

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Nr. 1: Karl-Winnacker-Institut, Frankfurt am Main

Nr. 2: Universität Paderborn, Paderborn

Nr. 3: DECHEMA Forschungsinstitut, Frankfurt am Main

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **358 ZN**

***Selbstheilende Korrosionsschutzschichten für Magnesiumknetlegierungen
durch Anodisierung unter Einbau inhibitorgefüllter Nanopartikel***

(Bevolligungszeitraum: 01.06.2010 - 31.12.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Frankfurt am Main, 27.03.2013

Ort, Datum

PD Dr. W. Fürbeth

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

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass sich auf AZ31 bei Immersion in einem korrosiven Medium, das sowohl SO_4^{2-} als auch Ce^{3+} enthält, cerhaltige Oxidschichten ausbilden, welche zu einer deutlich verbesserten Korrosionsresistenz führen. Durch die Verwendung der Phosphonsäure P17 (ODPA, Octadecylphosphonic acid) konnte eine hydrophobe, selbstorganisierende Monolage gebildet werden, die sowohl auf der Magnesiumknetlegierung AZ31, als auch auf MgO Einkristallen zu einer deutlichen Verbesserung im Korrosionsschutz führte.

Als Träger für die in die anodischen Oxidschichten einzubringenden Lanthanidkationen wurden mesoporöse SiO_2 -Nanopartikel gewählt, deren Oberfläche mit einer Aminofunktion modifiziert wurde, um das Ladevermögen für Lanthanide zu erhöhen. Darüber hinaus ist die Freisetzung der an die modifizierten Partikel gebundenen Kationen pH-kontrolliert und findet erst unterhalb eines pH zwischen 4 und 5 statt.

Bereits im Zuge des DFG-Vorhabens FE 1047/2-1+GR 1709/8-1 im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 1168 gelang die Einbringung von SiO_2 -Nanopartikeln in anodische Oxidschichten durch Dispergieren der Nanopartikel im Anodisierbad und Anodisieren bei äußerst geringen Spannungen von etwa 2 bis 3 V. Im Zuge der hier besprochenen Arbeiten wurde gezeigt, wie sich der Nanopartikeleintrag in die Oxidschichten durch Variation der KOH-Konzentration und des Partikelgehalts im Anodisierbad erhöhen lässt. Auch die Einbringung von oberflächenmodifizierten und mit Ce^{3+} beladenen, mesoporösen SiO_2 -Nanopartikeln ist gelungen. Allerdings zeigen sich noch keine verbesserten Korrosionseigenschaften durch die Einbringung von Ce^{3+} , was vermutlich an dem immernoch recht niedrigen Lanthanidgehalt der modifizierten Partikel liegt. Das nächste Ziel sollte also eine Optimierung der Partikelmodifizierung sein, um eine höhere Beladung mit Ce^{3+} zu erreichen.

Der Einsatz von Ultraschall während des Anodisierprozesses hat zu einer Erhöhung des Schichtwachstums geführt. Die Verbesserung ist allerdings sehr gering, so dass es sehr fraglich erscheint, ob der Energieaufwand für den Ultraschalleinsatz das beschleunigte Schichtwachstum wert ist. Der Ansatz, gerichtet Ultraschall unter Vorhandensein von Ce^{3+} -Ionen einzusetzen, führte hingegen auf der Legierung AZ31 zu einer homogenen, schwammartigen Oxidschicht mit deutlich verbesserten Korrosionseigenschaften. Die Minimierung des Energieaufwandes bei der Schichtabscheidung muss Ziel künftiger Forschung sein. Somit ließe sich ein wirtschaftliches, industriell umsetzbares Verfahren entwickeln, das insbesondere KMU enorme Vorteile erbringen könnte.

Das Ziel des Vorhabens wurde zum Teil erreicht.

Gegenüberstellung der Ziele des Antrags mit den erzielten Ergebnissen

Ziele

In dem vorliegenden Projekt sollte ein Verfahren entwickelt werden, das es erlaubt, auf der Magnesiumlegierung AZ31 anodische Oxidschichten mit selbstheilenden Eigenschaften zu generieren. Aufbauend auf Vorarbeiten im Zuge des DFG-Vorhabens FE 1047/2-1+GR 1709/8-1 im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 1168 sollten die selbstheilenden Eigenschaften dadurch erreicht werden, dass in die anodischen Oxidschichten Nanopartikel eingebracht werden, welche wiederum mit korrosionsinhibierenden Substanzen beladen sind. Die korrosionsinhibierende Wirkung der entwickelten Beschichtungen sollte untersucht werden.

Bedingung für den zu entwickelnden Prozess war der Verzicht auf Cr(VI)-Verbindungen zugunsten von weniger bedenklichen Korrosionsinhibitoren. Im speziellen sollte die Eignung von langkettigen organischen Säuren, welche sich zu hydrophoben Monolagen organisieren können, sowie von Lanthanidverbindungen weiter untersucht werden. Ebenso war die Einbringung dieser Substanzen in mesoporösen Nanopartikeln, welche beim Anodisieren als Träger fungieren, sowie deren Freisetzungverhalten zu untersuchen.

Eine weitere Vorgabe für das Projekt war, den Prozess möglichst energie- und kosteneffizient zu gestalten. Im speziellen sollte untersucht werden, ob eine Beschleunigung des Anodisierungsprozesses durch den gleichzeitigen Einsatz von Ultraschall möglich ist, um die Anodisierungsdauer und -kosten zu reduzieren.

Ergebnisse

Es wurde gezeigt, dass Ce^{3+} -Ionen alleine bei AZ31 keine korrosionsinhibierende Wirkung zeigen. Bei Anwesenheit von Sulfat konnte jedoch eine deutliche Inhibierung der anodischen Korrosionsreaktion beobachtet werden. Die Beobachtung, dass Ce^{3+} auf die Anwesenheit eines Co-Inhibitors angewiesen ist, um auf AZ31 seine korrosionsinhibierende Wirkung entfalten zu können, ist für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet äußerst wichtig.

Die Untersuchungen verschiedener langkettiger Carbonsäuren und Phosphonsäuren ergaben, dass mindestens 17 CH_2 -Einheiten in der Alkylkette notwendig sind, um eine selbstorganisierende Monolage zu bilden. Stabilitätsuntersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass die Phosphonsäure P17 (ODPA, Octadecylphosphonic acid) am geeignetsten ist, eine stabile, hydrophobe Monolage zu bilden. Die korrosionsinhibierende Wirkung und Stabilität der Phosphonsäure-Monolage wurde

sowohl auf der Magnesiumknetlegierung AZ31, als auch, zum grundlegenden Verständnis, auf MgO Einkristallen untersucht und bestätigt.

Es ist außerdem gelungen, kommerzielle mesoporöse SiO₂-Nanopartikel chemisch zu modifizieren und dadurch ihre Ladekapazität für Lanthanidkationen deutlich zu erhöhen. Darüber hinaus zeigen die modifizierten Partikel ein pH-kontrolliertes Freisetzungsverhalten für die Lanthanidkationen. Eine Freisetzung geschieht selektiv nur bei einem pH Wert unterhalb von 4 bis 5. Dieses Verhalten könnte bei Materialien nützlich sein, die gerade bei Kontakt mit aciden Medien einer verstärkten Korrosion unterliegen, wie es auch bei Magnesiumlegierungen der Fall ist. Gerade im Falle des Magnesiums wäre es allerdings wünschenswert, wenn die Freisetzung bereits bei etwas höheren pH-Werten einsetzen würde, da die Korrosion des Magnesiums im sauren zwar verstärkt stattfindet, durchaus aber schon im neutralen einsetzt. Eine weitere Optimierung der modifizierten Nanopartikel in dieser Richtung erscheint somit sinnvoll.

Die Einbringung der Nanopartikel in die anodischen Oxidschichten konnte durch systematische Variation der Anodisierbadzusammensetzung optimiert werden. Es wurde gezeigt, dass ein KOH-Gehalt von ca. 1 mol/L und ein Nanopartikelgehalt von von ca. 10 g/L eine effiziente Partikeleinlagerung bei gleichmäßigem, schnellem Schichtwachstum ermöglichen.

Auch die Einbringung der oberflächenmodifizierten, mesoporösen SiO₂-Nanopartikeln ist gelungen. Allerdings zeigten elektrochemische Korrosionsuntersuchungen, dass es für die Korrosionseigenschaften dieser Schichten keine Rolle spielt, ob die eingelagerten Partikel mit Ce³⁺ beladen sind, oder nicht. Dies liegt vermutlich an dem immernoch recht niedrigen Lanthanidgehalt der modifizierten Partikel. Somit dürfte es zielführend sein, die Modifizierung der Partikeloberfläche zu optimieren, um eine deutlich höhere Beladung mit Lanthanidkationen zu erreichen.

Der Einsatz von Ultraschall während des Anodisierens hat nur zu einer geringen Steigerung des Schichtwachstums geführt.

Allerdings wurde im Zuge dieses Projektes ein weiteres Verfahren untersucht, welches auf der ultraschallgestützten Generierung schwammartiger Oxidschichten basiert. Hierbei wurde durch Einwirkung von Ultraschall auf AZ31 in einer wässrigen Cernitrat-Lösung eine poröse, schwammartige Oxidschicht geschaffen. Die Schicht und ihre korrosionsschützende Wirkung wurde durch komplementäre analytische und spektroskopische Methoden untersucht. Sowohl der Einbau von Cer in die Oxidschicht, als auch deren korrosionsinhibierende Wirkung konnten nachgewiesen werden. Die Korrosionsschutzwirkung wurde ebenfalls durch eine Korrosionsprüfung

gemäß ISO 9227 (neutraler Salzsprühnebel), durchgeführt von dem PA-Mitglied SurTec Deutschland GmbH, bestätigt. Derzeitig müssen der Zeitbedarf und der Energiebedarf dieses Ultraschallverfahrens noch hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit optimiert werden. Diesbezüglich besteht jedoch großes Potential, da US-Prozesse bereits in vielen Bereichen der Applikationstechnologie eingesetzt werden.

Transfer der Forschungsergebnisse

a) Spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	Bei einer der Forschungsstellen	27.10.2010 14.12.2011 22.11.2012
Tagungsbeiträge (Vorträge)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	MUST Workshop 2010 (Noordwijk) Annual Meeting of the ISE 2010 (Nizza) Sitzung des GfKORR-Arbeitskreises "Aluminium und Magnesium" 2010 (Garbsen) EUROCORR 2011 (Stockholm) Annual Meeting of the ISE 2012 (Prag)	2010 – 2012
Bericht im Arbeitskreis der GfKORR e.V.	Fortschrittsbericht, Diskussion	Sitzung des GfKORR-Arbeitskreises "Aluminium und Magnesium"	2010
Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz des DECHEMA Forschungsinstituts	laufend
Angebot an KMU-Mitarbeiter zur zeitlich begrenzten Mitarbeit an einer FSt	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	In den Forschungsstellen	2012 – 2013

b) Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Publikationen in Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	Corrosion Science	2013
Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre	Schulung des industriellen Nachwuchses	RWTH Aachen	ab 2013
Einbindung in den DECHEMA- Weiterbildungskurs „Korrosionsschutz – Grundlagen und Anwendungen“	Wissensvermittlung unter Einbeziehung neuester Forschungsergebnisse	DECHEMA- Weiterbildungskurs „Korrosionsschutz – Grundlagen und Anwendungen“	Ab 2013
Schlussbericht im Arbeitskreis der GfKORR e.V.	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Sitzung des GfKORR- Arbeitskreises „Aluminium und Magnesium“ 2013 (Bonn)	17.04.2013
Zusammenfassende Darstellung auf den Internetseiten der Antragsteller	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz des DECHEMA Forschungsinstituts	Mitte 2013
Beratung von Unternehmen bei Versuchen zur Umsetzung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis	Technische Umsetzung		Ab 2013
Verteilung des Abschlussberichtes an PA-Mitglieder durch Fst3	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand an PA-Mitglieder nach Erstellung	April 2013
Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand auf Anforderung bei den Forschungsstellen	Ab April 2013

Bezug zum Verwendungshinweis

Im Berichtszeitraum wurden an Forschungsstelle eins 2 wissenschaftliche Mitarbeiter, an Forschungsstelle zwei 3 wissenschaftliche Mitarbeiter und an Forschungsstelle drei 2 wissenschaftliche Mitarbeiter planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen.

Veröffentlichungen

- D. Tabatabai, S. Janke, F. Feil, P. Thissen, G. Grundmeier, W. Fürbeth, *“Self-healing corrosion protective coatings for magnesium alloys by modifying anodising layers with corrosion inhibitors”*, Proc. (CD-ROM) EUROCORR 2011, Stockholm (2011)

Tagungsbeiträge

- D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, S. Janke, P. Thissen, G. Grundmeier, *“Self-healing coatings for the corrosion protection of magnesium alloys: embedding encapsulated corrosion inhibitors into anodizing layers”*, 2nd MUST-Workshop 2010, Noordwijk, 28.06.2010, Vortrag
- D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, S. Janke, P. Thissen, G. Grundmeier, *„Modified anodizing coatings with self-healing properties for the corrosion protection of magnesium alloys”*, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nizza, 27.09.2010, Vortrag.
- D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, S. Janke, P. Thissen, G. Grundmeier, *„Selbsteheilende Korrosionsschutzschichten für Magnesiumknetlegierungen durch Anodisierung unter Einbau inhibitorgefüllter Nanopartikel“*, 33. Sitzung des GfKORR-Arbeitskreises *„Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“*, Garbsen, 27.10.2010, Vortrag.
- D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, S. Szillies, M. Wiesener, G. Grundmeier, *„Self-healing corrosion protective coatings for magnesium alloys by modifying anodising layers with corrosion inhibitors”*, EUROCORR 2011, Stockholm, 06.09.2011, Vortrag.
- D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, Szillies, M. Wiesener, G. Grundmeier, *„Self-healing corrosion protective coatings for magnesium alloys by modifying anodising layers with corrosion inhibitors”*, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Prag, 21.08.2012, Vortrag.

-
- S. Janke, P. Thissen, N. Buitkamp, N. Fink, G. Grundmeier, “Adsorption and surface chemistry of corrosion protecting organic acids on magnesium alloy AZ31 and MgO single crystals”, GRS/GRC 2010, New London, 24.-30.07.2010, Poster
 - S. Szillies, P. Thissen, G. Grundmeier, D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, „Adsorption and surface chemistry of corrosion protecting organic acids on magnesium alloy AZ31 and MgO single crystals”, EUROCORR 2011, Stockholm, 06.09.2011, Vortrag
 - M. Wiesener, S. Szillies, P. Thissen, G. Grundmeier, D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, „Combined electrochemical and surface analytical studies of self-healing protective layers on Magnesium alloys”, EUROMAT 2011, Montpellier, 12.-15.09.2011, Poster
 - M. Wiesener, S. Szillies, G. Grundmeier, D. Tabatabai, F. Feil, W. Fürbeth, „Monomolecular chemisorbed layers for the temporary corrosion protection of magnesium alloys“, GRS/GRC 2012, New London, 07.-13.07.2012, Poster
 - S. Szillies, P. Thissen, G. Grundmeier, “ Adsorption and surface chemistry of corrosion protecting organic acids on magnesium alloy AZ31 and MgO single crystals”, Materials Science Engineering 2012, Darmstadt, 25.-27.09.2012, Poster

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. 358 ZN gefördert.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	8
1 Einleitung.....	11
1.1 Magnesium als Werkstoff.....	11
1.2 Die Korrosion von Magnesium.....	11
2 Aufgabenstellung und Lösungsansatz.....	13
3 Stand der Forschung.....	15
3.1 Kontrollierte Substanzfreisetzung durch mikro- und mesoporöse Materialien	15
3.2 Anodisieren von Magnesiumlegierungen.....	16
3.2.1 Allgemeines.....	16
3.2.1.1 Einfluss der Spannung.....	17
3.2.1.2 Einfluss der Elektrolytbestandteile.....	19
3.2.1.3 Einfluss der Temperatur.....	21
3.2.1.4 Einfluss von Ultraschall.....	21
3.2.2 Industrielle Anodisierverfahren.....	21
3.2.2.1 Chromatierverfahren	21
3.2.2.2 Plasmachemische Verfahren.....	22
3.2.3 Anodisieren bei niedriger Spannung.....	23
3.3 Elektrophoretische Abscheidung (EPD).....	24
3.3.1 Abscheidungsmechanismen	24
3.3.2 Faktoren für die Abscheidungsgeschwindigkeit.....	25
3.4 Die Vereinbarkeit von Anodisieren und EPD	26

4	Ergebnisse und Diskussion	28
4.1	Korrosionsinhibitoren	28
4.1.1	Lanthanidkationen als Korrosionsinhibitoren für AZ31	28
4.1.2	Langkettige organische Säuren als SAM-Monomere	35
4.2	Verkapselung von Lanthanidkationen	45
4.2.1	Modifizierung der Trägerpartikel	45
4.2.2	pH-abhängiges Freisetzungverhalten	46
4.3	Anodisieren bei niedriger Spannung	47
4.3.1	Einfluss der Temperatur	48
4.3.2	Einfluss der Spannung	49
4.3.3	Einfluss der Stromdichte	54
4.3.4	Einfluss der Elektrolytkonzentration	57
4.3.5	Säureresistenz	59
4.4	Unterstützung der Oxidschichtbildung durch Ultraschall	62
4.4.1	Einfluss von Ultraschall auf den Anodisierprozess	62
4.4.2	Generierung poröser Oxidschichten durch Ultraschall	63
4.5	Inkorporation von Nanopartikeln in wachsende Anodisierschichten	68
4.5.1	Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit	68
4.5.2	Einfluss des Gehalts an SiO ₂ -Nanopartikeln	77
4.5.3	Stabilität der Nanopartikel während des Anodisierprozesses	80
4.5.3.1	Stabilität der Nanopartikel in der Anodisierlösung	80
4.5.3.2	Konstitution der in die Oxidschicht eingebrachten Partikel	81
4.5.4	Korrosionsschutzwirkung durch Inkorporation inhibitorbeladener Nanopartikel	86
4.5.4.1	Anodisieren unter Einbettung amino-funktionalisierter Nanopartikel	86
4.5.4.2	Elektrochemische Evaluierung der Korrosionsschutzwirkung	87
4.6	Untersuchungen zur Verklebbarkeit	89

5	Experimentelles	91
5.1	Verwendete Chemikalien	91
5.2	Verwendete Magnesiumproben	91
5.3	Vorbehandlung der AZ31-Proben	91
5.4	Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen.....	92
5.4.1	Immersion in Testlösungen mit und ohne Korrosionsinhibitor	92
5.4.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	92
5.4.3	Potentiodynamische Polarisationsmessungen	93
5.5	Versuchsaufbau beim Anodisieren	93
5.6	Lanthanidverkapselung und -freisetzung	93
5.7	Analytische Methoden.....	94
5.7.1	Partikelcharakterisierung.....	94
5.7.2	Schichtcharakterisierung.....	94
5.7.3	Infrarotspektroskopie.....	94
5.7.4	Ramanspektroskopie.....	95
5.7.5	Kontaktwinkelmessungen	95
5.7.6	Leitfähigkeitsmessungen.....	95
5.7.7	Oxidschichtgenerierung durch Ultraschall	95
5.7.8	Adhäsionsmessungen.....	95
5.7.9	Elektrochemische ICP-OES	95
5.7.10	AFM Messungen	96
6	Zusammenfassung	97
	Literaturverzeichnis	99

1 Einleitung

1.1 Magnesium als Werkstoff

Als Werkstoff zeichnet sich Magnesium durch eine Reihe positiver Eigenschaften aus. So zeigt es gute Dämpfungseigenschaften gegenüber Schall und Vibrationen^[1,2] und eine relativ hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit.^[3] Die meisten Magnesiumlegierungen weisen im geschmolzenen Zustand eine hohe Fluidität auf und eignen sich daher auch für das Gießen dünnwandiger und komplexer Formen.^[4] Darüber hinaus ist Magnesium als achthäufigstes Element der Erde im Überfluss vorhanden.^[1] Die herausragendste Eigenschaft des Magnesiums ist aber sicher sein geringes Gewicht. Mit einer Dichte von etwa $1,74 \text{ g/cm}^3$ ist es der leichteste aller metallischen Werkstoffe und nur etwa zwei Drittel so schwer wie Aluminium und etwa ein Viertel so schwer wie Eisen. Somit ist Magnesium als Werkstoff vor allem für Anwendungsbereiche interessant, bei denen Gewichtseinsparung eine besondere Rolle spielt. Entsprechend finden Magnesiumlegierungen in der Automobilindustrie einen wichtigen Abnehmer, wo sie beispielsweise als Getriebegehäuse, Sitzgestelle oder Felgen eingesetzt werden.^[5] Vor dem Hintergrund des Klimawandels und sinkender Rohstoffreserven ist in Zukunft sogar mit einer Verstärkung des Drucks zur Gewichtsreduzierung zu rechnen. Weitere Anwendung finden Magnesiumlegierungen beispielsweise in Personalcomputern, Mobiltelefonen, Digitalkameras oder Handwerkzeugen.^[6]

1.2 Die Korrosion von Magnesium

Magnesium ist nicht nur das leichteste, sondern auch das chemisch reaktivste Konstruktionsmetall. Einer breiteren Verwendung von Magnesium als Konstruktionsmaterial steht vor allem seine hohe Korrosionsanfälligkeit im Weg.^[7] Ein Grund hierfür ist der sehr unedle Charakter des Metalls. Mit einem elektrochemischen Standardpotential von $-2,37 \text{ V}$ ist Magnesium unedler als jedes andere Konstruktionsmetall und extrem anfällig für galvanische Korrosion.

Die Korrosion von Magnesium geht in wässriger Umgebung mit der Entwicklung von Wasserstoff einher und ist relativ unabhängig von der Sauerstoffkonzentration.^[3,8] Ihr liegen die elektrochemischen Teilreaktionen (1) und (2) zu Grunde.^[9,10] Darüber hinaus findet durch Wasser eine chemische Oxidation des monovalenten Mg^+ zum stabileren Mg^{2+} statt, Gleichung (3). In der Summe bildet somit ein Mol Magnesium ein Mol molekularen Wasserstoff, Gleichung (4).

- (1) $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^+ + \text{e}^-$ (anodische Teilreaktion)
- (2) $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$ (kathodische Teilreaktion)
- (3) $\text{Mg}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$ (chemische Reaktion)
- (4) $\text{Mg} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$ (Gesamtreaktion)
- (5) $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$

Die mit der Korrosion von Magnesium verbundene pH-Erhöhung fördert die Ausfällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Gleichung (5), und damit die Formierung einer hydroxidischen Passivierschicht auf der Substratoberfläche. Diese kann aber, anders als beispielsweise bei Aluminium, nur sehr bedingt vor weiterer Korrosion schützen. Ein Grund hierfür ist der ungünstige pH-Stabilitätsbereich von $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Nach Friedrich^[11] ist $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ab einem pH von 8,5 stabil, nach Kainer^[12] sogar erst ab pH 10. In jedem Fall liegt der Stabilitätsbereich aber außerhalb der für die meisten technischen Anwendungen relevanten Regionen. Darüber hinaus ist $\text{Mg}(\text{OH})_2$, welches bei einem pH unter 12 gebildet wird, wasserhaltig.^[13] Erst ab einem pH über 12 entstehen wasserfreie, dichte $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schichten, welche einen relevanten Korrosionsschutz bieten. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist nicht stabil in Lösungen, die Ionen wie Cl^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} oder CO_3^{2-} enthalten, da diese mit Mg^{2+} Salze mit höherer Löslichkeit bilden.^[11]

2 Aufgabenstellung und Lösungsansatz

Das Ziel dieses Projekts ist die Entwicklung eines multifunktionalen Beschichtungssystems mit selbstheilenden Eigenschaften für den Korrosionsschutz von Magnesiumknetlegierungen. Neben einer möglichst hohen Korrosionsschutzwirkung werden auch der Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit des Produktionsverfahrens eine hohe Priorität eingeräumt.

Grundlage der Beschichtung soll eine durch Anodisieren generierte Konversionsschicht sein. Eine solche Schicht stellt eine physische Barriere zwischen Substrat und Umgebung dar und trägt somit unmittelbar zum Schutz vor Korrosion und Abrieb bei. In die Anodisierschicht sollen Nanopartikel eingebracht werden, welche als Träger verschiedener korrosionsinhibierender Substanzen dienen. Bei Auftreten von Korrosion oder mechanischer Schädigung der Konversionsschicht sollen diese Substanzen kontrolliert freigesetzt werden und die weitere Korrosion unterbinden.

Als korrosionsinhibierende Substanzen sollen zum einen organische Moleküle eingesetzt werden, welche zur Ausbildung hydrophober, selbstorganisierender Monolagen (SAMs) in der Lage sind. Bei Auftreten eines Oberflächendefekts sollen diese auf den nun freiliegenden Bereichen der Konversionsschicht hydrophobe Filme ausbilden, um das Eindringen korrosionsfördernder Elektrolyte zu verhindern. Die zweite einzusetzende Substanzklasse sind anorganische Verbindungen, welche die Korrosion durch selektive Passivierung anodischer oder kathodischer Korrosionsbereiche unterbinden können.

Im Folgenden werden einige grundsätzliche Strategien dargelegt, welche für die Umsetzung des Projekts zum Einsatz kommen sollen.

- *Korrosionsinhibierende Substanzen*

Als SAM-Monomere kommen langkettige Carbon-, Phosphon- oder Sulfonsäuren in Betracht. Als anorganische Korrosionsinhibitoren sollten sich Verbindungen von Seltenerdmetallen eignen.

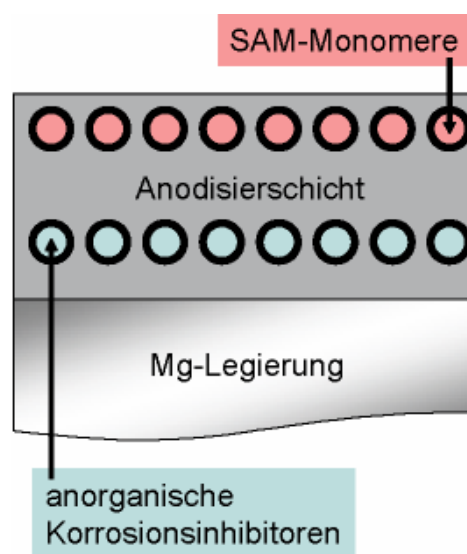


Abbildung 1: Schema der zu entwickelnden Korrosionsschutzschicht.

- *Anodisierverfahren*

In der vorliegenden Arbeit werden Anodisierverfahren den stromlosen Konversionsverfahren vorgezogen, da hierbei im Allgemeinen dickere Konversionsschichten generierbar sind, was vor allem für die vorgesehene Einbettung von Nanopartikeln in die Schichten von Bedeutung ist. Zum Zwecke der Wirtschaftlichkeit ist ein Anodisierverfahren zu wählen, das bereits bei relativ niedrigen Spannungen die Ausbildung von Schutzschichten mit ausreichender Dicke und Korrosionsresistenz ermöglicht. Der Nachteil der gegenüber stromlosen Konversionsverfahren höheren Produktionskosten soll durch den Einsatz von Ultraschall während des Anodisierprozesses und, damit einhergehend, eine geringere Anodisierdauer minimiert werden.

- *Einbettung der korrosionsinhibierenden Substanzen in die Konversionsschicht*

Es wird eine möglichst gleichmäßige Verteilung der korrosionsinhibierenden Substanzen in der Konversionsschicht angestrebt. Daher soll ein Verfahren entwickelt werden, das es erlaubt, inhibitorbeladene Nanocontainer während des Anodisiervorgangs als Bestandteil der beim Anodisieren eingesetzten Elektrolytlösung elektrophoretisch zur Anode wandern zu lassen, um so in die aufwachsende Konversionsschicht eingeschlossen zu werden.

- *Nanocontainer*

Nanocontainer sollen die Einbettung der korrosionsinhibierenden Substanzen in die Konversionsschicht erleichtern und für ihre kontrollierte und idealerweise korrosionsinduzierte Freisetzung sorgen. Hierfür sollen mikro- oder mesoporöse Partikel auf der Basis von SiO_2 zum Einsatz kommen. Innerhalb dieser Substanzklasse gibt es eine breite Auswahl an Materialien mit unterschiedlichen, definierten Porengrößen. Da ihre Oberfläche mannigfaltig funktionalisierbar ist, lässt sich deren Zetapotential nötigenfalls an die für eine gleichmäßige Einbettung in die Konversionsschicht herrschenden Erfordernisse anpassen. Die Oberflächenfunktionalisierung soll außerdem bei der Einbringung von Korrosionsinhibitoren in die Partikel und ihrer kontrollierten Freisetzung helfen.

3 Stand der Forschung

3.1 Kontrollierte Substanzfreisetzung durch mikro- und mesoporöse Materialien

Zeolithe eignen sich als mikroporöse Materialien für die Speicherung und kontrollierte Freisetzung von kleinen Molekülen oder als Kationenaustauscher, während sich mesoporöse Materialien dank ihrer größeren Poren auch mit deutlich größeren Molekülen wie Enzymen oder Polypeptiden beschicken lassen.^[14] Es gibt zahlreiche Beispiele für eine allmähliche, zeitabhängige Substanzfreisetzung durch poröse Trägermaterialien. Chen et al. berichten von der Synthese poröser SiO₂-Nanopartikel und deren *in situ*-Beschickung mit dem organischen Farbstoff Pyren.^[15] Bei Suspension der beladenen Nanopartikel in Wasser wurde der Farbstoff allmählich an das Medium abgegeben. Zhu et al. gelang die Synthese mesoporöser SiO₂-Nanopartikel mit einem hohlen Kern, welche eine deutlich erhöhte Ladekapazität aufweisen, während die Fähigkeit zur allmählichen Substanzfreisetzung erhalten bleibt.^[16,17] Inumaru et al. konnten die Affinität mesoporöser SiO₂-Materialien für hydrophobe Substanzen durch nachträgliche Modifizierung mit Octylsilan bzw. Dodecylsilan signifikant erhöhen.^[18] Derart modifiziertes Trägermaterial adsorbierte hydrophobes Nonylphenol deutlich effizienter, als unmodifiziertes Material. Gleichzeitig verringerte sich hierdurch die Affinität für das vergleichsweise hydrophilere Phenol.

Daneben gibt es auch Beispiele ereignisgesteuerter Substanzfreisetzung. Auslöser hierfür können beispielsweise die chemische Anregung durch eine redoxaktive Substanz sein,^[19] Veränderungen der Temperatur^[20] oder die Einwirkung von Licht definierter Wellenlänge.^[21] Im Zusammenhang mit Korrosionsinhibitoren ist vor allem eine Steuerung des Releaseverhaltens durch den pH-Wert interessant, da Korrosionsvorgänge einerseits immer auch lokale pH-Veränderungen implizieren und andererseits, je nach Substrat, in bestimmten pH-Bereichen gefördert sind. Ebenso ist eine gezielte Freisetzung bei erhöhter Konzentration korrosionsfördernder Ionen sinnvoll. Shchukin et al. haben die pH-kontrollierte Freisetzung von Benzotriazol durch mehrlagige Polyelektrolytschichten untersucht, deren Zusammenhalt und Schwellungsverhalten stark pH-abhängig sind.^[22] Ein Ansatz bestand hierbei in der Einbettung des Benzotriazols direkt zwischen alternierende Lagen der Polyelektrolytschichten, welche auf Nanopartikeln fixiert waren. Ein zweiter Ansatz bestand in der Einlagerung des Benzotriazols in Halloysit-Nanoröhrchen und der anschließenden Umhüllung der Röhrchen durch mehrlagige Polyelektrolytschichten. Beide Systeme zeigten sowohl im Sauren als auch im Alkalischen eine deutlich

erhöhte Freisetzungsrates. Zhu et al. haben einen ähnlichen Ansatz verfolgt, indem sie mesoporöse SiO_2 -Nanopartikel, welche im unbehandelten Zustand bereits ein zeitlich kontrolliertes Releaseverhalten aufweisen, mit mehrlagigen Polyelektrolytschichten umhüllten.^[23] Sie berichten, dass die Polyelektrolytschichten gegenüber den unbehandelten Nanopartikeln bei pH 8 zu einer deutlich verringerten Freisetzungsrates führen, bei pH 1,4 aber praktisch keine Wirkung mehr zeigen. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Substanzfreisetzung auch durch eine Erhöhung des NaCl-Gehalts initiiert werden kann. Yang et al. haben die Porenwände mesoporöser Nanostäbchen mit Carbonsäureanionen modifiziert und durch Zugabe eines kationischen Polyelektrolyts verschlossen.^[24] Auf diese Weise eingeschlossenes Vancomycin blieb bei pH 6,5 größtenteils erhalten. Bei schrittweiser Senkung des pH-Wertes ließen sich die Menge des freigesetzten Wirkstoffs und die Freisetzungsgeschwindigkeit zunehmend erhöhen.

3.2 Anodisieren von Magnesiumlegierungen

3.2.1 Allgemeines

Das Anodisieren ist ein Prozess zur elektrochemischen Konversion der Oberfläche eines metallischen Werkstoffs in ein beständigeres Material. Die neu geschaffene Oberfläche soll in erster Linie für eine verbesserte Korrosionsresistenz sorgen. Darüber hinaus spielen häufig auch verbesserte mechanische Eigenschaften sowie eine verbesserte Haftvermittlung für nachfolgende Beschichtungen eine Rolle.

Die elektrochemische Konversion der Oberfläche des zu passivierenden Metalls wird durch Immersion in eine Elektrolytlösung und Anlegen einer anodischen Spannung oder eines anodischen Stromes erreicht. Die nun stattfindenden Vorgänge sind nicht im Detail aufgeklärt und unterscheiden sich mit Sicherheit von Verfahren zu Verfahren. Einigkeit besteht darüber, dass aufgrund der anodischen Polarisierung Legierungsbestandteile der Anode in Lösung gehen. In der Folge kommt es zu chemischen Reaktionen der gelösten Legierungsbestandteile mit Bestandteilen der Elektrolytlösung, oder auch zu elektrochemischen Folgereaktionen unter Beteiligung der Anode. Hierbei entstehende Verbindungen, bestehend aus Legierungs- und Elektrolytbestandteilen, bilden die Konversionsschicht auf der Oberfläche der Anode. Dabei handelt es sich häufig um MgO oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Bei entsprechender Elektrolytzusammensetzung können aber beispielsweise auch Verbindungen wie MgF_2 oder Mg_2SiO_4 Bestandteil der Anodisierschicht sein. Unter bestimmten Umständen sind Schichtdicken von über 200 μm erreichbar.^[25] Von der Anodisation von Aluminiumlegierungen ist bekannt, dass die resultierende Anodisierschicht eine – je nach Verfahren – mehr oder weniger geordnete Porenstruktur aufweist. Dies

lässt sich vermutlich auch auf Magnesium übertragen. Lediglich in Substratnähe weisen die Anodisierschichten eine dünne, kompakte Sperrschicht von üblicherweise bis zu 10 nm Dicke auf.^[26] Aufgrund der angesprochenen Porosität werden Anodisierschichten üblicherweise nachträglich versiegelt. Im Vergleich zu Aluminium hat das Anodisieren von Magnesium den Nachteil, dass eine vollkommene Bedeckung des Substrats nicht möglich ist. So liegt der Bedeckungsgrad von MgO auf Magnesium nur bei 0,81.^[26] Zusätzlich zu der mit dem Anodisierprozess verbundenen Porenbildung weisen oxidische und hydroxidische Anodisierschichten auf Magnesium also auch eine materialbedingte Porosität auf. Ein weiterer Nachteil im Vergleich zu Anodisierschichten auf Aluminium ist die gegenüber dem Aluminiumoxid geringere Abrasionsresistenz des Magnesiumoxids.

3.2.1.1 Einfluss der Spannung

Ein sehr entscheidender Parameter für die beim Anodisieren stattfindenden Vorgänge und für die Eigenschaften der resultierenden Anodisierschicht ist die während des Prozesses anliegende Spannung. Abbildung 2 zeigt schematisch den grundsätzlichen Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung sowie eine Zuordnung der an der Anodenoberfläche stattfindenden Prozesse zu verschiedenen Spannungsregionen, wie sie von Yerokhin et al.^[27] und in ähnlicher Weise von Friedrich^[28] beschrieben werden.

