

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1. DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut
2. Fraunhofer-IKTS

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 **302 ZBG**

***Nanopartikelverstärkte Hartanodisierschichten als innovativer Verschleiß- und
Korrosionsschutz für Aluminiumwerkstoffe***

(Bevilligungszeitraum: 01.01.2009 - 31.12.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Frankfurt am Main, 02.04.2012

Ort, Datum

PD Dr. W. Fürbeth

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

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung:

Für Aluminiumwerkstoffe sollten Hartanodisierschichten entwickelt werden, die durch Einbau von Nanopartikeln unter moderaten Bedingungen erzeugt werden können, ohne die Schichteigenschaften zu verschlechtern. Dazu wurden wässrige SiO₂-Dispersionen bei pH 9 und niedriger Leitfähigkeit abgeschieden, was bei niedrigen Spannungen von bis zu 2 V zur Ablagerung großer Mengen SiO₂-Partikel auf AA1050 führt, wohingegen bei einer Spannung von bis zu 30 V eine wesentlich geringere SiO₂-Abscheidung zu beobachten ist. Dies ist wohl auf die Wasserelektrolyse und die dadurch bedingte Gasentwicklung an den Elektroden zurückzuführen. Es wurde daraufhin eine Abscheidung bei modulierter Spannung (alternierend 2 V und 30 V) durchgeführt. Die abgeschiedene SiO₂-Menge liegt dabei zwischen den Mengen des Versuches bei 2 V und bei 30 V. Zur Abscheidung der Nanopartikel bei pH 0 ist eine Oberflächenmodifizierung notwendig, da die Partikel ansonsten ein positives Zetapotential aufweisen, das eine Abscheidung auf der Anode nur in sehr geringem Maße erlaubt. Der hierzu ausgewählte starke Polyelektrolyt Na-Polystyrolsulfonat besitzt auch bei pH 0 noch eine negative Ladung und adsorbiert an der positiv geladenen Partikeloberfläche. Dadurch kann ein negatives Zetapotential bei pH 0 sowohl für Levasil-Partikel als auch für Borcarbid-Partikel, Siliziumkarbid-Partikel und mesoporöses SiO₂ eingestellt werden. Die Anodisierung von Aluminium in Schwefelsäure bei pH 0 wurde mit einer zweistufigen Spannungs-Rampe mit schnellem Anstieg auf 20 V und langsamerem Anstieg bis auf 30 V durchgeführt. Unter diesen Bedingungen war aber kein Partikeleinbau der mit Na-Polystyrolsulfonat modifizierten SiO₂-Partikel erkennbar. Daraufhin wurde eine modulierte Spannung während des Anodisierens eingestellt. Bei diesen Versuchen wurden zwar Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche der SiO₂-Schicht festgestellt, die auf einen Partikeleinbau hinweisen, in der Bruchfläche wurde aber kein erhöhter Si-Gehalt festgestellt. Aufgrund dessen wurden die Proben galvanostatisch mit modulierter Stromdichte hergestellt. Bei PSS-modifiziertem Levasil 200/40 und Levasil 500/15 wurde so ein Si-Gehalt von maximal ca. 15 at-% bzw. ca. 1,3 at-% im oberen Teil der Anodisierschicht erreicht. Die Versuche bei pH-Werten von 1 und 3 waren bezüglich der Ausbildung des Oxides nicht zielführend. Eine Erhöhung der Temperatur beim Schwefelsäureanodisieren führt zu einer Porenaufweitung, scheint aber den Partikeleinbau nicht wesentlich zu fördern. Der Einsatz von nichtfunktionalisierten Partikeln bei einem pH-Wert von 11 brachte ebenfalls nicht das gewünschte Ergebnis. Eine Steigerung der Verschleißfestigkeit konnte trotz Partikelbelegung an der Oberfläche nicht festgestellt werden. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob der erhöhte Si-Gehalt im oberen Teil der Anodisierschicht tatsächlich durch die Einlagerung von Nanopartikeln verursacht wird. Die durchgeführten Vergleichsmessungen sprechen jedoch dafür.

Das Ziel des Vorhabens wurde zum Teil erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Ziele:

In den vorliegenden Untersuchungen sollte alternativ zu etablierten Anodisierverfahren wie dem Plasmaanodisieren oder dem konventionellen Hartanodisieren ein anderer Weg beschritten werden. Die Hauptziele hierbei waren:

- Entwicklung eines Prozesses, der den Einbau von Nanopartikeln unter Anodisierbedingungen in einem einstufigen Verfahren ermöglicht
 - Festlegen der für das Hartanodisieren wichtigen Parameter wie z.B. Probenvorbehandlung, Strom-Spannungs-Regime und Temperatureinfluß
 - Untersuchung der Stabilität, Größenverteilung und des Zetapotentials von Dispersionen unter Anodisierbedingungen
 - Untersuchung des Einflusses von hoher Leitfähigkeit, stark saurem Milieu und der Wasserelektrolyse auf die elektrophoretische Abscheidung
- Deutliche Steigerung der Härte und Verschleißfestigkeit durch den Partikeleinbau schon bei geringen Schichtdicken und bei gleichzeitiger Senkung der zum Schichtaufbau notwendigen Stromdichten

Es sollten also zwei Prozesse – die elektrophoretische Abscheidung von Nanopartikeln und die Anodisierung – zu einem Prozess vereinigt und unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Durch die Kombination dieser Prozesse, die im Normalfall unter sehr unterschiedlichen Bedingungen ablaufen, sollte die Herstellung von dünnen, aber sehr verschleißfesten und korrosionsbeständigen Schichten ermöglicht werden.

Ergebnisse:

Es wurde festgestellt, dass Abscheidungen von wässrigen Levasil-Dispersionen auf der Aluminiumoberfläche (AA1050) sowohl durch zu hohe Spannungen und die dadurch bedingte Wasserelektrolyse als auch durch eine hohe Leitfähigkeit in nachteiliger Weise beeinflusst werden. Zusätzlich bildet sich bei den verwendeten Levasil-Dispersionen bei pH 0 ein positives Zetapotential aus. Durch Oberflächenmodifizierung mit dem starken Polyelektrolyten Na-Polystyrolsulfonat kann ein negatives Zetapotential bei pH 0 sowohl für Levasil-Partikel als auch für Borcarbid-Partikel, Siliziumkarbid-Partikel und mesoporöses SiO₂ eingestellt werden. Die Anodisierung von Aluminium in Schwefelsäure bei pH 0 führte bei

