3.2. Phosphat-Konversionsschichten mit vorhergehender nanopartikulärer Grundierung

Chemische Konversion in einer Lösung aus 0,05 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und 0,05 M B(OH)<sub>3</sub> bei pH 7 für 2 Tage führt auf AZ31 zu einer homogenen Konversionsschicht mit einer Dicke von ca. 25 µm. Auf AZ91 entsteht unter gleichen Bedingungen hingegen nur auf der  $\alpha$ -Phase eine homogene Konversionsschicht. Die  $\beta$ -Phase (Mg<sub>17</sub>AI<sub>12</sub>-Ausscheidung) wird hingegen nicht konvertiert (Abb. 27, links).

Durch Aufbringen einer Nanopartikelschicht auf der Metalloberfläche vor der Konversion wird eine Konversion auch in den Bereichen der  $\beta$ -Phase erreicht (Abb. 27, rechts). In diesem Fall kann die Nanopartikelschicht als dunkelgrauer Belag auf der Oberfläche der  $\beta$ -Phase erkannt werden. Die Konversionsschicht auf der  $\beta$ -Phase ist als eine ca. 0,6 µm dicke Schicht zwischen der dunklen Nanopartikelgrundierung und der hellen  $\beta$ -Phase sichtbar. Dagegen ist bei der Probe ohne vorangehende Nanopartikelgrundierung (Abb. 27, links) keine solche Schicht oberhalb der  $\beta$ -Phase erkennbar. Hier wird nur rechts und links von dem Gebiet der  $\beta$ -Phase eine Konversionsschicht im Bereich der  $\alpha$ -Phase gebildet.



**Abb. 27:** REM-Aufnahmen der Querschliffe von Konversionsschichten (0,05 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und 0,05 M B(OH)<sub>3</sub> bei pH 7 für 2 d) auf AZ91, ohne Nanopartikelgrundierung (links) bzw. mit Nanopartikelgrundierung (rechts).

Eine nanopartikuläre Grundierung vor der chemischen Konversion ermöglicht somit eine vollständigere Konversion der Oberfläche von AZ91. Die Auswirkungen hieraus auf das Barriereverhalten wurden per EIS in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung untersucht. Für jede Probe wurde eine Serie von Messungen im Abstand von 2 h durchgeführt. Die hieraus jeweils ermittelten Polarisationswiderstände sind in Abb. 28 gegen die Immersionszeit in der Testlösung aufgetragen.



Abb. 28: Entwicklung des Polarisationswiderstands von AZ91 nach verschiedenen Vorbehandlungen bei Immersion in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Wie zuvor bereits besprochen, führt eine reine SiO<sub>2</sub>-Grundierung zu keiner relevanten Veränderung in den Barriereeigenschaften (siehe Kapitel 3.3.1). Auch die reine Phosphat-Konversion weist den gleichen Polarisationswiderstand auf, wie eine unbeschichtete Probe. Nur die Hybridbeschichtung führt zu einer deutlichen Erhöhung des Polarisationswiderstands, welche allerdings bereits nach ca. 4 h Immersion in der Testlösung weitgehend eingebüßt ist. Die Steigerung der Barriereigenschaften durch die vollständigere Konversion der Metalloberfläche im Fall der zweistufigen Hybridbeschichtung ist also nur von äußerst kurzer Dauer.

#### 3.3.3. Cr(III)-Konversionsschichten mit vorhergehender nanopartikulärer Grundierung

Die Auswirkungen der zweistufigen Hybridbeschichtung auf die Barriereeigenschaften wurden außerdem am Beispiel einer Cr(III)-Konversion durch Surtec 650 untersucht. Analog zu den Untersuchungen zur Phosphatkonversion (Kapitel 3.3.2) wurden wiederum EIS-Serienmessungen in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung im Abstand von 2 h durchgeführt, wobei nach jeder Messung der Polarisationswiderstand ermittelt und gegen die Immersionszeit in der Testlösung aufgetragen wurde (Abb. 29).