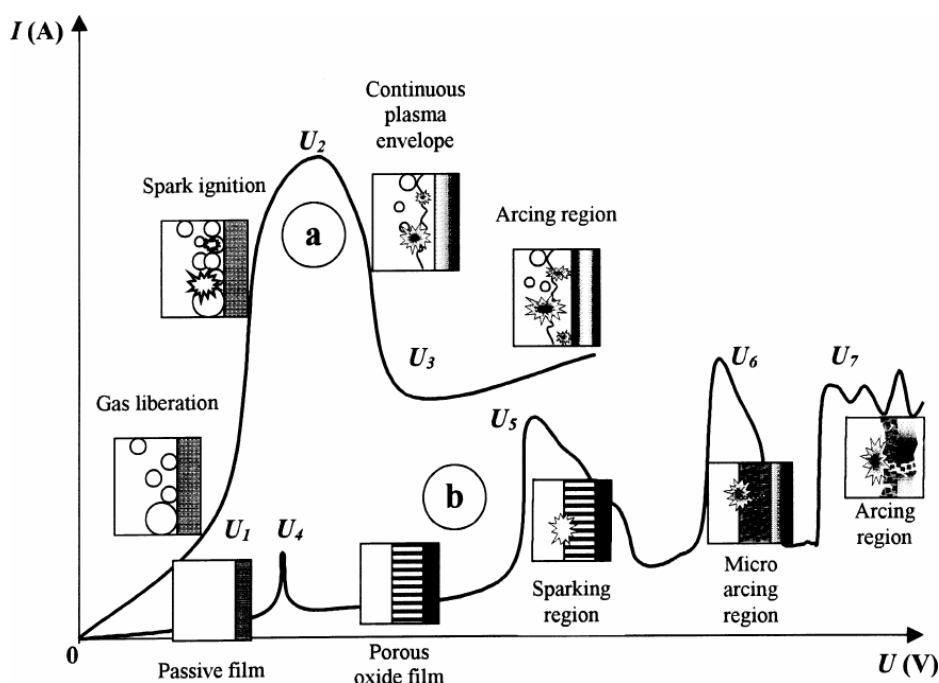


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Strom-Spannungsverlaufs bei anodischer Oxidation einer Magnesiumlegierung.^[27]

Demnach verhalten sich Spannung und resultierende Stromdichte bei geringen Spannungen (Bereich 0 bis U_4) gemäß dem Ohm'schen Gesetz, und der Stromfluss

steigt proportional mit der Spannung. Der geringe Stromfluss geht mit der Ausbildung einer dünnen Passivschicht einher.^[28] Es folgt ein schmaler Bereich, in welchem die Stromdichte abrupt ansteigt und die zuvor ausgebildete Passivschicht wieder aufgelöst wird. Im folgenden Spannungsbereich (U_4 bis U_5) findet die Repassivierung durch eine dicke, poröse Oxidschicht statt. Sehr hohe Spannungen (Bereich U_5) führen schließlich zum Durchbruch der Oxidschicht, was sich in einem abrupten Anstieg der Stromdichte und dem Auftreten von Plasmaentladungen („Sparking“) bemerkbar macht. Durch die Energiefreisetzung aufgeschmolzene Bereiche der Oxidschicht bilden unter Beteiligung von ionisierten, anodennahen Gasen und Elektrolytbestandteilen teilweise kristalline Schichten.^[28,62] Im Bereich U_6 wird der Prozess durch das Eintreten von thermischer Ionisation unterstützt, was sich in einem erneuten, abrupten Anstieg der Stromdichte sowie dem Auftreten größerer Bogenentladungen zeigt.^[62] Bei weiterer Erhöhung der Spannung (Bereich U_7) gehen die Plasmaentladungen in einen stationären Zustand über und führen so zur lokalen Zerstörung der Anodisierschicht.^[28]

Es ist jedoch festzustellen, dass dieser grundsätzliche Verlauf nicht für alle Systeme Gültigkeit zu haben scheint. So haben Huber et al.^[29] beim Anodisieren von Magnesium in 1 M NaOH ein vom oben beschriebenen Verlauf stellenweise abweichendes Verhalten festgestellt. Im Einklang mit der Darstellung in Abbildung 2 ist deren Beobachtung, dass bei Spannungen bis zu 3 V und geringer Stromdichte eine sehr dünne, hellgraue Schicht entsteht und bei Spannungen zwischen 3 und 20 V, begleitet von Sauerstoffentwicklung, eine dickere, dunkelgraue Schicht, welche vornehmlich aus $Mg(OH)_2$ besteht. Zwischen 20 und 50 V liegt aber abermals ein Bereich vor, in welchem eine dünnere Schicht gebildet wird. Ono et al.^[30,45] konnten beim Anodisieren verschiedener Magnesiumlegierungen in einer alkalischen, fluoridhaltigen Lösung die in Abbildung 3 dargestellten Zusammenhänge zwischen Stromdichte und Spannung feststellen. Bei AZ91 verharrt die Stromdichte zunächst über einen weiten Spannungsbereich auf niedrigem Niveau und steigt erst bei über 60 V deutlich an. Bei reinem Magnesium und der Legierung AZ31 beginnt der Anstieg der Stromdichte bereits bei etwa 50 V. Darüber hinaus findet sich hier im Bereich von etwa 5 V ein schmaler Spannungsbereich mit deutlich erhöhter Stromdichte, welcher bei AZ91 nicht auftritt. Erhöhte Stromdichten im Spannungsbereich um etwa 5 V wurde auch von Khaselev et al. in identischer Elektrolytlösung bei reinem Magnesium sowie bei Mg-Al-Legierungen mit Al-Anteilen von 2%, 5% und 8% beobachtet.^[31] Mizutani et al. stellten beim Anodisieren von AZ31, AZ91 sowie reinem Magnesium in 1 M NaOH-Lösung eine erhöhte Stromdichte um 3 V fest.^[43]

Spannungsbereiche, bei welchen besonders niedrige Stromdichten auftreten, werden mit dünnen Anodisierschichten mit Barrierewirkung in Zusammenhang gebracht, während bei hohen Stromdichten mit dem Entstehen dickerer, poröser Schichten zu rechnen ist.^[30] Khaselev et al. beobachteten im Bereich erhöhter Stromdichte bei 5 V die Auflösung der Substratoberfläche, welche sich zunächst im Auftreten von lokalem Pitting äußerte und schließlich die gesamte Oberfläche erfasste.^[31] Bei 3 V sowie im Bereich zwischen 20 und 60 V entstanden sehr dünne Oxidschichten, welche die Konturen der unbehandelten Substratoberflächen wiedergaben.

Mizutani et al. anodisierten AZ31 und AZ91 in 1 M NaOH-Lösung bei 3 V, bei 10 V sowie bei 80 V.^[43] XRD-Analysen ergaben, dass der Anteil von MgO gegenüber $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in der Anodisierschicht mit höherer Spannung zunimmt. Des Weiteren nahmen Rauigkeit und Dicke der Schichten mit höherer Spannung ab. Bei potentiodynamischen Polarisationsstests zeigten die bei 3 V generierten Schichten die höchste Korrosionsresistenz und die bei 10 V generierten Schichten die geringste.

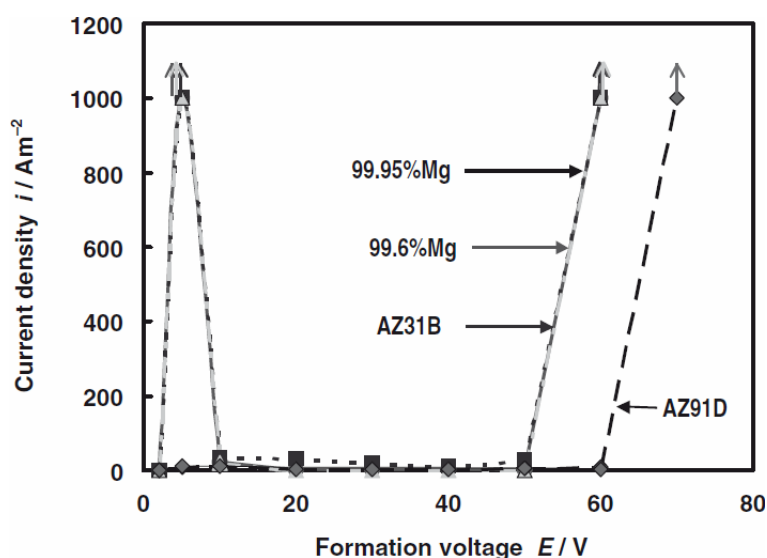


Abbildung 3: Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und resultierender Stromdichte bei anodischer Oxidation verschiedener Magnesiumlegierungen in alkalischer, fluoridhaltiger Lösung.^[30]

3.2.1.2 Einfluss der Elektrolytbestandteile

- Generelles

Prinzipiell sinkt mit zunehmender Leitfähigkeit der Anodisierlösung das Durchbruchpotential, also die Spannung, ab welcher das häufig erwünschte Sparking auftritt.^[32] Barton et al. stellten fest, dass der Zusatz von Fluoriden, Aluminaten, Phosphaten oder Tetraboraten zu einer 3-molaren NaOH-Lösung die Wasserelektrolyse in signifikanter Weise reduziert.^[33]

- Fluorid

Barton et al. haben AZ91 in 3 M NaOH im Bereich zwischen etwa 50 und 90 V plasmaanodisiert und hierbei die Auswirkungen durch die Zugabe von Natriumfluorid untersucht.^[33] Fluorid führte zu Ausbildung einer glatteren Oberfläche mit gleichmäßigerer Textur. Elektrochemische Impedanzmessungen zeigten eine deutliche Erhöhung der Korrosionsresistenz. Nennenswerte Auswirkungen auf die Schichtdicke wurden nicht festgestellt. Ono et al. stellten beim Anodisieren verschiedener Magnesiumlegierungen in alkalischer, phosphathaltiger Lösung eine Herabsenkung der Stromdichte durch die Anwesenheit von Kaliumfluorid fest.^[30] Dies führten sie auf die Bildung von MgF_2 und AlF_3 zurück.

- Aluminat

Auch Aluminate bewirken eine Herabsenkung der auftretenden Stromdichten,^[30,31] was wiederum zu einem langsameren Schichtwachstum führt.^[30] Darüber hinaus berichten Ono et al.^[30] sowie Khaselev et al.^[31] über eine Erhöhung des Durchbruchpotentials. Dagegen konnten Verdier et al. eine Auswirkung auf das Durchbruchpotential explizit nicht bestätigen.^[34] Mit höherem Aluminatgehalt steigt der Anteil von $MgAl_2O_4$ auf Kosten von MgO .^[34] Beim Auftreten von Sparking entsteht kristallines $MgAl_2O_4$.^[30]

- Aluminiumhydroxid

Hsiao et al. untersuchten die Auswirkungen durch die Zugabe von $Al(OH)_3$ zu einer alkalischen, fluoridhaltigen Anodisierlösung.^[35] $Al(OH)_3$ führte zu einem homogeneren Sparking-Prozess und erlaubte die Ausbildung einheitlicherer und kompakterer Anodisierschichten, welche jedoch eine geringere Dicke aufwiesen. In Abhängigkeit von der $Al(OH)_3$ -Konzentration konnte der Anteil von MgO an der Anodisierschicht erhöht werden. Darüber hinaus enthielten diese Schichten Anteile von Al_2O_3 und $Al(OH)_3$. Die Korrosionsresistenz ließ sich durch Wahl einer geeigneten Konzentration an $Al(OH)_3$ erhöhen.

- Silikat

Fukuda et al. haben die Auswirkungen der Zugabe von Na_2SiO_3 zu einer alkalischen Anodisierlösung beim Anodisieren bei 4 V untersucht.^[44] Sie stellten eine Verringerung der auftretenden Stromdichten durch das Silikat fest. Des Weiteren bewirkt es im Gegensatz zu Aluminat (siehe oben) trotz einer Verringerung der Stromdichte ein beschleunigtes Schichtwachstum. Die Steigerung der Wachstumsgeschwindigkeit erreicht jedoch ihr Maximum bei einem Na_2SiO_3 -Gehalt in der Lösung von etwa 1 mol/L und nimmt bei höherem Gehalt wieder ab.

Potentiodynamische Polarisationsstests zeigten eine Verbesserung der Korrosionsresistenz der Anodisierungsschichten durch die Anwesenheit von Na_2SiO_3 .

3.2.1.3 Einfluss der Temperatur

Fukuda et al. haben AZ91D in 3 M KOH bei 25°C sowie bei 65°C anodisiert.^[44] Bei höherer Temperatur waren die Stromdichte und die Wachstumsgeschwindigkeit der Anodisierungsschicht deutlich erhöht. Potentiodynamische Polarisationsstests zeigten eine verbesserte Korrosionsresistenz der bei höherer Temperatur generierten Schichten.

3.2.1.4 Einfluss von Ultraschall

Aufgrund der längeren Beschichtungsdauer und des höheren Energieverbrauchs sind Anodisierverfahren in der Regel annähernd doppelt so kostspielig wie stromlose Konversionsverfahren.^[26] Es gibt jedoch Berichte, wonach der Einsatz von Ultraschall während des Anodisierprozesses zu einem beschleunigten Stofftransport führt.^[36] Dies legt die Vermutung nahe, dass Ultraschall bei gleicher Spannung ein verbessertes Schichtwachstum und somit eine höhere Kosteneffizienz des Anodisierprozesses bewirken kann. Neben diesem wachstumsfördernden Effekt des Ultraschalls wird aber auch von schichterodierenden Effekten berichtet.^[36] In Abhängigkeit von der Ultraschalleistung konnte sowohl verstärktes als auch verlangsamtes Schichtwachstum beobachtet werden. Letztlich dürfte die Wahl von Frequenz und Amplitude des Ultraschalls entscheiden, ob seine positiven oder seine negativen Auswirkungen überwiegen.

3.2.2 Industrielle Anodisierverfahren

3.2.2.1 Chromatierverfahren

Bei alleiniger Betrachtung der Korrosionsschutzwirkung sind chromathaltige Konversionsschichten besonders hervorzuheben. Diese zeichnen sich durch den sogenannten Selbstheilungseffekt aus, welcher für ein spontanes Ausheilen von Defekten in der Beschichtung sorgt. Möglich ist dies dadurch, dass die Konversionsschicht Cr^{VI} freisetzen kann,^[37] welches irreversibel an der Defektstelle ausfällt.^[38,39] Hierbei wird das hexavalente Chrom vermutlich durch das blanke Metall zu dreiwertigem Chrom reduziert. Da dieser Redoxvorgang zu einer lokalen Erhöhung des pH-Wertes führt, fällt das gebildete Cr^{III} als passivierendes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ auf dem zu schützenden Metall aus. Der entscheidende Nachteil dieses Verfahrens liegt in der Verwendung hexavalenten Chroms, welches nachweislich hochgradig giftig und kanzerogen wirkt.^[39] Deshalb ist seit dem Jahr 2000 eine EU-Verordnung in Kraft, welche für die Verwendung Cr^{VI} -haltiger Korrosionsschutzschichten in Neufahrzeugen Grenzwerte festlegt.^[40]

DOW-17 ist ein Vertreter der Verfahren zur Generierung Cr^{VI}-haltiger Anodisierschichten auf Magnesiumlegierungen. Die saure Elektrolytlösung enthält hier Natriumdichromat, Phosphorsäure und Ammoniumdifluorid.^[26,41] Stromdichten liegen im Bereich zwischen 5 und 50 mA/cm², und es werden Spannungen zwischen 60 und 100 V erreicht. Sparking tritt hierbei nicht auf.^[42] TEM-Aufnahmen an Probenquerschnitten zeigten eine zylindrische Porenstruktur mit einem Zelldurchmesser von 15 nm, welche im äußersten Bereich der Schicht weniger regelmäßig ist.^[42] Die Schicht befindet sich zu etwa gleichen Teilen oberhalb und unterhalb der ursprünglichen Substratoberfläche.^[26]

3.2.2.2 Plasmachemische Verfahren

Bei plasmachemischen Verfahren kommen hohe Spannungen von über 100 V zum Einsatz, welche zu Plasmaentladungen an der Oberfläche des zu behandelnden Metalls führen. Hierbei wird das Metall kurzzeitig aufgeschmolzen und reagiert beispielsweise mit ionisiertem Sauerstoff zu kristallinem MgO oder MgAl₂O₄ oder mit anderen Elektrolytbestandteilen z.B. zu MgF₂. Plasmachemische Anodisierverfahren verlangen einen höheren Energieeintrag als klassische Anodisierverfahren, können aber generell Schichten mit höherer Korrosions- und Abrasionsresistenz generieren.^[28] Exemplarisch sollen im Folgenden einige plasmachemische Anodisierverfahren vorgestellt werden.

- *HAE-Verfahren*

Für das HAE-Verfahren wird eine alkalische Elektrolytlösung verwendet, welche KOH, K₂MnO₄, KF, Na₃PO₄ und Al(OH)₃ enthält.^[26] Die Stromdichte beträgt zwischen 15 und 25 mA/cm², und die Spannung erreicht 65 bis 90 V. Die resultierende Anodisierschicht enthält im Wesentlichen kristallines MgO und MgAl₂O₄^[34] sowie MgF₂.^[26] Sie befindet sich ungefähr zu gleichen Teilen oberhalb und unterhalb der ursprünglichen Substratoberfläche.^[26]

- *MAGOXID-COAT-Verfahren*

Hier kommt üblicherweise eine neutrale bis leicht alkalische Elektrolytlösung zum Einsatz, welche unter anderem Phosphate, Borate sowie Fluoride oder Chloride enthält. Der gewünschte pH-Wert wird durch Zusatz von Aminen eingestellt.^[25] Bei einer Stromdichte von 10 – 20 mA/cm² kann die angelegte Spannung bis zu 400 V betragen. Die resultierenden, kristallinen Schichten bieten einen besseren Korrosionsschutz als solche, die durch das HAE- oder das DOW-17-Verfahren erzeugt wurden. Auch in Taber-Abrasionstests schneiden Magoxid-Coat-Beschichtungen besser ab.^[28]

- *Tagnit-Verfahren*

Das Tagnit-Verfahren ist ein zweistufiger Prozess, bei dem der eigentlichen plasmachemischen Behandlung eine stromlose Konversionsbehandlung in einer NH_4F -Lösung vorausgeht. Für den Anodisiervorgang wird eine alkalische Elektrolytlösung verwendet, welche Hydroxide, Fluoride und Silikate enthält.^[25,28] Die Stromdichte liegt hier zwischen 10 und 50 mA/cm^2 , die Spannung erreicht etwa 200 bis 400 V.^[28] Die resultierenden Schichten bestehen aus kristallinem MgO , MgSiO_3 und MgF_2 . Auch sie weisen bessere Korrosions- und Abrasionseigenschaften auf als Schichten, welche durch das HAE- oder das DOW-17-Verfahren generiert wurden.^[25,28]

3.2.3 Anodisieren bei niedriger Spannung

Das Anodisieren von Magnesiumlegierungen ist prinzipiell auch bei relativ niedrigen Spannungen möglich. So berichten Mizutani et al. von der erfolgreichen Anodisierung von AZ31 und AZ91 bei einer konstanten Anodisierspannung von nur 3 V in einer 1 M NaOH-Lösung.^[43] Gegenüber Schichten, welche bei 10 V bzw. 80 V generiert wurden, waren diese Schichten deutlich dicker und rauher. Eine XRD-Analyse ergab, dass sie hauptsächlich aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bestehen. Bei potentiodynamischen Polarisations tests zeigten sie aber eine bessere Korrosionsresistenz, als die bei 10 V oder 80 V generierten Schichten.

Fukuda et al. haben beim Anodisieren von AZ91D bei 4 V in alkalischer Elektrolytlösung Anodisierschichten mit nachweisbarer Korrosionsschutzwirkung generiert.^[44] Hier betrug die Dicke der gebildeten Schichten nach einer Anodisierzeit von 1 h in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung und der Temperatur zwischen etwa 4 und 11 μm . Bei Zugabe von Na_2SiO_3 zur Elektrolytlösung bestanden die Schichten im Wesentlichen aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mit Spuren von Mg_2SiO_4 und SiO_2 .

Wie in Kapitel 3.2.1.1 angesprochen konnten Huber et al. beim Anodisieren von Magnesium in 1 M NaOH bereits bei Spannungen bis zu 3 V und geringer Stromdichte die Ausbildung einer Anodisierschicht beobachten.^[29]

Vielfach wurde beim Anodisieren von reinem Magnesium oder bestimmten Magnesiumlegierungen bei niedriger Spannung ein schmaler Spannungsbereich extrem hoher Stromdichte festgestellt.^[30,31,43,45] Ono et al. fanden diesen Bereich beim Anodisieren in alkalischer, fluoridhaltiger Lösung (pH 13) von reinem Magnesium und von AZ31 um etwa 5 V vor, wohingegen ein solcher Bereich bei AZ91 überhaupt nicht auftrat (siehe Kapitel 3.2.1.1).^[45] Ebenso wenig war besagter

Bereich in saurer, fluoridhaltiger Lösung (pH 2) feststellbar. Bei AZ31 führte das Anodisieren bei 5 V zur Ausbildung eines gleichmäßig grauen Films. Bei 2 V, also unterhalb des Bereichs hoher Stromdichte, bildete sich ein gleichmäßiger, transparenter Film aus.

3.3 Elektrophoretische Abscheidung (EPD)

3.3.1 Abscheidungsmechanismen

Die elektrophoretische Abscheidung (EPD) ist ein Prozess, bei welchem suspendierte oder kolloidal gelöste Partikel mit geladener Oberfläche unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode wandern und dort abgeschieden werden. Für den Mechanismus der Partikelabscheidung an der Elektrodenoberfläche ist je nach Versuchsanordnung und Resultat eines der folgenden Modelle plausibel.^[46]

- *Ausflockung der Partikel direkt an der Elektrode durch Entladung*

Die Oberflächenladung der Partikel wird bei Kontakt mit der Elektrode neutralisiert.^[47] Somit verlieren die Partikel ihre elektrophoretische Mobilität und sind darüber hinaus nicht mehr vor Agglomeration geschützt. Dieser Mechanismus wäre in einer frühen Phase der elektrophoretischen Abscheidung möglich, oder bei der Abscheidung aus einer sehr verdünnten Suspension, welche zu keiner vollständigen Bedeckung der Elektrodenoberfläche führt. Er ist jedoch nicht gültig, sobald kein direkter Kontakt zwischen Partikeln und Elektrodenoberfläche stattfindet, so zum Beispiel bei der Abscheidung dickerer Schichten oder bei der Abscheidung an einer Membran, welche vor der Elektrode angebracht ist, in deren Richtung die Partikel wandern.

- *Ausflockung der Partikel bei Annäherung an die Elektrode durch pH-Neutralisation oder durch Zunahme der Partikelkonzentration*

Die Stabilität von Partikeldispersionen hängt entscheidend vom ζ -Potential der Partikel und somit vom pH-Wert der Dispersion ab. In wässrigen Dispersionen nähert sich der pH-Wert bei Annäherung an die Elektroden aufgrund der Entladung von H_3O^+ -Ionen an der Kathode bzw. OH^- -Ionen an der Anode zunehmend dem neutralen Bereich an. Falls dies einer Annäherung an den isoelektrischen Punkt der dispergierten Partikel gleichkommt, wird somit die Agglomeration und Ausflockung der Partikel erleichtert.^[48] Wenn sich also beispielsweise in alkalischer Lösung dispergierte SiO_2 -Partikel mit entsprechend negativem ζ -Potential der Anode nähern, nimmt der pH-Wert ihrer Umgebung kontinuierlich ab, und somit auch der Betrag des ζ -Potentials der Partikel. Ihre Agglomeration wird hierdurch wahrscheinlicher.

Eine andere Erklärung für die Ausflockung von Partikeln bei Annäherung an die Elektrode ist die Zunahme der Partikelkonzentration. Durch die erhöhte Kollisionsfrequenz bei Zunahme der Partikelkonzentration wird die Agglomeration zweier Partikel wahrscheinlicher.^[49]

- *Sedimentation der Partikel durch Druck der nachkommenden Partikel*

Nach Hamaker et al. ist die Partikelabscheidung an der Elektrode auf den durch nachkommende Partikel ausgeübten Druck zurückzuführen.^[50] Diese Erklärung scheint vor allem dann plausibel, wenn die Partikelabscheidung an einer Membran erfolgt, die Partikel also nicht mit der Elektrode in Kontakt kommen.

3.3.2 Faktoren für die Abscheidungsgeschwindigkeit

Auf die Frage, welche Faktoren in welcher Weise die Geschwindigkeit der EPD maßgeblich beeinflussen, finden sich in der Literatur unterschiedliche Antworten. Hamaker^[51] stellte folgenden Zusammenhang auf:

$$Y = k \frac{c \cdot Q}{r}$$

Hierbei steht Y für die Menge der abgeschiedenen Partikel, k für eine Konstante, welche von der Zusammensetzung der Elektrolytlösung abhängt, nicht jedoch von irgendwelchen physikalischen Bedingungen, c für die Partikelkonzentration, Q für die übertragene Ladungsmenge und r für die spezifische Leitfähigkeit der Suspension. Davon ausgehend schlugen Moreno et al.^[52] sowie Besra et al.^[53] folgenden Zusammenhang vor:

$$Y \approx \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot c \cdot E \cdot t}{\eta}$$

Hier steht ζ für das Zeta-Potential der abzuscheidenden Partikel, ε für die Dielektrizitätskonstante des Mediums und η für die Viskosität. Obwohl diese Formel auf Hamakers Prognose beruhen soll, findet sich hier, anders als in seiner Formel, die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung nicht explizit wieder. Darüber hinaus scheint die Proportionalität der Dielektrizitätskonstante ε zur Abscheidungsrate der Aussage von Hamaker zu widersprechen, wonach sich die elektrische Leitfähigkeit indirekt proportional zur Abscheidungsrate verhält. Denn tatsächlich bedeutet eine höhere Dielektrizitätskonstante zugleich auch eine höhere elektrische Leitfähigkeit.^[54] Dennoch besteht gemeinhin Einigkeit darüber, dass sich die elektrophoretische Abscheidungsrate indirekt proportional zur elektrischen Leitfähigkeit verhält.^[54,55,56] Als eine experimentelle Bestätigung hierfür können die Ergebnisse von Zhu et al.

angesehen werden. Beim Anodisieren von AZ91 in einem SiO_2 -Sol konnten sie bei einer Zunahme des Gehalts an Na_2CO_3 oder Na_3PO_4 im Elektrolyten und somit einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit eine Abnahme der Menge an elektrophoretisch abgeschiedenem Silizium beobachten.^[57] Moreno et al. kamen wiederum zu dem Ergebnis, dass es in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit einen gewissen Toleranzbereich gibt, in welchem die EPD stattfinden kann.^[52] Nicht nur oberhalb, sondern auch unterhalb dieses Bereichs kann demnach keine EPD stattfinden. Lage und Breite dieses Toleranzbereichs hängen mit der Konzentration der abzuscheidenden Partikel zusammen. Mit Zunahme der Partikelkonzentration steigt die anzustrebende Leitfähigkeit. Ebenso nimmt die Breite des Toleranzbereiches zu.

3.4 Die Vereinbarkeit von Anodisieren und EPD

Die optimalen Bedingungen für eine Anodisierung unterscheiden sich teilweise sehr deutlich von jenen für eine effiziente EPD. Die entscheidenden Parameter, bei welchen die Anforderungen für beide Prozesse miteinander in Konflikt stehen, sind die Wahl des Lösemittels, die elektrische Leitfähigkeit und die Höhe des angelegten elektrischen Feldes. Ein Verfahren, welches beide Prozesse, Anodisieren und EPD, nebeneinander ermöglichen soll, wird in Bezug auf diese Parameter einen Kompromiss darstellen müssen.

- *Wahl des Lösemittels*

Etablierte Anodisierverfahren beruhen auf wässrigen Elektrolytlösungen. Obwohl das Anodisieren in hauptsächlich organischen Lösemitteln, z.B. in Lösungen von Triethylamin und Ethylenglykol bei einem Wassergehalt zwischen 10 und 40%^[58] prinzipiell möglich ist, ist Wasser sowohl aufgrund seines geringeren Preises als auch aus ökologischer Sicht als Lösemittel der Wahl anzusehen. Dagegen wird die EPD bevorzugt in wasserfreien Lösemitteln wie EtOH durchgeführt. Gegen die Verwendung wässriger Lösemittel spricht hier das Auftreten der Wasserelektrolyse schon bei relativ niedrigen Spannungen (ab 2 V nach Sarkar et al.,^[49] ab ~5 V nach Van der Biest et al.^[54]), welche von der Bildung elementaren Sauerstoffs an der Anode und elementaren Wasserstoffs an der Kathode begleitet wird. Die Benetzung der Elektrodenoberflächen mit diesen Gasen verhindert oder erschwert den Zugang und die Abscheidung der elektrophoretisch mobilen Partikel, was häufig in stark porösen oder unregelmäßigen Abscheidungen resultiert. Des Weiteren kann unterhalb einer bereits abgeschiedenen Schicht gebildetes Gas zum Abplatzen derselben führen. Verhindern lässt sich dies in wässrigen Lösemitteln nur durch Herabsetzen der Spannung auf einen Wert unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers, womit aber auch eine verringerte Abscheidungsrate verbunden ist. Dass die

elektrophoretische Partikelabscheidung aus wässriger Lösung trotz dieser Einschränkungen prinzipiell möglich ist, zeigen zahlreiche Untersuchungen.^[52,55,56,59,60,61]

- *Elektrische Leitfähigkeit*

Bei industriell genutzten Anodisierverfahren wie DOW-17, HAE oder Magoxid-Coat kommen Elektrolytlösungen mit hohen Salzkonzentrationen zum Einsatz, welche entsprechend eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.^[62] Bei zu geringer Salzkonzentration könnten möglicherweise die an der Generierung der Anodisierschicht beteiligten chemischen Vorgänge nicht mehr stattfinden. Außerdem fordert der mit niedrigerer Leitfähigkeit einhergehende ohm'sche Spannungsabfall einen höheren Energieaufwand zur Aufrechterhaltung der gewünschten Spannung bzw. Stromdichte.

Dagegen wirkt sich bei der EPD, wie in Kapitel 3.3.2 besprochen, eine hohe elektrische Leitfähigkeit negativ auf die Abscheidungsrate aus. Außerdem sinkt mit zunehmender Ionenkonzentration die auf der Überlappung der Elektrolyt-Doppelschicht beruhende Energiebarriere für die Annäherung zweier Partikel, womit die Stabilität der Dispersion abnimmt.^[54] Für die EPD geeignete Dispersionen weisen Leitfähigkeiten im niedrigen, dreistelligen $\mu\text{S}/\text{cm}$ -Bereich auf.^[63,64] Die Leitfähigkeit einer Anodisierlösung liegt dagegen üblicherweise eher im hohen, dreistelligen mS/cm -Bereich, also um einen Faktor von tausend oder mehr darüber.

- *Elektrisches Feld*

Wie angesprochen empfiehlt es sich für die EPD aus wässriger Dispersion, bei Spannungen zu arbeiten, die niedrig genug sind, um die Wasserelektrolyse weitgehend zu unterdrücken. Der daraus resultierende Höchstwert für die Spannung wird durch den Spannungsabfall in der Lösung mitbestimmt, dürfte aber üblicherweise unterhalb von 10 V liegen. Dagegen liegen die beim Anodisieren eingesetzten Spannungen normalerweise im zwei- bis dreistelligen Voltbereich.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Korrosionsinhibitoren

4.1.1 Lanthanidkationen als Korrosionsinhibitoren für AZ31

Zur Beurteilung der Auswirkung von Cersalzen auf das Korrosionsverhalten wurden AZ31-Proben verschiedenen korrosiven Medien mit und ohne Beisein von Cer(III) ausgesetzt und im Anschluss daran mittels WDX und elektrochemischer Methoden untersucht. Als korrosive Medien wurden eine 10 mM NaCl-Lösung bzw. eine 10 mM NaCl- und 10 mM Na₂SO₄-Lösung eingesetzt, jeweils entweder ohne Lanthanidzusatz oder mit 1 mmol/L Ce³⁺. Die Immersion der AZ31-Proben erfolgte jeweils für 20 h unter Rühren. Jede Immersion wurde zur Verifizierung 3 mal durchgeführt.

- Freies Korrosionspotential

In Abbildung 4 sind die aufgezeichneten Verläufe der freien Korrosionspotentiale dargestellt.

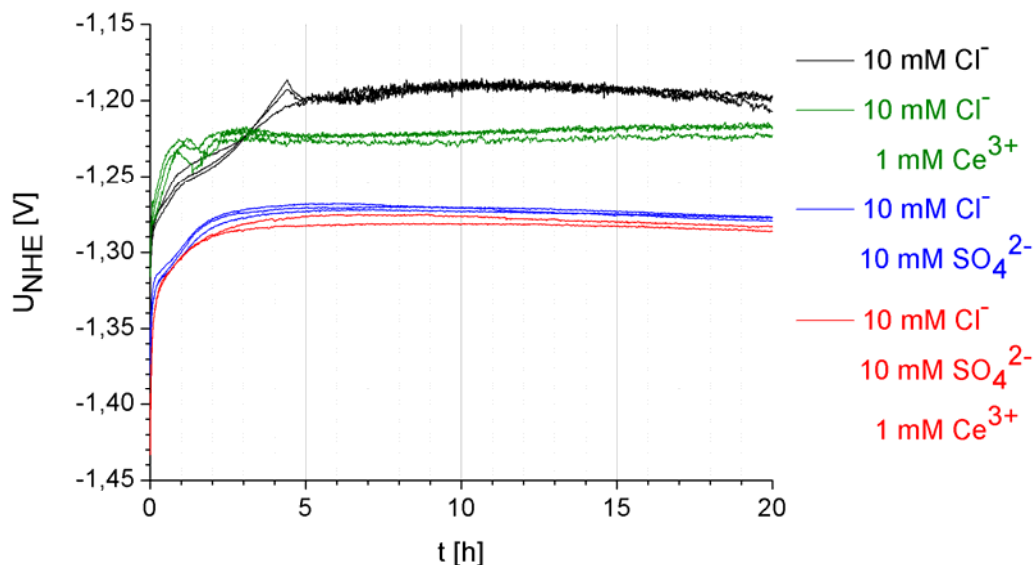


Abbildung 4: Verlauf der freien Korrosionspotentiale bei Immersion in verschiedenen korrosiven Medien über 20 h.

Bei identischen Versuchsbedingungen zeigte sich jeweils ein sehr gut reproduzierbares Verhalten des freien Korrosionspotentials. In jeder der 4 untersuchten Lösungen ist zunächst über einen Zeitraum von etwa 1 bis 5 h ein Anstieg des freien Korrosionspotentials zu beobachten. Ein Ansteigen des

Ruhepotentials wird in der Regel mit einer Passivierung der Metalloberfläche in Verbindung gebracht. Grund hierfür ist die Abscheidung von Korrosionsprodukten auf der Metalloberfläche im Zuge der einsetzenden Korrosion.

Sulfat führt zu einer deutlichen Absenkung des freien Korrosionspotentials, ebenso wie Ce^{3+} , wobei letzteres eine deutlich geringere Wirkung hat. Hier ist allerdings auch zu bedenken, dass die Menge des zugegebenen Sulfats um ein zehnfaches höher ist, als die des zugegebenen Cers. Ein negativeres Ruhepotential kann ein Hinweis darauf sein, dass eine Inhibierung der kathodischen Teilreaktion der Korrosionsreaktion stattfindet, oder auch eine verstärkte anodische Korrosionsreaktion^[65, 66, 67]. Die beobachtete Absenkung des Ruhepotentials durch Ce^{3+} erscheint wiederum plausibel, da Ce^{3+} gemeinhin als kathodischer Korrosionsinhibitor gilt.^[68,69]

Des Weiteren lässt sich feststellen, dass das Ruhepotential in Anwesenheit von Sulfat deutlich geringeren Schwankungen unterliegt.

- Potentiodynamische Polarisation

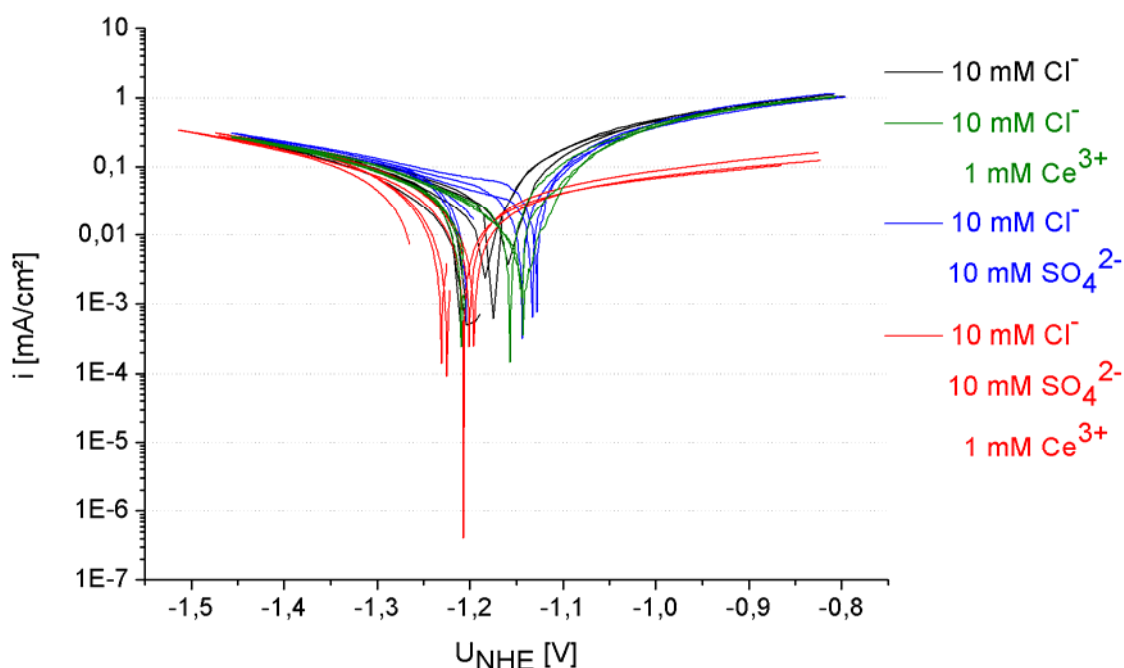


Abbildung 5: Stromdichte-Potentialkurven in 10 mM NaCl-Lösung nach vorheriger Immersion in verschiedenen korrosiven Medien für jeweils 20 h.

Nach der 20-stündigen Immersion wurden die Proben getrocknet und in 10 mM NaCl potentiodynamisch polarisiert. Bei den Proben, deren Immersionslösungen neben Chlorid entweder nur Sulfat oder nur Ce^{3+} zugegeben worden war, zeigen sich keine bemerkenswerten Änderungen gegenüber den Referenzproben, die in reiner

Chloridlösung ausgelagert waren. In den anodischen und kathodischen Polarisationsbereichen ist die Stromdichte nahezu identisch.

Dagegen zeigen die Proben, welche in einer Sulfat- und Ce^{3+} -haltigen Lösung ausgelagert waren, eine deutliche Verringerung im anodischen Polarisationsbereich. Der kathodische Ast zeigt wiederum kaum eine Veränderung. Somit liegt bei Anwesenheit von Sulfat und Ce^{3+} im korrosiven Medium eine anodische Korrosionsinhibierung vor. Bei Anwesenheit von Sulfat oder Ce^{3+} alleine lässt sich dies nicht beobachten. Die Form der Polarisationskurven ist hierbei unverändert, es ist nach wie vor kein Passivbereich erkennbar. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass keine durchgehende Passivschicht erzeugt wurde, sondern lediglich der exponierte Bereich der korrosiven Metalloberfläche deutlich verringert ist.

- Elektronenmikroskopie und -spektroskopie

BSE-Aufnahmen der Querschliffe von Proben, welche für 20 h in den verschiedenen Testlösungen mit und ohne Sulfat bzw. Ce^{3+} ausgelagert waren, sowie die zugehörigen WDX-basierten quantitativen Linescans sind in den Abbildung 6 bis Abbildung 9 dargestellt.

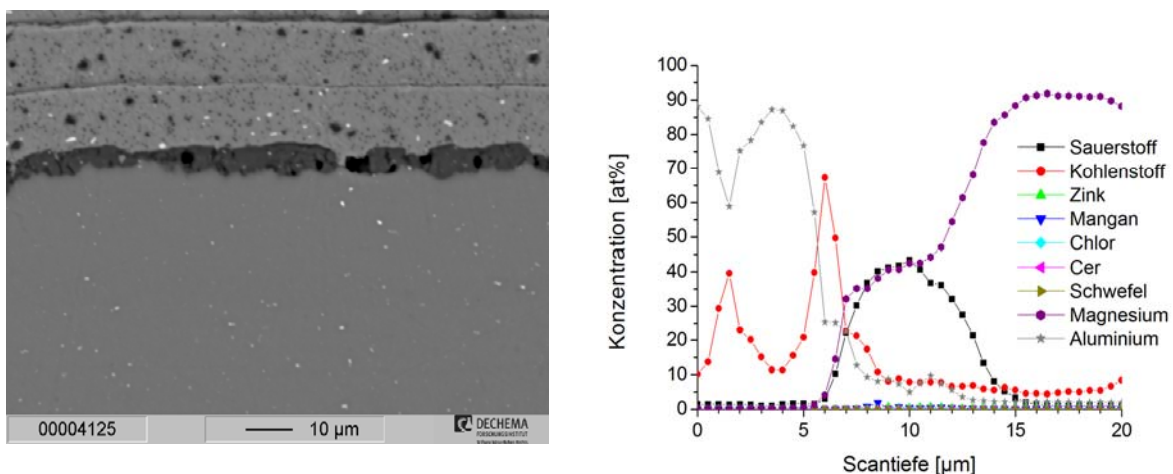


Abbildung 6: BSE-Aufnahme (links) und WDX-basierter quantitativer Linescan (rechts) am Querschliff nach 20-stündiger Immersion in einer Lösung mit 10 mM Cl^- .