potentiodynamischer Fahrweise nicht zu einem messbaren Si-Gehalt im Schichtquerschliff. Daraufhin wurden die Proben galvanostatisch mit modulierter Stromdichte hergestellt. Bei PSS-modifiziertem Levasil 200/40 und Levasil 500/15 wurde so ein Si-Gehalt von maximal ca. 15 at-% bzw. ca. 1,3 at-% im oberen Teil der Anodisierschicht erreicht. Die Versuche bei pH-Werten von 1 und 3 waren bezüglich der Ausbildung des Oxides nicht zielführend. Eine Erhöhung der Temperatur beim Schwefelsäureanodisieren führt zwar zu einer Porenaufweitung, scheint aber den Partikeleinbau nicht wesentlich zu fördern. Der Einsatz von nicht funktionalisierten Partikeln bei einem pH-Wert von 11 brachte ebenfalls nicht das gewünschte Ergebnis. Eine Steigerung der Verschleißfestigkeit konnte trotz Partikelbelegung an der Oberfläche nicht festgestellt werden. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob der erhöhte Si-Gehalt im oberen Teil der Anodisierschicht tatsächlich durch die Einlagerung von Nanopartikeln verursacht wird. Die durchgeführten Vergleichsmessungen sprechen jedoch dafür.

Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Aluminiumlegierungen werden aufgrund ihres geringen Gewichtes in zunehmendem Maße als Strukturwerkstoffe in Leichtbaukonstruktionen verwendet. Zum Korrosionsschutz dieser Legierungen werden bislang meist geeignete Anodisationsverfahren eingesetzt, die möglichst verschleißfeste Oxidschichten mit erhöhter Schichtdicke schaffen. Gängige Verfahren in diesem Bereich sind das Plasmaanodisieren und das konventionelle Hartanodisieren. Bei beiden Verfahren führen die zur Erreichung der Schichtdicken von bis zu einigen hundert Mikrometern benötigten Ströme und die intensive Badkühlung zu einem extrem hohen Energieaufwand, der den Einsatz in vielen industriellen Bereichen stark einschränkt. Aus diesem Grund ist die Entwicklung eines modifizierten Anodisierverfahrens wünschenswert, das eine vergleichbare Korrosions- und Verschleißbeständigkeit schon bei niedrigeren Schichtdicken und bei geringeren Energiekosten ermöglicht. Dies sollte mit dem vorliegenden Projekt erreicht werden. Das Projekt birgt ein hohes Innovationspotential, da der Einsatz von Aluminiumlegierungen nicht nur erleichtert, sondern auch neue Anwendungsbereiche erschlossen werden könnten. Der Ansatz ist daher für eine direkte Umsetzung in die industrielle Praxis in höchstem Maße geeignet. Neben einer Verringerung der Energiekosten durch die geringeren Ströme bei der Schichtherstellung könnten durch das neue umweltfreundliche Verfahren auch bisherige Schutzschichten mit umweltschädlicheren Inhaltsstoffen abgelöst werden

Die Einlagerung von Nanopartikeln in Hartanodisierschichten in einem einstufigen Verfahren ist nach Kenntnis des Antragstellers ein bislang noch an keiner anderen Stelle realisiertes Verfahren zum Korrosions- und Verschleißschutz von Aluminiumwerkstoffen. In der Literatur beschriebene Partikeleinlagerungen in

Anodisierschichten wurden entweder auf anderen Werkstoffen durchgeführt, führen bezüglich des Strom-Spannungs-Regimes zu keiner wesentlichen Kostenersparnis oder basieren bislang auf einem zweistufigen Verfahren, bei dem die Nanopartikel im Anschluß an die Anodisierung in die Poren eingelagert werden. Das einstufige Verfahren hat für die industrielle Umsetzung erhebliche Vorteile, da die Anpassung an bereits bestehende Prozessabläufe in einem industriellen Unternehmen stark vereinfacht wird.

Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)

Kleine und mittelständische Unternehmen sind häufig Zulieferer von Teilen aus Leichtbauwerkstoffen für verschiedene Industriezweige (z.B. Automobil, Luftfahrt, Raumfahrt, Elektronik). Gleiches gilt für Firmen aus der Oberflächentechnik-Branche, welche die Stückbeschichtung von Bauteilen durchführen. Daher ist dieses Forschungsprojekt zur Bildung von nanopartikelverstärkten Anodisierschichten für KMU von großem Interesse.

Die hier zu entwickelnden Schutzschichten sollten vergleichsweise dünn gehalten werden und mit niedrigem Energieaufwand aufzubringen sein. Da auch die notwendigen Ausgangsstoffe, in besonderem Maße die kommerziell erhältlichen Dispersionen, bereits zu sehr geringen Preisen am Markt erhältlich sind, sollte es möglich sein, zu einem kostengünstigen Beschichtungsverfahren zu gelangen. In diesem Verfahren kann nicht nur auf toxische Zusätze verzichtet werden, sondern bei der Verwendung wässriger Dispersionen fallen auch keine organischen Lösungsmittel und Zusätze an. Diese Punkte verbessern Ökologie und Ökonomie dieser Methode und erhöhen die Attraktivität für eine mögliche technische Umsetzung. Zusätzlich wird im Vergleich zum zweistufigen Verfahren zur Anodisierung und nachfolgenden Modifizierung der Schicht eine industrielle Umsetzung durch die bessere Übertragbarkeit des neuen Prozesses auf industriell etablierte Verfahren vereinfacht.

Aluminium hat für den Standort Deutschland eine wesentliche Bedeutung. Unterstützend wirken hierbei die mittelständische Struktur der Zulieferer und die Aktivitäten der Anwender. Diese Vorteile gilt es auszubauen, durch das Bereitstellen von Forschungsergebnissen, welche die Erweiterung des Einsatzpotentials von Aluminiumwerkstoffen ermöglichen.

Transfer der Forschungsergebnisse

Es wurden bzw. werden folgende Transfermaßnahmen durchgeführt:

	Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit	Beratungen des projektbegleitenden Ausschusses	Bericht, Diskussion, Abstimmung, Maßnahmen	09.06.09, 26.01.10, 25.01.11, 20.09.11
	Poster, 2nd `Multi-Level Protection of Materials for Vehicles by „Smart“ Nanocontainers` - Workshop in Noordwijk, Niederlande	Präsentation der Ergebnisse	28.06.10
	Vortrag, EUROCORR 2010 in Moskau, Russland	Präsentation der Ergebnisse	13.-17.09.10
	Vortrag, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry in Nizza, Frankreich	Präsentation der Ergebnisse	26.09-01.10.10
	Bericht im Gfkorrr-Arbeitskreis für Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium in Hannover	Bericht, Diskussion	2010, 2011
	Vortrag AETOC 2011 in Mons, Belgien	Präsentation der Ergebnisse	04/2011
Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit	Bereitstellung der Ergebnisse zum Download auf den Internetseiten der Antragsteller	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse	Mai 2012
	Verteilung des Abschlussberichtes an PA-Mitglieder durch FSt1 nach Erstellung	Präsentation der Ergebnisse	Mai 2012
	Einbindung in DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosionsschutz – Grundlagen und Anwendungen“	Bekanntmachung der Ergebnisse	Ende 2012
	Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	Mai 2012

Bezug zum Verwendungsnachweis

Es wurden im Berichtszeitraum ein promovierter Wissenschaftler an der Forschungsstelle 1 und ein Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Forschungsstelle 2 planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen. Der beantragte und bewilligte Potentiostat wurde 2009 angeschafft. Leistungen Dritter waren nicht beantragt.