Abb. 29: Entwicklung des Polarisationswiderstands von AZ91 nach verschiedenen Vorbehandlungen bei Immersion in 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Anders als die Phosphat-Konversion bewirkt bereits eine einfache Chromat-Konversion eine Steigerung der Barriereeigenschaften. Der Effekt ist allerdings nicht sehr stark ausgeprägt. Bei der Hybridbeschichtung ist zunächst eine weitere Erhöhung der Barriereeigenschaften zu verzeichnen. Allerdings ist auch hier der Effekt zeitlich sehr begrenzt. Bereits nach ungefähr 20 h Immersion in der Testlösung sinkt der Polarisationswiderstand auf das Niveau einer normalen Chromatkonversion.

# 4 Experimentelles

# 4.1 Verwendete Magnesiumlegierungen und deren Vorbehandlung:

Für die Untersuchungen wurden folgende Legierungen verwendet:

- AZ31 (Alcan bzw. MgF): Knet-/Walzlegierung in Form von Blechen (2 mm dick)
- AZ91 (Magontec): Gusslegierung in Form von Barren/Masseln

Die gelieferten Legierungen wurden von der hauseigenen Werkstatt des DECHEMA-Forschungsinstituts auf die benötigte Größe zugeschnitten. Die Abmessungen der Plättchen betrug in der Regel 75 x 20 mm bei einer Dicke von 2 mm.

Um die ursprüngliche Oxidschicht der Plättchen zu entfernen und um eine einheitliche Oberflächenrauheit zu erhalten, wurden die zu beschichtenden Flächen nass mit SiC-Papier bis zu einer Feinheit von P 2400 geschliffen. Danach wurden die Proben mit EtOH und anschließend in  $H_2O$  je 1 min im Ultraschallbad entfettet. Es folgte eine Aktivierung der Oberfläche in verdünnten Säuren. Hierbei wurden die Plättchen im Fall von AZ31 für 10 s in einer Lösung von 2% HNO<sub>3</sub> in Ethanol (Nital) und im Fall von AZ91 für 10 s in einer 1,5%igen Lösung von HNO<sub>3</sub> in Ethylenglykol/ $H_2O$  (3,5:1) geschwenkt. Anschließend wurde gut mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült und die Proben vorsichtig mit Labortüchern getrocknet.

# 4.2 Verwendete Substanzen und Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien wurden in den gebräuchlichen Qualitäten (meist p.a.) von den gängigen Firmen (Sigma-Aldrich, Riedel, Fluka...) bezogen und soweit nicht anders vermerkt ohne weitere Reinigung eingesetzt. SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel wurden als fertige Dispersionen bezogen und eingesetzt. Mit NaOH-stabilisiertem Levasil 200 (40% SiO<sub>2</sub>, 0,4% Na<sub>2</sub>O,  $\emptyset$  ca. 15 nm) wurden die meisten Untersuchungen durchgeführt. Außerdem kamen mesoporöse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikelpulver von US Research Nanomaterials ( $\emptyset$  ca. 20 nm) zum Einsatz.

# 4.3 Funktionalisierung von Nanopartikeln

Die Funktionalisierung mesoporöser Nanopartikel der Firma US Research Nanomaterials erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[40]</sup>: 4,00 g mesoporöse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (US Research Nanomaterials) in 200 mL Toluol wurden im Ultraschallbad so weit wie möglich dispergiert. Nach Zugabe von 16 mL 3-Aminopropyltrimethoxysilan für die Anbringung einer einfachen Aminofunktion bzw. 24 mL 3-Trimethoxysilylpropyl)diethylentriamin für die Anbringung einer dreifachen Aminofunktion wurde für 20 h refluxiert. Die funktionalisierten Partikel wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und nacheinander 3 mal mit EtOH und 3 mal mit Aceton gewaschen. Die funktionalisierten Partikel sowie nicht funktionalisierte Referenzpartikel wurden durch Rühren von jeweils 480 mg in 240 mL 10 mM Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung für 24 h mit Eu<sup>3+</sup> beladen. Das Beladen mit Ce<sup>3+</sup> erfolgte analog unter Verwendung einer Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung. Die Menge des absorbierten Europiums wurde durch Abtrennen der Partikel über Spritzenfilter (0,2  $\mu$ m) und anschließende AAS-Messungen ermittelt. Freisetzungsversuche wurden durchgeführt, indem jeweils 15 mg der beladenen Partikel in 15 mL Testmedium gerührt wurden. Nach Abfiltrieren der Partikel über Spritzenfilter (0,2  $\mu$ m) wurde das freigesetzte Europium mittels AAS quantifiziert.