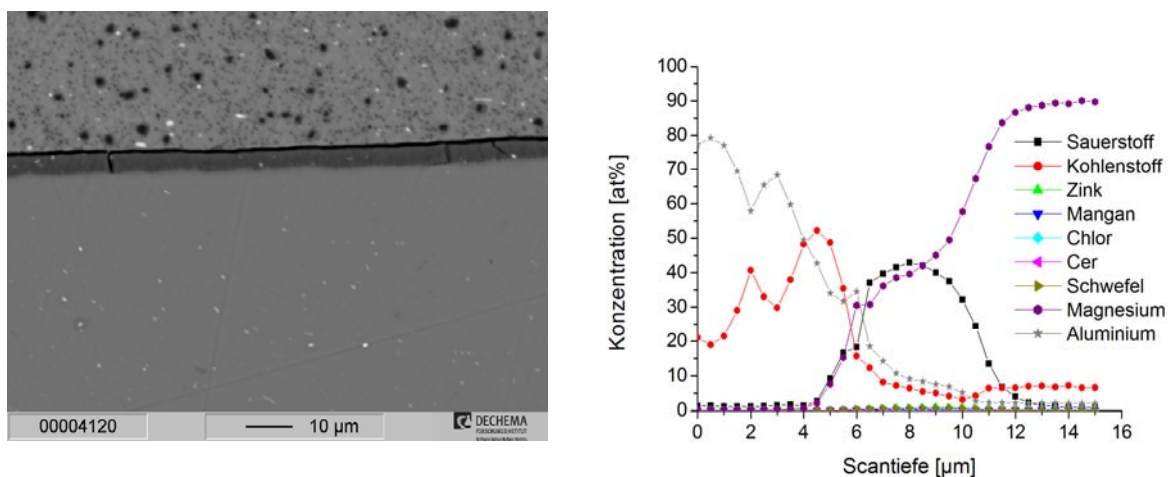


Abbildung 7: BSE-Aufnahme (links) und WDX-basierter quantitativer Linescan (rechts) am Querschliff nach 20-stündiger Immersion in einer Lösung mit 10 mM Cl⁻ / 10 mM SO₄²⁻.

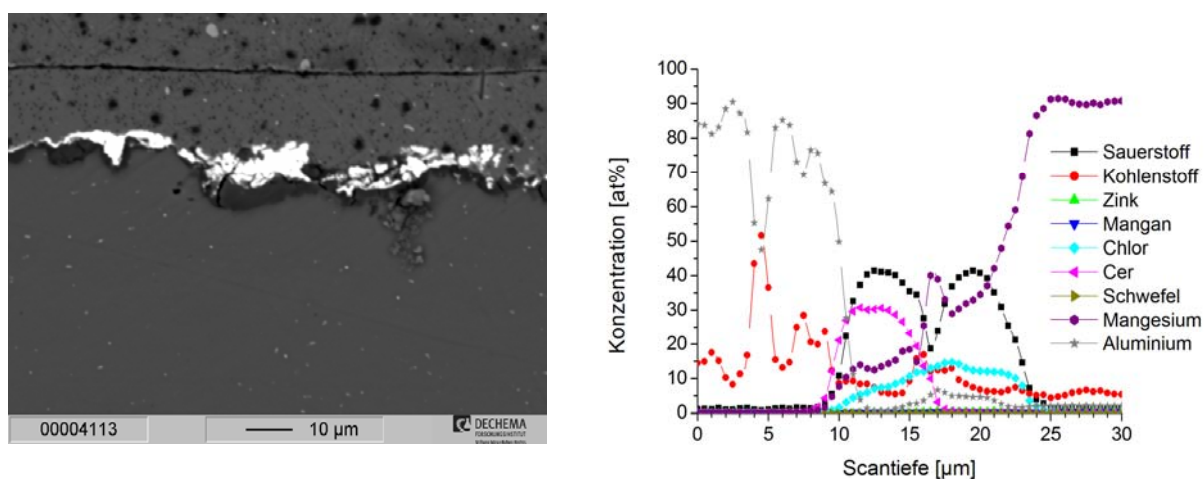


Abbildung 8: BSE-Aufnahme (links) und WDX-basierter quantitativer Linescan (rechts) am Querschliff nach 20-stündiger Immersion in einer Lösung mit 10 mM Cl⁻ / 1 mM Ce³⁺.

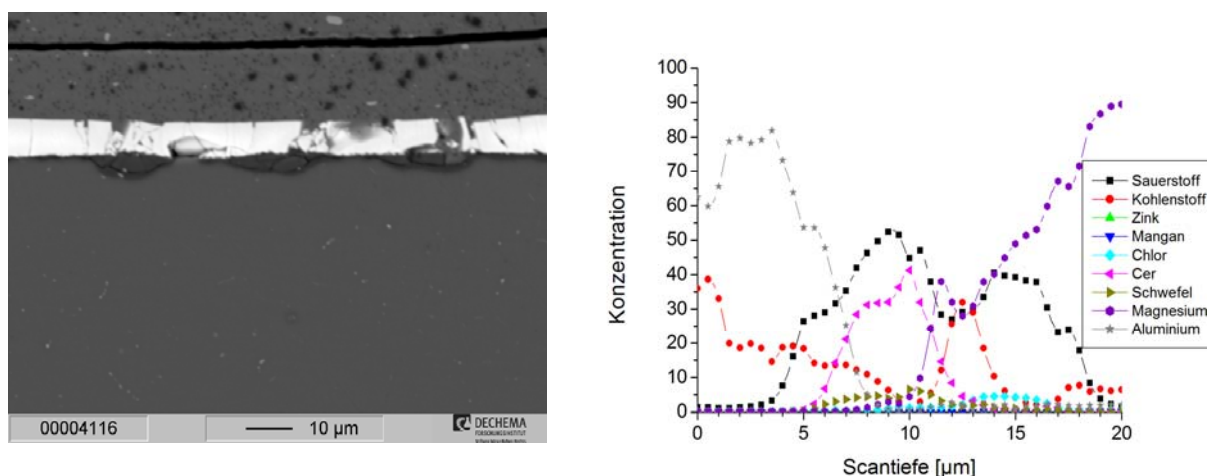


Abbildung 9: BSE-Aufnahme (links) und WDX-basierter quantitativer Linescan (rechts) am Querschliff nach 20-stündiger Immersion in einer Lösung mit 10 mM Cl⁻ / 10 mM SO₄²⁻ / 1 mM Ce³⁺.

Bei Auslagerung in 10 mM Cl⁻-Lösung bildet sich eine in ihrer Dicke sehr unregelmäßige Oxidschicht (Abbildung 6). Die Schicht besteht hauptsächlich aus

Magnesium und Sauerstoff zu etwa gleichen Teilen. Der Chloridgehalt ist mit unter 1 at% sehr gering, wie der quantitative Linescan für Chlor zeigt (Abbildung 10).

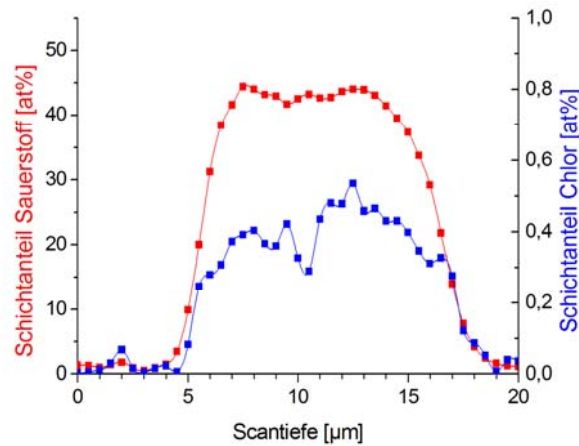


Abbildung 10: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Sauerstoff und Chlor an der Schicht nach Immersion in 10 mM Cl⁻.

Bei Anwesenheit von Sulfat ist die entstehende Oxidschicht in ihrer Dicke deutlich homogener (Abbildung 7 und Abbildung 9). Der Schwefelgehalt in der Schicht ist gering, im Fall der Cl⁻ / SO₄²⁻-Lösung liegt er unter 1 at% (Abbildung 11). Erst wenn der Lösung neben SO₄²⁻ auch Ce³⁺ zugegeben wird, erreicht der Schwefelgehalt Werte bis zu ca. 5 at% (Abbildung 12). Gegenüber der Probe, die in reiner NaCl-Lösung ausgelagert wurde, ist der ohnehin schon niedrige Chloridgehalt in der Schicht nochmals deutlich verringert (Abbildung 13).

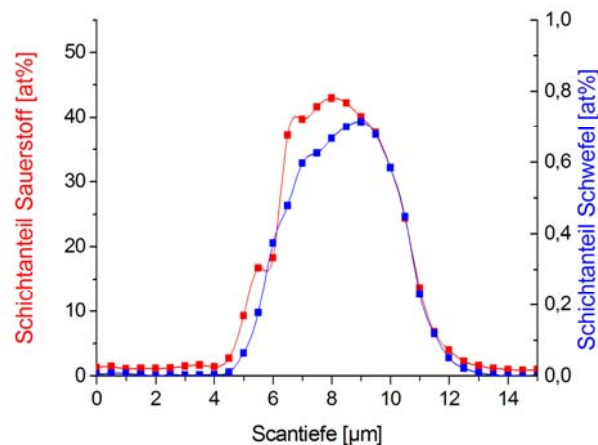


Abbildung 11: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Sauerstoff und Schwefel an der Schicht nach Immersion in 10 mM Cl⁻ / 10 mM SO₄²⁻.

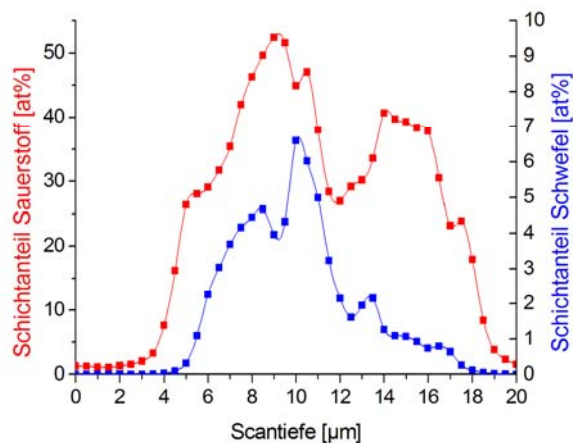


Abbildung 12: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Sauerstoff und Schwefel an der Schicht nach Immersion in 10 mM Cl⁻ / 10 mM SO₄²⁻ / 1 mM Ce³⁺.

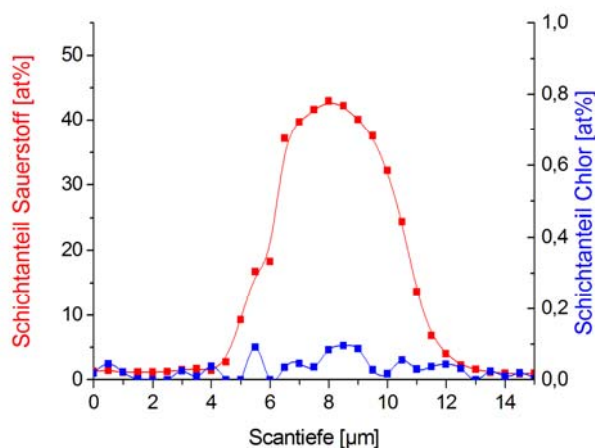


Abbildung 13: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Sauerstoff und Chlor an der Schicht nach Immersion in 10 mM Cl⁻ / 10 mM SO₄²⁻.

Bei Zugabe von Ce³⁺ zur Cl⁻-Lösung zeigen sich stellenweise Ablagerungen von Cer auf der Magnesiumoxidschicht, im BSE-Bild sichtbar als deutlich hellere Bereiche (Abbildung 8). Dass die Schicht hier aus zwei Teilen besteht, zeigen die quantitativen Linescans für Sauerstoff und Cer besonders deutlich (Abbildung 14). In der oberen Oxidschicht liegt Cer mit einem Anteil von ca. 30 at% vor, in der unteren Oxidschicht befindet sich dagegen gar kein Cer. Der quantitative Linescan für Chlor wiederum zeigt, dass die cerhaltige Schicht kein Chlor enthält, die Schicht darunter aber mit ca. 5 at% einen vergleichsweise sehr hohen Chlorgehalt aufweist (Abbildung 15). Der Chlorgehalt ist hier deutlich höher als bei Schichten, welche in reiner Chloridlösung ohne Ce³⁺ ausgelagert wurden (Abbildung 10).

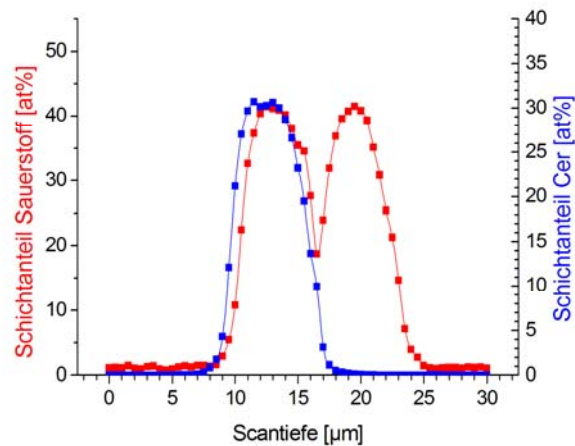


Abbildung 14: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Sauerstoff und Cer an der Schicht nach Immersion in 10 mM Cl⁻ / 1 mM Ce³⁺.

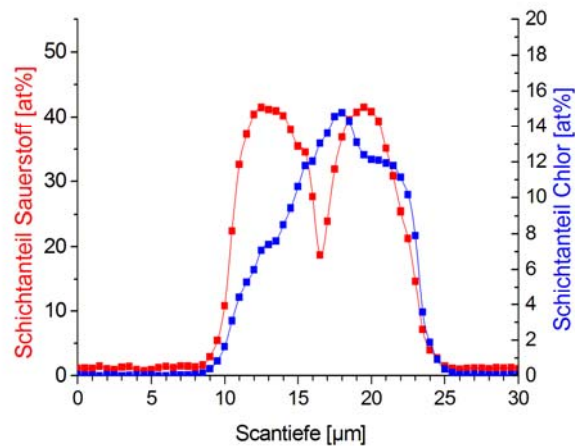


Abbildung 15: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Sauerstoff und Chlor an der Schicht nach Immersion in 10 mM Cl⁻ / 1 mM Ce³⁺.

Bei Zugabe von Ce³⁺ und SO₄²⁻ zur Cl⁻-Lösung entstehen ebenfalls eine cerhaltige obere und eine cerfreie untere Schicht. In Anwesenheit von Sulfat sind beide Schichten bezüglich ihrer Dicke aber deutlich homogener. Die cerhaltige Schicht ist deutlich durchgehender und bedeckt beinahe die gesamte exponierte Probenoberfläche, obgleich sie von vertikalen Rissen durchzogen ist. Auch hier wird der zweilagige Aufbau aus einer cerhaltigen und einer cerfreien Oxidschicht durch den quantitativen Linescan für Cer bestätigt (Abbildung 16). Ebenso zeigt sich wiederum ein erhöhter Chlorgehalt ausschließlich in der unteren, cerfreien Schicht (Abbildung 17). Gegenüber der in Ce³⁺-haltiger, aber SO₄²⁻-freier Lösung ausgelagerten Probe zeigt sich ein weiteres mal, dass die Oxidschicht bei Anwesenheit von Sulfat insgesamt deutlich weniger Chlorid enthält (Abbildung 15 und Abbildung 17).

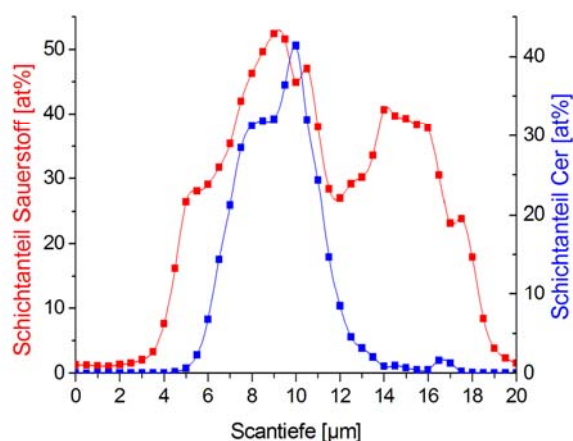


Abbildung 16: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Sauerstoff und Cer an der Schicht nach Immersion in 10 mM Cl⁻ / 10 mM SO₄²⁻ / 1 mM Ce³⁺.

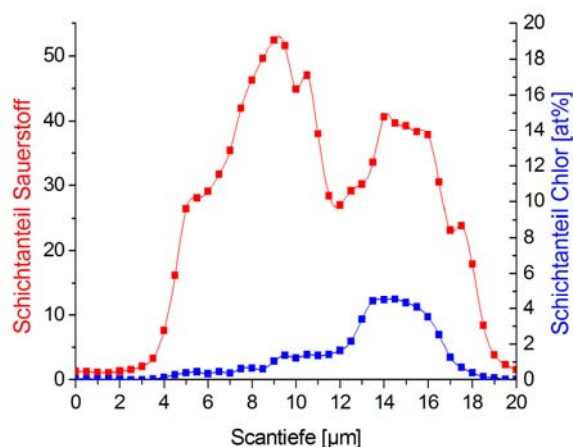


Abbildung 17: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Sauerstoff und Chlor an der Schicht nach Immersion in 10 mM Cl⁻ / 10 mM SO₄²⁻ / 1 mM Ce³⁺.

Wie diese Ergebnisse zeigen, ist eine großflächige Ablagerung einer schützenden Ceroxidschicht erst bei Anwesenheit von Sulfat in der Lösung möglich. Ohne Sulfat findet lediglich eine punktuelle Ablagerung von Ceroxid statt. Dies steht mit der Beobachtung im Einklang, dass nur die in Ce³⁺- und SO₄²⁻-haltiger Lösung ausgelagerten Proben eine Herabsenkung der Stromdichte bei anodischer Polarisation gezeigt haben, nicht aber die Proben, die in Ce³⁺-haltiger, aber SO₄²⁻-freier Lösung ausgelagert worden waren.

4.1.2 Langkettige organische Säuren als SAM-Monomere

Um die Funktionalität und die Adsorption geeigneter Inhibitoren zu gewährleisten und zu untersuchen, wurde zunächst damit begonnen, eine geeignete Oberflächenvorbehandlung zu eruieren. Die AZ31 Oberflächen wurden zunächst der Reihe nach mit SiC Sandpapier der Größen P240, P600, P1000, P2500, P4000

geschliffen, bis die Oberfläche spiegelblank war. Anschließend wurden die Proben, zur Entfernung der Schleifrückstände, für zehn Minuten in Ethanol im Ultraschallbad gesäubert. Zum anschließenden Beizen wurden drei Beizlösungen miteinander verglichen:

Nital 2% (2% HNO_3 in Ethanol)

Nital 8% (8% HNO_3 in Ethanol)

Wässrige Beizlösung (Mischung aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Zitronensäure, Glykolsäure in Wasser)

Die Proben wurden für 30 Sekunden bei Raumtemperatur in die gerührten Lösungen getaucht und sofort mit Wasser abgespült, bevor sie für weitere 30 Sekunden in eine bei Raumtemperatur gerührte 4M wässrige NaOH-Lösung getaucht wurden. Dem anschließenden Abspülen mit Wasser folgte die Trocknung mit trockener, gereinigter Druckluft. FE-REM Untersuchungen zeigen die durch die jeweilige Beizung entstandene Morphologie der Oberfläche.

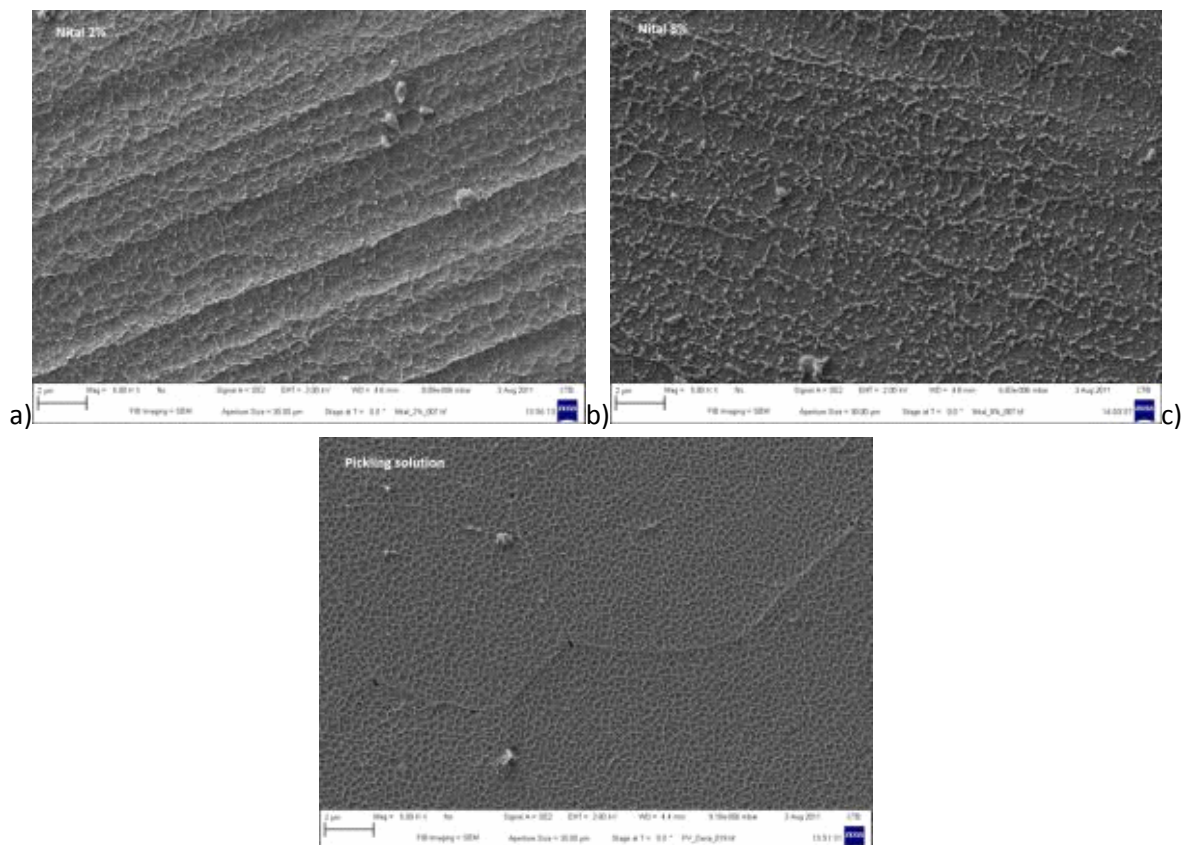


Abbildung 18: FE-REM Abbildungen der geschliffenen und unterschiedlich gebeizten AZ31 Oberflächen. a) in Nital2% sind noch deutlich die Schleifriefen erkennbar. b) in Nital8% haben sich die Schleifriefen nahezu aufgelöst, die Oberfläche ist angeraut. c) nach der Behandlung mit der wässrigen Beizlösung ist die Oberfläche sehr glatt und ohne Schleifriefen; die Korngrenzen der Legierung sind erkennbar.

Da die wässrige Beizlösung die glatteste Oberfläche lieferte, wurden die folgenden Probenvorbereitungen in dieser Lösung durchgeführt.

Durch Raman spektroskopische Messungen konnte nachgewiesen werden, dass sich nach dem Beizen keine Magnesiumoxide auf der Oberfläche befinden.

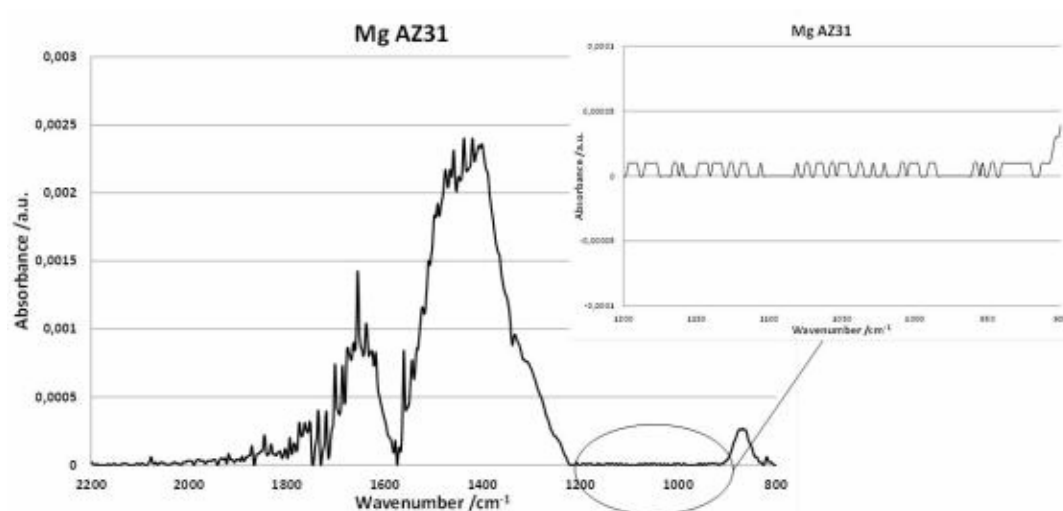
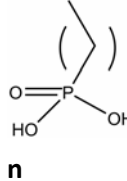
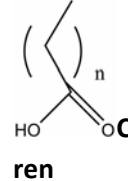


Abbildung 19: Raman Spektrum der mit wässriger Beizlösung gebeizten AZ31 Oberfläche. Außer CO_x -Banden der verwendeten, organischen Säuren sind keine Verunreinigungen erkennbar. Oxide der Legierung müssten in dem vergrößerten Bereich zwischen 1200cm^{-1} und 900cm^{-1} erscheinen.

Zur Bildung einer wasserabweisenden, selbstorganisierenden Schutzschicht, im Falle eines Defektes der Anodierschicht, wurden verschiedene organische Säuren untersucht. Tabelle 4 gibt eine Übersicht der verwendeten Säuren.

Tabelle 1: Übersicht über die verwendeten, organischen Säuren als hydrophobisierende Inhibitoren. Zur Vereinfachung wurden die in der Tabelle stehenden Abkürzungen der Säuren eingeführt.

Anzahl der Methylen-gruppen	 Phosphonsäure n	Abkürzung	 Carbonsäuren n	Abkürzung
2	Propylphosphonic acid	P2	Butanoic acid	C2
5	Hexylphosphonic acid	P5	Heptanoic acid	C5
9	Decylphosphonic acid	P9	Undecanoic acid	C9
13	Tetradecylphosphonic acid	P13	Pentadecanoic acid	C13
17	Octadecylphosphonic acid	P17	Nonadecanoic acid	C17

Die Säuren wurden durch Eintauchen der Proben über 24 Stunden in eine ethanolische Lösung der jeweiligen Säure mit einer Konzentration von 10^{-3} mol/L bei Raumtemperatur absorbiert. Mittels PM-IRRAS (Polarization Modulation Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy) konnten die Monolagen und ihre Orientierung nachgewiesen werden.

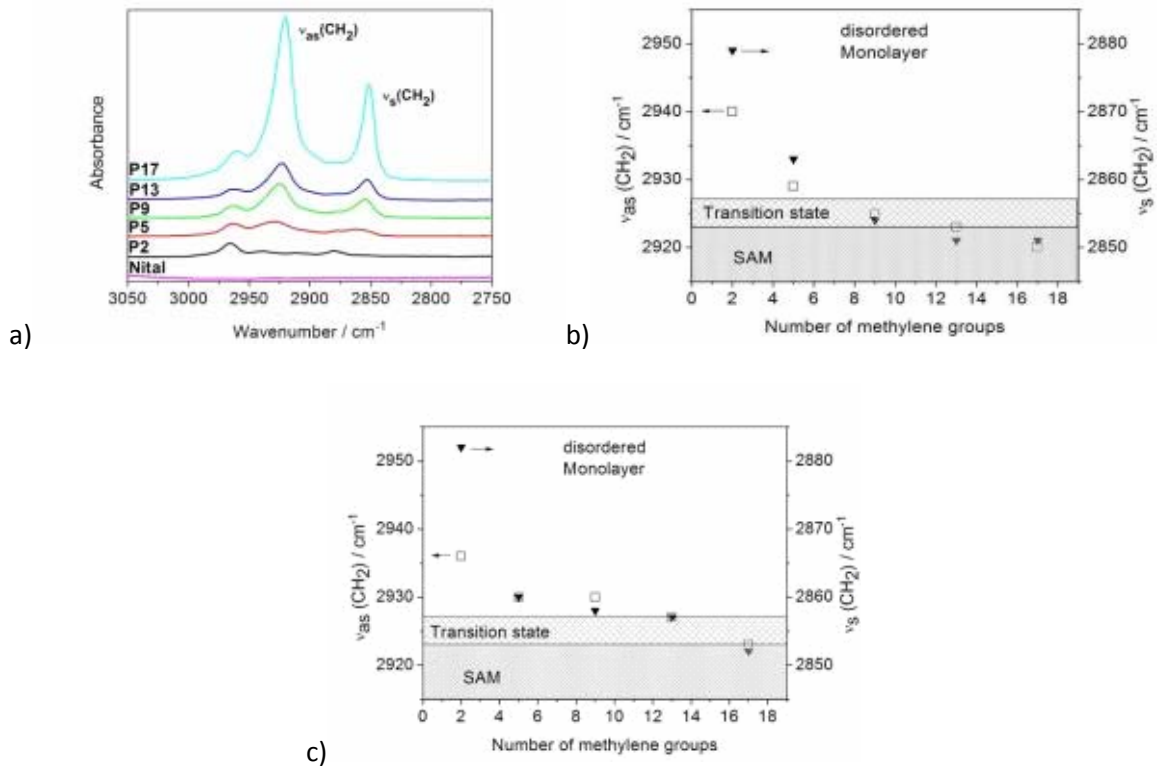


Abbildung 20: Anhand der Peakhöhe und der Peaklage der symmetrischen bzw. asymmetrischen Streckschwingungen lassen sich Aussagen über die Orientierung einer Monolage treffen. Je geordneter die Monolagen und somit je stärker die v.d.W.-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten sind, desto intensiver erscheinen die Streckschwingungen a) PM-IRRAS Spektren der Phosphonsäuren Monolagen als Beispiel für die Auswertung in b) und c). In b) sind die Peaklagen der Phosphonsäuren als Funktion der Kettenlänge aufgetragen. Erst bei P17 kann von einer geordneten Monolage ausgegangen werden. Die Peaklage als Funktion der Kettenlänge der Carbonsäuren ist in c) dargestellt. Auch hier bildet sich eine geordnete Monolage erst bei C17 aus.

Da die gebildeten Schutzschichten in ihrer späteren Anwendung das Eindringen, insbesondere wässriger Medien, so lange verhindern sollen, bis sich durch die, in den substratnahen Anodisierschichten befindlichen, Inhibitoren eine langzeitstabile Passivierungsschicht ausgebildet hat, wurde die Stabilität der Monolagen in Wasser überprüft. Hierzu wurde direkt nach dem Aufbringen der Monolage der Kontaktwinkel von Wasser auf den Oberflächen gemessen. Die Proben wurden sodann für 60 Minuten in Wasser eingetaucht und der Kontaktwinkel erneut bestimmt.

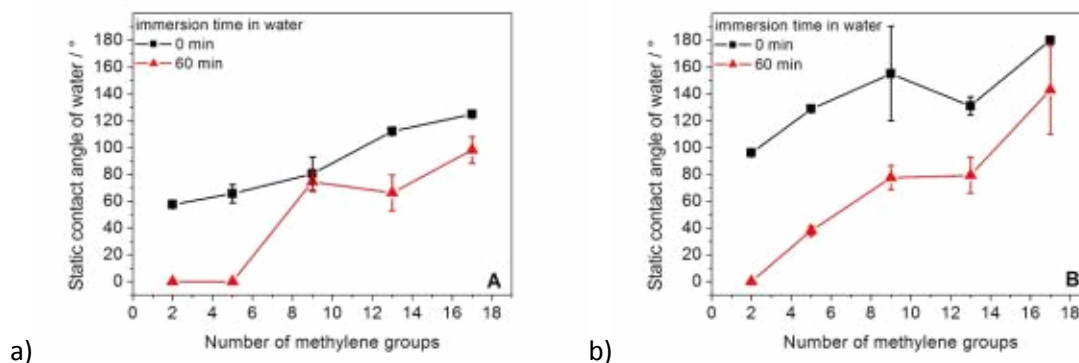


Abbildung 21: Statischer Kontaktwinkel von Wasser als Funktion der Kettenlänge vor der Auslagerung in Wasser (schwarze Kurven) und nach 60 Minuten Auslagerung in Wasser (rote Kurven) a) der Carbonsäuren und b) der Phosphonsäuren. Die Carbonsäuren bilden erst ab C9 eine stabile Monolage, die auch nach der Auslagerung eine hydrophobe Oberfläche bietet. Die Phosphonsäuren erzeugen durchweg eine bessere Hydrophobisierung, die schon bei P5, auch nach der Auslagerung, einen gewissen Schutz bietet.

Um den geeignetsten Inhibitor zu ermitteln wurden die Carbonsäure und die Phosphonsäure mit den besten Ergebnissen in den oben genannten Versuch miteinander verglichen. Es wurde ein Tropfen Wasser auf die Oberfläche aufgesetzt und die benetzte Fläche über eine Zeit von 10 Minuten beobachtet.

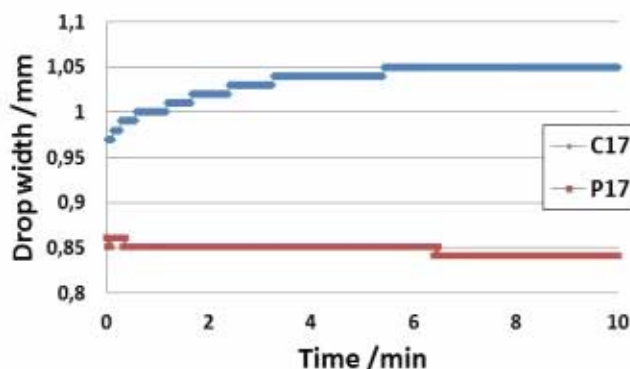


Abbildung 22: Tropfendurchmesser von einem Wassertropfen über eine Zeit von 10 Minuten. Durch Verdunsten des Tropfens verringert sich der Durchmesser der benetzten Fläche, durch Spreiten des Tropfens wächst die benetzte Fläche an. Im Falle der Carbonsäure (blaue Kurve), vergrößert sich der Tropfendurchmesser und damit die benetzte Fläche => Das Spreiten geschieht schneller, als das Verdunsten => Die Monolage ist nur bedingt stabil. Auf der Phosphonsäure-Monolage (rote Kurve) stehen Verdunsten und Spreiten des Tropfens im Gleichgewicht => Die Monolage ist deutlich stabiler.

Weitere Untersuchungen wurden an P17, ODPa (Octadecylphosphonic acid) durchgeführt, da diese, den obigen Messungen nach zu urteilen, die stabilste Monolage ausbildet.

Zur Überprüfung des Korrosionsschutzes der Monolage gegenüber aggressiven Medien, wurden Stromdichte-Potential-Kurven der geschützten AZ31 Oberfläche mit denen einer ungeschützten AZ31 Oberfläche verglichen. Die Messung wurde in reinem Boratpuffer durchgeführt.

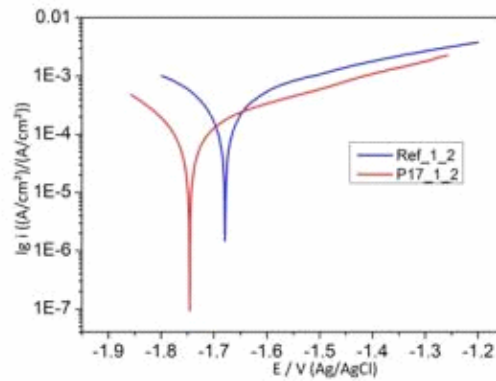


Abbildung 23: Stromdichte-Potential-Kurve einer mit P17 geschützten AZ31 Oberfläche (rote Kurve), im Vergleich zu einer ungeschützten AZ31 Oberfläche (blaue Kurve). Der Korrosionsstrom ist deutlich geringer. Ebenso ist das Korrosionspotential in Richtung des kathodischen Bereiches verschoben. Die AZ31 Oberfläche wird durch die P17 Monolage geschützt.

Tabelle 2: Korrosionsstromdichten und Korrosionspotentiale der durch P17 geschützten und der ungeschützten AZ31 Oberflächen.

Probe	$i_{\text{corr}} / (\mu\text{A/cm}^2)$	$E_{\text{corr}} / \text{V (Ag/AgCl)}$
AZ31	253.5 ± 36.9	-1.684 ± 0.0045
AZ31 + P17	90.4 ± 16.0	-1.749 ± 0.004

Zunächst wurde mittels AFM (Rasterkraftmikroskopie) die Stabilität der selbstorganisierenden Monolage auf der AZ31 Oberfläche gegenüber einer unbeschichteten AZ31 Oberfläche überprüft. Hierfür wurden die Proben bei Raumtemperatur in eine ungerührte Boratpufferlösung a) ohne NaCl und b) mit 0,05mol/L NaCl getaucht. Nach 30s, 60s, 120s, 300s und, im Falle der beschichteten Oberfläche, zusätzlich nach 600s wurden die Proben aus der Lösung entnommen, mit Wasser abgespült, in trockener, gereinigter Druckluft getrocknet und mittels AFM im Tapping Mode die Topographie gemessen.