Veröffentlichungen

- [1] B. Tigges, C. Lämmel, M. Schneider, W. Fürbeth, "Nanoparticles as reinforcement in hard anodizing layers on aluminium", *International Workshop Application of Electrochemical Techniques to Organic Coatings*, April 2011, Mons, Belgien.
- [2] W. Fürbeth, D. Tabatabai, B. Tigges, S.K. Weidmann, *Modified anodising processes for light metals based on the incorporation of nanoparticles or nanocapsules*, Proc. EUROCORR 2010 (CD-ROM) (2010), DECHEMA e.V., Mookau, Russland.
- [3] B. Tigges, C. Lämmel, M. Schneider, W. Fürbeth, "*Innovative wear and corrosion protection of aluminium by formation of nanoparticle-reinforced hard anodizing layers*", *61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Oktober 2010, Nizza, Frankreich.
- [4] B. Tigges, C. Lämmel, M. Schneider, W. Fürbeth, "*Incorporation of nanoparticles and nanocontainers into hard anodizing layers on aluminium for enhanced wear and corrosion protection*", 2nd `Multi-Level Protection of Materials for Vehicles by „Smart“ Nanocontainers`-Workshop, Noordwijk, Niederlande, Juni 2010.
- [5] B. Tigges, C. Lämmel, M. Schneider, W. Fürbeth, *Nanoparticle-reinforced hard anodizing layers as innovative wear and corrosion protection for aluminium alloys*, Chemical Nanotechnology Talks X, Frankfurt am Main, Deutschland, Januar 2010.
- [6] M. Schneider, C. Lämmel, C. Heubner, A. Michaelis, "In situ temperature measurement on the metal/oxide/electrolyte interface during the anodizing of aluminum" *Materials and Corrosion Materials and Corrosion* 2011, 62, No. 9999; DOI: 10.1002/maco.201106129.
- [7] C. Lämmel, C. Heubner, M. Schneider, „Untersuchung zum Einfluss von Potentialmodulationen bei anodischer Oxidbildung“ 16. Seminar des Arbeitskreises Elektrochemie in Sachsen, Januar 2012.

Schutzrechte

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF e.V. unter der Nr. 302 ZGB gefördert.

**Nanopartikelverstärkte
Hartanodisierschichten als innovativer
Verschleiß- und Korrosionsschutz
für Aluminiumwerkstoffe**

Britta Tigges, Wolfram Fürbeth
DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut, Frankfurt am Main

Christoph Lämmel, Michael Schneider
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme,
IKTS Dresden

Abschlussbericht zu dem IGF-Vorhaben 302 ZBG

Berichtszeitraum 01.01.2009 – 31.12.2011

Gliederung:

1.	Einleitung.....	3
2.	Aufgabenstellung.....	3
3.	Stand der Forschung.....	4
3.1	Klassisches Hartanodisieren (HA) in Schwefelsäure.....	4
3.2	Elektrophoretische Abscheidung von Nanopartikeln in wässrigen Medien....	5
3.3	Mesoporöse SiO ₂ -Nanopartikel	6
3.4	Selbstheilende Beschichtungen	6
3.5	Einbau von Nanopartikeln in Anodisierschichten.....	7
4.	Ergebnisse und Diskussion	7
4.1	Abscheidung von Levasil 200/40 bei pH 9.....	7
4.2	Modifizierung von kommerziellen SiO ₂ -Nanopartikel-Dispersionen (Levasil)	9
4.3	Dispergierung und Modifizierung von kommerziellen Nanopartikelpulvern .	15
4.4	Herstellung von mesoporösen SiO ₂ -Partikeln.....	19
4.5	Untersuchungen zum Hartanodisieren	20
4.6	Anodisierung in Schwefelsäure mit unmodifizierten Levasil-Nanopartikeln .	30
4.7	Anodisierung in Schwefelsäure bei pH 0 mit modifizierten Levasil- Nanopartikel.....	36
4.8	Anodisieren in Phosphorsäure mit modifizierten Partikeln.....	48
4.9	Anodisieren in Natriumhydroxid mit unmodifizierten Partikeln	50
4.10	Verschleißuntersuchungen zum Vergleich der mechanischen Abriebfestigkeit	51
5	Zusammenfassung	53
6	Ausblick	55
7	Experimentelles	55
8	Literaturverzeichnis	57

1. Einleitung

Aluminiumlegierungen werden aufgrund ihres geringen Gewichtes in zunehmendem Maße als Strukturwerkstoffe in Leichtbaukonstruktionen verwendet. Nahezu immer ist eine gute Korrosionsbeständigkeit eine wesentliche Einsatzvoraussetzung. Zunehmend spielen aber auch abrasive oder abrasiv-korrosive Belastungen eine wichtige Rolle. Anwendungsbeispiele mit einer solchen abrasiv-korrosiven Kollektivbelastung sind Bolzen, Lager, Gehäuse, Ventile, Schnecken und Zahnräder, Haushaltswaren, aber auch Teile für Fahrwerk und Bremsen im Luftfahrtbereich.^{1,2} Geschützt werden können solche Produkte durch geeignete Anodisationsverfahren, die möglichst verschleißfeste Oxidschichten mit erhöhter Schichtdicke schaffen. Die besten Materialeigenschaften lassen sich mittels plasma-chemischer Anodisationsverfahren (u.a. auch unter den Bezeichnungen Plasmaelektrolytische Oxidation, Anodic Spark Deposition, Micro Arc Oxidation bekannt) erzielen. Die dabei erzeugten wasserfreien und kristallinen oxidischen Schutzschichten auf Al und seinen Legierungen sind extrem hart (bis zu 1500HV), sehr korrosionsbeständig (3000h Salzsprühstest) und zeigen eine ausgesprochen gute Verschleißfestigkeit.^{3,4} Der entscheidende Nachteil plasmachemischer Anodisationsverfahren, die bei sehr hohen Spannungen arbeiten, sind die daraus resultierenden hohen Energiekosten. Das schließt ihren Einsatz für viele industrielle Anwendungen aus Kostengründen von vorn herein aus.