# 4.4 Nanopartikuläre Beschichtungen

a) Herstellung von Dispersionen sinteraktiver Nanopartikel

Dispersionen sinteraktiver Nanopartikel wurden, ausgehend von Levasil200/40-Dispersionen, auf folgende Weise hergestellt:

Zunächst Ansetzen einer Lösung aus:

- 48,015 g H<sub>2</sub>O
- 1,687 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>
- 0,635 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O
- 0,41 g LiOH
- 0,141 g KOH
- 0,211 g HNO<sub>3</sub> (65%);

Dann Zutropfen von 18,75 g Levasil200/40 unter Rühren;

Schließlich Zutropfen folgender Lösung unter Rühren:

- 5,048 g H<sub>2</sub>O
- 0,506 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O
- 0,070 g HNO<sub>3</sub> (65%).

# b) Nanopartikuläre Beschichtung mittels Tauchbeschichtung (Dip-Coating)

Die Beschichtung der Proben mit Nanopartikeln erfolgte per Tauchbeschichtung aus den präparierten nanopartikulären Dispersionen. Bei der Dip-Coating-Technik wird das Substrat in das Beschichtungsmedium eingetaucht und mit konstanter Geschwindigkeit herausgezogen. Das Beschichtungsmedium bleibt am Substrat haften. Durch langsames, kontinuierliches Herausziehen des Substrats aus dem Beschichtungsmedium können dünne, gleichmäßige Schichten erzeugt werden. Mit den verwendeten Dip-Coatern (LotOriel KSV DC und KSV DX 2S) lässt sich die Ziehgeschwindigkeit einstellen. Die sich ergebende Schichtdicke verhält sich hierbei proportional zur Ziehgeschwindigkeit.<sup>[28]</sup> Meist wurde eine Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/min gewählt. Nach der Tauchbeschichtung wurden die Proben bis zur weiteren Verwendung im Exsikkator gelagert.

# c) Thermische Behandlung

Zur Verdichtung der nanopartikulären Tauchbeschichtungen wurden die Proben in einem Ofen (Carbolite CWF11) unter einer Atmosphäre aus synthetischer Luft gesintert. Die Aufheizrampe betrug 5 K/min. Die Sintertemperatur betrug zwischen 200 und 350 °C bei einer Haltezeit von 120 min. Die Abkühlung erfolgte frei im ausgeschalteten Ofen (deutlich langsamer als 5 K/min).

# 4.5 Chemische Konversion

# a) Cr(III)-Konversion (pH 3,6)

Gemäß Herstellerempfehlung wurde die SurTec650-Konversionslösung mit Wasser auf einen Gehalt von 20% verdünnt (unter Einbeziehung von ggf. zugegebener nanopartikulärer Dispersion) und der pH durch Zugabe von 1% NaOH-Lösung oder 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung auf 3,6 eingestellt. Die Lösung wurde auf 40 °C temperiert, bevor die zu beschichtende Probe für 2 oder 3 min in die Lösung eingetaucht wurde. Danach wurde die Probe mit auf 40 °C temperiertem Wasser gespült, mit Labortüchern vorsichtig getrocknet und bis zur weiteren Verwendung im Exsikkator aufbewahrt.

# b) Phosphat-Konversion (pH 7)

Eine Lösung von 0,05 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und 0,05 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> wurde durch Zugabe von 1% NaOH-Lösung auf 7 eingestellt. Zur Generierung von Hybridschichten wurde die Lösung mit 1,1% der modifizierten Nanopartikel versetzt und zur vollständigeren Dispergierung mit einem Ultraschallbad behandelt. Die zu behandelnde Probe wurde für 1 d oder 2 d eingetaucht und danach mit Wasser gespült, mit Labortüchern vorsichtig getrocknet und bis zur weiteren Verwendung im Exsikkator aufbewahrt.