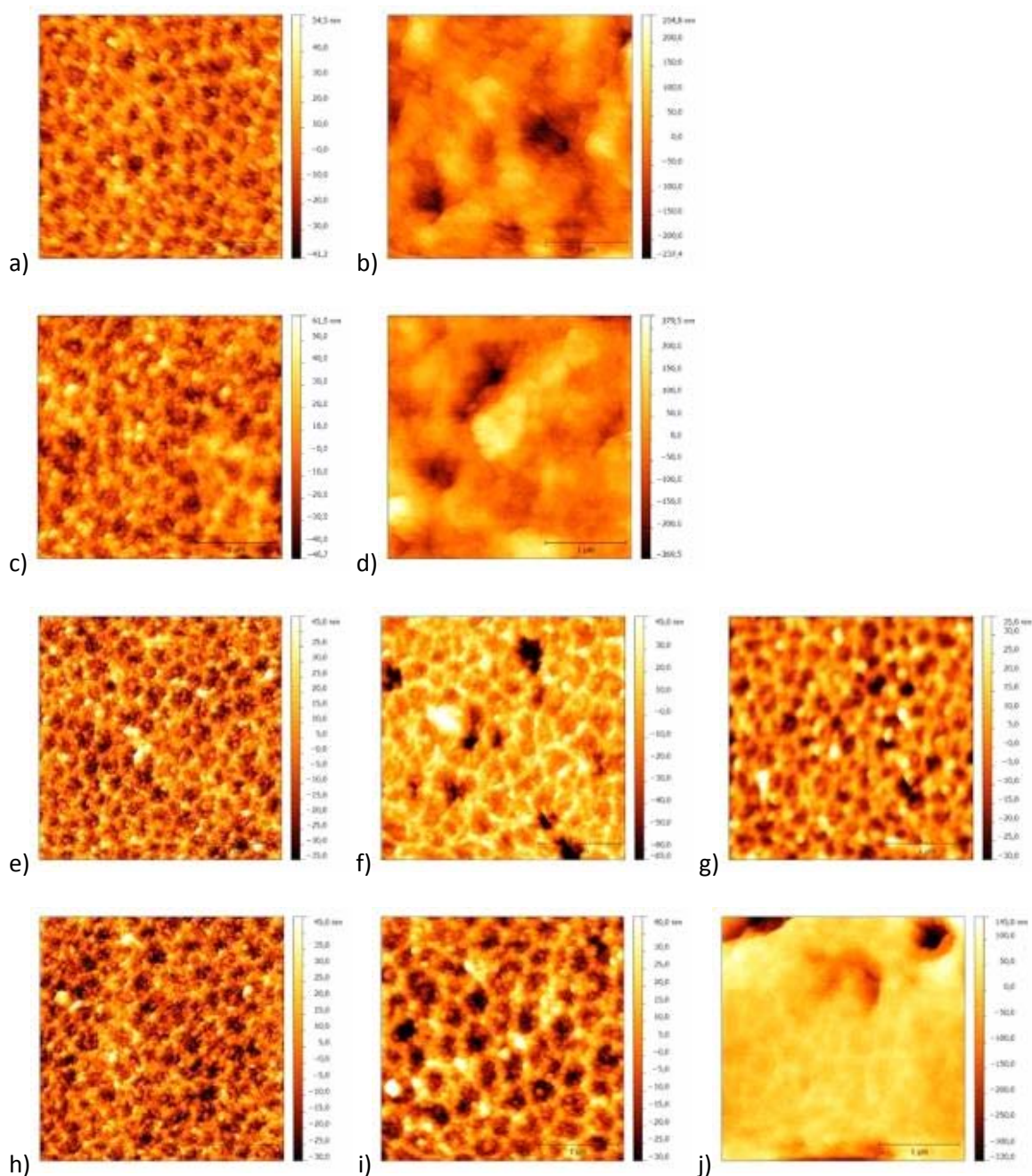


Abbildung 24: AFM Aufnahmen der AZ31 Oberflächen a) ungeschützt, vor dem Eintauchen in reinen Boratpuffer; b) nach 300s Eintauchen in reinen Boratpuffer; c) ungeschützt vor dem Eintauchen in Boratpuffer + 0,05mol/L NaCl; d) nach 300s Eintauchen in Boratpuffer + 0,05mol/L NaCl; e) P17 geschützt vor dem Eintauchen in reinen Boratpuffer; f) nach 300s Eintauchen in reinen Boratpuffer; g) nach 600s Eintauchen in reinen Boratpuffer; h) P17 geschützt vor dem Eintauchen in Boratpuffer + 0,05mol/L NaCl; i) nach 300s Eintauchen in Boratpuffer + 0,05mol/L NaCl; j) nach 600s Eintauchen in Boratpuffer + 0,05mol/L NaCl.

Die ungeschützte AZ31 Oberfläche ist sowohl mit, als auch ohne NaCl, nach 300s rau und oxidiert. Die mit P17 geschützte Oberfläche ist in reinem Boratpuffer auch nach 600s nicht vollständig oxidiert, erst der NaCl-haltige Elektrolyt löst die P17 Monolage derart auf, dass eine raue, oxidierte Oberfläche entsteht.

Um den korrosiven Angriff auf die Magnesiumoxidschichten grundsätzlich zu untersuchen und zu verstehen, wurden entsprechende AFM Messungen auf MgO Einkristallen durchgeführt. In einer Durchflusszelle wurde ein Elektrolyt über die mit ODPa geschützten und über ungeschützte Einkristalle geleitet, wobei zeitgleich AFM Messungen durchgeführt wurden. Durch Variation des pH-Wertes des Elektrolyten wurden dabei die verschiedenen Umgebungsbedingungen möglicher, späterer Anwendungen durchlaufen.

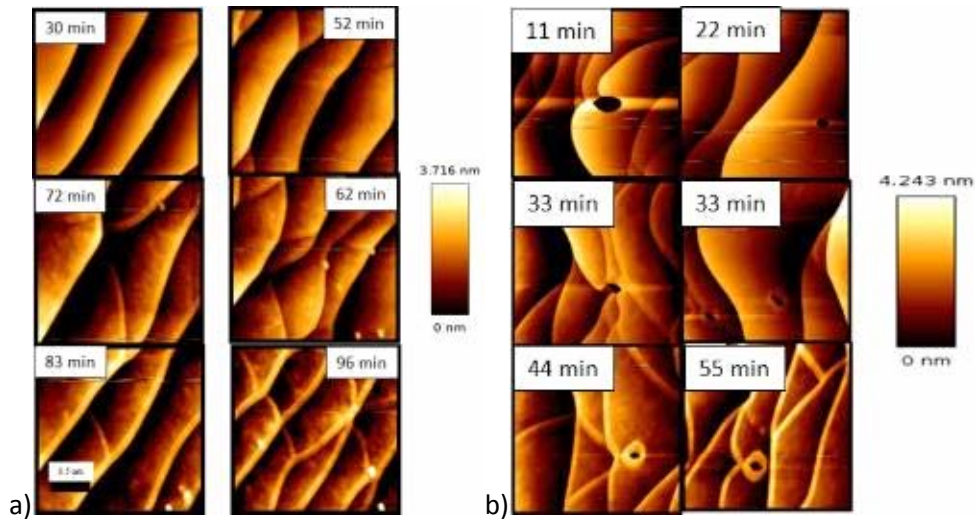


Abbildung 25: AFM Aufnahmen der MgO Einkristalle bei a) $\text{pH}=9$ und b) $\text{pH}=7$ in NaClO_4 -Lösung mit der Konzentration 10^{-3} mol/L in einer Durchflusszelle. Bei $\text{pH}=11$ (hier nicht gezeigt), sind die Proben über den gemessenen Zeitraum stabil und es zeigt sich keine Änderung in der Morphologie. Es scheint, dass die Korrosion hauptsächlich auf den Terrassen stattfindet und die Kanten weitestgehend stabil sind. Je niedriger der pH -Wert ist, desto schneller läuft der Prozess der Korrosion ab.

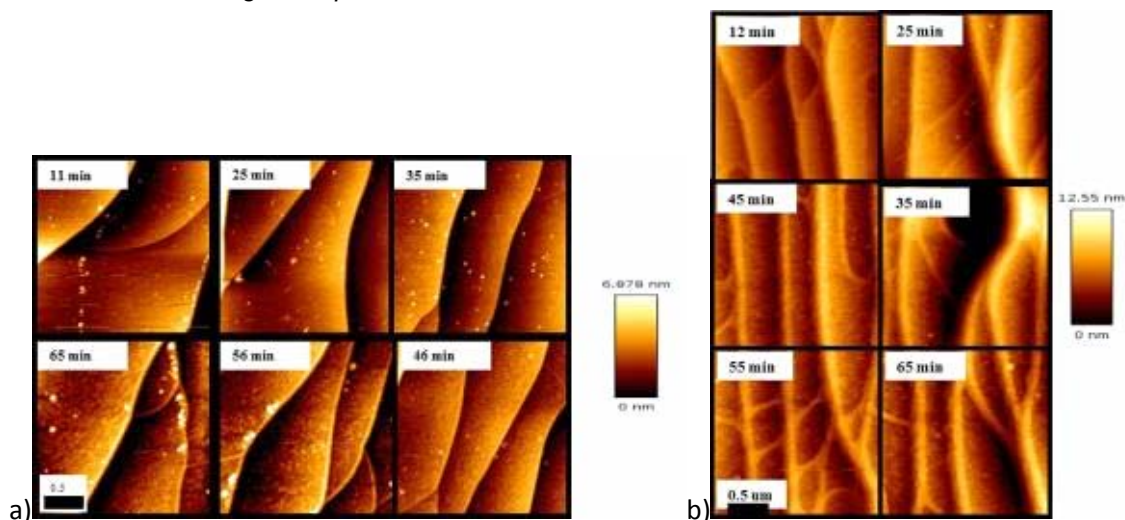


Abbildung 26: AFM Aufnahmen der MgO Einkristalle in NaCl -Lösung mit der Konzentration 10^{-3} mol/L in einer Durchflusszelle a) bei $\text{pH}=9$ und b) bei $\text{pH}=7$. Durch die aggressiven Cl^- -Ionen wird die Korrosion stark beschleunigt. Auch begünstigt die Absenkung des pH -Wertes die schnellere Korrosion. So ist bei $\text{pH}=7$ die Oberfläche bereits nach 10 Minuten vollständig korrodiert.

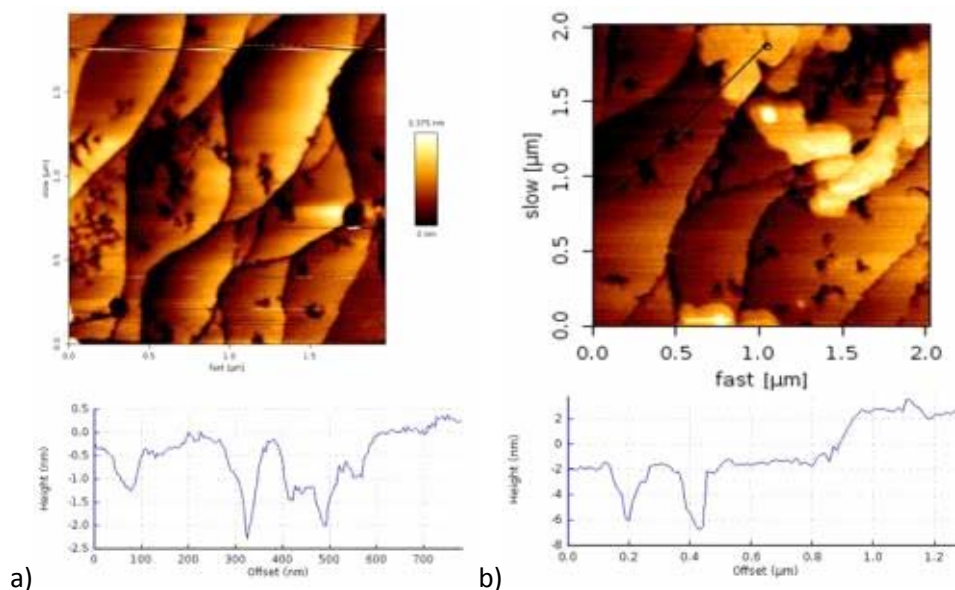


Abbildung 27: AFM Aufnahmen der MgO Einkristalle geschützt mit P17 bei pH=9 in NaCl-Lösung mit der Konzentration 10^{-3} mol/L in einer Durchflusszelle a) nach 15 Minuten und b) nach weiteren 1,5 Stunden. Der statische Kontaktwinkel von Wasser (hier nicht gezeigt) betrug vor der Messung 108° , nach der Messung lag der Kontaktwinkel bei etwa 95° . Zu Beginn der Messung lösen sich die P17-Moleküle von den Kanten der Terrassen. Nach etwa einer Stunde bildet sich auf der Oberfläche eine P17-Monolage aus. Nur die ungeschützten Bereiche werden im Laufe des Experimentes angegriffen. In Nachbarschaft zu den korrodierten Bereichen scheiden sich amorphe Ablagerungen ab (möglicherweise MgCO_3).

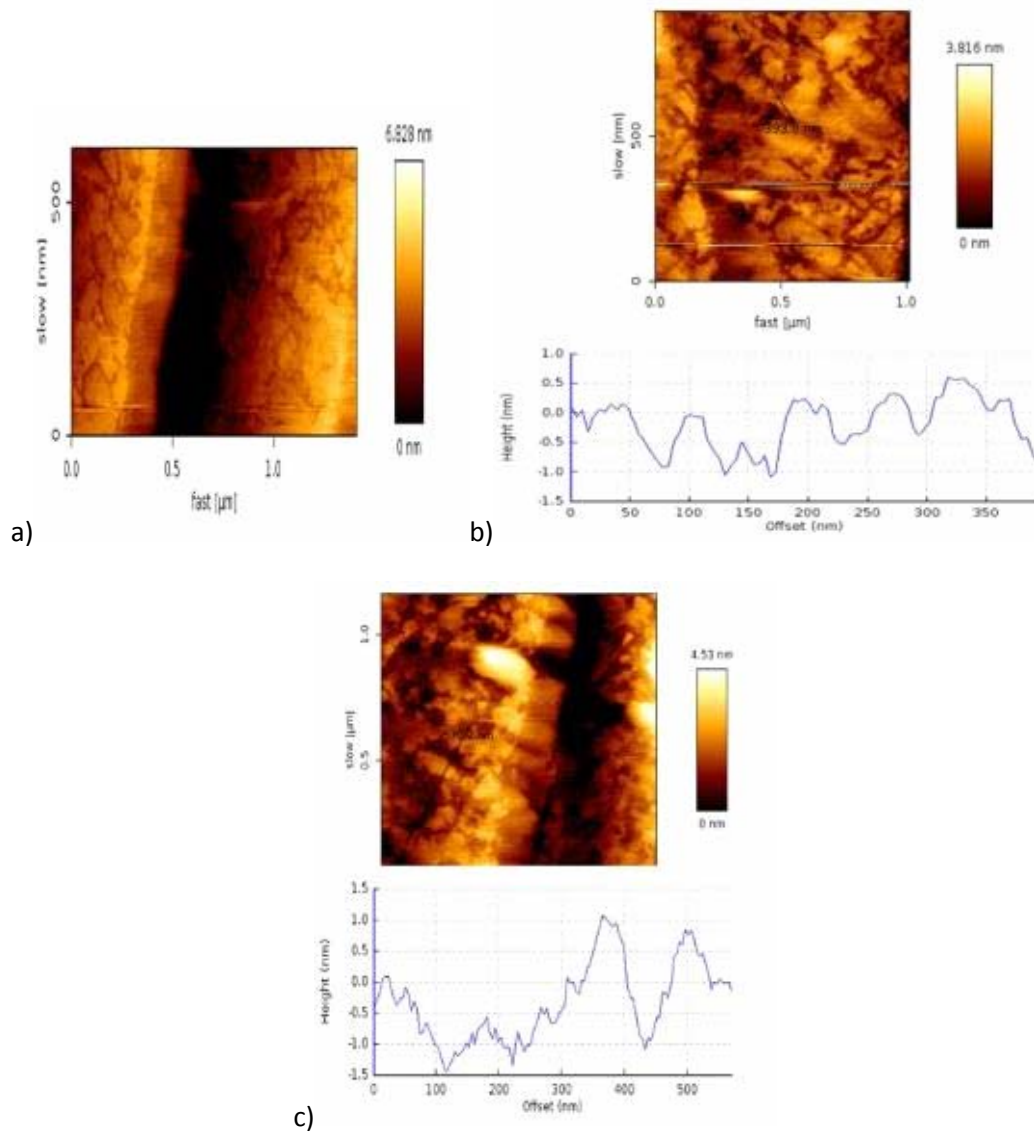


Abbildung 28: AFM Aufnahmen der P17 geschützten MgO Einkristalle bei pH=7 in einer NaClO_4 -Lösung mit der Konzentration 10^{-3} mol/L in einer Durchflusszelle a) nach 10 Minuten b) nach 30 Minuten und c) nach 75 Minuten. Nach 10 Minuten beginnt die Korrosion bereits an den Kanten der Terrassen. Nach 30 Minuten beginnt die Korrosion an den Stellen, an denen die P17-Moleküle desorbierten. Die P17-Monolage auf den Terrassen ist auch nach 75 Minuten noch stabil und die Korrosion setzt sich nur an den ungeschützten Stellen fort.

4.2 Verkapselung von Lanthanidkationen

4.2.1 Modifizierung der Trägerpartikel

Als Trägermaterial für die als Korrosionsinhibitoren einzusetzenden Lanthanidkationen wurden kommerzielle, mesoporöse SiO_2 -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. $640 \text{ m}^2/\text{g}$. Um die Affinität dieser Partikel für Kationen zu erhöhen, wurde ihre Oberfläche in einer Kondensationsreaktion mit einem Silan mit einer Aminofunktion versehen (Abbildung 29).

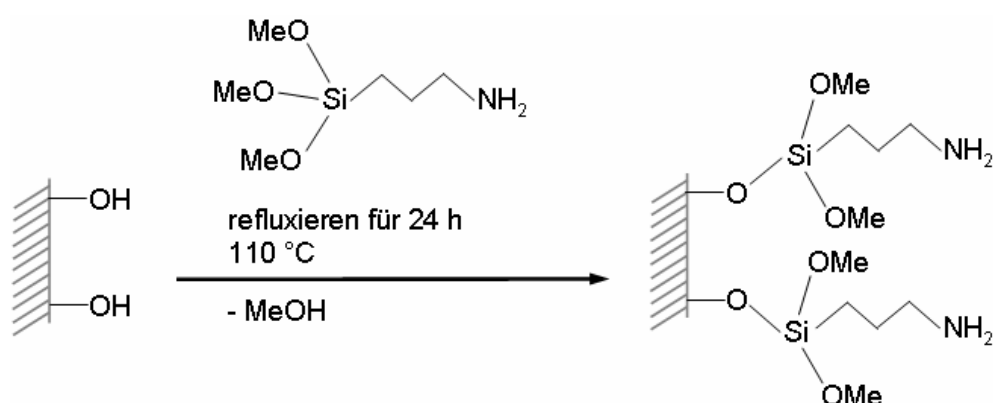


Abbildung 29: Funktionalisierung der Oberfläche von SiO_2 -Nanopartikeln.

Der Stickstoff der Aminofunktion ist eine stärkere Lewis-Base als der Sauerstoff der nicht kondensierten Hydroxylgruppen an der Partikeloberfläche. Somit sollte er auch eine höhere Affinität für die zu bindenden Lanthanidkationen aufweisen. Um dies zu überprüfen, wurden sowohl oberflächenmodifizierte als auch unmodifizierte Partikel jeweils für 24 h in einer 1 mM $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung gerührt und danach durch Filtration wieder abgetrennt. Die beiden Lösungen wurden mittels AAS auf ihren Europiumgehalt hin untersucht, woraus sich das spezifische Absorptionsvermögen der beiden Partikelarten errechnen lässt (siehe Abbildung 30 und Tabelle 3).

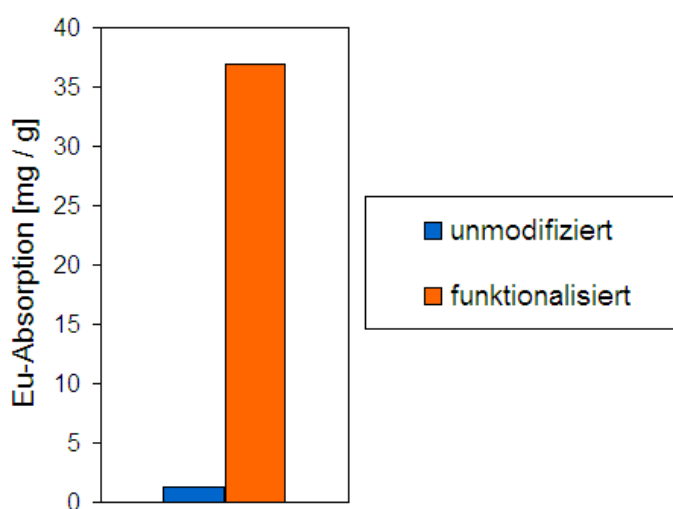


Abbildung 30: Spezifisches Absorptionsvermögen modifizierter und unmodifizierter Partikel für Europium.

Hieraus ergibt sich, dass die modifizierten Partikel im Vergleich zu den ursprünglichen Partikeln ein Vielfaches der Menge an Europium absorbieren können.

Tabelle 3: Absorptionsvermögen modifizierter und unmodifizierter Partikel für Europiumionen.

	Eu-Gehalt in ursprünglicher Lösung	Verbliebener Eu-Gehalt nach Absorption durch Partikel	Absorbierte Eu-Menge (aus 40 mL Lösung)	Spezifisches Absorptionsvermögen der Partikel
Unmodifizierte Partikel	157,25 mg/L	156,78 mg/L	0,0188 mg	1,175 mg/g
Modifizierte Partikel		142,48 mg/L	0,5908 mg	36,925 mg/g

4.2.2 pH-abhängiges Freisetzungsverhalten

Es wurde untersucht, wie schnell die an funktionalisierte Partikel gebundenen Europiumionen in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Mediums wieder an die Umgebung abgegeben werden. Zu diesem Zweck wurden funktionalisierte und mit Europium beladene Partikel in HCl-Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten zwischen 5 und 0 gerührt. Ein Teil der Lösungen wurde jeweils nach 5 min und nach 30 min durch Filtration von den Partikeln separiert und mittels AAS auf seinen Europiumgehalt hin untersucht. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die daraus berechneten spezifischen Freisetzungsraten, bezogen auf die Masse an Nanopartikeln, sind ebenfalls in der Tabelle sowie Abbildung 31 dargestellt.

Tabelle 4: Durch modifizierte Partikel freigesetzte Menge an Europium.

	Nach 5 min		Nach 30 min	
	Ermittelter Eu-Gehalt [mg/L]	Spezifische Eu-Freisetzung [mg/g Partikel]	Ermittelter Eu-Gehalt [mg/L]	Spezifische Eu-Freisetzung [mg/g Partikel]
pH 5	-0,46	-0,45	-0,54	-0,51
pH 4	2,53	2,30	1,85	1,88
pH 3	7,23	7,28	11,57	11,73
pH 2	9,80	10,07	13,42	13,88
pH 1	13,36	12,45	16,19	16,08
pH 0	15,73	15,32	15,31	17,27

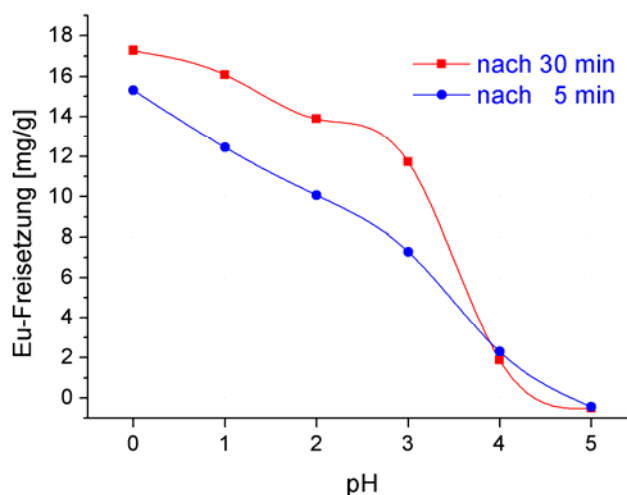


Abbildung 31: Menge des freigesetzten Europiums in Abhängigkeit vom pH nach 5 min bzw. 30 min.

Die Freisetzungsrates steigt mit sinkendem pH, wobei bei einem pH von 0 das Maximum der Freisetzungsrates noch nicht erreicht zu sein scheint. Bei einem pH von 5 findet innerhalb von 30 min noch keine Lanthanidfreisetzung statt, diese setzt erst zwischen pH 4 und 5 ein. Bezugnehmend auf die zuvor ermittelte Ladekapazität der Partikel von ca. 37 mg/g (Kapitel 4.2.1) sind nach 5 min bei einem pH von 4 ca. 6% des aufgenommenen Lanthanids wieder freigesetzt. Bei pH 0, wo die Freisetzung am schnellsten geschieht, sind nach 5 min ca. 41% des Lanthanids freigesetzt.

Ab pH 3 und darunterliegend wird innerhalb von 30 min erwartungsgemäß mehr Lanthanid freigesetzt, als innerhalb von 5 min. Der Unterschied ist angesichts der 6-mal längeren Freisetzungsdauer allerdings relativ gering und bewegt sich zwischen 61% (pH 3) und 13% (pH 0). Dies bedeutet, dass die Lanthanidfreisetzung sehr schnell vonstatten geht und frühzeitig eine Sättigung erreicht.

4.3 Anodisieren bei niedriger Spannung

Bei Versuchen zum Anodisieren bei – im Vergleich zu etablierten Anodisierverfahren – niedrigen Spannungen wurden die Einflussfaktoren Spannung, Stromdichte und Temperatur sowie die Auswirkungen der Einwirkung von Ultraschall während des Anodisiervorgangs untersucht.

Als Elektrolytlösungen kamen 3-molare KOH-Lösungen zum Einsatz. Eine derart einfache und überschaubare Zusammensetzung des Anodisierbads hilft, die Zahl der Einflussfaktoren auf den Anodisierprozess möglichst gering zu halten. Grundsätzliche Zusammenhänge wie der Einfluss der Temperatur auf das Anodisierergebnis sollten sich so einfacher und verlässlicher ermitteln lassen. Gerade im Hinblick auf die anstehenden Versuche zur elektrophoretischen

Einbettung von Nanopartikeln in die wachsende Anodisierschicht könnte sich eine einfache Elektrolytzusammensetzung als vorteilhaft erweisen, da die in der Elektrolytlösung enthaltenen Salze aufgrund ihres Beitrags zur elektrischen Leitfähigkeit der Lösung einen wesentlichen Einfluss auf das Elektrophoreseverhalten haben. Darüber hinaus wurde die grundsätzliche Eignung einer 3-molaren KOH-Lösung zum Anodisieren von AZ91 bei einer Spannung von 4 V bereits bestätigt.^[44]

4.3.1 Einfluss der Temperatur

Zur Ermittlung des Einflusses der Elektrolyttemperatur auf die Dicke der resultierenden Anodisierschicht wurden Anodisierungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 30 und 70 °C durchgeführt. Die Spannung betrug jeweils 2,2 V, die Anodisierzeit 30 min. Abbildung 32 zeigt die mittels Wirbelstromverfahren ermittelten durchschnittlichen Schichtdicken. Im beobachteten Temperaturbereich ist mit steigender Temperatur eine deutliche, exponentielle Zunahme der Schichtwachstumsgeschwindigkeit feststellbar.



Abbildung 32: Einfluss der Anodisierbadtemperatur auf die Schichtdicke.

In Abbildung 33 sind die jeweils aufgezeichneten Stromdichteverläufe gegen die Zeit aufgetragen. In Übereinstimmung mit den beobachteten Auswirkungen auf die Schichtdicke nehmen auch die Stromdichten mit steigender Temperatur zu. Außerdem findet ihr Anstieg bei höherer Temperatur schneller statt. Der bei geringerer Temperatur zeitlich verzögerte Anstieg der Stromdichte äußert sich offenbar auch in einem entsprechend verzögerten Einsetzen des Schichtwachstums. So lässt sich bei Beobachten der zu anodisierenden Fläche während des Anodisierprozesses stets erst nach Beginn des Stromdichteanstiegs eine allmähliche, gräuliche Verfärbung derselben feststellen.

Mit zunehmender Spannung steigt auch die Amplitude der Stromdichteschwankungen. Letzteres könnte auf die mit zunehmender Temperatur deutlicher auftretende Gasentwicklung an den Elektroden zurückzuführen sein. Durch das stetige Abperlen und neue Entstehen von Gasblasen an der Oberfläche unterliegt die Größe der exponierten Probenfläche geringen Schwankungen, was wiederum zu geringen Abweichungen im Stromfluss führt. Somit dürfte es sich tatsächlich nur um Abweichungen des Stromflusses handeln, nicht jedoch um Abweichungen der Stromdichte.

Nach Erreichen ihres Maximalwertes kann die Stromdichte als nahezu konstant angesehen werden. Bei üblichen Anodisierverfahren bei deutlich höherer Spannung ist bei potentiostatischem Anodisieren aufgrund der zunehmenden Passivierung der Anode durch die aufwachsende Anodisierschicht in der Regel ein deutlicher tangentialer Abfall der Stromdichte zu beobachten. Hier verbleiben die Stromdichten aber konstant, sobald der Maximalwert erreicht ist. Dieser Maximalwert wird mit zunehmender Temperatur schneller erreicht.

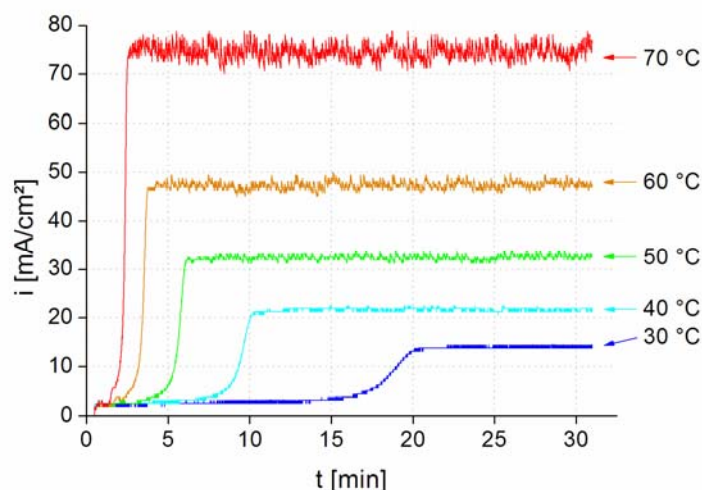


Abbildung 33: Verlauf der Stromdichte bei unterschiedlichen Temperaturen.

4.3.2 Einfluss der Spannung

Es wurden Anodisierungen im Bereich zwischen 2,0 und 2,8 V für jeweils 30 min durchgeführt. Abbildung 34 zeigt die mittels Wirbelstromverfahren ermittelten durchschnittlichen Schichtdicken.

Im Bereich zwischen 2,0 V und 2,4 V lässt sich eine deutliche Zunahme der Schichtwachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Spannung verzeichnen. Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung bis 2,8 V nimmt das Schichtwachstum dagegen rasch wieder ab. Letzteres ist vermutlich auf die ebenso in diesem

Spannungsbereich zu beobachtende deutliche Zunahme der Gasentwicklung an den Elektroden zurückzuführen. Offenbar nimmt die Wasserelektrolyse im Spannungsbereich zwischen 2,4 V und 2,8 V stark zu.

In Abbildung 35 sind die Verläufe der bei unterschiedlichen Spannungen auftretenden Stromdichten gegen die Zeit aufgetragen. Einige Beobachtungen aus dem Vergleich der Stromdichten bei unterschiedlichen Temperaturen lassen sich in ähnlicher Form auch hier machen. So steigt die Stromdichte mit zunehmender Spannung rascher an, erreicht höhere Maximalwerte und unterliegt größeren Schwankungen. Des Weiteren ist kein tangentiales Absinken der Stromdichten zu beobachten. Ebenso scheint das Schichtwachstum erst nach Anstieg der Stromdichte einzusetzen und unterliegt somit bei niedrigen Spannungen einer deutlichen Verzögerung.

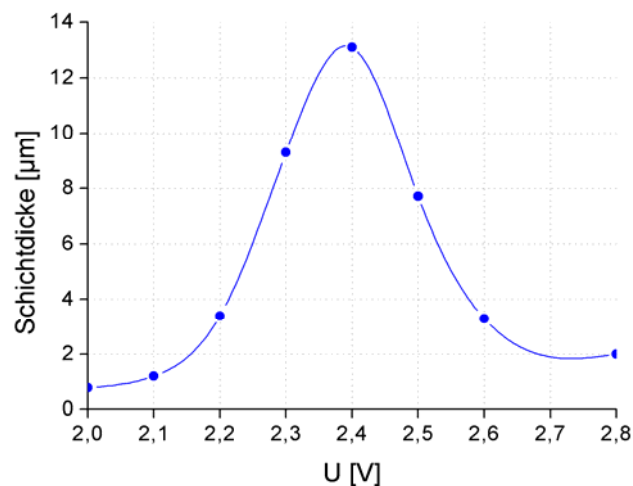


Abbildung 34: Einfluss der Spannung auf die Schichtdicke.

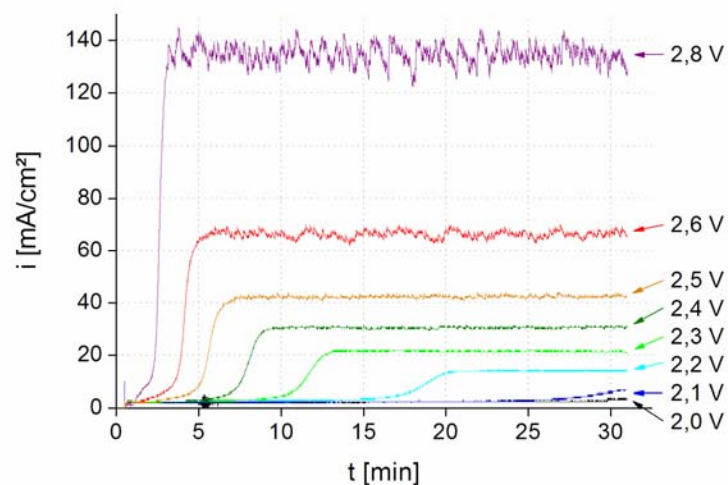


Abbildung 35: Verlauf der Stromdichte bei unterschiedlichen Spannungen.

Abbildung 36 und Abbildung 37 zeigen REM-Aufnahmen mit 200- bzw. 5000-facher Vergrößerung der bei unterschiedlichen konstanten Spannungen anodisierten Proben. Die bei nur 2,0 V anodisierte Probe zeigt eine recht glatte und scheinbar defektfreie Oberfläche (a1, a2). Die bei 2,1 V generierte Probe erscheint bei 200-facher Vergrößerung ebenfalls glatt und weist darüber hinaus eine leichte Wellenstruktur auf (b1). Bei 5000-facher Vergrößerung sind allerdings Risse in der Schicht erkennbar (b2). Risse treten auch bei allen Schichten auf, welche bei noch höherer Spannung generiert worden sind, wobei sich die Breite der Risse ungefähr mit der Dicke der zugrunde liegenden Schicht korrelieren lässt. So weist die bei 2,4 V generierte Schicht (13,1 μm) die breitesten Risse auf (e1), gefolgt von den beiden nächstdickeren Schichten (9,3 μm bzw. 7,7 μm), welche bei 2,3 V bzw. 2,5 V anodisiert wurden (d1 bzw. f1). Entsprechend liegt die Vermutung nahe, dass die Dicke der Risse in der Schicht nicht unmittelbar aus der beim Anodisieren angelegten elektrischen Spannung resultiert, sondern eine Folge der aus der Schichtdicke resultierenden Spannung in der Schicht ist. Auch die Größe der von den Rissen umschlossenen Schollen scheint mit der Schichtdicke zu korrelieren.

Die bei 2,4 V generierte Schicht besteht offenbar aus zwei übereinander liegenden Schichten (e1). Die untere Schicht ist engmaschig von dünnen Rissen durchzogen und ähnelt diesbezüglich der bei 2,3 V generierten Schicht. Bei 5000-facher Vergrößerung erscheint sie jedoch deutlich zerklüfteter (e2). Hier weist die obere Schicht mit ihrer homogenen Erscheinung (e3) eine größere Ähnlichkeit zu der bei 2,3 V generierten Schicht auf, obgleich sich ihre Rissstruktur deutlich unterscheidet. Die Risse sind breiter und umschließen größere Schollen. Die bei noch höheren Spannungen generierten Schichten weisen eine deutliche Aufrauhung der Oberfläche auf (f1 – h2). Alle diese Schichten wurden in der Spannungsregion generiert, in welcher eine Zunahme der Spannung ein verringertes Schichtwachstum bewirkt (siehe Abbildung 34). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass in diesem Spannungsbereich die Wasserlektrolyse und somit die Sauerstoffentwicklung an der Anode deutlich zunimmt.

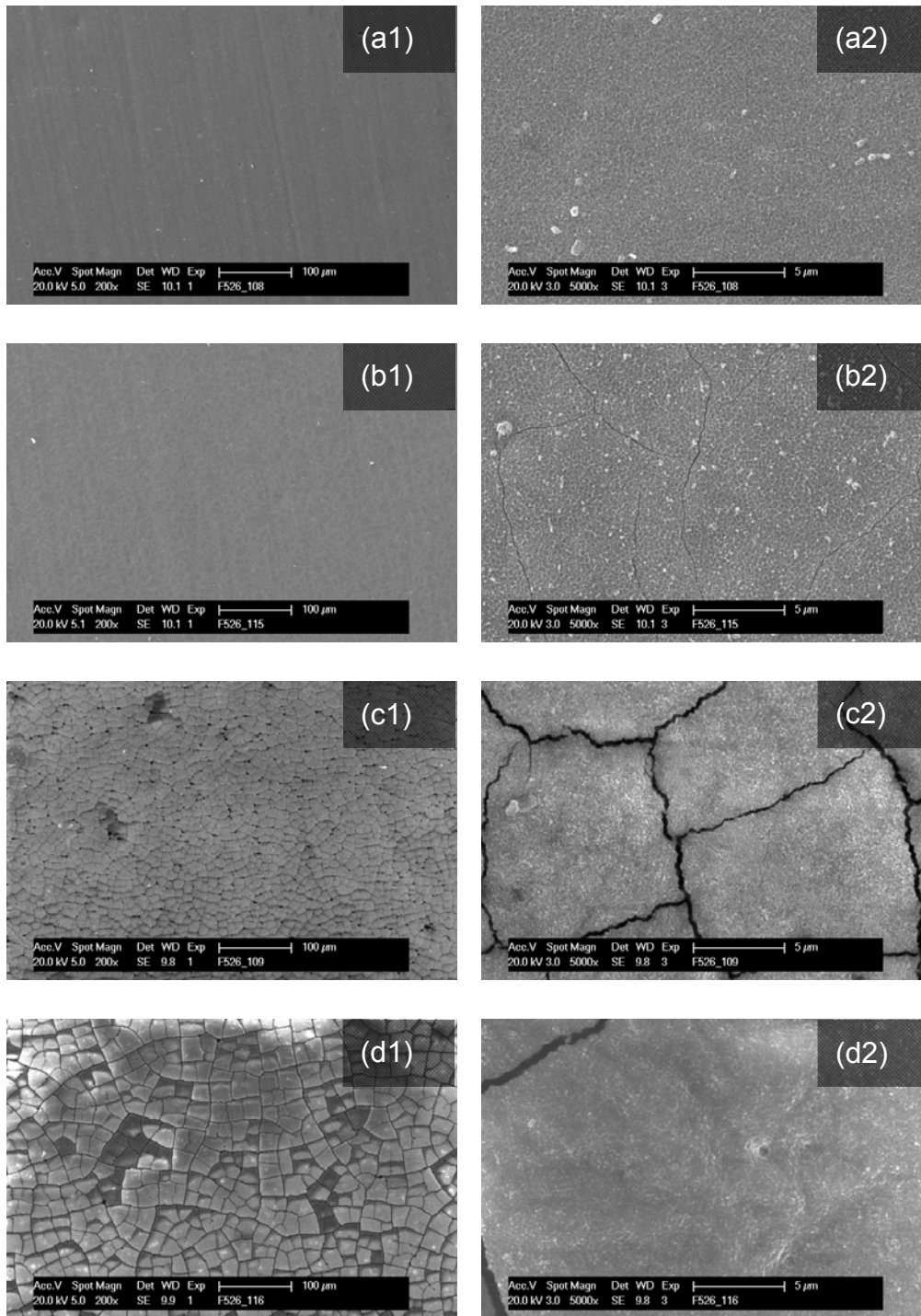


Abbildung 36: REM-Aufnahmen der bei 2,0 V (a1, a2), 2,1 V (b1, b2), 2,2 V (c1, c2), 2,3 V (d1, d2) anodisierten Proben.