Eine andere gut etablierte Technik zur Verbesserung des Korrosions- und des Verschleißverhaltens ist das konventionelle Hartanodisieren (HA). Dabei ist der Begriff „Hartanodisieren“ etwas unkorrekt im Gebrauch bzw. hat sich in seiner Bedeutung verändert. Einerseits wird bei Verwendung dieses Begriffes von den angestrebten Eigenschaften (Härte, Verschleißfestigkeit) ausgegangen,⁵ andererseits wird der Begriff mit den schon erwähnten höheren Spannungen und Strömen verbunden.⁶ Im vorliegenden Projekt soll der Begriff mit den Eigenschaften Härte und Verschleißfestigkeit verknüpft werden.

2. Aufgabenstellung

Mit dem hier beschriebenen Projekt soll alternativ zu klassischen Verfahren ein neuer Weg beschritten werden. Durch den Einbau keramischer (oxidischer) Partikel auf der Basis von z.B. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 soll in einem einstufigen Verfahren durch elektrophoretische Abscheidung während des Anodisierens in die Anodisierschicht eine deutliche Steigerung der Härte und Verschleißfestigkeit erzielt werden. Gelingt es, die mechanische Funktionalität weitgehend auf diese eingelagerten Partikel zu

übertragen, lassen sich die Schichtdicken auch von in sauren Elektrolyten erzeugten porösen Oxidschichten und die dazu notwendigen Stromdichten senken. Damit verbunden wäre ein geringerer Wärmeeintrag in den Prozess, was die aufwendigen Maßnahmen zur Badkühlung verringern würde. Partikeleinbau und Verringerung des Wärmeeintrages können durch Anodisation mit einem alternierenden Spannungsregime unterstützt werden. Die dazu notwendigen Parameter zu ermitteln wird Gegenstand des Projektes sein, wobei auf Erfahrungen der projektbegleitenden Unternehmen aufgebaut werden soll.⁷

Gelingt es, mit dem hier zu entwickelnden Verfahren sowohl verschleißschützende als auch einen langfristigen Korrosionsschutz bietende Oxid-Verbundschichten bei einem vergleichsweise geringeren Energieeinsatz zu erzeugen, so kann die Lebensdauer von Aluminiumwerkstoffen unter abrasiv-korrosiver Kollektivbelastung erheblich verlängert und gleichzeitig die Wirtschaftlichkeit des Schutzverfahrens deutlich gesteigert werden. Durch die Entwicklung eines solchen deutlich wirtschaftlicheren Schutzverfahrens ließe sich die Marktposition der zahlreichen in der Lohnanodisation tätigen KMU im als „lukrativ“ beschriebenen „Hard Coat“-Markt verbessern.²

Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes ist es ein weiteres Ziel des Projektes, die zu entwickelnden Oxidschichten auch mit einer gewissen Selbstheilungskapazität zu versehen.

3. Stand der Forschung

3.1 Klassisches Hartanodisieren (HA) in Schwefelsäure

Üblicherweise werden beim HA Oxidschichten mit einer Dicke von 20 - 50µm, in Ausnahmefällen auch mehr, erzeugt. Die erreichten Härten liegen werkstoffabhängig zwischen 350 und 600 HV¹ und damit deutlich niedriger als bei plasmachemischen Verfahren.⁴ Das Entstehen dicker und harter Schichten wird auf eine Veränderung des Gleichgewichts zwischen elektrochemischer Schichtbildung und chemischer Rücklösung zurückgeführt, welches sich bei allen Anodisierverfahren aufgrund des pH-Wertes der Bäder einstellt. Dieses Gleichgewicht wird möglichst zugunsten der Schichtbildung verändert. Daher besteht der wesentliche Unterschied zu anderen Anodisierverfahren in der Anwendung höherer Spannungen, bzw. Ströme (→ höhere Schichtbildung), und niedrigerer Badtemperatur (0 - 5°C, → geringere Rücklösung). Auf diese Weise können höhere Schichtdicken, vor allem auch Sperrschichtdicken, eine geringere Porenanzahl und sehr kleine Porendurchmesser erreicht werden. Dies ist letztlich der Grund für die höhere Härte und Verschleißfestigkeit der Hartanodisierschichten. Eine gute Übersicht über die technisch angewendeten

Verfahren findet sich in Referenz 8. Ein dabei in Kauf genommenes Problem ist der hohe Wärmeeintrag durch die höheren Stromdichten. Die Badkühlung ist deshalb von erheblicher praktischer Bedeutung und anlagentechnisch aufwendig: Kühlschlangen (häufig aus Ti-Legierungen), Kühlsole, Badaustausch und externe Kühlung.^{1,9} Außerdem werden HA-Schichten je nach Anwendung ggf. nachverdichtet, um die vorhandenen Poren zu schließen und dadurch das Korrosionsverhalten zu verbessern. HA-Schichten sind dabei aufgrund der schichtinhärenten Spannung stark rissanfällig. Außerdem kommt es durch die zusätzliche Hydratation zu einem Abfall der Verschleißfestigkeit.¹ Derzeit werden bei Versuchen, die Eigenschaften der Hartanodisierschichten zu verbessern, ausschließlich die Verfahrensparameter (Temperatur, Stromregime, Säurekonzentration) variiert, wobei offenbar häufig sehr empirisch vorgegangen wird.²

Wegen des offensichtlich besser beherrschbaren Wärmeeintrages und verbesserter Eigenschaften der Schichten wird seit einigen Jahren zunehmend auch auf eine Pulsanodisation gesetzt.^{7,10,11,12} Dabei ist die Vielfalt der Verfahren groß und die erhofften Verbesserungen sind nicht a priori gegeben.¹²

3.2 *Elektrophoretische Abscheidung von Nanopartikeln in wässrigen Medien*

Die elektrophoretische Abscheidung von Nanopartikeln ist eine etablierte Methode zur Beschichtung von komplex geformten Bauteilen mit Nanopartikel-Schichten im Nanometer- oder Mikrometerbereich.^{13,14} Die Vorteile der Methode liegen in der kurzen Beschichtungszeit und dem einfachen Aufbau. Die abgeschiedene Menge Y hängt nach der Gleichung

$$\frac{dY}{dt} = f\mu ES c$$

von der Abscheidungszeit t , der elektrophoretischen Mobilität μ , der Feldstärke E , der Oberfläche der Elektrode S , der Partikelkonzentration c und dem Faktor f ab.¹⁵ Der Faktor f berücksichtigt dabei, dass nicht alle Partikel, die sich zur Elektrode bewegen, auch in die abgeschiedene Schicht eingebaut werden und nimmt einen Zahlenwert zwischen Null und Eins an. Zusätzlich zu den genannten Parametern ist in wässrigen Medien auch noch die Leitfähigkeit der Partikellösung von großer Wichtigkeit.¹⁶ In verschiedenen Studien wurde festgestellt, dass eine hohe Leitfähigkeit sich nachteilig auf die Partikelabscheidung auswirken kann.¹⁶ Bei hohen Spannungen kommt es bei der Abscheidung aus wässrigen Suspensionen außerdem zur Wasserelektrolyse, so dass sich an beiden Elektrodenflächen Gasblasen bilden. Dadurch kann es ebenfalls zu verminderter Partikelabscheidung kommen. Dies kann durch das Arbeiten bei

niedrigen Spannungen oder durch das Anbringen einer ionen- aber nicht partikeldurchlässigen Schicht zwischen den Elektroden vermieden werden.¹⁷