# 4.6 Messmethoden

# a) Partikelcharakterisierung

Größe und Größenverteilung von Nanopartikeln können durch dynamische Lichtstreuung bestimmt werden (Malvern Zetasizer Nano ZS). Hierbei wird die winkelabhängige Streuung von Laserlicht in Dispersionen gemessen. Eine Autokorrelationsfunktion berechnet aus der durch die Brownsche Bewegung hervorgerufenen Intensitätsfluktuation die Teilchendurchmesser (nm- bis unterer µm-Bereich).

## b) Dispersionscharakterisierung

Die Viskosität der Dispersionen wurde mit einem Brookfield Rotationsrheometer (DV-III Ultra, Low Viscosity Drehmomentbereich) mit Kleinprobenadapter (Kammer 13R, Spindel Typ SC4-18) untersucht. Die Messungen wurden bei 23 °C und 50 Umdrehungen/Minute durchgeführt.

## c) Schichtcharakterisierung

Lichtmikroskopische Untersuchungen der beschichteten Substrate wurden mit einem Zeiss Axio Imager Z1m Mikroskop durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Untersuchungen wurden mit einem Philips XL40 durchgeführt.

# d) Impedanzspektroskopie

Für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde ein Zahner Zennium Potentiostat verwendet. Die Messungen wurden im Frequenzbereich  $2 \cdot 10^4$  bis  $1 \cdot 10^{-1}$  bzw.  $5 \cdot 10^{-3}$  Hz mit einer Amplitude von 10 mV durchgeführt. Die zu messende Probe wurde zwischen zwei Edelstahlplatten eingespannt. Zwischen Probe und Edelstahlplatten

eingeklemmte Silikonscheiben verhinderten den direkten Kontakt zwischen beiden Metallen. Durch eine kreisrunde Aussparung von 2,0 cm<sup>2</sup> in einer der beiden Edelstahlplatten war der exponierte Bereich der Proben genau definiert. Die Gegenelektrode war aus Platin und als Referenz diente eine Kalomel-Bezugselektrode.

# e) Salzsprühtests

In Salzsprühtests wurden in einer 400 Liter-Bewitterungskammer (Erichsen Testing Equipment, Corrotherm 610) verschiedene beschichtete und unbeschichtete Proben nach ISO 9227 (ehemals DIN 50021 und DIN 53167) auf ihre Beständigkeit im Salznebel geprüft. Dazu wurden die Kanten beschichteter und unbeschichteter Proben mit einem Harz versiegelt, um nur ebene Flächen auszulagern. Die Proben wurden in einem Winkel von 65° in einer Haltung in der Mitte der Kammer bei 35 °C mit einer 5%igen NaCI-Lösung bewittert. In regelmäßigen Abständen wurden die Proben herausgenommen, fotografiert und bewertet, bevor sie wieder zurück in die Kammer kamen. Die Bewertung der Proben erfolgte optisch.

# f) pH-Wert

Bestimmungen des pH-Werts wurden mit einem InoLab Multi 740 durchgeführt.

# g) Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Atomabsorptionsspektroskopie wurde mit einem Perkin Elmer 1100B durchgeführt.