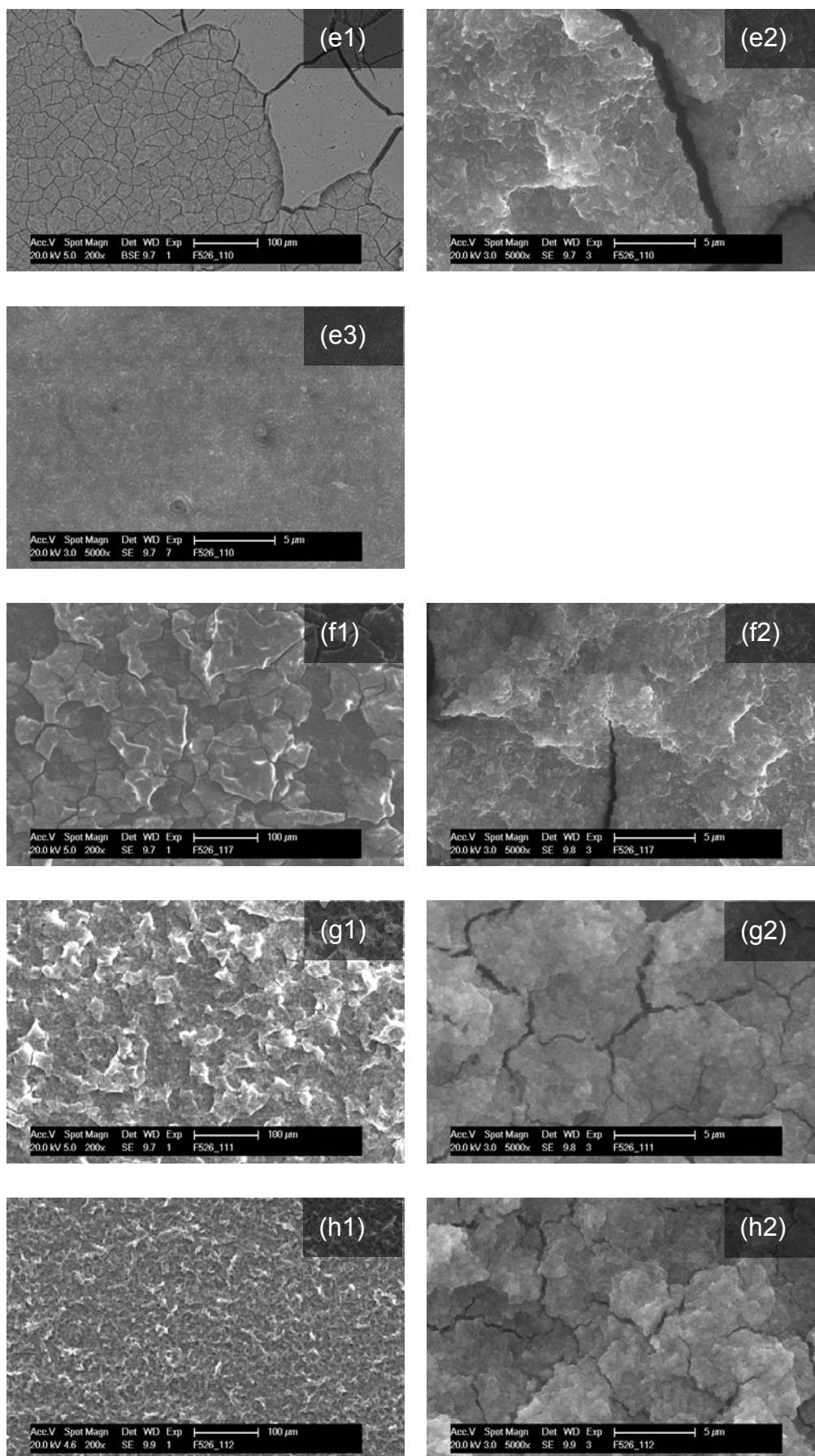


Abbildung 37: REM-Aufnahmen der bei 2,4 V (e1, e2, e3), 2,5 V (f1, f2), 2,6 V (g1, g2) und 2,8 V (h1, h2) anodisierten Proben.

4.3.3 Einfluss der Stromdichte

Es wurden galvanostatische Anodisierungen bei unterschiedlichen Stromdichten zwischen 3 und 30 mA/cm² für jeweils 30 min durchgeführt. Abbildung 38 zeigt die mittels Wirbelstromverfahren ermittelten Schichtdicken.

Im Bereich zwischen 3 und 20 mA/cm² zeigt sich mit zunehmender Stromdichte ein linearer Anstieg der Schichtdicke. Bei einer weiteren Erhöhung der Stromdichte stagniert die Wachstumsgeschwindigkeit. Ebenso wie die bei potentiostatischer Arbeitsweise ab einer gewissen Spannung einsetzende Absenkung der Schichtwachstumsgeschwindigkeit, dürfte auch die hier beobachtete Stagnation auf eine Zunahme der Wasserelektrolyse zurückzuführen sein.

In Abbildung 39 sind die Verläufe der bei unterschiedlichen Stromdichten auftretenden Spannungen gegen die Zeit aufgetragen. Bei allen Versuchen findet bereits innerhalb weniger Sekunden ein rascher Anstieg der Spannung auf einen Maximalwert statt, welcher mit zunehmender Stromdichte höher ausfällt. Hierauf folgt ein allmähliches Absinken der Spannung auf einen stabilen Endwert, welcher ebenfalls mit zunehmender Stromdichte höher ausfällt. Dieser Endwert wird mit zunehmender Stromdichte schneller erreicht.

Anders als bei potentiostatischer Arbeitsweise scheint das Schichtwachstum bei galvanostatischer Arbeitsweise sofort einzusetzen, selbst bei geringer Stromdichte. Dies ist plausibel, da dem System während des gesamten Vorganges ein konstanter Stromfluss aufgezwungen wird.

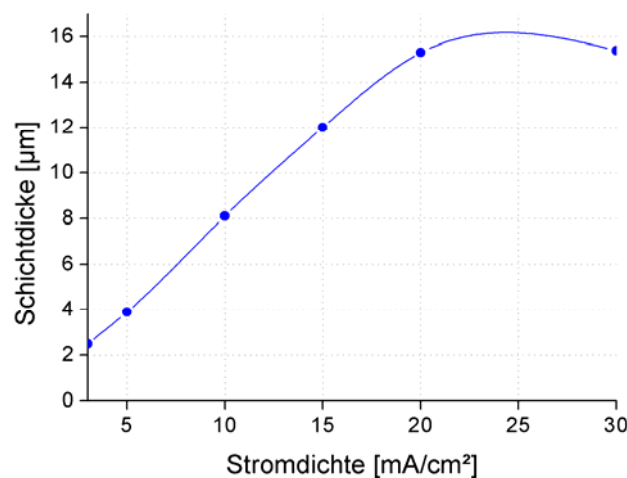


Abbildung 38: Einfluss der Stromdichte auf die Schichtdicke. Anodisierparameter: 3 bis 30 mA/cm² für 30 min in 3 M KOH.

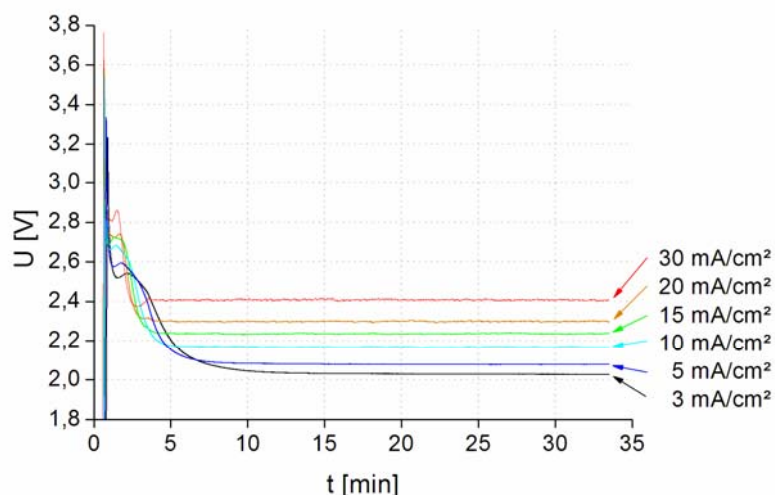


Abbildung 39: Verlauf der Spannung bei unterschiedlichen Stromdichten. Anodisierparameter: 3 bis 30 mA/cm² für 30 min in 3 M KOH.

Abbildung 40 und Abbildung 41 zeigen REM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen konstanten Stromdichten anodisierten Proben. Mit zunehmender Stromdichte und Schichtdicke werden die Risse in der Schicht zunehmende breiter und umschließend zunehmend dickere Schollen. Ähnlich der potentiostatisch bei 2,4 V anodisierten Probe weist auch die bei 20 mA/cm² anodisierte Probe zwei übereinander liegende Schichten auf (e1). Auch hier ist die untere Schicht engmaschiger von Rissen durchzogen (e2), als die obere Schicht (e3). Erst die bei 30 mA/cm² gewonnene Schicht ist deutlich zerklüfteter, als die bei niedrigeren Stromdichten generierten Schichten (f1, f2). Wie bei den galvanostatisch anodisierten Proben ist dies auch hier vermutlich auf die bei höherer Stromdichte in höherem Maße auftretende Wasserelektrolyse zurückzuführen.

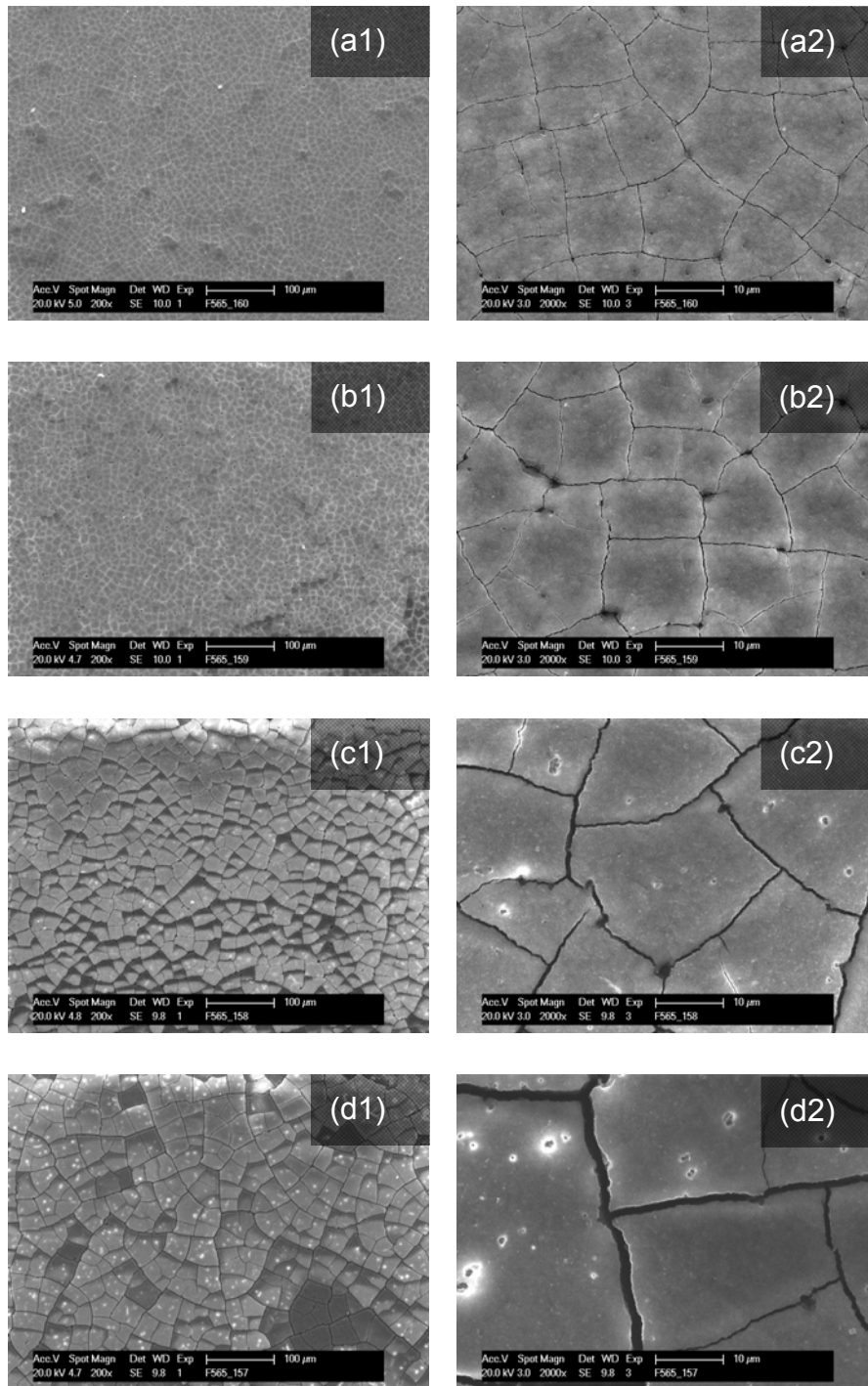


Abbildung 40: REM-Aufnahmen der bei 3 mA/cm^2 (a1, a2), 5 mA/cm^2 (b1, b2), 10 mA/cm^2 (c1, c2) und 15 mA/cm^2 (d1, d2) für 30 min in 3 M KOH anodisierten Proben.

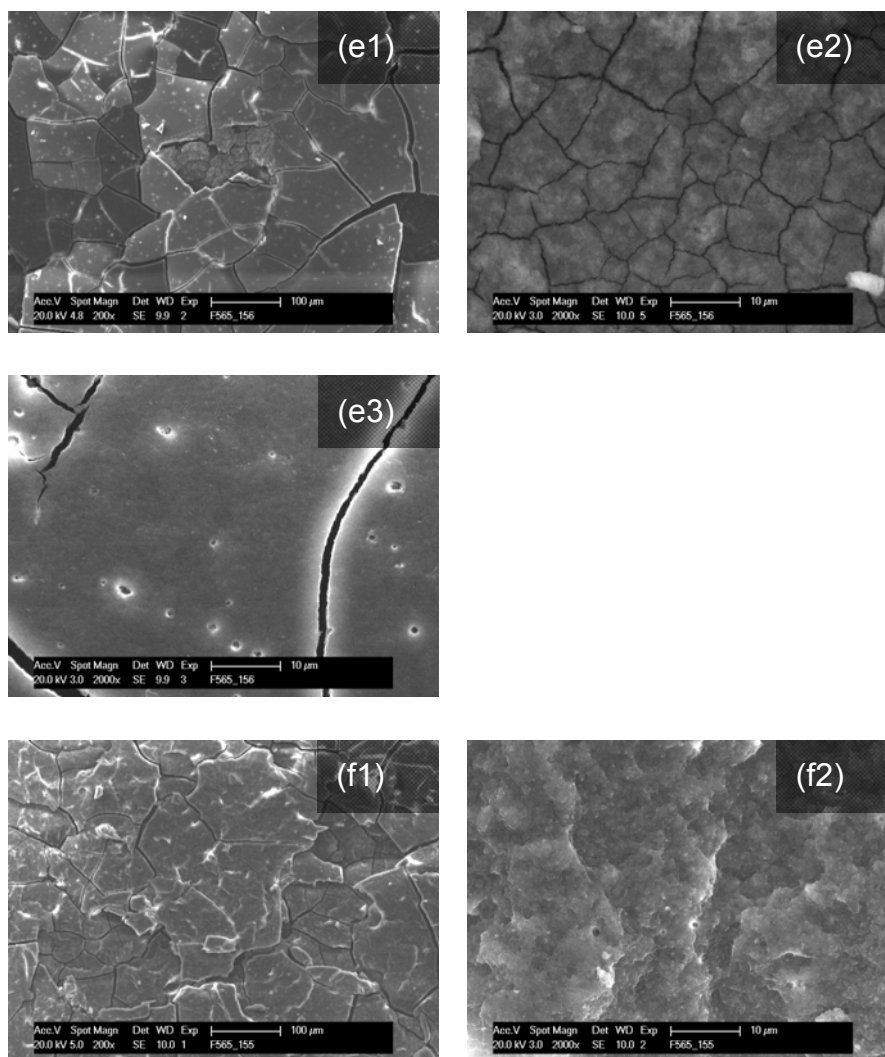


Abbildung 41: REM-Aufnahmen der bei 20 mA/cm^2 (e1, e2, e3) und 30 mA/cm^2 (f1, f2) für 30 min in 3 M KOH anodisierten Proben.

4.3.4 Einfluss der Elektrolytkonzentration

Mit Blick auf die Einbettung von Nanopartikeln in die wachsende Anodisierschicht ist der hohe KOH-Gehalt der in den vorherigen Untersuchungen verwendeten Anodisierlösungen problematisch. Dispersionen von SiO_2 -Nanopartikeln sind bei derart hohen pH-Werten in der Regel nicht stabil. Die Partikel neigen hier einerseits zur allmählichen Zersetzung und andererseits zur Agglomeration. Darüber hinaus bedingt eine hohe Elektrolytkonzentration eine geringere Partikelmobilität bei EPD-Prozessen, womit ein verringerter Partikeleintrag in die Anodisierschichten zu erwarten ist. Aus diesen Gründen wurde untersucht, wie sich die Herabsetzung der Elektrolytkonzentration auf die Korrosionseigenschaften der resultierenden Anodisierschichten auswirkt.

Es wurden Anodisierungen in KOH-Lösungen mit Gehalten zwischen $0,05 \text{ mol/L}$ und 3 mol/L durchgeführt, jeweils für 60 min bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 und

einer Temperierung der Anodisierlösung auf 30°C. Abbildung 42 zeigt die zeitliche Entwicklung der freien Korrosionspotentiale der resultierenden Proben in einer 10 mM NaCl-Lösung über einen Zeitraum von 60 min.

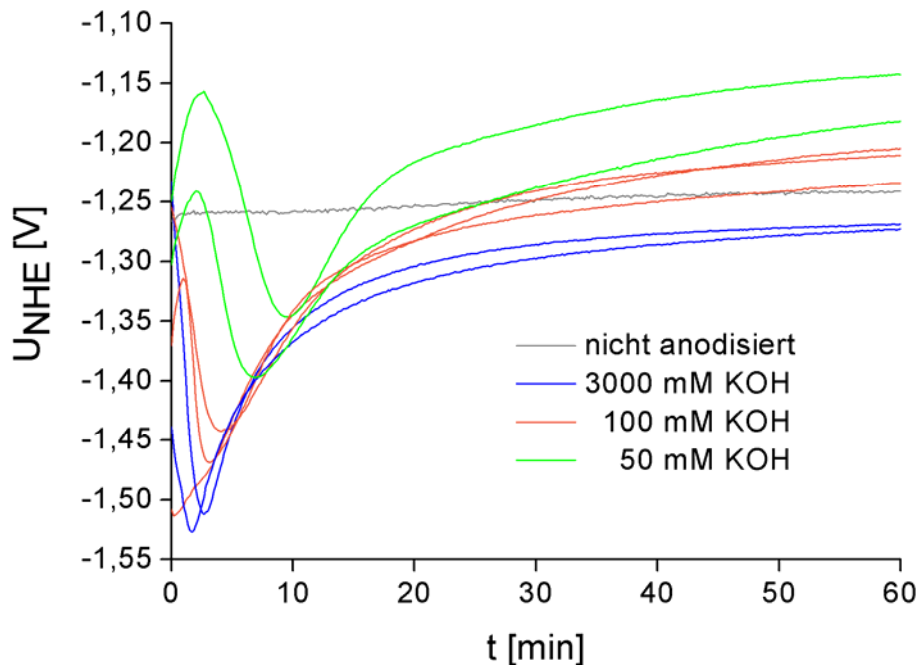


Abbildung 42: Zeitliche Entwicklung der freien Korrosionspotentiale von bei unterschiedlichem KOH-Gehalt anodisierten Proben. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 1 h in 0,05 M bis 3 M KOH.

Die nicht anodisierte Probe zeigt in diesem Zeitraum ein sehr stabiles Ruhepotential. Die Ruhepotentiale der anodisierten Proben dagegen unterliegen vor allem innerhalb der ersten 10 bis 20 Minuten nach Eintauchen in die Lösung starken Schwankungen, teilweise um mehrere hundert Millivolt. Danach bewegen sie sich langsamer aber kontinuierlich in anodischer Richtung. Nach einer Stunde weisen die in 3 M KOH anodisierten Proben die niedrigsten Ruhepotentiale auf. Mit abnehmendem KOH-Gehalt steigt das Ruhepotential der entsprechenden anodisierten Proben. Ein positiveres Ruhepotential wird üblicherweise mit einer besseren Passivierung in Verbindung gebracht.

Im Anschluss an die Ruhepotentialmessungen wurden die Proben ausgehend vom Ruhepotential bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mV/s in anodischer Richtung polarisiert (Abbildung 43). Alle anodisierten Proben weisen geringere Stromdichten auf, als die nicht anodisierte Referenzprobe. Ausgehend von der 3 M Lösung führt eine Herabsenkung der Elektrolytkonzentration auf 0,1 mol/L bzw. 0,05 mol/L zu einer weiteren leichten Verbesserung der Korrosionseigenschaften.

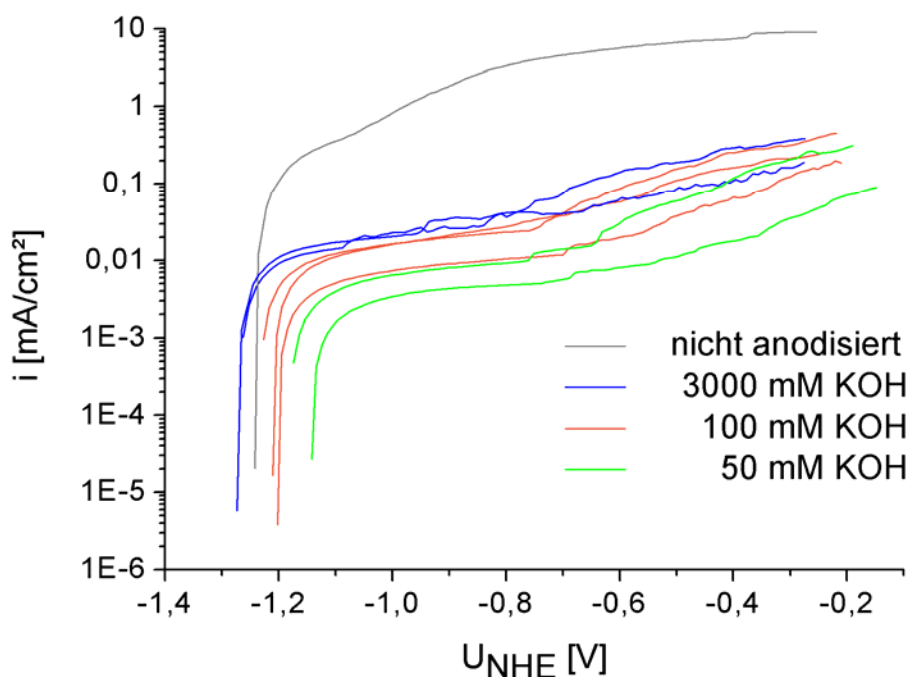














Abbildung 43: Polarisationskurven von in Lösungen mit unterschiedlichem KOH-Gehalt anodisierten Proben. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 1 h in 0,05 M bis 3 M KOH.

4.3.5 Säureresistenz

Wie in Kapitel 3.2.3 angesprochen, sind beim Anodisieren von Magnesiumlegierungen bei geringer Spannung Schichten zu erwarten, welche hauptsächlich aus Mg(OH)₂ bestehen. Somit könnte die Stabilität in sauren Medien eine entscheidende Schwachstelle dieser Anodisierschichten darstellen. Untersuchungen zur Stabilität der Anodisierschichten bei geringem pH sind im Folgenden aufgeführt. AZ31-Proben, welche für 30 min bei 5 mA/cm² anodisiert worden waren, wurden in HCl-Lösungen mit pH 4,9, pH 3,6 bzw. pH 2,6 ausgelagert. Um sicherzustellen, dass nur anodisierte Bereiche exponiert sind, wurden die Proben zuvor entsprechend ablackiert. Tabelle 5 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben direkt vor der Auslagerung sowie nach 15-minütiger, 1-stündiger und 4-stündiger Auslagerung bei ca. 5-facher Vergrößerung.

Tabelle 5: Auslagerung anodisierter Proben (5 mA/cm^2 für 30 min) bei verschiedenen pH-Werten.

	pH 4,9	pH 3,6	pH 2,6
0 min			
15 min			
1 h			
4 h			

Nach 15 min ist mit bloßem Auge an keiner der Proben eine nennenswerte Veränderung festzustellen. Nach 1 h zeigen aber alle Proben eine geringfügige Aufhellung. Während die bei pH 2,6 ausgelagerte Probe stets eine farblich sehr homogene Oberfläche aufweist, ist an den in weniger sauren Medien ausgelagerten Proben nach 1 h und nach 4 h eine gewissen Streifenbildung feststellbar.

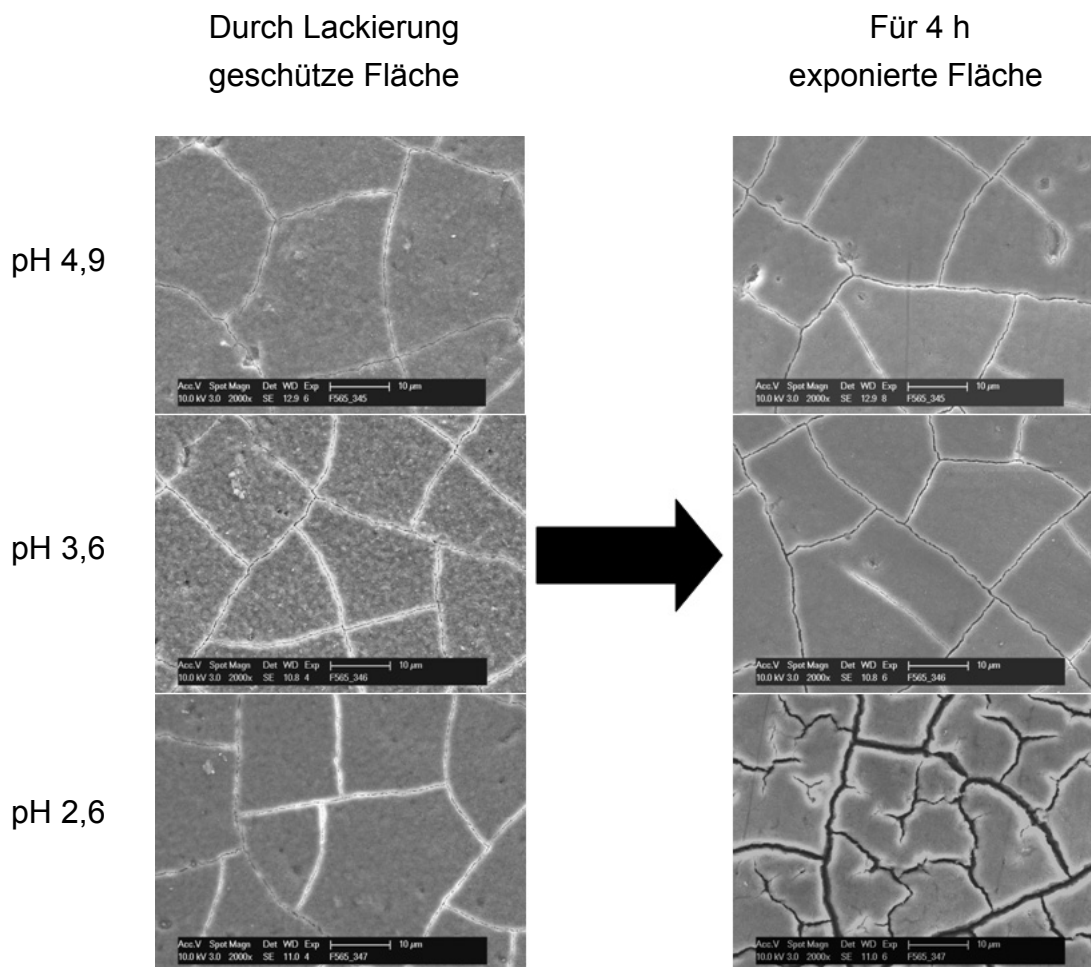


Abbildung 44: REM-Aufnahmen (2000-fache Vergrößerung) anodisierter Proben (5 mA/cm^2 für 30 min) vor und nach 4-stündiger Auslagerung bei verschiedenen pH-Werten.

Nach 4 h Auslagerung wurden die Proben außerdem per REM untersucht. Da an allen Proben auch Teile der anodisierten Flächen durch die aufgetragene Lackierung vor den sauren Lösungen geschützt waren, können diese Bereiche zum Vergleich herangezogen werden. REM-Aufnahmen der exponierten und durch die Lackierung geschützten Flächen der für jeweils 4 h ausgelagerten Proben sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Oberflächen aller Proben erscheinen nach der Auslagerung etwas glatter. Dass tatsächlich eine gewisse Auflösung der Anodisierschichten stattgefunden hat, lässt sich daran erkennen, dass die Risse in den Schichten nach der Auslagerung breiter sind. Bei pH 4,9 und pH 3,6 ist dieser Effekt nur schwach ausgeprägt. Bei pH 2,6 aber hat die Auslagerung zu einer deutlichen Verbreiterung der Risse geführt. Beim Übergang von pH 3,6 zu pH 2,6 findet also offenbar eine deutliche Herabsenkung der Schichtstabilität statt. Anhand der Breite der Risse lässt sich grob abschätzen, dass bei pH 2,6 innerhalb von 4 h bis zu ca. $0,5 \mu\text{m}$ Schichtmaterial abgetragen wurden. Bei geringeren pH-Werten ist die Verbreiterung der Risse zu gering, um eine sinnvolle Abschätzung zu ermöglichen.

4.4 Unterstützung der Oxidschichtbildung durch Ultraschall

4.4.1 Einfluss von Ultraschall auf den Anodisierprozess

Zur Untersuchung des Einflusses von Ultraschall auf das Schichtwachstum beim Anodisieren wurden 5 Anodisierungen unter der Einwirkung von Ultraschall (45 kHz, 240 Watt) durchgeführt. Die Anodisierbadtemperatur unterschied sich hierbei von Versuch zu Versuch geringfügig, da die Einwirkung von Ultraschall zu einer kontinuierlichen Erwärmung des die Anodisierzelle umgebenden Wasserreservoirs führt, welche durch den angeschlossenen Kryostaten nicht in vollkommen reproduzierbarer Weise kompensiert werden kann. In Abbildung 45 sind die aus den 5 Versuchen resultierenden Schichtdicken in Form eines Balkendiagramms aufgetragen (blaue Balken). Ebenso sind die jeweils aufgetretenen Elektrolyttemperaturen vermerkt, wobei jeweils der niedrigere Wert der Temperatur unmittelbar vor Versuchsbeginn und der höhere Wert der Temperatur unmittelbar nach Abschluss des Versuchs entspricht. Entsprechend den Beobachtungen in Kapitel 4.3.1 zum Einfluss der Anodisierbadtemperatur auf das Schichtwachstum weisen die bei etwas höherer Temperatur anodisierten Proben wiederum eine höhere Schichtdicke auf.

Für jede der 5 angesprochenen Proben wurde als Referenz eine weitere Probe ohne die Einwirkung von Ultraschall anodisiert. Die erreichten Schichtdicken sind in Abbildung 45 gegenübergestellt. Bei jeder der Referenzproben wurde die Elektrolyttemperatur etwas höher gehalten, als es bei der mit Ultraschall anodisierten Vergleichsprobe der Fall war. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass der Temperatureinfluss die Auswirkungen des Ultraschalls auf keinen Fall beschönigt sondern eher zu negativ erscheinen lässt. Trotz des negativen Temperatureinflusses weisen alle mit Ultraschall anodisierten Proben eine geringfügig höhere Schichtdicke auf, als die jeweilige Referenzprobe. Es ist zu erwarten, dass der positive Einfluss des Ultraschalls auf die Schichtdicke bei identischen Temperaturen noch deutlicher hervortreten würde. Dennoch bleibt festzuhalten, dass der beobachtete positive Einfluss auf die Schichtwachstumsgeschwindigkeit sehr gering ist.

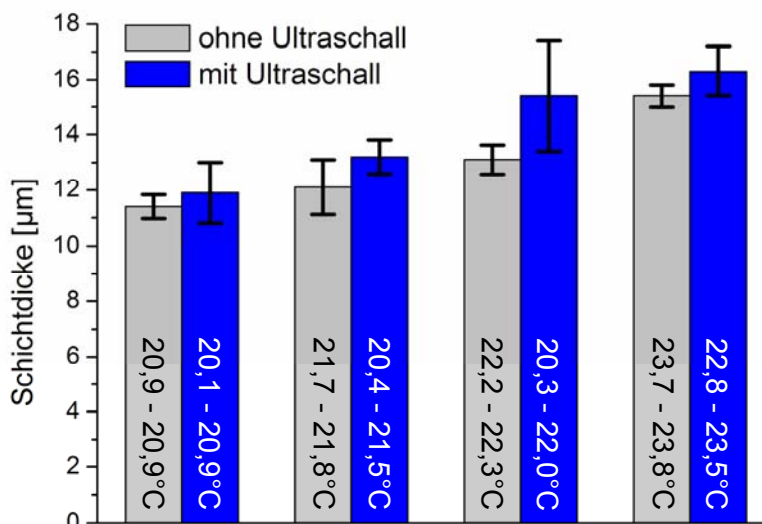


Abbildung 45: Schichtdicken der mit (blau) und ohne Einsatz von Ultraschall (grau) bei unterschiedlichen Temperaturen generierten Anodierschichten. Anodisiert in 3 M KOH bei 3,5 V (2-Elektroden-Anordnung) für 1 h.

4.4.2 Generierung poröser Oxidschichten durch Ultraschall

Zusätzlich wurde ein Ultraschallverfahren untersucht, welches an ein literaturbekanntes Verfahren anknüpft. Mittels einer Sonotrode werden in einem wässrigen Medium gezielt Ultraschallwellen auf das Substrat gerichtet. In dem wässrigen Medium entstehen somit zum einen Kavitationsblasen, welche bei ihrem Bersten lokale Drücke mehrerer hundert bar und Temperaturen einiger tausend Kelvin entstehen lassen. Dadurch bildet sich an der Substratoberfläche eine poröse, schwammartige Struktur, welche fest mit dem Grundmaterial verbunden ist. Bei derartigen Umgebungsbedingungen werden in dem wässrigen Medium Sauerstoffradikale erzeugt, welche in der Lage sind, die schwammartige Metallstruktur zu oxidieren. Bereits diese passivierende Oxidschicht liefert einen bedingten Korrosionsschutz. Aufgrund der hohen Porosität besteht jedoch die Möglichkeit, entweder im Nachhinein, als auch während des Wachstumsprozesses, Inhibitoren in die Schicht mit einzubauen.

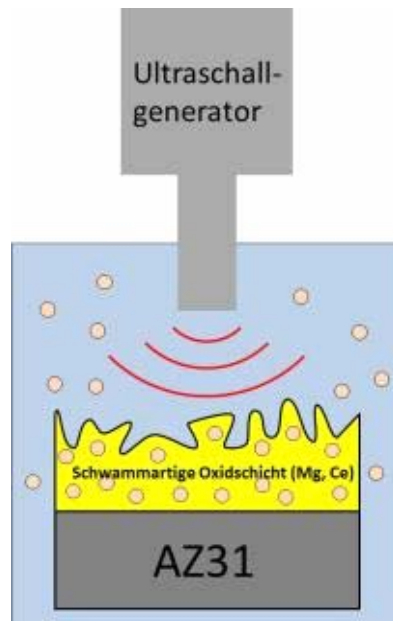


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Ultraschallbehandlung der AZ31 Oberfläche in einem wässrigen Elektrolyten, unter Anwesenheit von mit Inhibitoren modifizierten Kapseln. In die poröse, schwammartige Oxidschicht werden die mit Inhibitoren modifizierten Kapseln (z.B. Cer in SiO_x) direkt eingebaut.

In den hier gezeigten Vorversuchen wurden zum einen eine durch Ultraschallbehandlung in reinem Wasser generierte Oxidschicht und zum anderen eine Oxidschicht untersucht, deren Ultraschallbehandlung in einer 0,5 molaren wässrigen Cernitrat-Lösung durchgeführt wurde.

FE-REM Untersuchungen zeigen die Morphologie der generierten Schichten im Vergleich zu einer reinen AZ31 Oberfläche nach dem Schleifen und Reinigen.

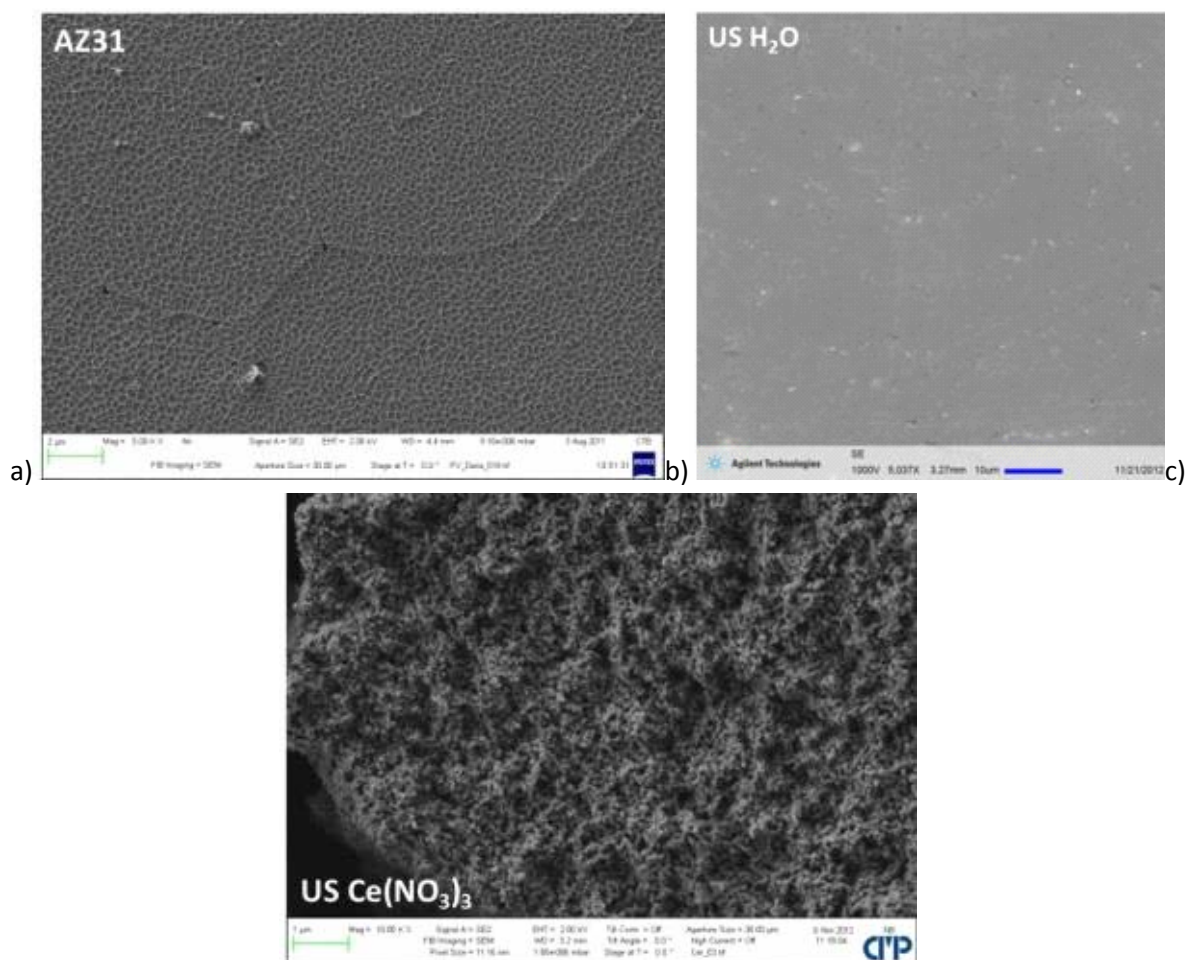


Abbildung 47: FE-REM Aufnahmen der AZ31 Oberfläche a) geschliffen und gereinigt b) nach 30 Minuten Ultraschallbehandlung in reinem Wasser c) nach 30 Minuten Ultraschallbehandlung in wässr. 0,5M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung. Die poröse Oxidschicht auf der in $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung ultraschallbehandelten Probe ist deutlich erkennbar. Die in reinem Wasser behandelte Probe zeigt eine sehr glatte Oberfläche aus MgO.