3.3 Mesoporöse SiO₂-Nanopartikel

Eine große Anzahl von Synthesen für mesoporöse Nanopartikel sind bisher veröffentlicht worden.¹⁸ Diese Materialien besitzen aufgrund ihrer großen Oberfläche vielseitige Einsatzmöglichkeiten, werden aber bisher überwiegend zur Einlagerung und späteren Freisetzung von Molekülen verwendet.^{19,20} Die Porengrößen von mesoporösen Materialien liegen bei ca. 2 nm – 50 nm, wohingegen mikroporöse Materialien Porendurchmesser <2 nm aufweisen. Neben den Zeolithen stellen mesoporöse SiO₂-Nanopartikel einen Großteil der synthetisierten mesoporösen Materialien dar. Im Allgemeinen werden bei der Synthese mesoporöser Materialien Templat-Moleküle verwendet, die sich auf bestimmte Weise anordnen und so bei der Kondensation von anorganischen Precursoren umschlossen werden. Als Templat-Moleküle werden vor allem Tenside eingesetzt. Zusätzlich zu der Art des jeweiligen Tensids erlauben Variationen der Reaktionszeit und –temperatur sowie der Molverhältnisse der einzelnen Reaktanden und der sonstigen Synthesebedingungen eine Abstimmung der Partikel- und Porengrößen auf die Anforderungen der jeweiligen Anwendungsgebiete.^{21,22}

3.4 Selbstheilende Beschichtungen

Für selbstheilende Beschichtungen gibt es in der Literatur generell die folgenden verschiedenartigen Forschungsansätze:

- selbstreparierende organische Beschichtungen mit Nanoreservoirs von Beschichtungsstoffen²³
- Selbstreparierende keramische Schichten mit expansiven Inhaltsstoffen²⁴
- Anorganische, chromatfreie Metallvorbehandlungen²⁵
- Organisch-anorganische Metallvorbehandlungen²⁶
- Beschichtungen mit Inhibitor-freisetzenden Mikrokapseln²⁷
- Leitfähige Polymerschichten mit inhibierenden Gegenionen²⁸
- Inhibitor-haltige Silanfilme²⁹
- Nanoporöse, Inhibitor-haltige Sol-Gel-Schichten³⁰.

Eine technische Umsetzung hat jedoch noch keiner dieser Ansätze gefunden. Ein anlässlich der EUROCORR 2007 abgehaltener Workshop zu selbstheilenden Schutzschichten hat nochmals deutlich aufgezeigt, dass alle in Europa vorhandenen Ansätze noch sehr am Anfang stehen.

3.5 Einbau von Nanopartikeln in Anodisierschichten

Zur Inkorporation oxidischer Nanopartikel in die Oxidschicht auf Aluminiumwerkstoffen gibt es bislang in der Literatur nur sehr vereinzelte Arbeiten^{31,32,33}. Der Einbau kann dabei einerseits nachträglich durch Elektrophoretische Abscheidung (EPD) Sol-Gel basierter Nanopartikel in eine poröse Oxidschicht hinein erfolgen, was zu einem mindestens zweistufigen Verfahren führt.³¹ Andererseits wird auch über ein einstufiges Verfahren berichtet, bei dem die Partikel während der Anodisation gleichzeitig mit abgeschieden werden.³² Da dieses Verfahren in neutralem Elektrolyten durchgeführt wird, erfolgt hierbei der Aufbau einer dicken Sperrschicht, in die die Partikel mit eingebaut werden sollen. Nachteilig ist hierbei, dass der feldstärkeabhängige Aufbau dickerer Barriereoxidschichten nur bei sehr hohen Spannungen möglich ist, so dass ein wirtschaftlicher Vorteil gegenüber den plasmachemischen Verfahren nicht mehr gegeben ist.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Abscheidung von Levasil 200/40 bei pH 9

Zur Untersuchung des Einflusses von Spannung und Leitfähigkeit auf die Partikelabscheidung in Wasser wurden zunächst Versuche bei alkalischem pH-Wert (pH 9) und stark negativem Zetapotential (ca. -40 mV) der SiO₂-Nanopartikel (Levasil 200/40) durchgeführt. Die SiO₂-Nanopartikel wurden dabei auf 1,5 Gew.-% verdünnt und ohne weitere Modifikation eingesetzt. Der Einfluss der Spannung auf die Partikelabscheidung ist in Abb. 4.1.1 dargestellt.

Bei einer Spannung von 2 V (Abb. 4.1.1A) wird eine große Menge SiO₂ abgeschieden, das auf der REM-Aufnahme in Abb. 4.1.1C als dunkelgrauer Belag auf hellgrauem Untergrund erkennbar ist. Hingegen ist bei der Abscheidung bei 30 V (Abb. 4.1.1B) wesentlich weniger SiO₂ auf der hellgrauen Metalloberfläche abgeschieden worden. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Wasserelektrolyse, die sich ungefähr ab Spannungen > 3 V als deutlich sichtbare Gasentwicklung an den Elektroden bemerkbar macht. Eine starke Gasentwicklung an der Anode erschwert eine Partikelabscheidung also merklich. Da aufgrund der geplanten Anodisierung während der Partikelabscheidung aber eine hohe Spannung notwendig ist, wurde die Partikelabscheidung nochmals mit modulierter Spannung durchgeführt, die mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 2 V und 30 V wechselt (Abb. 4.1.2A).