#### 5 Literaturverzeichnis

- Heitbaum, J. Mikro- und Nanoschichten f
  ür den Korrosionsschutz: Konversionsschichten. Die Aktuelle Wochenschau der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) 19. 2006. Ref Type: Report
- [2] B. L. Mordike, T. Ebert. Mater. Sci. Eng. A 2001, 302(1), 37-45.
- [3] B. L. Mordike, T. Ebert. Mater. Sci. Eng. A 2001, 302(1), 37-45.
- [4] J. E. Gray, B. Luan. J. Alloys and Comp. 2002, 336, 88-113.
- [5] J. Heitbaum. *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 43-52.
- [6] L. Xia, E. Akiyama, G. S. Frankel, R. McCreery. J. Electrochem. Soc. 2000, 147(7), 2556-2562.
- [7] E. Akiyama, A. J. Markworth, J. K. McCoy, G. S. Frankel, L. Xia, R. L. McCreery. J. Electrochem. Soc. 2003, 150(2), B83-B91.
- [8] A. Suda, T. Shinohara. ISIJ International 2002, 42(5), 540-544.
- [9] M. W. Kendig, R. G. Buchheit. Corr. 2003, 59(5), 379-400.
- [10] D. G. Shchukin, H. Möhwald. small 2007, 3(6), 926-943.
- [11] D. Tabatabai, F. Feil, G. Grundmeier, P. Thissen, W. Fürbeth. Self-Healing Anodizing Coatings for Corrosion Protection of Wrought Alloys: Incorporation of Nanocontainers into Growing Anodizing Layers, In: (Ed.: K.-U. Kainer), *Magnesium - 8th International Conference on Magnesium Alloys and their Application,* Weinheim, Wiley-VCH, **2009**, pp. 980-986.
- [12] H. Bhatt, A. Manavbasi, D. Rosenquist. Metal Finishing 2009, 107(6), 39-47.
- [13] P. Kurze. Oberflächen Polysurfaces 2003, 44(6), 8-9.
- [14] A. Nowak, R. Seidel. Galvanotechnik 2004, 102(7), 1724-1730.
- [15] J. Pietschmann. Magnesiumwerkstoffe, In: Industrielle Pulverbeschichtung Grundlagen, Anwendungen, Verfahren, **2010**, pp. 288-292.
- [16] C. S. Lin, H. C. Lin, K. M. Lin, W. C. Lai. Corrosion Science 2006, 48, 93-109.
- [17] A. L. Rudd, C. B. Breslin, F. Mansfeld. Corrosion Science 2000, 42, 275-288.
- [18] R. P. Socha, J. Fransaer. Thin solid films 2005, 488(1-2), 45-55.
- [19] T. N. T. Phan, N. Louvard, S. A. Bachiri, J. Persello, A. Foissy. Colloids and Surfaces A 2004, 244(1-3), 131-140.
- [20] R. P. Socha, N. Pommier, J. Fransaer. Surf. Coat. Technol. 2007, 201(12), 5960-5966.
- [21] G. Kong, J. Lu, H. Wu. Journal of Rare Earths 2009, 27(1), 164-168.
- [22] S.-J. Kim, Y. Zhou, R. Ichino, M. Okido, S. Tanikawa. Metals and Materials International 2003, 9(2), 207-213.
- [23] W. Li, L. Zhu, Y. Li. Surf. Coat. Technol. 2006, 201, 1085-1092.
- [24] W. Li, L. Zhu, H. Liu. Surf. Coat. Technol. 2006, 201, 2573-2577.
- [25] W. Li, L. Zhu, H. Liu. Surf. Coat. Technol. 2006, 201, 2505-2511.
- [26] L. Zhu, Y. Li, W. Li. Surf. Coat. Technol. 2008, 202(24), 5853-5857.
- [27] M. Pourbaix. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, 1974, p. 139.
- [28] L. Landau, B. Levich. Acta Physicochimica U. R. S. S. 1942, XVII(1-2), 42-54.
- [29] F. El-Taib Heakal, O. S. Shehata, N. S. Tantawy Corrosion Science 2012, 56, 86-95.
- [30] C. S. Lin, S. K. Fang Journ. Elec. Soc. 2005, 152, B54-B59.
- [31] M. F. Montemor, A. M. Simoes, M. G. S. Ferreira, M. J. Carmezim *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 1806-1814.
- [32] F. Zanotto, V. Grassi, A. Frignani, F. Zucchi Mat. Chem. Phys. 2011, 129, 1-8.
- [33] A. K. Mishra, R. Balasubramaniam Corrosion Science 2007, 49, 1027-1044.
- [34] M. Bethencourt, F. J. Botana, M. A. Cauqui, M. Marcos, M. A. Rodriguez, J. M. Rodriguez-Izquierdo *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, 250, 455-460.
- [35] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira *Journ. Electrochem. Soc.* 2008, 155, C169-C177.
- [36] A. J. Aldykewicz, H. S. Isaacs, A. J. Davenport J. Electrochem. Soc. 1995, 142, 3342-3350.

- [37] A. J. Davenport, H. S. Isaacs, M. W. Kendig *Corrosion Science* **1991**, *32*, 653-663.
  [38] Y. C. Lu, M. B. Ives *Corrosion Science* **1995**, *37*, 145-155.
  [39] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu *Corrosion Science* **2008**, *50*, 2635-2645.

- [40] J. Wang, J. Coll. Int. Sci. 2010, 349, 293-299.