Neben den in den FE-REM-Bildern gezeigten Strukturen belegen Raman-spektroskopische Messungen eindeutig den Einbau von Ceroxiden in die durch Ultraschallbehandlung generierte Oxidschicht.

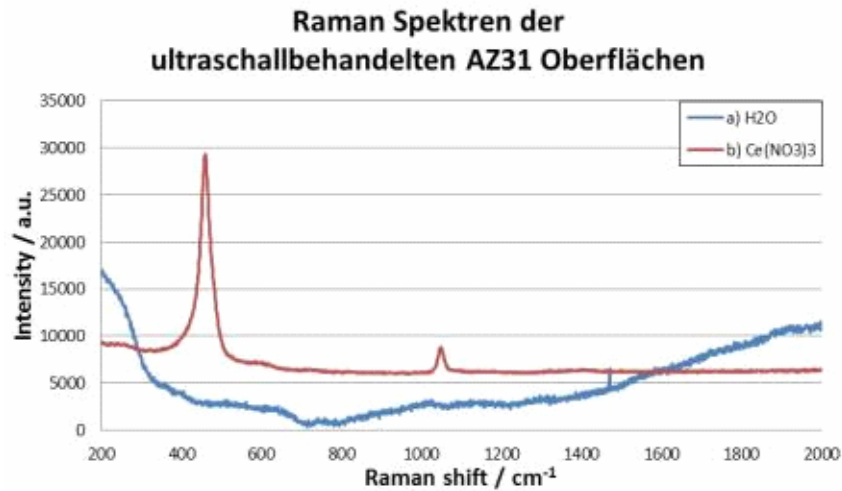


Abbildung 48: Raman Spektren von mittels US generierten Oxidschichten auf AZ31 a) ohne und b) unter Einbau von Ce-Ionen. Eindeutige CeO_2 -Vibrationsbande bei 465cm^{-1} erkennbar.

Zur Untersuchung der korrosionsschützenden Eigenschaft wurden Stromdichte-Potential-Messungen durchgeführt. Gemessen wurde in Boratpuffer mit $0,05\text{mol/L}$ NaCl als Elektrolyt.

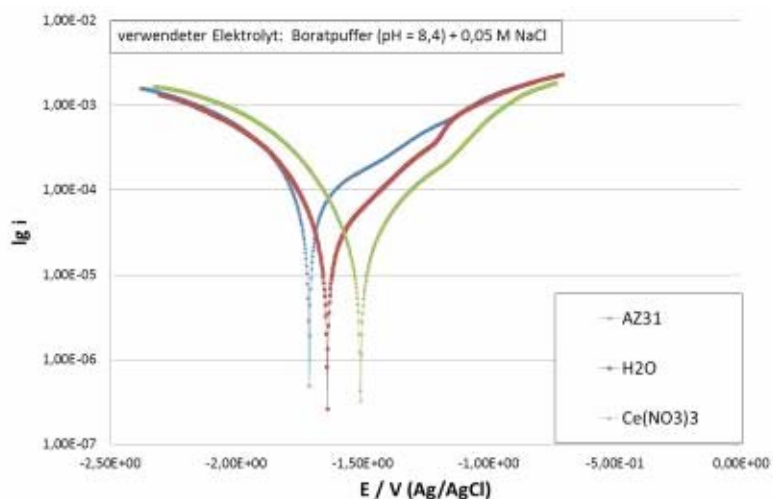


Abbildung 49: Stromdichte-Potential-Kurven von ultraschallbehandelten AZ31 Proben b) in 30 Minuten in reinem Wasser c) in wässr. $0,5\text{M}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung im Vergleich zur a) geschliffenen und gereinigten, reinen Legierung.

Tabelle 6: Korrosionsstromdichten und Korrosionspotentiale als Funktion der Oberflächenbehandlung.

Probe	$i_{\text{kor}} / (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{OCP}} / \text{V (Ag/AgCl)}$
AZ31	30,8	1,712
US H_2O	15,1	1,638
US $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	12,3	1,508

Des Weiteren wurden Korrosionsprüfungen gemäß ISO 9227, neutraler Salzsprühnebel bei dem PA-Mitglied SurTec Deutschland GmbH, Zwingenberg durchgeführt.

Tabelle 7: Korrosionsergebnisse von ultraschallbehandelten Magnesiumproben im Vergleich zu einer unbehandelten Probe; die Proben wurden im neutralen Salzsprühnebel unter einem Winkel von ca. 20° zur Senkrechten gemäß DIN EN ISO 9227 geprüft. Zwischenbewertungen wurden nach 15, 75, 120, 180, 240, 360 und 480 min durchgeführt. Nach 480 min wurde der Test abgebrochen. Die Proben wurden mit VE-Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

	AZ31	Ce(NO ₃) ₃	H ₂ O
15 min	-	-	Beginn Korrosion
75 min	50 % verfärbt	-	7 % Korrosion
120 min	70 % verfärbt	-	15 % Korrosion
180 min	80 % verfärbt + Beginn Korros.	-	20 % Korrosion
240 min	100 % verfärbt + 8 % Korros.	-	35 % Korrosion
360 min	100 % verfärbt + 12 % Korrosion	-	40 % Korrosion
480 min	100 % verfärbt + 20 % Korros.	-	60 % Korrosion

Die Korrosionsergebnisse zeigen, dass die Proben nach 480 Minuten bereits hinreichend unterschieden werden konnten. Die Ce-Oxid-haltigen Proben zeigen nach dieser Zeit keine Anzeichen einer Verfärbung, geschweige denn von Korrosion. Dies zeigt das hohe Potential dieser Schichten für den Korrosionsschutz auf.

Der Einfluss der porösen Oxidschichten auf die Verklebbarkeit der Legierung mit organischen Schutzschichten wurde durch Messungen der Schälfkraft im 90° Winkel unter hoher Luftfeuchtigkeit analysiert. Hierfür wurde ein Modellepoxydkleber auf die Probe aufgetragen und gehärtet. Anschließend wurde die Probe für 24 Stunden bei 100% rel. Luftfeuchte und 40°C ausgelagert, bevor die Messung, ebenfalls in >90% rel. Luftfeuchte, durchgeführt wurde.

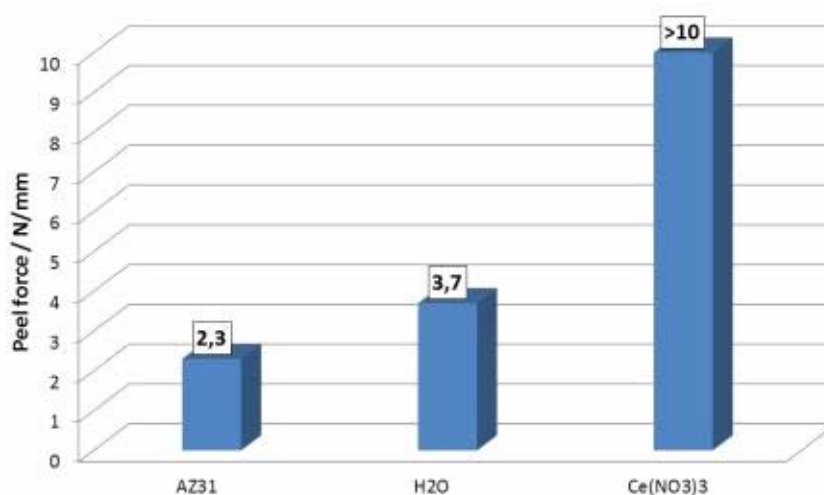


Abbildung 50: Schälfkraft-Messungen der unbehandelten AZ31 Oberfläche im Vergleich zu den ultraschallbehandelten Proben. Im Falle der mit Ce-Ionen beladenen Oxidschicht liegt die Adhäsion deutlich über der Kohäsion der organischen Beschichtung. Dieses Ergebnis zeigt das hohe Potential der hergestellten Schichten für die spätere Verklebbarkeit der Legierung und das Aufbringen weiterer organischer Korrosionsschutzschichten.

4.5 Inkorporation von Nanopartikeln in wachsende Anodisierschichten

Wie in Kapitel 3.4 angesprochen, ergeben sich für die elektrophoretische Inkorporation von Nanopartikeln in wachsende Anodisierschichten Probleme aus den teilweise gegensätzlichen Versuchsbedingungen, die beide Verfahren – EPD und Anodisieren – im Idealfall verlangen. Eine Herausforderung besteht deshalb darin, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen beide Prozesse mit ausreichender Effizienz nebeneinander stattfinden können. Zu diesem Zweck sind verschiedene Versuchsparameter untersucht worden, welche sich auf die Effizienz beider Prozesse auswirken könnten.

4.5.1 Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit

Wie in Kapitel 3.3.2 angesprochen, verhält sich die elektrophoretische Abscheidungsrate indirekt proportional zur elektrischen Leitfähigkeit des Mediums. Daraus ergibt sich, dass für eine effiziente Partikelabscheidung und –einlagerung in die aufzubringende Oxidschicht eine Anodisierlösung mit möglichst geringer elektrischer Leitfähigkeit zu verwenden ist. Auf der anderen Seite darf der Anodisierprozess durch eine Verarmung an Elektrolytzusätzen und eine zu starke Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit aber nicht zu sehr gestört werden.

Tabelle 8: Versuche zum Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf die Inkorporation von Nanopartikeln in wachsende Anodisierschichten.

Versuch	Elektrolyt	Leitfähigkeit [mS/cm]	pH	Partikel / nominelle Partikelgröße	Stromdichte	Dauer [h]
1	3 M KOH; 10 g/L SiO ₂ -Gehalt	395	~14	Levasil 50/50% / 55 nm	5 mA/cm ²	2
2	2 M KOH; 10 g/L SiO ₂ -Gehalt	297	~14	Levasil 50/50% / 55 nm	5 mA/cm ²	2
3	1 M KOH; 10 g/L SiO ₂ -Gehalt	166	~14	Levasil 50/50% / 55 nm	5 mA/cm ²	2
4	0,3 M KOH; 10 g/L SiO ₂ -Gehalt	50	~14	Levasil 50/50% / 55 nm	5 mA/cm ²	2

Der Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf den Partikeleinbau wurde untersucht, indem Anodisierungen in Elektrolytlösungen mit unterschiedlichen Gehalten an KOH durchgeführt wurden. Die Lösungen wurden jeweils mit Levasil 50/50% versetzt, einer wässrigen Dispersion von SiO₂-Nanopartikeln mit einer nominellen Größe von 55 nm. Der SiO₂-Gehalt wurde in den Dispersionen jeweils auf 10 g/L eingestellt, was

ungefähr 1 wt% entspricht. Anodisiert wurde jeweils für 2 h bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 . In Tabelle 8 sind die Versuchsparameter aufgeführt.

Abbildung 51 zeigt REM-Aufnahmen der Querschliffe der bei verschiedenen KOH-Gehalten generierten Oxidschichten.

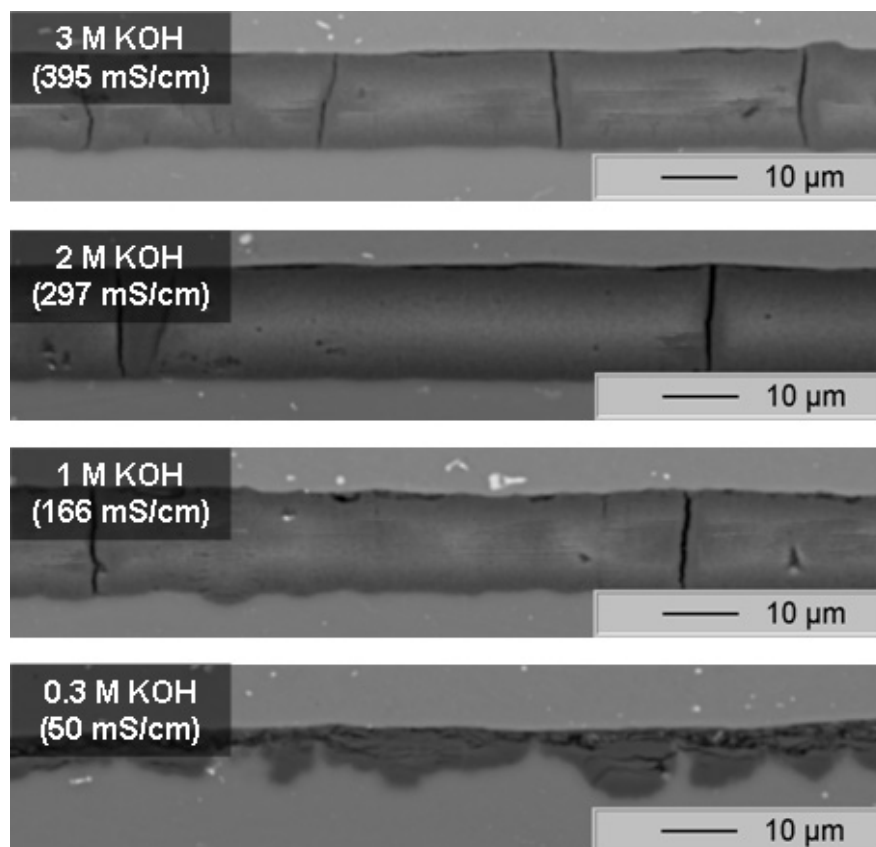


Abbildung 51: REM-Aufnahmen der Probenquerschliffe nach Anodisieren in 3 M KOH, 2 M KOH, 1 M KOH und 0,3 M KOH (Versuche 1 bis 4).

Das Anodisieren in 1 bis 3 M KOH-Lösung führt zu Oxidschichten von gleichmäßiger Dicke, die allerdings von vertikalen Rissen durchzogen sind. Hier handelt es sich vermutlich um Trocknungsrisse, die aufgrund der hohen Schichtdicke von ca. $15 \mu\text{m}$ entstehen. Bei Anodisieren in 0,3 M KOH-Lösung entsteht eine deutlich inhomogenere Oxidschicht, welche darüber hinaus von horizontalen Rissen durchzogen ist. Die Schichtdicke fällt sehr unregelmäßig und darüber hinaus deutlich geringer aus. Offenbar ist das Wachstum der anodischen Oxidschicht bei einem KOH-Gehalt von nur 0,3 mol/L deutlich gestört. Bei einem Gehalt von 1 mol/L und darüber hinaus findet aber ein schnelles und gleichmäßiges Schichtwachstum statt.

Ferner wurden für die generierten Oxidschichten WDX-basierte Mappings der Elemente Magnesium, Sauerstoff, Silizium und Mangan erstellt, welche in den Abbildung 52 bis Abbildung 55 zu sehen sind. Von besonderem Interesse sind hier die Mappings für Sauerstoff und Silizium, da sie die Verteilung der SiO_2 -Nanopartikel

in der aufgewachsenen Oxidschicht über einen großen Bereich aufzeigen. Für KOH-Gehalte von 1 bis 3 mol/L zeigt sich hier eine relativ gleichmäßige Verteilung von Silizium im gesamten Bereich der aufgewachsenen Oxidschicht (Abbildung 52 bis Abbildung 54). Für die in 0,3 M KOH-Lösung anodisierte Probe (Abbildung 55) lässt sich die Siliziumverteilung in der Oxidschicht auf diese Weise nur schwer beurteilen, da die Oxidschicht selbst sehr inhomogen aufgewachsen ist.

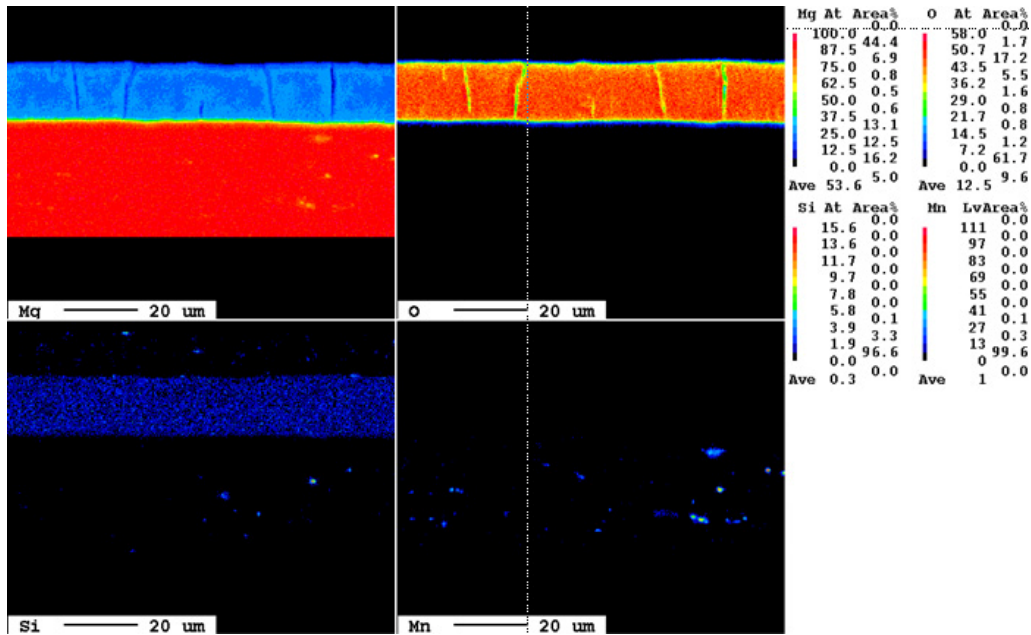


Abbildung 52: WDX-basierte Elementmappings für Magnesium, Sauerstoff, Silizium und Mangan am Probenquerschliff. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 3 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

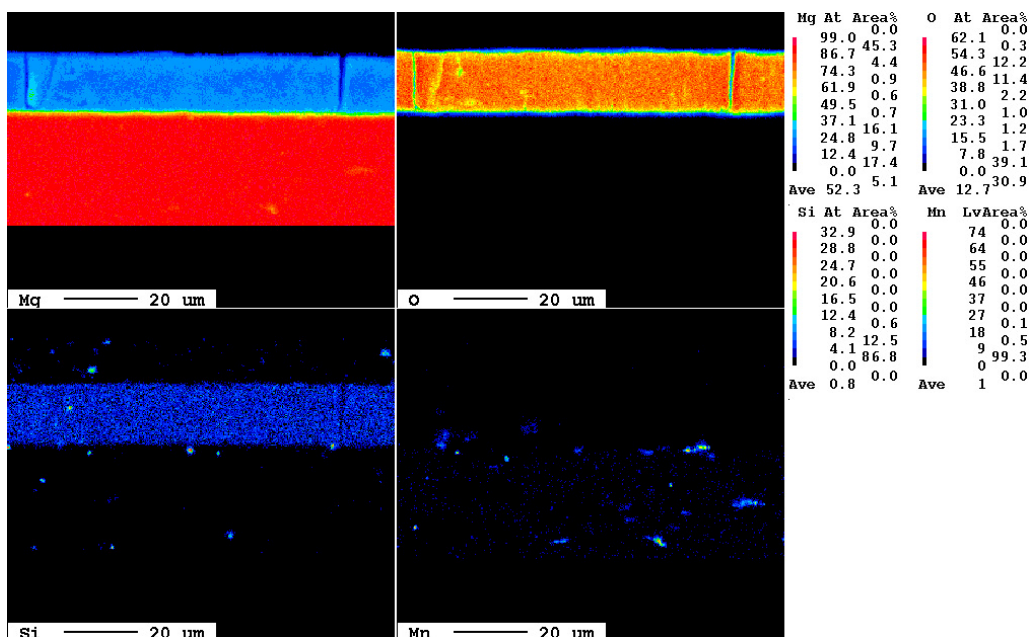


Abbildung 53: WDX-basierte Elementmappings für Magnesium, Sauerstoff, Silizium und Mangan am Probenquerschliff. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 2 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

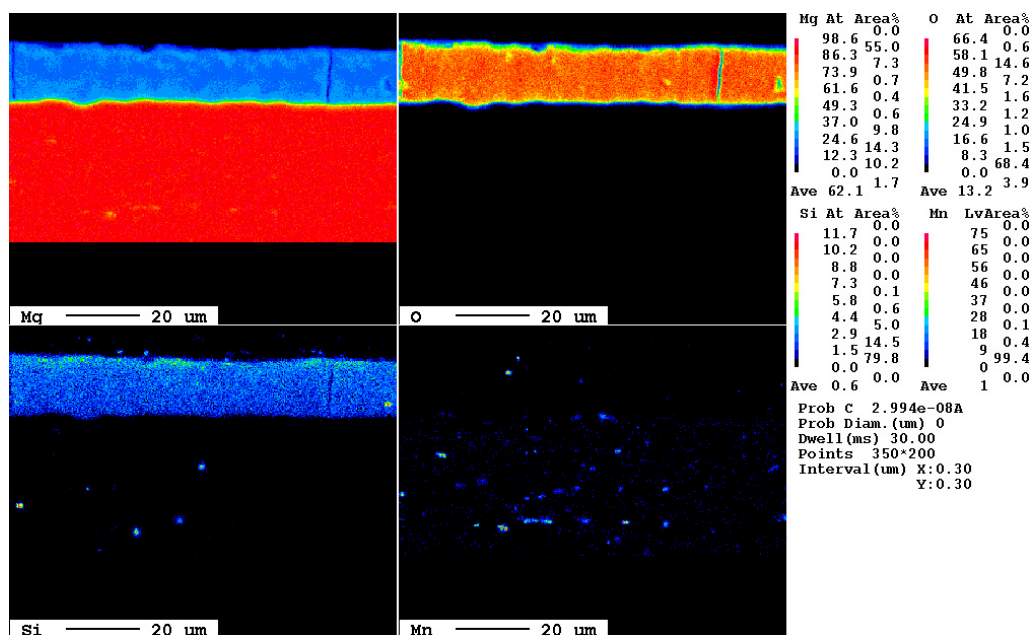


Abbildung 54: WDX-basierte Elementmappings für Magnesium, Sauerstoff, Silizium und Mangan am Probenquerschliff. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 1 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

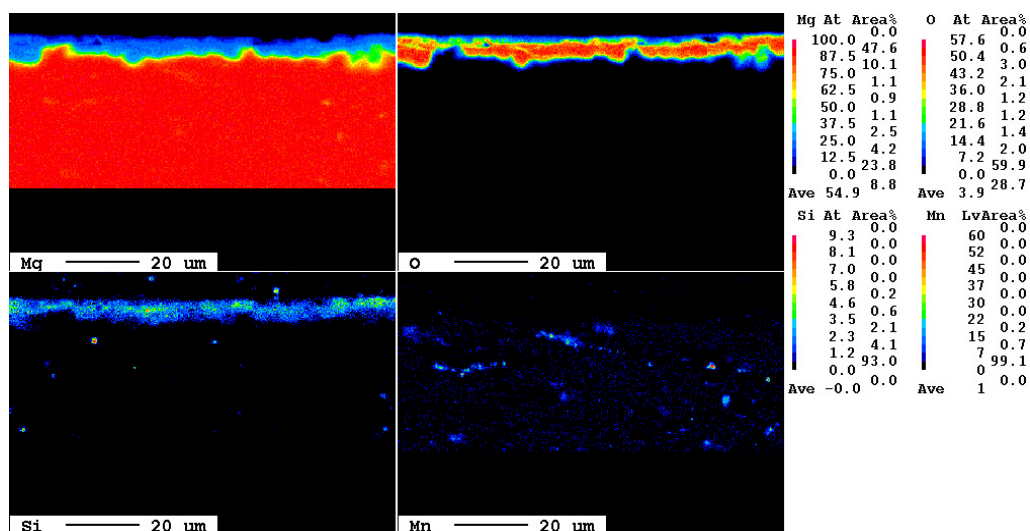


Abbildung 55: WDX-basierte Elementmappings für Magnesium, Sauerstoff, Silizium und Mangan am Probenquerschliff. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 0,3 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

In Ergänzung zu den Elementmappings wurden außerdem Linescans durchgeführt, welche eine quantitative Analyse der elementaren Zusammensetzung der aufgewachsenen Oxidschichten erlauben. Diese sind in Abbildung 56 bis Abbildung 61 dargestellt. Da die Siliziumgehalte in allen Schichten recht gering sind, sind sie in einer eigenen Skalierung dargestellt (rechte Ordinate). Auf diese Weise lässt sich die Überlagerung des siliziumhaltigen Bereichs mit dem sauerstoffhaltigen Bereich der Schicht bewerten. Hier bestätigt sich für die in 1- bis 3-molarer KOH anodisierten Proben der Eindruck, dass der Siliziumeintrag über den gesamten Bereich der aufgewachsenen Oxidschicht stattgefunden hat (Abbildung 56 bis Abbildung 58). Für

die in 0,3-molarer Lösung anodisierte Probe ist das Ergebnis uneinheitlich, wie die an 3 verschiedenen Stellen der Oxidschicht erstellten Linescans zeigen (Abbildung 59 bis Abbildung 61). An einer Stelle, bei der die Oxidschicht ca. 7 μm dick ist, ist eine sehr gleichmäßige Verteilung des Siliziums in der Oxidschicht zu beobachten (Abbildung 59). An einer anderen Stelle mit einer ca. 10 μm dicken Oxidschicht befindet sich das Silizium jedoch nur in der oberen Hälfte der Schicht (Abbildung 60). Eine Konzentrierung des eingebrachten Siliziums auf den oberen Bereich der Oxidschicht zeigt sich auch in einem Bereich mit einer relativ dünnen Oxidschicht von nur ca. 5 μm (Abbildung 61). Die in nur 0,3-molarer KOH-Lösung generierte Anodisierschicht ist also nicht nur in ihrer Dicke sehr unhomogen (Abbildung 51), sondern auch bezüglich der Verteilung des eingebrachten Siliziums in der Oxidschicht.

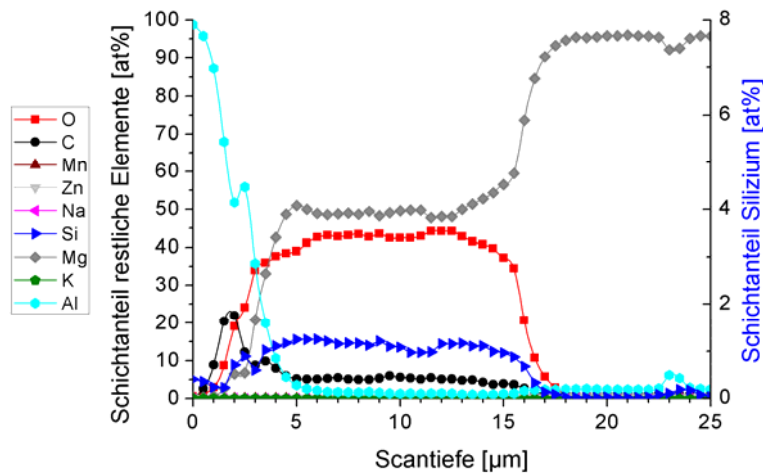


Abbildung 56: WDX-basierter quantitativer Linescan der elementaren Zusammensetzung der Anodisierschicht. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 3 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

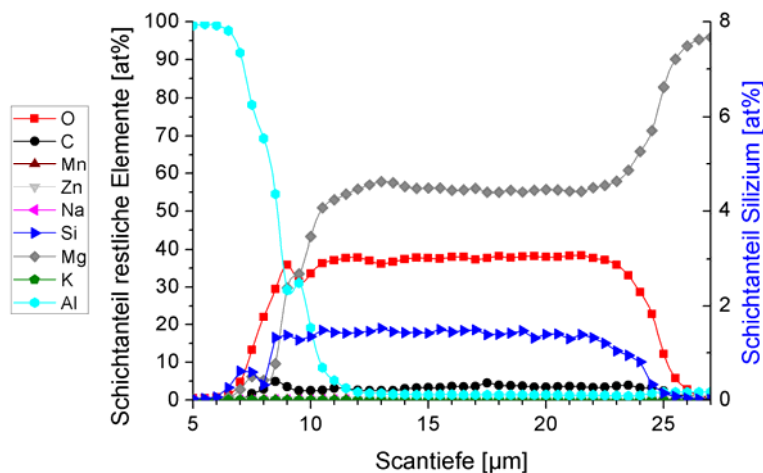


Abbildung 57: WDX-basierter quantitativer Linescan der elementaren Zusammensetzung der Anodisierschicht. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 2 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

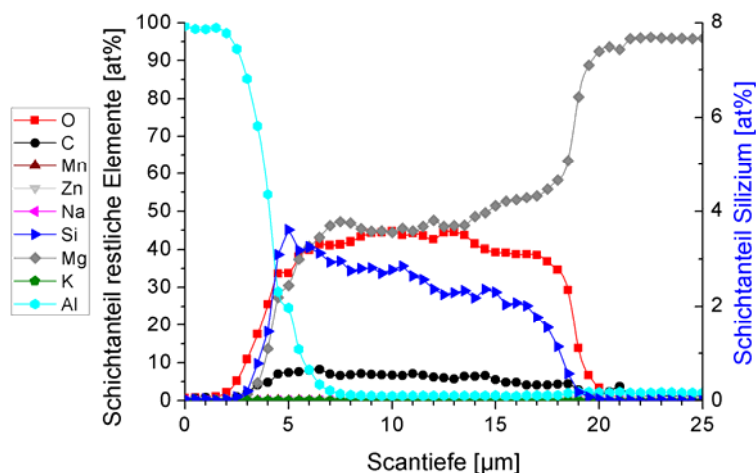


Abbildung 58: WDX-basierter quantitativer Linescan der elementaren Zusammensetzung der Anodierschicht. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 1 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

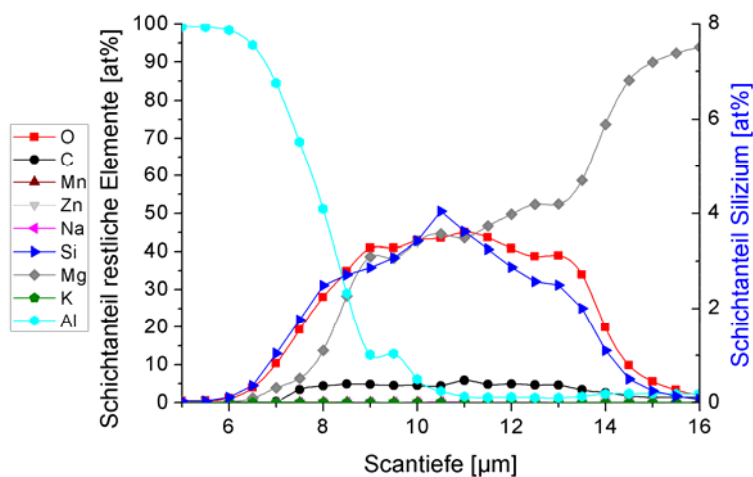


Abbildung 59: WDX-basierter quantitativer Linescan der elementaren Zusammensetzung der Anodierschicht. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 0,3 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

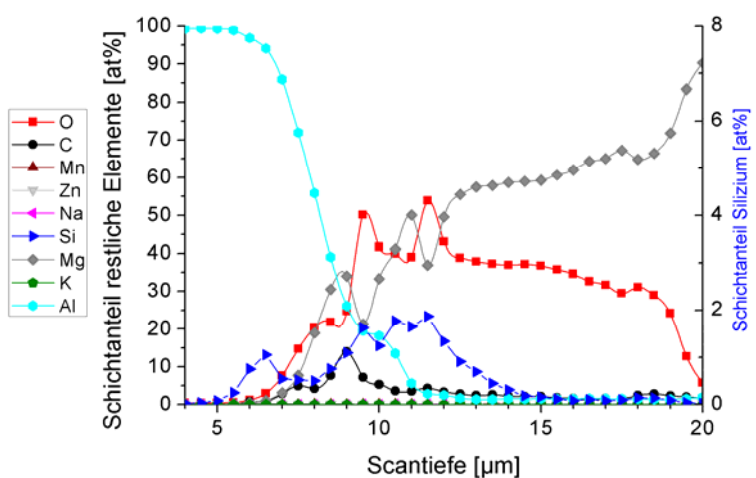


Abbildung 60: WDX-basierter quantitativer Linescan der elementaren Zusammensetzung der Anodierschicht. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 0,3 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

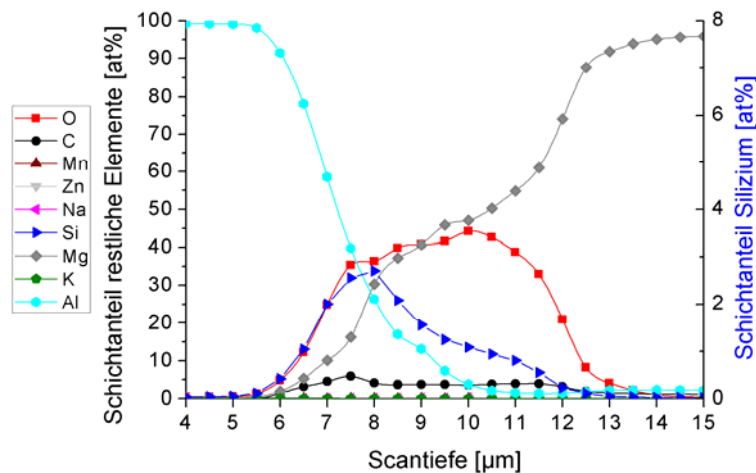


Abbildung 61: WDX-basierter quantitativer Linescan der elementaren Zusammensetzung der Anodierschicht. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 0,3 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

Für einen quantitativen Vergleich des Siliziumeintrags sind die Ergebnisse der Silizium-Linescans für die verschiedenen Proben in Abbildung 62 gegenübergestellt. Bei Verringerung des KOH-Gehalts von 3 auf 2 mol/L ist der Siliziumeintrag nur geringfügig erhöht, von ursprünglich zwischen ca. 1 und 1,2 at% auf ca. 1,4 at%. Bei einer weiteren Verringerung auf 1 mol/L zeigt sich aber eine deutliche Steigerung des Siliziumgehalts an der Oxidschicht auf ca. 2 bis 3,5 at%. Bei einem KOH-Gehalt von nur noch 0,3 mol/L ist das Ergebnis uneinheitlich, die Ergebnisse der drei Linescans von verschiedenen Stellen der Probe sind jeweils in dunkelblauer Farbe dargestellt. Der Siliziumgehalt variiert hier zwischen ca. 0,5 und 4 at%. Insgesamt zeigt sich aber gegenüber der in 1-molarer KOH-Lösung anodisierten Probe eher eine Verringerung des Siliziumeintrags, anstelle einer weiteren Erhöhung.

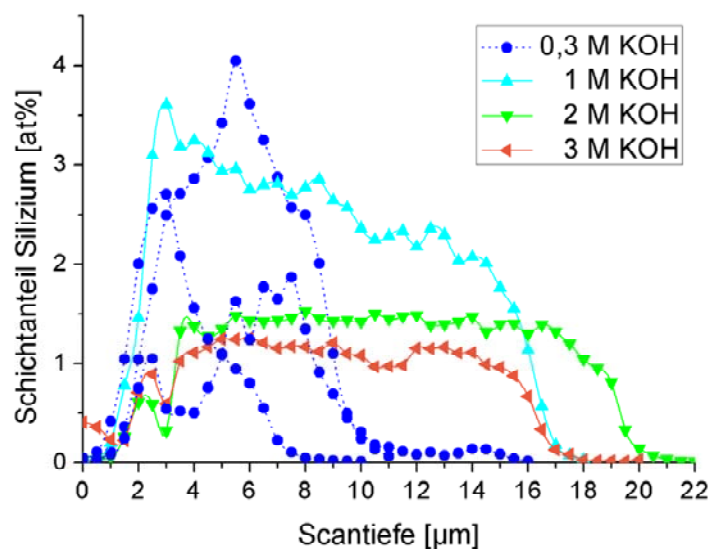


Abbildung 62: Quantitative Linescans der atomaren Anteile von Silizium an bei verschiedenen KOH-Gehalten generierten Anodierschichten. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 0,3 M bis 3 M KOH-Lösung mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

Schließlich wurde noch eine Anodisierung bei einem besonders niedrigen KOH-Gehalt von nur 0,1 mol/L durchgeführt, deren Analyseergebnisse aus dem Rahmen der vorherigen Versuche deutlich herausfallen und deshalb gesondert betrachtet werden.

Die REM-Aufnahme des Querschliffs zeigt, dass die entstandene Schicht in ihrer Dickenverteilung relativ uneinheitlich ist (Abbildung 63). Sie weist aber über einen großen Bereich eine Schichtdicke von ca. 15 μm auf, ähnlich wie bei Verwendung einer 1- bis 3-molaren KOH-Lösung. In Anbetracht der Tatsache, dass bei Anodisieren in der höher konzentrierten 0,3-molaren KOH-Lösung bereits eine deutliche Behinderung des Oxidschichtwachstums zu beobachten war, scheint dies zunächst überraschend. Allerdings ist im Falle der 0,1-molaren KOH-Lösung die elementare Zusammensetzung der generierten Schicht deutlich inhomogener. Offenbar besteht sie aus einem oberen Teil, welcher den Hauptanteil des Siliziums aber einen geringen Anteil an Magnesium enthält, sowie einem unteren Teil, welcher weniger Silizium, dafür aber mehr Magnesium enthält.

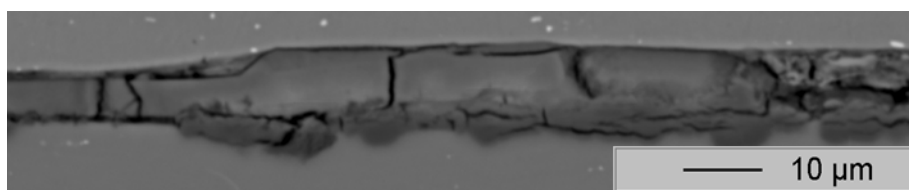


Abbildung 63: REM-Aufnahme des Probenquerschliffs nach Anodisieren in 0,1 M KOH.