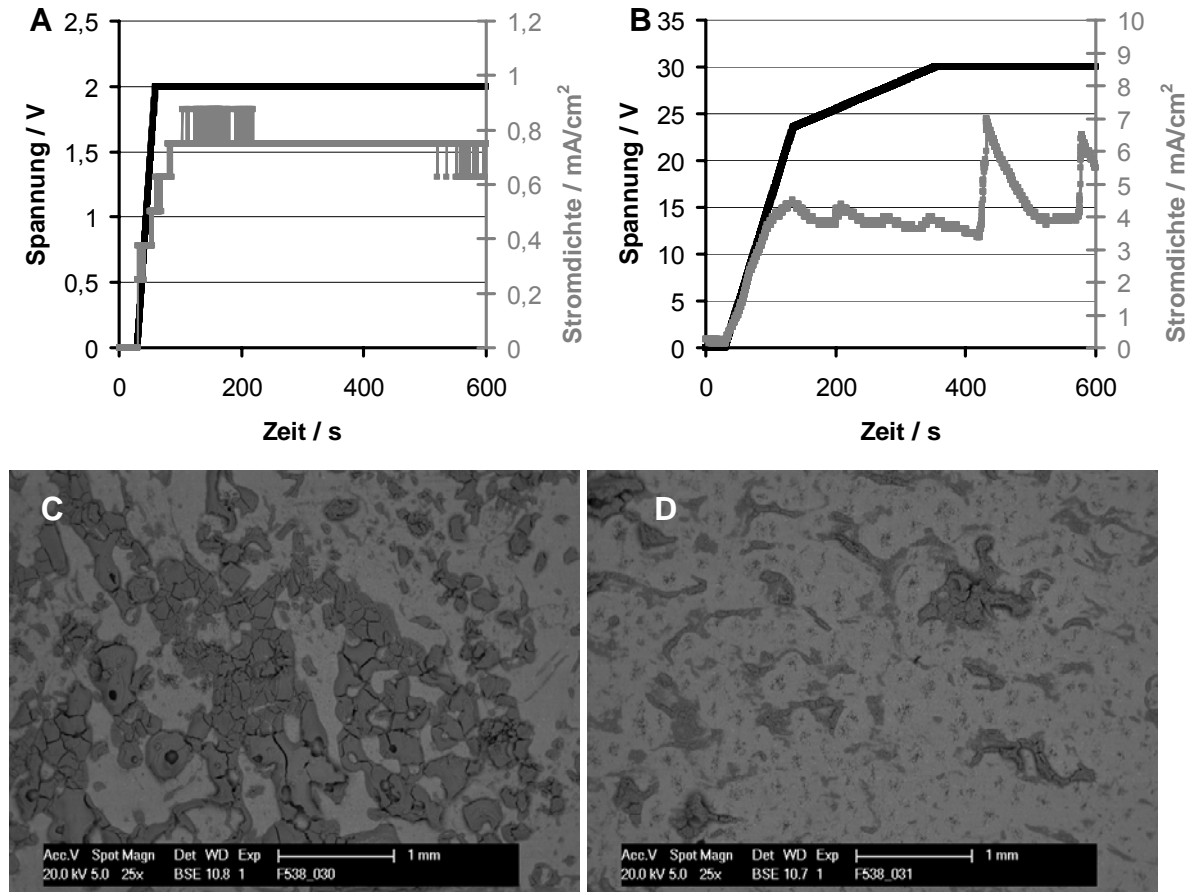


Abb. 4.1.1: Strom-Spannungs-Kurven (A, B) und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (C, D) von abgeschiedenen SiO_2 -Nanopartikeln (1,5%-ige Dispersion) bei pH 9, $T = 5^\circ\text{C}$ und einer Leitfähigkeit von $0,7\text{ mS/cm}$ (A \rightarrow C, B \rightarrow D).

Auf einen Anstieg der Spannung folgt dabei immer ein Anstieg der Stromdichte. Die Menge an abgeschiedenem SiO_2 liegt in Abb. 4.1.2C zwischen den Mengen, die bei einer konstanten Spannung von 2 V (Abb. 4.1.1A) und einer konstanten Spannung von 30 V (Abb. 4.1.1B) abgeschieden werden. Bei Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung, die in Abb. 4.1.1 und 4.1.2A, C benutzt wurde, durch Zugabe von Na_2SO_4 auf 30 mS/cm wird bei gleichem Strom-Spannungs-Regime deutlich weniger SiO_2 auf der Metalloberfläche abgeschieden (Abb. 4.1.1D). Aus der Literatur ist bekannt, dass eine hohe Leitfähigkeit sich ungünstig auf die Partikelabscheidung auswirken kann.¹⁶ Dies wird durch den beschriebenen Versuch bestätigt.

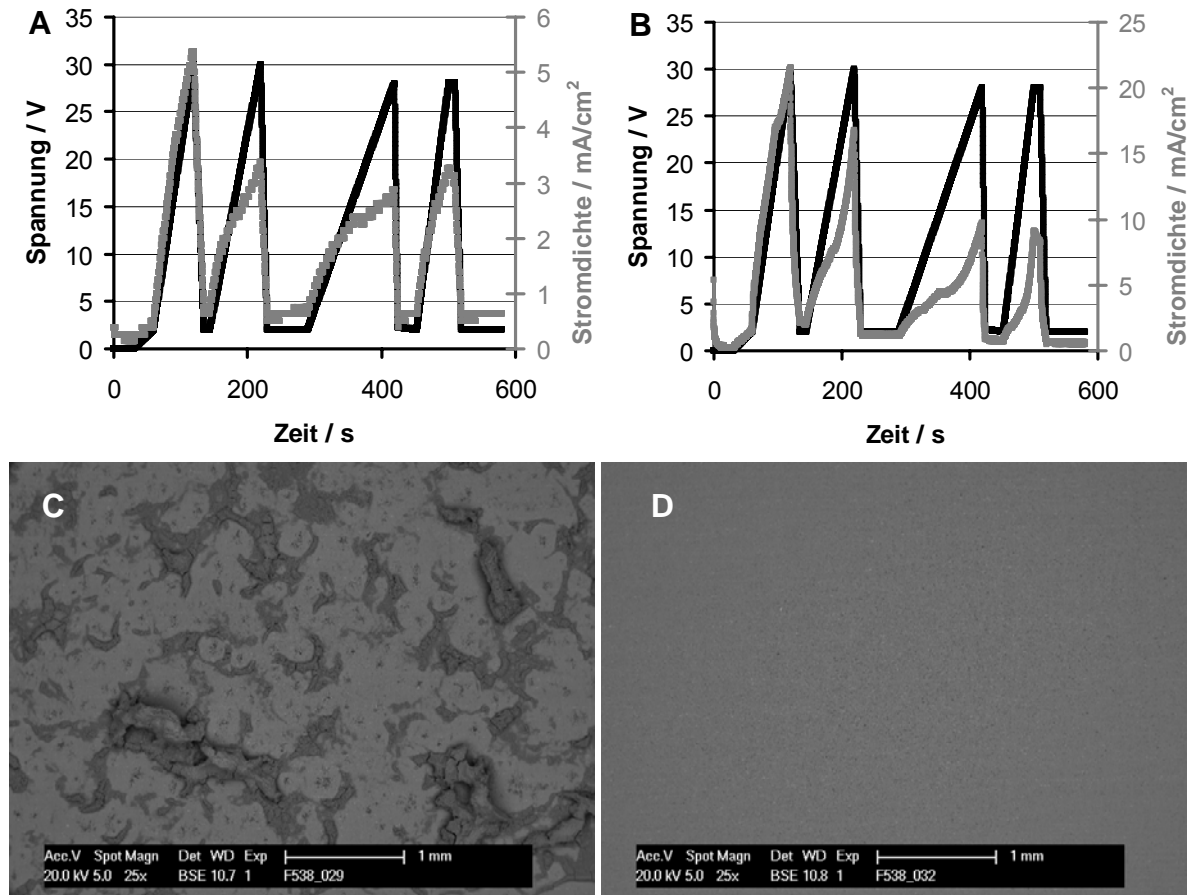


Abb. 4.1.2: Strom-Spannungs-Kurven (A, B) und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (C, D) von abgeschiedenen SiO₂-Nanopartikeln (1,5%-ige Dispersion) bei pH 9, T = 5 °C und einer Leitfähigkeit von 0,7 mS/cm (A → C) und 30 mS/cm (B → D).

4.2 Modifizierung von kommerziellen SiO₂-Nanopartikel-Dispersionen (Levasil)

Die ausgewählten SiO₂-Nanopartikel (Levasil 200/40, Levasil 500/15) zeigen bei pH-Werten > 2 negative Zetapotentiale. Bei der Ansäuerung der SiO₂-Dispersionen auf pH 0 verschiebt sich das Zetapotential für Levasil 200/40 in den positiven bzw. etwa neutralen Bereich. Die Zetapotentiale von Levasil 200/40 (A) und Levasil 500/15 (B) bei verschiedenen pH-Werten sind in Abb. 4.2.1 gezeigt.

Zur Abscheidung der Partikel auf der Anode ist jedoch ein stark negatives Zetapotential erforderlich. Dies macht zumindest bei Levasil 200/40 eine Oberflächenmodifizierung notwendig. Die Modifizierung mit einem starken Polyelektrolyten, dem Na-Polystyrolsulfonat (PSS), bietet sich an, da dieser Polyelektrolyt auch bei pH 0 noch negativ geladen ist. Die Struktur von PSS ist in Abb. 4.2.2 gezeigt.

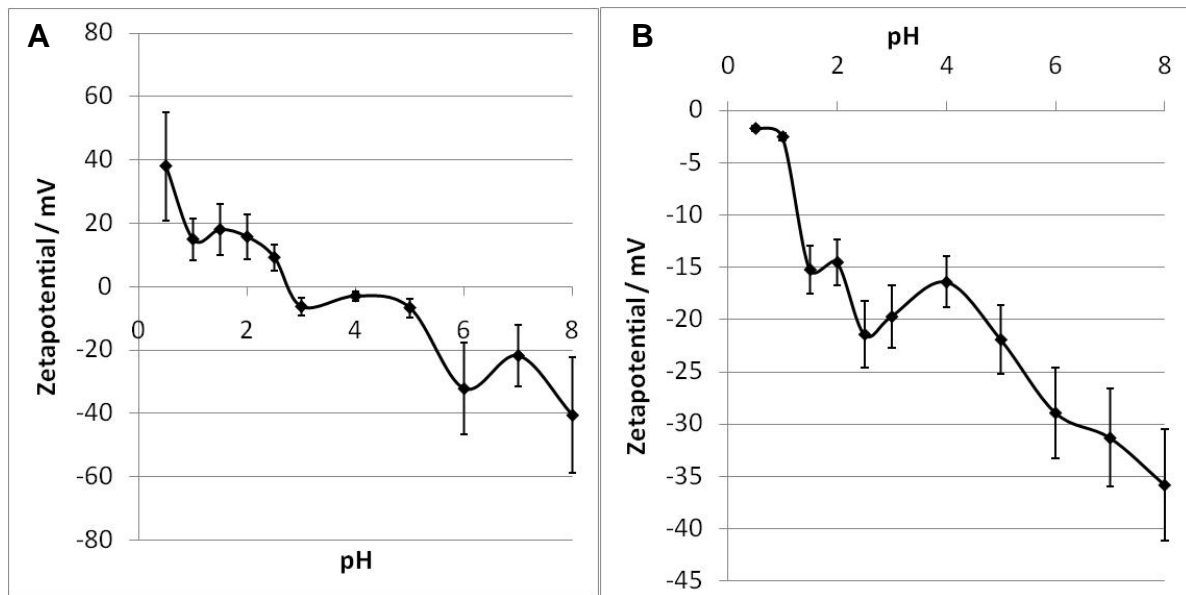


Abb. 4.2.1: Zetapotential von Levasil 200/40 (A) und Levasil 500/15 (B) in Abhängigkeit vom pH-Wert

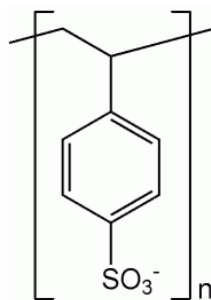


Abb. 4.2.2: Struktur von Polystyrolsulfonat (PSS)

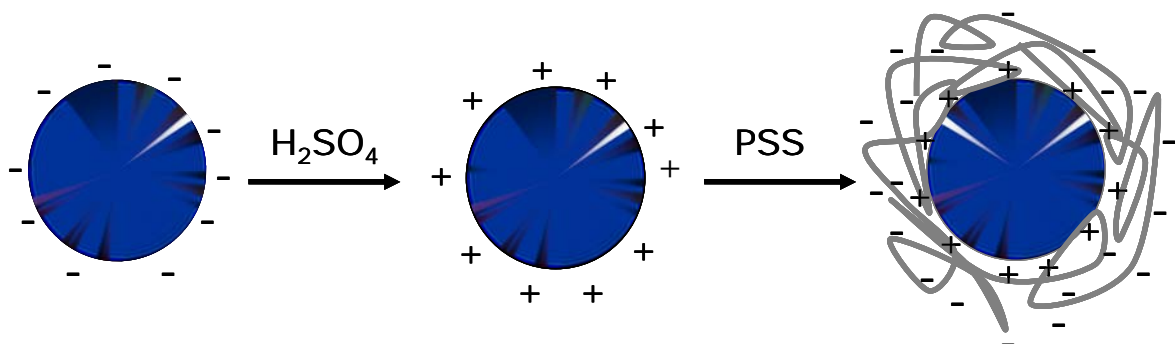


Abb. 4.2.3: Schema der Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln mit positivem Zetapotential bei pH 0 mit einem negativ geladenen Polyelektrolyten.