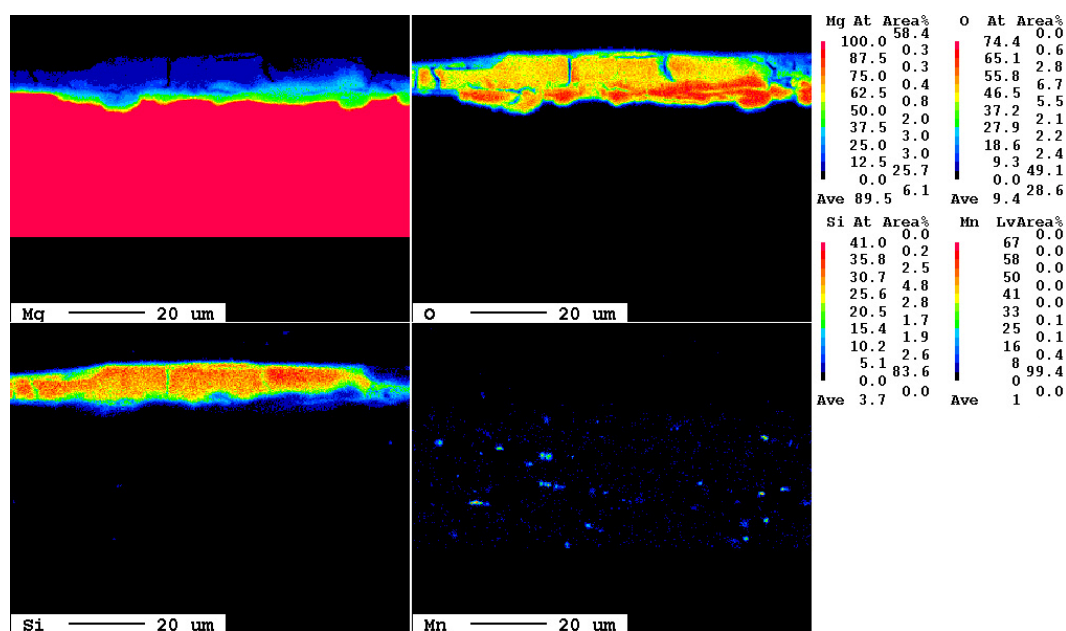


Abbildung 64: WDX-basierte Elementmappings für Magnesium, Sauerstoff, Silizium und Mangan am Probenquerschliff. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 0,1 M KOH mit 10 g/L SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

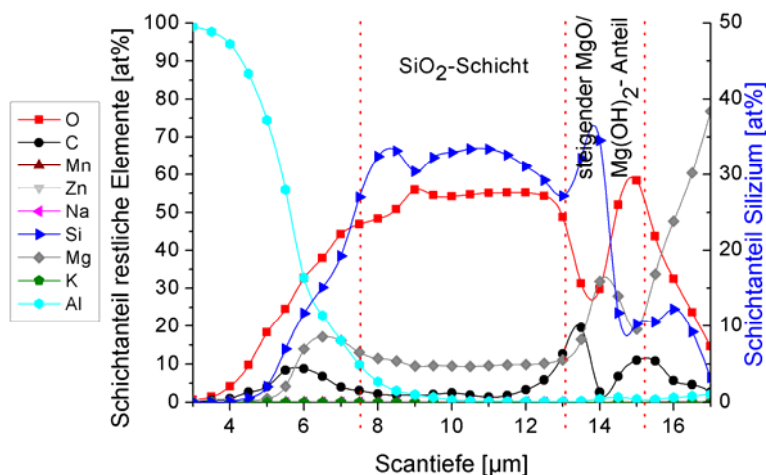


Abbildung 66: WDX-basierter quantitativer Linescan der elementaren Zusammensetzung der Anodierschicht. Anodisierparameter: 5 mA/cm^2 für 2 h in 0,1 M KOH mit 10 g/L SiO_2 -Partikel (Levasil 50/50%).

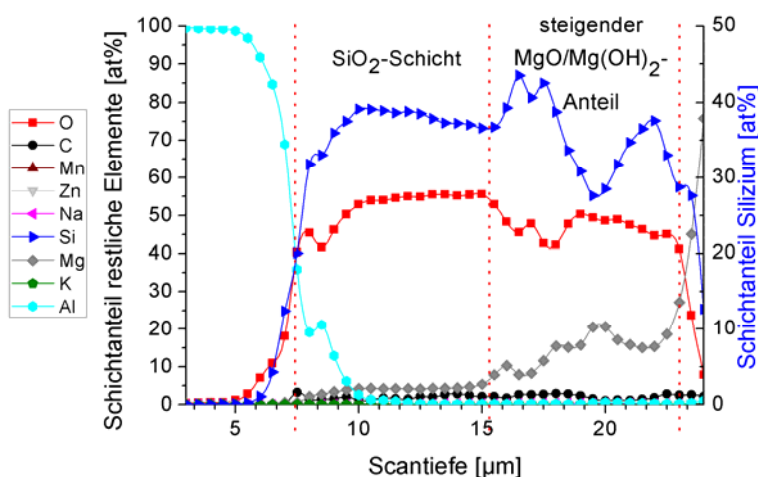


Abbildung 67: WDX-basierter quantitativer Linescan der elementaren Zusammensetzung der Anodierschicht. Anodisierparameter: 5 mA/cm^2 für 2 h in 0,1 M KOH mit 10 g/L SiO_2 -Partikel (Levasil 50/50%).

4.5.2 Einfluss des Gehalts an SiO_2 -Nanopartikeln

Um zu untersuchen, wie sich der Nanopartikelgehalt in der Dispersion auf das Oxidschichtwachstum und den SiO_2 -Gehalt in der Oxidschicht auswirkt, wurden Anodisierungen mit unterschiedlichen Gehalten an SiO_2 -Nanopartikeln in der Dispersion zwischen 1 und 100 g/L durchgeführt. Die Parameter für diese Versuchsreihe sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Versuche zum Einfluss des Gehalts an SiO_2 -Nanopartikeln im Anodisierbad auf deren Inkorporation in die Anodisierschichten.

Versuch	Elektrolyt	pH	Partikel / nominelle Partikelgröße	Stromdichte	Dauer [h]
1	1 M KOH; 1 g/L SiO_2-Gehalt	~14	Levasil 50/50% / 55 nm	5 mA/cm ²	3,5
2	1 M KOH; 5 g/L SiO_2-Gehalt	~14	Levasil 50/50% / 55 nm	5 mA/cm ²	3,5
3	1 M KOH; 10 g/L SiO_2-Gehalt	~14	Levasil 50/50% / 55 nm	5 mA/cm ²	3,5
4	1 M KOH; 20 g/L SiO_2-Gehalt	~14	Levasil 50/50% / 55 nm	5 mA/cm ²	3,5
5	1 M KOH; 100 g/L SiO_2-Gehalt	~14	Levasil 50/50% / 55 nm	5 mA/cm ²	3,5

REM-Aufnahmen der Querschliffe der resultierenden Oxidschichten zeigt Abbildung 68.

Im Bereich zwischen 1 g/L und 20 g/L zeigen sich keine deutlichen Unterschiede in der Schichtdicke. Allerdings ist die Schicht bei einem hohen Gehalt von 20 g/L in deutlich stärkerem Maße von horizontalen Rissen durchzogen. Bei einem Gehalt von 100 g/L ist die Schicht in ihrer Dicke sehr unregelmäßig und fällt stellenweise sehr dünn aus.

Die quantitativen Linescans für den Siliziumgehalt sind in Abbildung 69 gegenübergestellt. Bei einem SiO_2 -Gehalt von nur 1 g/L in der Dispersion werden Schichten mit einem sehr geringen Siliziumanteil von nur etwa 0,5 at% erhalten. Eine Erhöhung des SiO_2 -Gehalts auf 5 g/L bewirkt eine deutliche Steigerung des Siliziumeintrags in die Oxidschicht auf ca. 2,0 bis 2,5 at%. Eine weitere Erhöhung des SiO_2 -Gehalts auf 10 g/L zeigt keine, auf 20 g/L nur eine geringe Steigerung des Siliziumeintrags. Bei Gehalten von 50 g/L und 100 g/L fällt der Siliziumeintrag sehr uneinheitlich aus. Offenbar wirken sich derart hohe Partikelkonzentrationen im Anodisierbad nicht nur nachteilig auf die Homogenität der Schichtdicke aus, sondern auch auf die Homogenität der Schichtzusammensetzung. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein effizienter Partikeleintrag ohne merkliche Beeinträchtigung des Oxidschichtwachstums bei einem Partikelgehalt im Anodisierbad von etwa 5 g/L möglich ist.

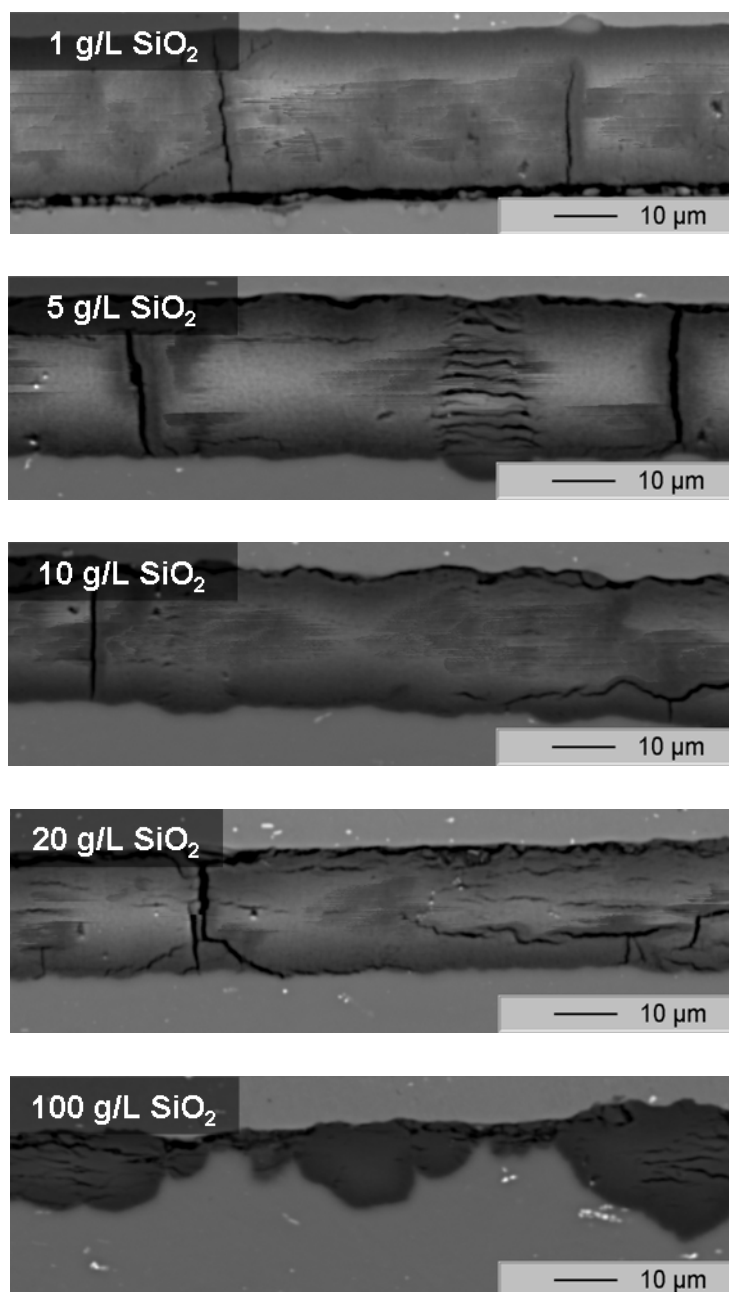


Abbildung 68: REM-Aufnahmen der Probenquerschliffe nach Anodisieren bei einem SiO_2 -Gehalt von 1 g/L, 5 g/L, 10 g/L, 20 g/L und 100 g/L.

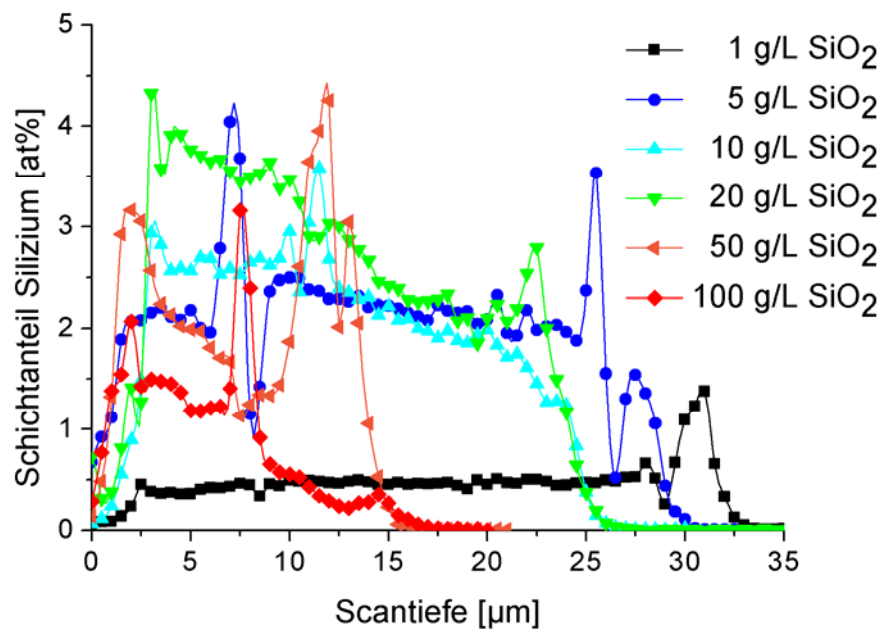


Abbildung 69: Quantitative Linescans der atomaren Anteile von Silizium an bei verschiedenen SiO_2 -Nanopartikelgehalten generierten Anodierschichten.

4.5.3 Stabilität der Nanopartikel während des Anodisierprozesses

4.5.3.1 Stabilität der Nanopartikel in der Anodisierlösung

Um SiO_2 -Nanopartikel während des Anodisierprozesses in die wachsende Anodierschicht einbringen zu können, wurden sie zuvor in der zu verwendenden Anodisierlösung dispergiert. Bei Verwendung von kommerziellen, wässrigen Levasildispersionen konnten, teilweise erst unter Einsatz von Ultraschall, kolloidale Dispersionen hergestellt werden. Jedoch besteht in stark alkalischen Lösungen, wie sie hier zum Einsatz kommen, grundsätzlich die Gefahr der Hydrolyse und somit der allmählichen Auflösung der dispergierten Nanopartikel. Deshalb wurde die Stabilität von SiO_2 -Nanopartikeldispersionen (10 g SiO_2 /L) in einer 1- bzw. 0,1-molaren KOH-Lösung über einen längeren Zeitraum untersucht, indem in gewissen Zeitabständen die Größenverteilungen der dispergierten Partikel mittels DLS-Messungen überprüft wurden. In Abbildung 70 sind für beide Dispersionen die Maxima der ermittelten Zahlenverteilungen gegen die Zeit aufgetragen.

In 1 M KOH ist bereits nach 5 d eine verlässliche DLS-Messung nicht mehr möglich, da die Zählrate zu gering und die Probe zu polydispers ist. Innerhalb der ersten 3 d zeigt sich zunächst ein Absinken der Partikelgröße, die Partikeldurchmesser sinken hier von ca. 75 bis 80 nm auf ca. 55 nm. Innerhalb eines weiteren Tages steigen die Partikeldurchmesser aber wieder an, was für eine Agglomeration der Partikel spricht. 2 d nach Einsetzen dieses Agglomerationsprozesses sind, wie angesprochen, keine

verlässlichen Messungen mehr möglich. Es ist anzunehmen, dass die Agglomeration hier so stark fortgeschritten ist, dass die Agglomerate nicht mehr dispergierbar sind und in der Lösung absinken. Dies erklärt auch das Absinken der Zählrate in der DLS-Messung unter den für eine verlässliche Messung kritischen Wert.

In 0,1 M KOH dagegen liegt auch nach 28 d noch eine stabile Dispersion vor. Auch hier findet innerhalb der ersten ca. 4 d ein Absinken der Partikeldurchmesser statt. Dann aber stabilisiert sich der Wert und verharrt für die restliche Dauer der Untersuchung bei ungefähr 60 nm.

Während also in 1 M KOH nur über einen Zeitraum von etwa 4 d eine stabile Dispersion gegeben ist, ist die Dispersion in 0,1 M KOH mindestens über den beobachteten Zeitraum von 28 d stabil.

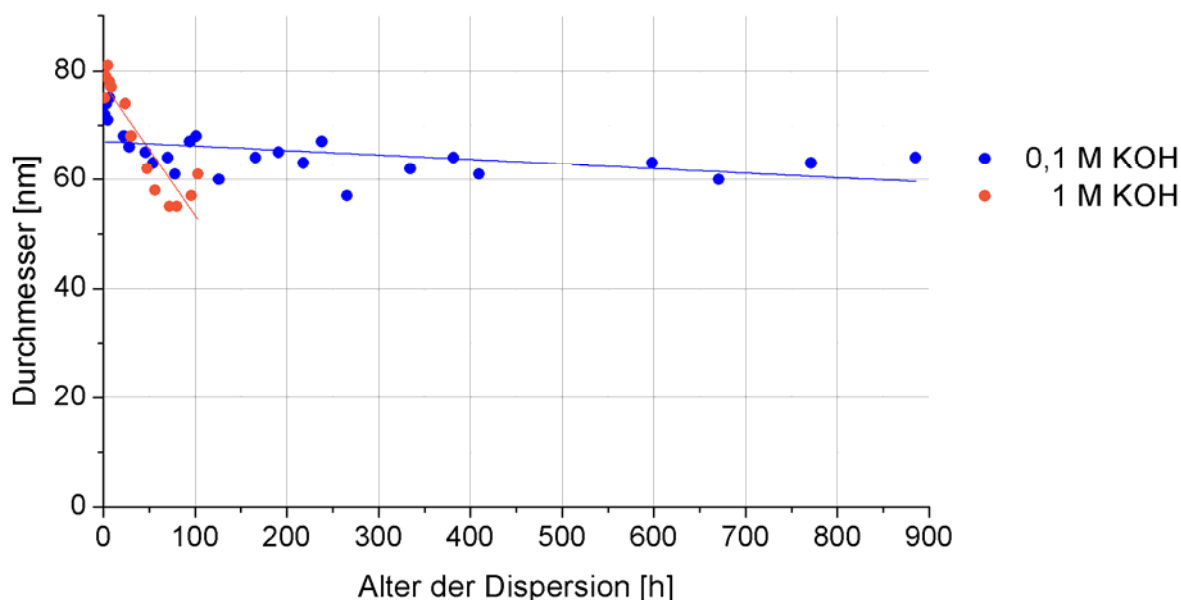


Abbildung 70: Zeitlicher Verlauf der per DLS ermittelten Maxima aus den Zahlenverteilungen der Partikeldurchmesser. Zusammensetzung der Dispersionen: 10 g/L SiO₂ in 0,1 M KOH (blau) bzw. in 1 M KOH (orange).

4.5.3.2 Konstitution der in die Oxidschicht eingebrachten Partikel

Die besprochenen Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung der generierten Oxidschichten konnten belegen, dass der Einbau von Silizium in die Schichten gelungen ist (siehe Kapitel 4.5.1). Diese Ergebnisse lassen aber keine sicheren Rückschlüsse darauf zu, in welcher Form das Silizium in der Schicht vorliegt. Da in alkalischer Lösung eine gewisse Tendenz zur Hydrolyse und Zersetzung der SiO₂-Nanopartikel besteht (siehe Kapitel 4.5.3.1), stellt sich die Frage, ob das Silizium in den Oxidschichten in Form der gewünschten Nanopartikel

vorliegt oder lediglich in Form kleinerer silikatischer Fragmente, die durch Hydrolyse der Nanopartikel entstanden sind. Auch ist nicht vollständig auszuschließen, dass die SiO_2 -Partikel bei Kontakt mit der Anode chemische Reaktionen eingehen könnten, welche zur Inkorporation von Silizium in Form einer anderen Verbindung führen. So haben Fukuda et al. AZ91 bei 4 V in 3 M KOH mit verschiedenen Gehalten an Na_2SiO_3 anodisiert.^[44] Auf der Grundlage von XPS-Untersuchungen identifizierten sie das in der Anodisierschicht gefundene Silizium als Mg_2SiO_4 . Es ist jedoch fraglich, ob von SiO_2 -Nanopartikeln das gleiche Verhalten zu erwarten ist, wie von SiO_3^{2-} -Ionen. Untersuchungen mit SiO_2 -Nanopartikeln wurden, wie in Kapitel 3.3.2 angesprochen, von Zhu et al. durchgeführt, welche AZ91 in einem SiO_2 -Sol anodisiert haben. Sie identifizierten neben MgO als weiteren Hauptbestandteil der resultierenden Anodisierschicht ebenfalls Mg_2SiO_4 .^[70] Die Entstehung von letzterem erklärten sie mit der Reaktion von an der Anode eintreffendem SiO_2 mit bereits aufgewachsenem MgO.^[57] Allerdings erscheint die auf Röntgenbeugungsspektren basierende Aussage, dass Mg_2SiO_4 ein Hauptbestandteil der Anodisierschicht sei, nicht vollständig überzeugend. Die dem Mg_2SiO_4 zugewiesenen Reflexe sind deckungsgleich mit Reflexen, welche auch für Mg und $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ zu erwarten wären. Eine Charakterisierung der generierten Anodisierschichten mittels Röntgenbeugung scheint in diesem Fall also nicht zielführend.

Um auszuschließen, dass es sich bei dem in die Schichten eingebrachten Silizium lediglich um kleinere, aus den Nanopartikeln gelöste Fragmente handelt, wurden zwei Anodisierungen in 1%-igen SiO_2 -Nanopartikeldispersionen (Levasil50/50%) mit 2,96 mol/L KOH durchgeführt. Bei einem der Versuche wurde aber vor Beginn des Anodisierprozesses die Dispersion zentrifugiert, um die dispergierten Nanopartikel abzutrennen. Somit sollten lediglich, soweit vorhanden, besonders kleine Nanopartikel sowie gelöste silikatische Fragmente in der Lösung zurückbleiben.

DLS-Messungen vor und nach dem Zentrifugieren zeigen, dass die Partikel durch das Zentrifugieren nicht vollständig abgetrennt werden konnten (Abbildung 73). Allerdings lassen diese Messungen keine Aussage über die Menge der noch in der Lösung vorhandenen Partikel zu. Tatsächlich zeigte die ursprünglich milchig-trübe Dispersion nach dem Zentrifugieren keinerlei Trübung und auch keine für Nanopartikeldispersionen typische Opaleszenz mehr. Der Siliziumgehalt der Dispersion wurde per AAS auf 1008 mg/L bestimmt, was einem SiO_2 -Anteil in der Lösung von lediglich ca. 0,2% entspricht. Es wurde also ein Großteil der dispergierten Nanopartikel abgetrennt. Erwartungsgemäß zeigt die Verschiebung der Größenverteilung zu kleineren Partikeln, dass durch das Zentrifugieren vor allem größere Partikel abgetrennt wurden.

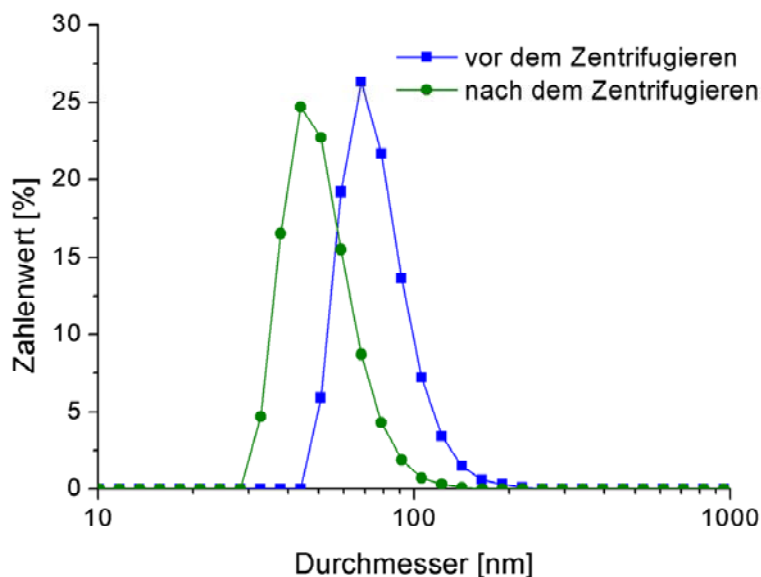


Abbildung 73: Zahlenverteilung der Nanopartikeldispersion vor (blau) und nach dem Abzentrifugieren schwerer Dispersionsbestandteile (grün).

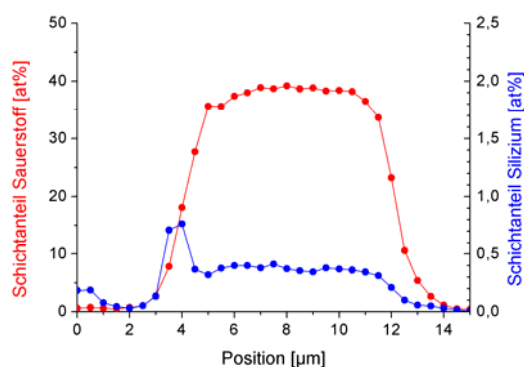


Abbildung 72: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Silizium und Sauerstoff an der Anodisierschicht. Anodisier-parameter: 5 mA/cm² für 1 h in 2,96 M KOH mit 1% SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%), anodisiert nach Abzentrifugieren der schweren Nanopartikel.

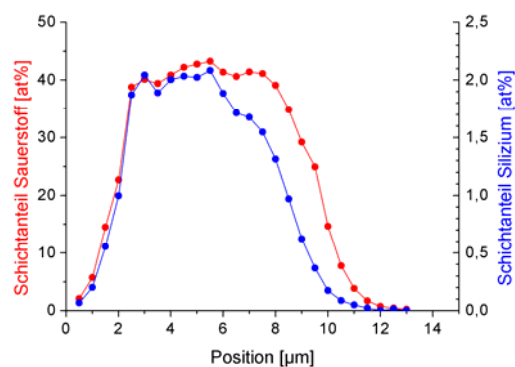


Abbildung 71: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Silizium und Sauerstoff an der Anodisierschicht. Anodisier-parameter: 5 mA/cm² für 1 h in 2,96 M KOH mit 1% SiO₂-Partikel (Levasil 50/50%).

Abbildung 72 zeigt den quantitativen Linescan für Sauerstoff und Silizium an der Oxidschicht, die unter Verwendung der zentrifugierten Lösung generiert wurde. Auch hier sind die Siliziumgehalte in einer eigenen Skalierung dargestellt, um sie deutlicher sichtbar zu machen (rechte Ordinate). Als Referenz dient der Linescan der Probe, deren Dispersion nicht zentrifugiert wurde (Abbildung 71).

Gegenüber der Referenz, die einen Siliziumgehalt von ca. 1,5 bis 2,0 at% aufweist, beträgt der Siliziumgehalt nach Abzentrifugieren der schweren Nanopartikel lediglich

ca. 0,4 at%. Dies zeigt zwar einerseits, dass sehr kleine Nanopartikel oder auch aus den Nanopartikeln gelöste silikatische Fragmente, welche auch nach dem Zentrifugieren immer noch in der Anodisierlösung vorliegen, durchaus zu dem in den Oxidschichten beobachteten Siliziumgehalt beitragen. Andererseits ist ihr Anteil aber eher gering. Der Großteil des eingebrachten Siliziums liegt in einer Form vor, die sich durch Zentrifugieren abtrennen lässt, wobei es sich allem Anschein nach um die ursprünglich eingesetzten und in ihrer Größe nicht nennenswert beeinträchtigten Nanopartikel handeln muss.

Eine weitergehende Charakterisierung der in die Schichten eingebrachten Partikel wurde mittels IRRA (Infrared Reflection Absorption) Spektroskopie durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Anodisierschichten mit einer reinen AZ31-Oberfläche und mit dem IRRA-Spektrum der in diesem Fall verwendeten SiO_2 -Partikeldispersion (Levasil 200/30%) verglichen.

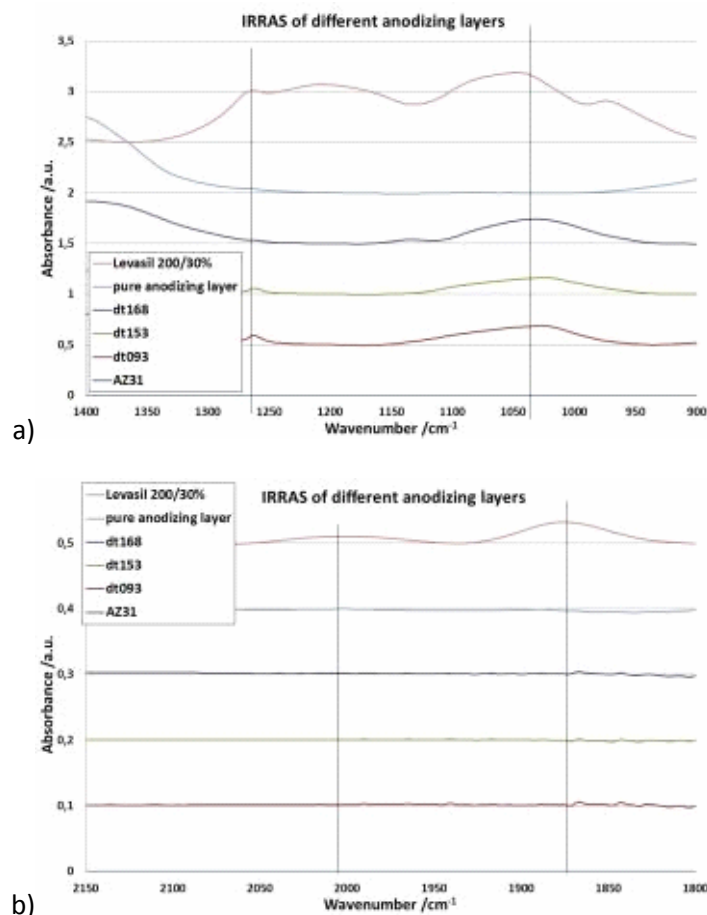


Abbildung 74: IRRA Spektren verschieden anodisierter Anodisierschichten mit SiO_x -Partikeln im Vergleich zur reinen AZ31 Legierung, einer Anodisierschicht ohne SiO_x -Partikel und der verwendeten SiO_x -Dispersion. a) Der Wellenzahlbereich von 1400cm^{-1} bis 900cm^{-1} zeigt Si-Oxide und -Hydroxide b) zeigt im Wellenzahlbereich von 1800cm^{-1} bis 2150cm^{-1} Si-Fragmente, welche nur in der Dispersion auftreten und nicht in die Schichten mit eingebaut werden.

Tabelle 10: Zeigt die Zuordnung der Wellenzahlen aus den IRRA Spektren zu den auftretenden Schwingungen

Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingung
980	SiOH bending
1060	SiO stretch
1215	SiO ₄ stretch
1265	SiO ₄ stretch
1890	SiH stretch
2019	SiH stretch

Des Weiteren wurde der Einbau mittels elektrochemischer ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) nachgewiesen. Eine Anodisierschicht ohne Anwesenheit von Levasil 200/30% bei der Anodisation und eine Schicht, in welche Siliziumoxidpartikel während der Anodisation eingebaut wurden, wurden miteinander verglichen. Die Schichten wurden hierfür in einer Durchflusszelle mit Boratpuffer, welcher 0,05mol/L NaCl enthielt, umspült, wobei der Korrosionsstrom bei 0A gehalten wurde. Der Elektrolyt wurde direkt der ICP-OES zugeführt.

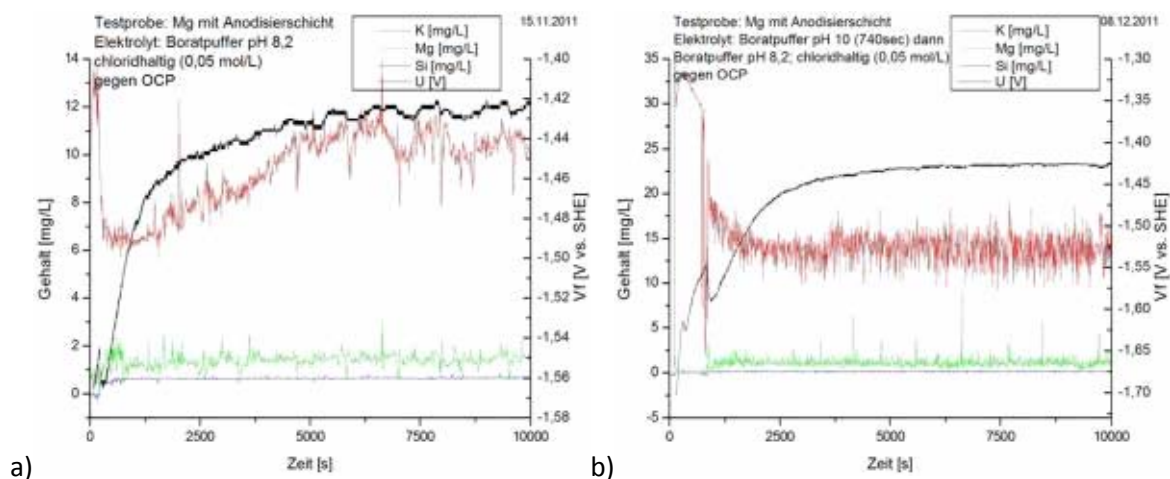


Abbildung 75: Elektrochemische ICP-OES Messungen a) unter Einbau von SiO_x-Partikeln bei der Anodisierung b) ohne Einbau von SiO_x-Partikeln.

Da die Anodisierung in 3M KOH-Lösung durchgeführt wurde und dieses scheinbar in die Anodisierschicht mit eingebaut wurde, ist der Gehalt an Kalium um ein vielfaches höher, als die übrigen Schichtbestandteile. Dennoch lässt sich bei Anwesenheit der SiO_x-Dispersion während der Anodisierung ein deutlicher Anteil an Si detektieren.

4.5.4 Korrosionsschutzwirkung durch Inkorporation inhibitorbeladener Nanopartikel

In den vorangehenden Kapiteln wurde über die Korrosionsschutzwirkung von Lanthanidkationen in Bezug auf AZ31 sowie über die Beladung funktionalisierter SiO₂-Nanopartikel mit selbigen Kationen berichtet. Auch die Einbettung von SiO₂-Nanopartikeln in anodische Oxidschichten wurde aufgezeigt. Abschließend wurden die gesammelten Erkenntnisse zusammengeführt, um anodische Oxidschichten mit SiO₂-Nanopartikeln herzustellen, welche wiederum mit Cer-Kationen beladen sind und deren Korrosionsschutzwirkung zu bewerten.

4.5.4.1 Anodisieren unter Einbettung amino-funktionalisierter Nanopartikel

Bislang ist die Einbettung von Nanopartikeln in die anodische Oxidschicht stets mit kompakten SiO₂-Nanopartikeln aus Levasil-Dispersionen durchgeführt worden. Um aufzuzeigen, dass dies ebenso mit den letztlich zu verwendenden mesoporösen SiO₂-Nanopartikeln möglich ist, wurden gemäß der Darstellung in Kapitel 4.2 mesoporöse SiO₂-Nanopartikel (US Research Nanomaterials) mit einer Amino-Funktion versehen. Die funktionalisierten Partikel wurden zu einem Anteil von 5 g/L in einer 1 M KOH-Lösung dispergiert. Die Anodisierung in dieser Dispersion erfolgte bei einer Stromdichte von 5 mA/cm² über 2 h.

Die WDX-basierten Mappings der Elemente Sauerstoff und Silizium sind in Abbildung 76 zu sehen. Auch hier zeigt sich die Einbettung von Silizium beinahe im gesamten Bereich der aufgewachsenen Oxidschicht.

Die quantitativen Linescans für die atomaren Anteile von Sauerstoff und Silizium an der Oxidschicht zeigt Abbildung 77. Hier zeigt sich ein leichter Anstieg des Siliziumgehalts in den äußeren Bereichen der Oxidschicht. Der unterste Bereich der Oxidschicht weist zwar kein Silizium auf, aber im Großteil der Oxidschicht findet sich Silizium in signifikanten Mengen, mit einem Anteil von ca. 2 bis 5 at%. Die Einbettung von Nanopartikeln in die Oxidschicht während des Anodisierprozesses gelingt also auch bei Verwendung amino-funktionalisierter, mesoporöser SiO₂-Nanopartikel.

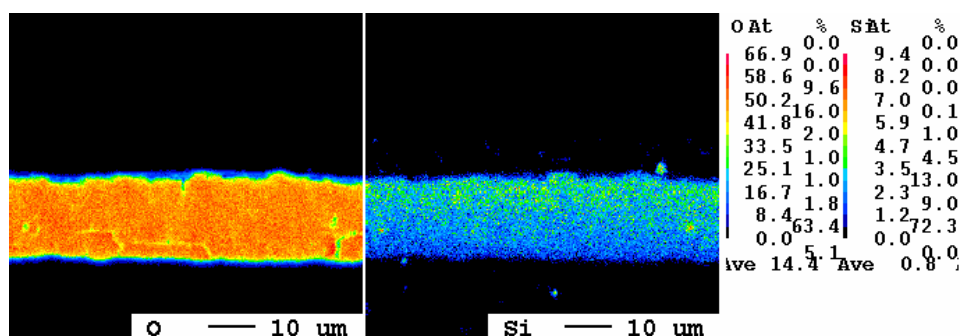


Abbildung 76: WDX-basierte Elementmappings für Sauerstoff und Silizium am Probenquerschliff. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 1 M KOH mit 5 g/L SiO₂-Partikel (mesoporös, US Research Nanomaterials, NH₂-funktionalisiert).

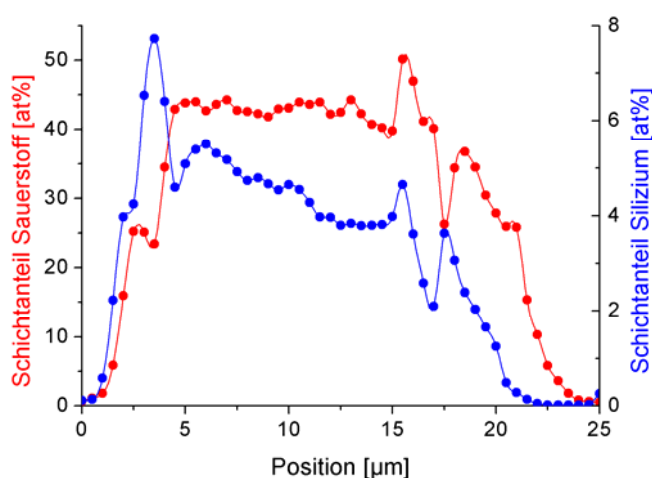


Abbildung 77: WDX-basierter quantitativer Linescan der atomaren Anteile von Sauerstoff und Silizium an der Anodisierschicht. Anodisierparameter: 5 mA/cm² für 2 h in 1 M KOH mit 5 g/L SiO₂-Partikel (mesoporös, US Research Nanomaterials, NH₂-funktionalisiert).

4.5.4.2 Elektrochemische Evaluierung der Korrosionsschutzwirkung

Ebenfalls gemäß der Darstellung in Kapitel 4.2 wurden mesoporöse SiO₂-Nanopartikel (US Research Nanomaterials) mit einer Amino-Funktion versehen und darüber hinaus durch Rühren in einer 10 mM Ce(NO₃)₃-Lösung mit Cer-Kationen beladen. Analog zu der in Kapitel 4.5.4.1 beschriebenen Anodisierung wurden die inhibitorbeladenen Partikel zu einem Anteil von 5 g/L in einer 1 M KOH-Lösung dispergiert und die anschließende Anodisierung bei einer Stromdichte von 5 mA/cm² über 2 h durchgeführt. Als Referenz wurde eine weitere Anodisierung durchgeführt, mit dem Unterschied, dass die funktionalisierten Partikel hier nicht mit Cer-Kationen beladen wurden.

Beide Proben wurden danach mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie auf ihr Korrosionsverhalten hin untersucht. Als korrosives Medium diente hierbei eine Lösung mit 10 mmol/L NaCl und 10 mmol/L Na₂SO₄. Wie in Kapitel 4.1.1 dargestellt, ist die Anwesenheit von Sulfat nötig, um für AZ31 eine Korrosionsschutzwirkung

durch Cer-Kationen zu erreichen. Des Weiteren wurden die Lösungen durch Zugabe einer Pufferlösung auf pH 4,0 eingestellt. Eine Ansäuerung war nötig, um eine Freisetzung der Lanthanid-Kationen durch die modifizierten Partikel zu erreichen (siehe Kapitel 4.2.2). Die Impedanzspektren wurden im Laufe eines Tages im Abstand von 2 h aufgezeichnet und sind in Abbildung 78 (Probe ohne Cer-Kationen) bzw. Abbildung 79 (Probe mit Cer-Kationen) dargestellt.

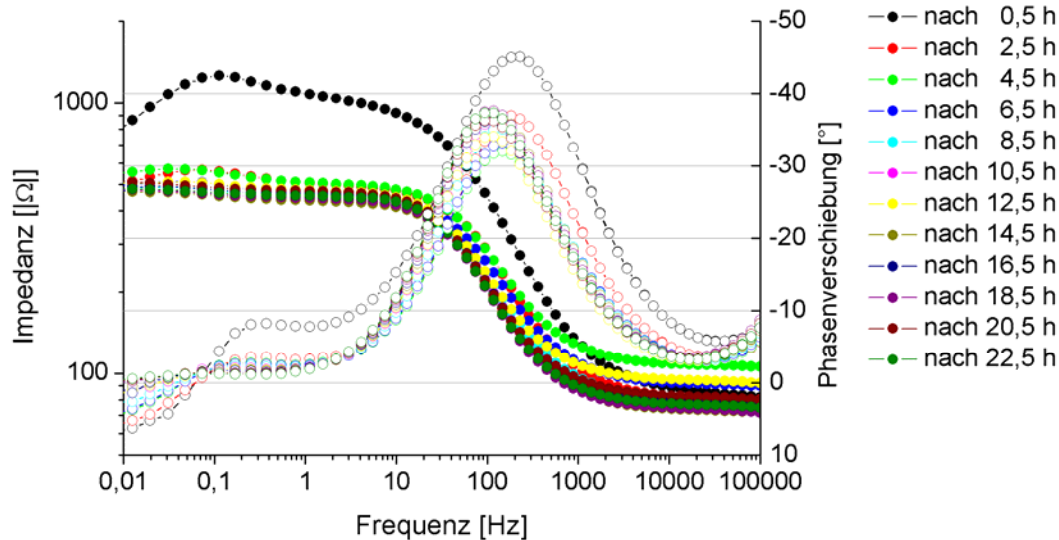


Abbildung 78: Bode-Diagramm von EIS-Spektren einer mit amino-funktionalisierten, mesoporösen Partikeln anodisierten Probe (ohne Korrosionsinhibitor). Elektrolytlösung: 10 mM NaCl / 10 mM Na₂SO₄ (pH 4,0).

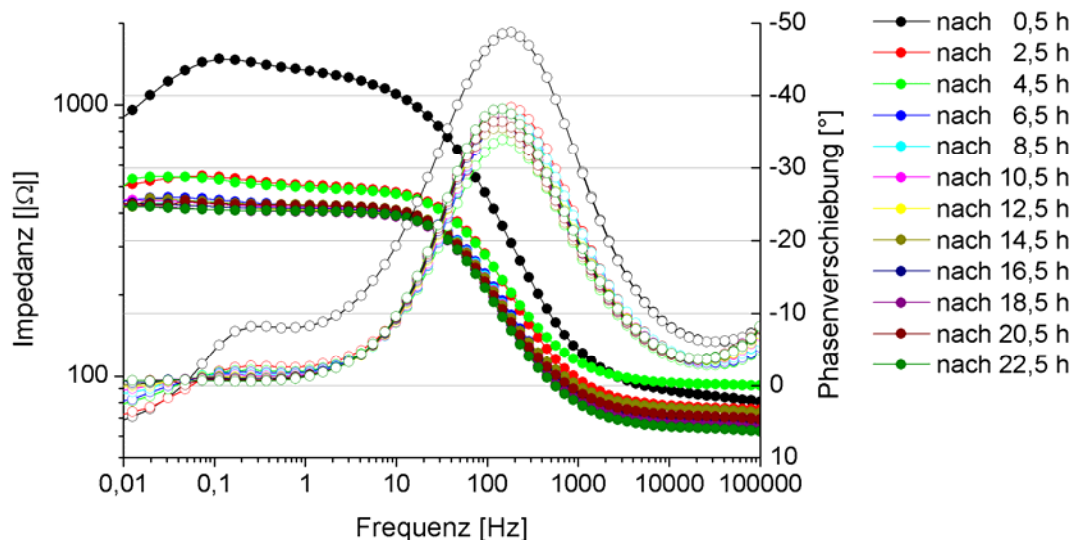


Abbildung 79: Bode-Diagramm von EIS-Spektren einer mit amino-funktionalisierten und Cer³⁺-beladenen, mesoporösen Partikeln anodisierten Probe. Elektrolytlösung: 10 mM NaCl / 10 mM Na₂SO₄ (pH 4,0).

Die Impedanzspektren der beiden Proben zeigen keine signifikanten Unterschiede, eine verbesserte Korrosionsschutzwirkung durch die in die Schicht eingebrachten

Cer-Kationen ist nicht erkennbar. Grund hierfür ist vermutlich die geringe Menge an eingelagertem Cer. Wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt, beträgt das spezifische Absorptionsvermögen der modifizierten Partikel für Lanthanidionen nur ca. 37 mg/g. Wenn man weiter bedenkt, dass der Partikeleintrag in die Oxidschicht ca. 2 bis 5 at% beträgt (siehe Kapitel 4.5.4.1), ergibt sich daraus ein sehr geringer Cergehalt in der Oxidschicht.

Die zuvor besprochenen Untersuchungen haben gezeigt, dass eine signifikante Steigerung des Nanopartikeleintrags in die Oxidschichten kaum möglich sein dürfte (siehe Kapitel 4.5.1). Erfolgversprechender erscheint der Versuch, das Absorptionsvermögen der mesoporösen Nanopartikel für Lanthanidionen drastisch zu steigern. Dies könnte durch eine veränderte Modifizierung der Partikeloberfläche erreichbar sein. Denkbar wäre beispielsweise die Einführung einer Funktionalität mit einer höheren Dichte von Aminogruppen.

4.6 Untersuchungen zur Verklebbarkeit

Zur Verbesserung der Haftung organischer Schichten, wie Klebstoffen oder Korrosionsschutzlackierungen, auf den Legierungen, wurde die Adsorption eines literaturbekannten Haftvermittlers getestet. In eine wässrige APPA (3-Aminopropylphosphonic acid) Lösung mit der Konzentration 10^{-3} mol/L werden bei Raumtemperatur AZ31 Proben a) für 15 Minuten ultraschallbehandelt und b) für 30 Minuten ultraschallbehandelt. FE-REM Bilder zeigen die Änderung der Oberflächenmorphologie bei dieser Behandlung.

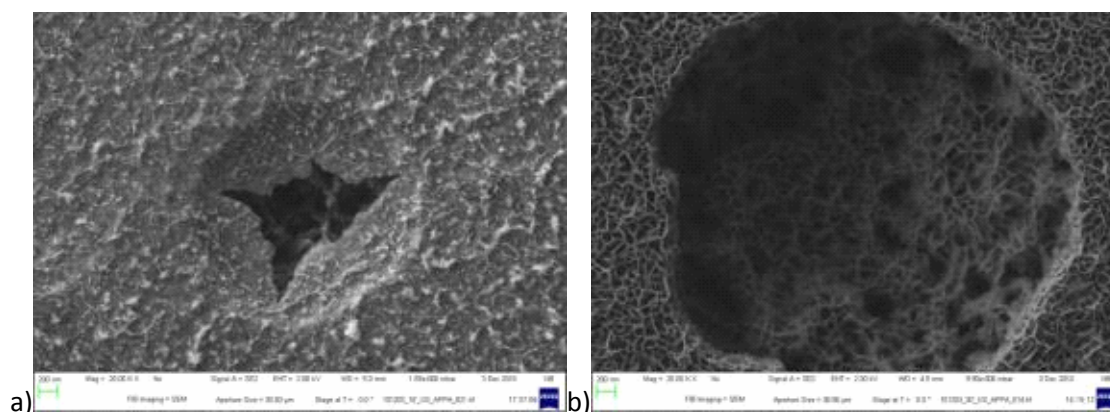


Abbildung 80: FE-REM Bilder der AZ31 Oberfläche nach der Ultraschallbehandlung in wässriger APPA-Lösung mit der Konzentration 10^{-3} mol/L für a) 15 Minuten und b) 30 Minuten. Deutlich zu sehen sind die durch Kavitationsblasen entstandenen, porösen Vertiefungen in der Oberfläche, welche mit steigender Beanspruchung im Durchmesser wachsen.

Durch IRRAS Messungen konnte der Haftvermittler auf den Proben nachgewiesen werden.

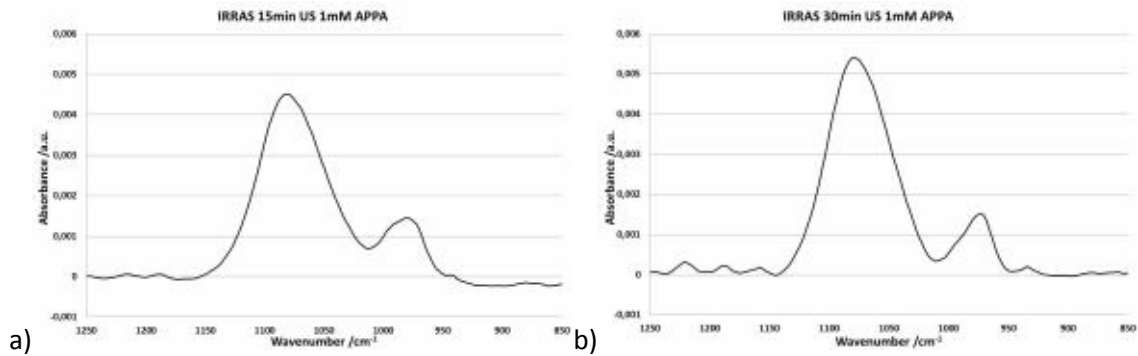


Abbildung 81: IRRA Spektren der gereinigten AZ31 Oberflächen nach a) 15 Minuten und b) 30 Minuten Ultraschallbehandlung in einer wässrigen APPA-Lösung mit der Konzentration 10^{-3} mol/L. Deutlich erkennbar sind die PO_3^{2-} asymmetrischen Vibrationsschwingungen bei 1089cm^{-1} und P-OH Streckerschwingungen bei 983cm^{-1} .

Die beschichteten Proben werden mit einer unbeschichteten Probe verglichen, indem ein Modellepoxidkleber auf die Proben aufgetragen und gehärtet wird. Anschließend wurden die Proben für 24 Stunden bei 100% rel. Luftfeuchte und 40°C ausgelagert. In $>90\%$ rel. Luftfeuchte wurde dann die Schälfkraft im 90° Winkel gemessen.

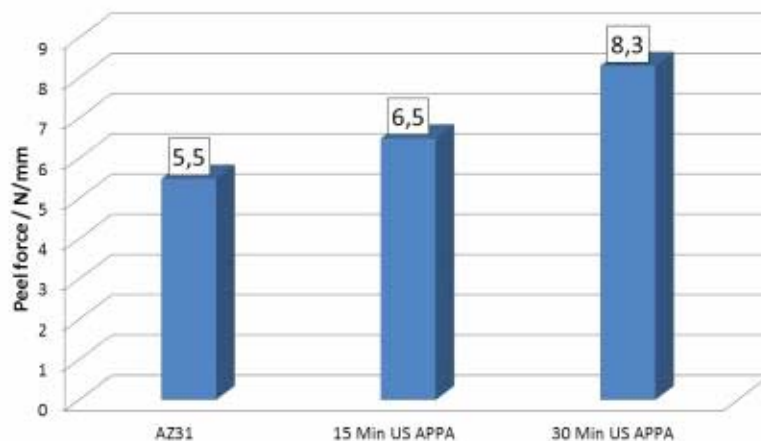


Abbildung 82: Peel Kraft in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung. Durch die Ultraschallbehandlung steigt die Adhäsionskraft der organischen Beschichtung an der AZ31 Oberfläche. Da APPA als Haftvermittler literaturbekannt ist, kann ein Teil dieser Kraft auf die haftvermittelnden Eigenschaften des APPA zurückgeführt werden, jedoch wird auch die Vergrößerung der Porosität einen deutlichen Beitrag leisten.

5 Experimentelles

5.1 Verwendete Chemikalien

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*p.a.*, Merck), 3-Aminopropylphosphonsäure (99% Aldrich), 3-Aminopropyltrimethoxysilan (*p.a.*, Merck), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*p.a.*, Merck), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,5%, Alfa Aesar), EtOH (*abs.*, Merck bzw. Roth), Glykolsäure 70% in H_2O (zur Synthese, Merck), HCl (32%, Merck), HNO_3 (*p.a.* Merck), KOH (*p.a.*, Merck), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*p.a.*, Merck), Levasil 50/50%, Levasil 200/30% und Levasil 200/40% (H. C. Starck), NaCl (*p.a.*, Merck), NaOH (*p.a.*, Merck), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (*p.a.*, AppliChem), SiO_2 -Nanopartikel P-Type (>99,5%, US Research Nanomaterials), Toluol (99,8%, Aldrich), Zitronensäure-Monohydrat ($\geq 99,5\%$, Roth bzw. Merck), Carbon- und Phosphonsäuren verschiedener Kettenlängen zwischen 2 und 17 Methylengruppen (C2 (98 %), C5 (> 99 %), C9 (> 98 %) und C13 (> 99 %) von Merck; C17 (> 99%) von Fluka; P2 (95 %), P9/P13 (98 %) und P5/P17 (100 %) von Alfa Aesar).

5.2 Verwendete Magnesiumproben

Für alle Untersuchungen wurden glasperlengestrahlte Bleche der Legierung AZ31 von MGF (Magnesium Flachprodukte GmbH) mit einer Dicke von 2 mm verwendet.

5.3 Vorbehandlung der AZ31-Proben

Vor elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen sowie vor Anodisierungen wurden die Proben mit SiC-Schleifpapier bis zur Körnung 4000 poliert und danach durch ein 1-minütiges Ultraschallbad in Aceton entfettet. Darauf folgte ein 1-minütiges Ultraschallbad in VE-Wasser und schließlich die Trocknung mit einem Heißluftgebläse. Vor dem Anodisieren wurden die Proben darüber hinaus für 30 Sekunden in einer Beizlösung geschwenkt, mit Wasser gespült und wiederum mit einem Heißluftgebläse getrocknet. Die wässrige Beizlösung enthielt 300 g/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 50 g/L Zitronensäure und 100 mL/L Glykolsäure (70% in H_2O).

Vor den Ultraschallbehandlungen und den Untersuchungen der selbstorganisierenden Monolagen wurden die Proben mit SiC-Schleifpapier bis zur Körnung 4000 poliert. Anschließend wurden sie für 10 Minuten im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt und mit trockener, gereinigter Druckluft getrocknet. Daraufhin wurden die Proben für 30 Sekunden bei Raumtemperatur und unter Rühren in die o.g. Beizlösung getaucht und sofort gründlich mit Wasser abgespült. Um letzte Säurerückstände zu entfernen wurden die Proben 30 Sekunden bei Raumtemperatur

in eine gerührte 4 M Natronlauge getaucht und wiederum gründlich mit Wasser abgespült und mit trockener, gereinigter Druckluft getrocknet.

5.4 Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

Für elektrochemische Untersuchungen an den Fst. 1 bzw. 3 wurde ein Zennium-Potentiostat der Firma Zahner verwendet. Als Referenzelektrode diente eine Kalomelektrode ($U_{\text{NHE}} = 245 \text{ mV}$) und als Gegenelektrode eine Platinelektrode. Die Untersuchungen wurden in Lösungen mit einem Volumen von 200 mL in einem Doppelwandgefäß durchgeführt, welches durch einen Kryostaten (Lauda RM6) bei einer Temperatur von 25 °C gehalten wurde.

Für elektrochemische Untersuchungen an Fst. 2 wurde ein Gamry Potentiostat Ref. 600 verwendet. Als Referenzelektrode diente eine Silber/Silberchlorid-Elektrode ($U_{\text{NHE}} = 230 \text{ mV}$) und als Gegenelektrode ein Golddraht. Die Messungen wurden in einer Trichterzelle mit einem Durchmesser des Messpunktes von 5 mm in reinem Boratpuffer (pH = 8,2) bzw. in Boratpuffer mit 0,05 M NaCl durchgeführt.

5.4.1 Immersion in Testlösungen mit und ohne Korrosionsinhibitor

Die Kanten der vorbehandelten AZ31-Proben wurden mit Teflonband umwickelt, bevor die Proben zwischen zwei Edelstahlplatten eingespannt wurden. Zwischen Probe und Edelstahlplatten eingeklemmte Silikonscheiben verhinderten den direkten Kontakt zwischen beiden Metallen. Durch eine kreisrunde Aussparung von 2,0 cm² in einer der beiden Edelstahlplatten war der exponierte Bereich der Proben genau definiert. Die Proben wurden in gerührte Lösungen verschiedener Zusammensetzungen getaucht. Die Lösungen enthielten neben 10 mM Cl⁻ evtl. 10 mM SO₄²⁻ und/oder 1 mM Ce³⁺. Das Cersalz wurde erst ca. 30 Minuten vor Eintauchen der AZ31-Probe in die Lösung gegeben, um Einflüsse durch eine unterschiedlich stark gealterte Testlösung (allmähliche Oxidation von Ce³⁺) auszuschließen. Unmittelbar nach Eintauchen der Probe wurde für 20 h das Ruhepotential aufgezeichnet. Anschließend wurde die Probe mit VE-Wasser gespült und für 30 min bei 80 - 90 °C getrocknet.

5.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Nach Immersion in den Testlösungen wurden die getrockneten Proben in ähnlicher Weise wie zuvor mit Teflonband umwickelt und in die Tauchvorrichtung eingespannt. Die kreisrunde Aussparung in der Tauchvorrichtung hatte hier aber nur eine Fläche von 0,95 cm². Auf diese Weise konnte gewährleistet werden, dass im Folgenden nur Bereiche exponiert sind, welche zuvor der Testlösung ausgesetzt waren. Es folgte

eine Immersion in eine 10 mM NaCl-Lösung unter Rühren. Unmittelbar nach Eintauchen in die Lösung wurde das Ruhepotential über 30 min aufgezeichnet. Die Impedanzmessungen wurden im Anschluss daran bei einer Spannungsamplitude von 10 mV in einem Frequenzbereich zwischen 5 mHz bis 100 kHz durchgeführt.

5.4.3 Potentiodynamische Polarisationsmessungen

Potentiodynamische Polarisationsmessungen wurden stets direkt im Anschluss an die Impedanzmessungen durchgeführt. Hierbei wurde die Probe, ausgehend vom aktuellen Ruhepotential, bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mV/s zunächst um 250 mV in kathodischer Richtung und im Anschluss auf 400 mV in anodischer Richtung polarisiert.

5.5 Versuchsaufbau beim Anodisieren

Auch für Anodisierungen wurde ein Potentiostat des Modells Zennium von der Firma Zahner verwendet. Die Anodisierungen geschahen in einer 3-Elektroden-Anordnung unter Verwendung einer Platinelektrode als Gegenelektrode und einer Kalomelelektrode als Referenzelektrode.

Analog zum Vorgehen bei den Korrosionsuntersuchungen (5.4) wurden die Kanten der vorbehandelten Proben mit Teflonband umwickelt, bevor die Proben zwischen zwei Edelstahlplatten eingespannt wurden. Die kreisrunde Aussparung in der Tauchvorrichtung hatte eine Fläche von 2,0 cm². Die Menge der eingesetzten Anodisierlösung betrug 200 mL. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Lösung in der doppelwandigen Messzelle durch einen Kryostaten (Lauda RM6) auf 30 °C temperiert.

Für Anodisierungen unter Einsatz von Ultraschall wurde die Messzelle in das Wasserbad eines Ultraschallgeräts (Elma TI-H-10) getaucht. Zur Temperierung wurde in diesem Fall die Heizfunktion des Ultraschallgeräts eingesetzt. Das Ultraschallgerät generiert wahlweise eine Schallfrequenz von 25 oder 45 kHz und erlaubt die stufenlose Einstellung der Leistung zwischen 0 und 800 W. Das Anodisieren geschah hier in einer 2-Elektroden-Anordnung mit einem Potentiostaten VoltaLab PST050 der Firma Radiometer analytical. Ansonsten entsprach der Aufbau dem bei Anodisierungen ohne Ultraschalleinsatz.

5.6 Lanthanidverkapselung und -freisetzung

Die Funktionalisierung mesoporöser Nanopartikel der Firma US Research Nanomaterials erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[71]. 4,00 g

mesoporöse SiO₂-Nanopartikel (US Research Nanomaterials) in 200 mL Toluol wurden im Ultraschallbad so weit wie möglich dispergiert. Nach Zugabe von 16 mL 3-Aminopropyltrimethoxysilan wurde für 20 h bei einer Ölbadtemperatur von 125°C 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 16 mg in 40 mL 1mM Eu(NO₃)₃-Lösung für 24 h mit Eu³⁺ beladen. Die Menge des absorbierten Europiums wurde durch Abtrennen der Partikel über Spritzenfilter (0,2 µm) und anschließende AAS-Messungen ermittelt.

Freisetzungsversuche wurden durchgeführt, indem jeweils 90 mg der beladenen Partikel in 60 mL Testmedium gerührt wurden. Nach Abfiltrieren der Partikel über Spritzenfilter (0,2 µm) wurde das freigesetzte Europium mittels AAS quantifiziert.

5.7 Analytische Methoden

5.7.1 Partikelcharakterisierung

Mittlere Partikelgrößen wurden über das Verfahren der dynamischen Lichtstreuung mit einem Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments Ltd bestimmt.

5.7.2 Schichtcharakterisierung

REM-Aufnahmen wurden mit einem XL40 (Philips), einem NEON 40 FE-SEM (Carl Zeiss SMT AG) oder einem 8500 FE-SEM (Agilent Technologies) durchgeführt. Mittlere Schichtdicken wurden per Wirbelstromverfahren mit einem DUALSCOPE MP40 der Fa. Fischer, bestückt mit einer ED10-Sonde, auf der Grundlage von jeweils 45 Messungen an verschiedenen Stellen der zu untersuchenden Oberfläche bestimmt.

5.7.3 Infrarotspektroskopie

PM-IRRAS-Messungen (Polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy) und IRRAS-Messungen (infrared reflection absorption spectroscopy) wurden an einem FTIR-Spektrometer Bruker Vertex 70 bei einer Auflösung von 4 cm⁻¹ und einem Reflexionswinkel von 80° (PM-IRRAS) bzw. 45° (IRRAS) durchgeführt. Die präsentierten Spektren basieren jeweils auf 1024 Einzelmessungen.

5.7.4 Ramanspektroskopie

Die Raman-Messungen wurden an einem In Via Raman Spektroskop und Leica DM 2500 M Mikroskop (Renishaw) durchgeführt. Verwendet wurde ein Ar-Laser (633 nm) mit maximal 17,5 mW und ein N PLAN Objektiv mit 100x Vergrößerung. Die Messdauer betrug 30 Sekunden.

5.7.5 Kontaktwinkelmessungen

Für Kontaktwinkelmessungen wurde ein Kontaktwinkelmessgerät OCA 15 plus (Dataphysics) verwendet. Die Kontaktwinkel wurden mit ultrareinem Wasser bestimmt, wobei die Tropfengröße stets 5 μL betrug. Als Referenz für die benetzte Fläche wurde von der Auswertungssoftware SCA 20 der Durchmesser der Nadel verwendet.

5.7.6 Leitfähigkeitsmessungen

Für Leitfähigkeitsmessungen wurde ein inoLab Multi 740 in Kombination mit einer TetraCon 325-Messzelle mit einem Messbereich von 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis 2 S/cm verwendet.

5.7.7 Oxidschichtgenerierung durch Ultraschall

Für die Schichtgenerierung wurde ein UIP 1000 hd (Hielscher Ultrasonics) mit B2-1.4 Booster und BS2d22 Blocksonotrode verwendet. Die Leistung betrug etwa $57 \text{ W}/\text{cm}^2$ für eine Belastungszeit von 30 Minuten. Die Ultraschallbehandlung wurde in ultrareinem Wasser bzw. in wässr. 0,5 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung durchgeführt.

5.7.8 Adhäsionsmessungen

Die Untersuchungen der Verklebbarkeit der generierten Schichten wurden mittels Messung der Schälkraft im 90° -Winkel in $>90\%$ relativer Luftfeuchtigkeit an einem MV-220 Motorized Test Stand mit Kraftmesser model ZP-5 (Imada) durchgeführt. Als Modellkleber wurde ein Modellepoxidkleber aufgebracht und für 75 min bei 120°C gehärtet. Anschließend wurden die Proben 24 h bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit und 40°C ausgelagert.

5.7.9 Elektrochemische ICP-OES

Um den Partikeleinbau zu untersuchen, wurden Anodisierschichten mit und ohne SiO_x -Partikel in chloridhaltigem (0,05M NaCl) Boratpuffer ($\text{pH} = 8,2$) galvanostatisch am OCP in einer Durchflusszelle aufgelöst. Der Elektrolyt wurde mittels ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ARCOS) analysiert.

5.7.10 AFM Messungen

Die korrosionsschützende Wirkung der gebildeten Monolagen auf der Magnesiumknetlegierung AZ31 wurde mittels Agilent 5100 AFM (atomic force microscopy, Agilent) durch eintauchen über verschiedene Zeiten in reinem Boratpuffer (pH = 8,2) bzw. chloridhaltigem (0,05M NaCl) Boratpuffer (pH = 8,2) untersucht. Die MgO-Einkristalle wurden mittels Nanowizard (JPK) in einer Durchflusszelle untersucht.

6 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass sich auf AZ31 bei Immersion in einem korrosiven Medium, das sowohl SO_4^{2-} als auch Ce^{3+} enthält, cerhaltige Oxidschichten ausbilden, welche zu einer deutlich verbesserten Korrosionsresistenz führen. Bei potentiodynamischen Polarisationsuntersuchungen weisen diese Schichten im anodischen Polarisationsbereich eine um einen Faktor von etwa 10 verringerte Stromdichte auf, verglichen mit Proben, deren korrosives Medium nur SO_4^{2-} oder nur Ce^{3+} enthält. Durch die Verwendung der Phosphonsäure P17 (ODPA, Octadecylphosphonic acid) konnte eine hydrophobe, selbstorganisierende Monolage gebildet werden, die sowohl auf der Magnesiumknetlegierung AZ31, als auch auf MgO Einkristallen zu einer deutlichen Verbesserung im Korrosionsschutz führte.

Als Träger für die in die anodischen Oxidschichten einzubringenden Lanthanidkationen wurden mesoporöse SiO_2 -Nanopartikel gewählt. Diese lassen sich aber durch einfache Immersion nicht mit Lanthanidkationen beladen, weshalb ihre Oberfläche mit einer Aminofunktion modifiziert wurde, welche Kationen reversibel binden kann. Auf diese Weise konnte das Ladevermögen der Partikel für Lanthanide auf ca. 30-40 mg/g erhöht werden. Dies ist noch nicht viel, stellt aber eine deutliche Steigerung gegenüber den unmodifizierten Partikeln dar. Darüber hinaus ist die Freisetzung der an die modifizierten Partikel gebundenen Kationen pH-kontrolliert. Erst ab einem pH zwischen 4 und 5 und darunter findet die Freisetzung der Kationen in die Umgebung statt.

Bereits im Zuge des DFG-Vorhabens FE 1047/2-1+GR 1709/8-1 im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 1168 gelang die Einbringung von SiO_2 -Nanopartikeln in anodische Oxidschichten, welche bei äußerst geringen Spannungen von etwa 2 bis 3 V generiert wurden. Die Inkorporation gelang hier durch Dispergieren der Nanopartikel im Anodisierbad und ihre elektrophoretische Abscheidung an der Magnesiumlegierung während des Anodisierprozesses.

Im Zuge der hier besprochenen Arbeiten wurde untersucht, inwieweit sich der Nanopartikeleintrag in die Oxidschichten durch Variation der KOH-Konzentration und des Partikelgehalts im Anodisierbad erhöhen lässt. Hierbei hat sich gezeigt, dass es von Vorteil ist, die ursprünglich angedachte hohe KOH-Konzentration von 3 mol/L auf 1 mol/L zu reduzieren. Außerdem der Partikeleintrag am effizientesten, wenn mit einem relativ geringen Partikelgehalt im Anodisierbad von ca. 10 g/L gearbeitet wird.

Auch die Einbringung von oberflächenmodifizierten und mit Ce^{3+} beladenen, mesoporösen SiO_2 -Nanopartikeln ist gelungen. Allerdings zeigten entsprechende

anodische Oxidschichten bei EIS-Untersuchungen in sauren, sulfathaltigen, korrosiven Medien gegenüber Schichten, welche oberflächenmodifizierte Partikel ohne Ce^{3+} enthielten, keine verbesserten Korrosionseigenschaften. Dies liegt vermutlich an dem immernoch recht niedrigen Lanthanidgehalt der modifizierten Partikel. Das nächste Ziel sollte es also sein, die Modifizierung der Partikeloberfläche zu optimieren, um eine deutlich höhere Beladung mit Lanthanidkationen zu erreichen.

Der Einsatz von Ultraschall während des Anodisierprozesses hat zu einer Erhöhung des Schichtwachstums geführt. Die Verbesserung ist allerdings sehr gering, so dass es sehr fraglich erscheint, ob der Energieaufwand für den Ultraschalleinsatz das beschleunigte Schichtwachstum wert ist.

Der Ansatz, gerichtet Ultraschall, unter Vorhandensein von Ce^{3+} -Ionen, einzusetzen, führte hingegen zu einer homogenen, schwammartigen Oxidschicht auf der Magnesiumknetlegierung AZ31. Diese Schicht zeigte sowohl in analytischen Grundsatzuntersuchungen, als auch in industriellen Korrosionsprüfungen eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes. Die Minimierung des Energieaufwandes bei der Schichtabscheidung muss Ziel künftiger Forschung sein. Somit ließe sich ein wirtschaftliches, industriell umsetzbares Verfahren entwickeln, das insbesondere KMU enorme Vorteile erbringen könnte.

Literaturverzeichnis

- ¹ L.L. Shreir, *Corrosion*, Vol. 1, George Newnes LTD **1963**, Ch. 4, 78.
- ² M.K. Kulekei, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2007**, 39, 851-865.
- ³ G. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mat.* **1999**, 1, 11-33.
- ⁴ Magnesium.com, Data Bank, Magnesium Encyclopedia, Advantages over other materials, <http://magnesium.com/w3/data-bank/index.php?mgw=173> [Stand März 2009].
- ⁵ K.U. Kainer, *Magnesium – Alloys and Technologies*, Wiley-VCH **2003**, Ch. 1.4, 9-13.
- ⁶ H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology*, Springer **2006**, Ch. 8.2.2, 593.
- ⁷ G.L. Makar, J. Kruger, *Int. Mater. Rev.* **1993**, 38, 138-153.
- ⁸ H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology*, Springer **2006**, Ch. 7.2, 469.
- ⁹ G. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mat.* **2003**, 5, 837-858.
- ¹⁰ G. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mat.* **2007**, 177-183.
- ¹¹ H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology*, Springer **2006**, Ch. 7.1.2, 432-433.
- ¹² K.U. Kainer, *Magnesium – Alloys and Technologies*, Wiley-VCH **2003**, Ch. 13.2.1, 218-219.
- ¹³ M. Koppers, K. Weber, V. Dehnke, J. Fuhrmann, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2001**, 32, 88-96.
- ¹⁴ J. Kecht, *Colloidal Porous Nanoparticles*, Dissertation, LMU München **2008**.
- ¹⁵ H. Chen, J. He, H. Tang, C. Yan, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5894-5900.
- ¹⁶ Y. Li, J. Shi, Z. Hua, H. Chen, M. Ruan, D. Yan, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 609-612.
- ¹⁷ Y. Zhu, J. Shi, Y. Li, H. Chen, W. Shen, X. Dong, *J. Mater. Res.* **2005**, 20, 54-61.
- ¹⁸ K. Inumaru, J. Kiyoto, S. Yamanaka, *Chem. Commun.* **2000**, 903-904.
- ¹⁹ S. Giri, B.G. Trewyn, M.P. Stellmaker, V.S.-Y. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5166-5172.
- ²⁰ J.H. Chang, C.H. Shim, B.J. Kim, Y. Shin, G.J. Exarhos, K.J. Kim, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 634-637.
- ²¹ N.K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, 421, 350-353.
- ²² D.G. Shchukin, H. Möhwald, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1451-1458.

- ²³ Y. Zhu, J. Shi, W. Shen, X. Dong, J. Feng, M. Ruan, Y. Li, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5213-5217.
- ²⁴ Q. Yang, S. Wang, P. Fan, L. Wang, Y. Di, K. Lin, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5999-6003.
- ²⁵ C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, G. Song, *Adv. Eng. Mat.* **2006**, 8, 511-533.
- ²⁶ H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology*, Springer **2006**, Ch.7.1.3.4, 450-454.
- ²⁷ A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, *Surface and Coatings Technology* **1999**, 122, 73-93.
- ²⁸ H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology*, Springer **2006**, Ch.7.1.3.5, 455-466.
- ²⁹ Huber, K., *J. Electrochem. Soc.* **1953**, 100, 376-382.
- ³⁰ S. Ono, H. Kijima, N. Masuko, *Materials Transactions* **2003**, 44, 539-545.
- ³¹ O. Khaselev, *Corros. Sci.* **1998**, 40, 1149-1160.
- ³² K.U. Kainer, *Magnesium – 8th International Conference on Magnesium Alloys and their Applications*, Wiley-VCH **2010**, 906-912.
- ³³ T. F. Barton, C. B. Johnson, *Plating and Surface Finishing* **1995**, 82, 138-141.
- ³⁴ S. Verdier, M. Boinet, S. Maximovitch, F. Dalard, *Corrosion Science* **2005**, 47, 1429-1444.
- ³⁵ H.-Y. Hsiao, W.-T. Tsai, *Surface and Coatings Technology* **2005**, 190, 299-308.
- ³⁶ X.W. Guo, W.J. Ding, C. Lu, C.Q. Zhai, *Surface and Coatings Technology* **2004**, 183, 359-368.
- ³⁷ L. Xia, E. Akiyama, G. Frankel, R. McCreery, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 2556-2562.
- ³⁸ Suda A., Shinohara T., *ISIJ International* **2002**, 42, 540-544.
- ³⁹ M.W. Kendig, R.G. Buchheit, *Corrosion* **2003**, 59, 379-400.
- ⁴⁰ Richtlinie 2000/53/EG.
- ⁴¹ K.U. Kainer, *Magnesium – Alloys and Technologies*, Wiley-VCH **2003**, Ch. 13.3.3, 221-225.
- ⁴² S. Ono, K. Asami, T. Osaka, N. Masuko, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L62-L63.
- ⁴³ Y. Mizutani, S.J. Kim, R. Ichino, M. Okido, *Surf. and Coat. Technol.* **2003**, 169-170, 143-146.
- ⁴⁴ H. Fukuda, Y. Matsumoto, *Corros. Sci.* **2004**, 46, 2135-2142.
- ⁴⁵ S. Ono, N. Masuko, *Mater. Sci. Forum* **2003**, 419-422, 897-902.

-
- ⁴⁶ Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim, *J. Mat. Sci.* **2004**, 39, 787-801.
- ⁴⁷ F. Grillon, D. Fayeulle, M. Jeandin, *J. Mat. Sci. Let.* **1992**, 11, 272-275.
- ⁴⁸ D. De, P.S. Nicholson, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 3031-3036.
- ⁴⁹ P. Sarkar, P. S. Nicholson, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 1987-2002.
- ⁵⁰ H.C. Hamaker, E.J.W. Verwey, *Trans. Faraday Soc.* **1940**, 35, 180-185.
- ⁵¹ H.C. Hamaker, *Trans. Faraday Soc.* **1940**, 35, 279-287.
- ⁵² R. Moreno, B. Ferrari, *Mat. Res. Bull.* **2000**, 35, 887-897.
- ⁵³ L. Besra, M. Liu, *Progress in Materials Science* **2007**, 52, 1-61.
- ⁵⁴ O. O. Van der Biest, L. J. Vandeperre, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, 29, 327-352.
- ⁵⁵ J. Zhao, X. Wang, L. Li, *Materials Chemistry and Physics* **2006**, 99, 350-353.
- ⁵⁶ K. Kamada, M. Tokutomi, N. Enomoto, J. Hojo, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3388-3394.
- ⁵⁷ L. Zhu, Y. Li, W. Li, *Surface & Coatings Technology* **2008**, 202, 5853-5857.
- ⁵⁸ H. Asoh, S. Ono, *Mater. Sci. Forum* **2003**, 419-422, 957.
- ⁵⁹ R. Fischer, E. Fischer, *J. Mater. Sci. Let.* **1995**, 14, 25-27.
- ⁶⁰ B. Ferrari, A. J. Sánchez-Herencia, R. Moreno, *Materials Letters* **1998**, 35, 370-374.
- ⁶¹ J. Tabellion, R. Clasen, *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 803-811.
- ⁶² H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium Technology*, Springer **2006**, Ch. 7.1.3.4-7.1.3.5, 452-466.
- ⁶³ B. Ferrari, R. Moreno, *Materials Letters* **1996**, 28, 353-355.
- ⁶⁴ B. Ferrari, R. Moreno, *J. Eur. Cer. Soc.* **1997**, 17, 549-556.
- ⁶⁵ M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira, M.J. Carmezim, *Applied Surface Science* **2008**, 254, 1806-1814.
- ⁶⁶ D.-Q. Zhang, H. Wu, L.-X. Gao, *Materials Chemistry and Physics* **2012**, 133, 981-986.
- ⁶⁷ X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, *Corros. Sci.* **2008**, 50, 2635-2645.
- ⁶⁸ A.J. Aldykewicz, H.S. Isaacs, A.J. Davenport, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 3342-3350.
- ⁶⁹ A.J. Davenport, H.S. Isaacs, M.W. Kendig, *Corros. Sci.* **1991**, 32, 653-663.

⁷⁰ Y. Li, L. Zhu, H. Liu, Y. Chen, *JBUAA* **2008**, 34, 219-223.

⁷¹ J. Wang, *J. Coll. Int. Sci.* **2010**, 349, 293-299.