Das Schema der Oberflächenmodifizierung ist in Abb. 4.2.3 dargestellt. Der negativ geladene Polyelektrolyt adsorbiert elektrostatisch auf der Partikeloberfläche und

bildet eine Polymerhülle aus. Die Größenverteilungen der Levasilpartikel 200/40 bei pH 9, nach Ansäuern auf pH 0 mit H_2SO_4 und bei pH 0 nach Zugabe des PSS sind in Abb. 4.2.4A gezeigt. Es ist ersichtlich, dass im Laufe der Oberflächenmodifizierung keine nennenswerte Agglomeratbildung auftritt. Die Zetapotentiale bei den verschiedenen pH-Werten sind in Abb. 4.2.4B dargestellt. Das stark negative Zetapotential bei pH 9 nähert sich im Bereich um pH 2 an Null an und geht dann in den positiven Bereich über. Bei pH 0 liegt ein Zetapotential von ca. 38 mV vor, das durch die Oberflächenbelegung mit dem Polymeren wieder in den negativen Bereich bis ca. -12 mV verschoben werden kann. In Abb. 4.2.5 ist eine Transmissions-elektronenmikroskopie-Aufnahme der modifizierten Levasil 200/40-Partikel dargestellt. Die sphärische Form der Partikel ist gut erkennbar. Die leichte Agglomeratbildung der Partikel auf dem TEM-Netzchen ist wahrscheinlich auf Trocknungseffekte während der Probenpräparation zurückzuführen, da mittels dynamischer Lichtstreuung keine signifikante Änderung der Größenverteilung festgestellt werden konnte. Das Vorhandensein einer Polymerhülle kann mittels TEM nicht bestätigt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Dicke der Polymerhülle nur wenige Nanometer beträgt und aufgrund von mangelndem Kontrast in der TEM-Aufnahme nicht zu sehen ist.

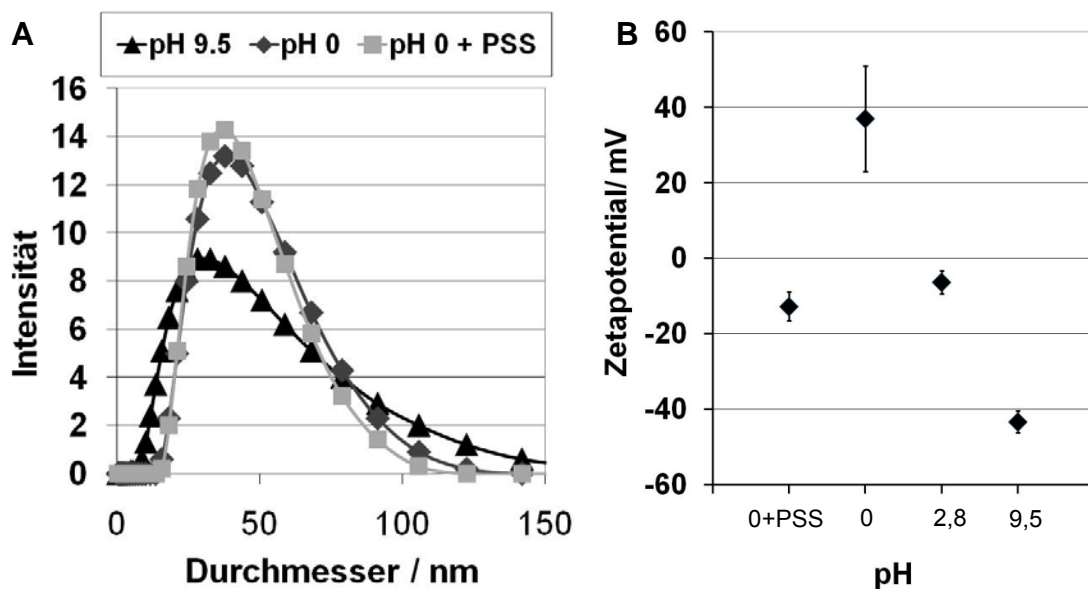


Abb. 4.2.4: Partikelgrößenverteilungen (A) und Zetapotential (B) von Levasil 200/40 (1 Gew.-% in H_2O) bei verschiedenen pH-Werten und nach der Modifizierung mit PSS (Polystyrolsulfonat).

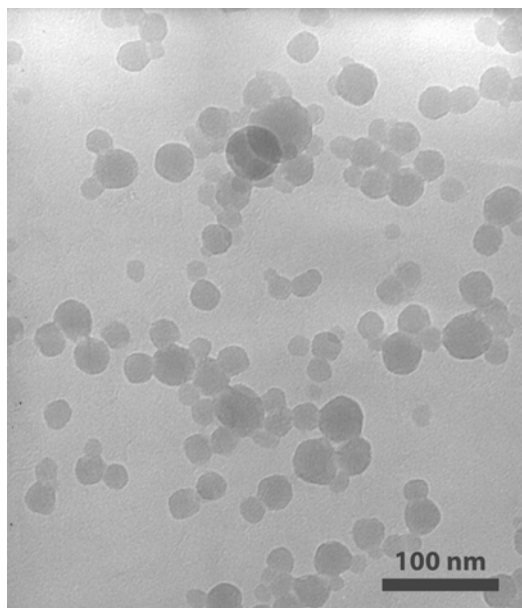


Abb. 4.2.5: TEM-Aufnahmen der PSS-modifizierten Levasil-Partikel

Die gemessenen Größenverteilungen bzw. Zetapotentiale für Levasil 500/15 sind in Abb. 4.2.6 dargestellt. Bei den Größenverteilungen (Abb. 4.2.6A) ist ersichtlich, dass bei der Ansäuerung mit Schwefelsäure bereits eine Agglomeratbildung auftritt, die durch Zugabe des PSS noch verstärkt wird. Dies ist wahrscheinlich durch die kleinere Partikelgröße und damit höhere Partikelkonzentration bei gleicher Massenkonzentration an SiO_2 des Levasil 500/15 im Vergleich zum Levasil 200/40 bedingt. Durch diese höhere Partikelanzahl pro Volumeneinheit kommt es im Laufe der Umladung der Partikel durch die Säure zu einer Annäherung der nur schwach bzw. kurzzeitig gegensinnig geladenen Partikel, die zur Agglomeratbildung führen kann. Zusätzlich kann durch Zugabe des PSS eine elektrostatische Anlagerung eines Polymermoleküls an zwei oder mehr Partikel bzw. Partikelagglomerate erfolgen, so dass diese zu einem größeren Agglomerat zusammengelagert werden. Dieser Effekt wird bei Levasil 200/40 durch die geringere Konzentration der Partikel und des PSS weitgehend verhindert. Das Zetapotential geht bei Levasil 500/15 anders als bei Levasil 200/40 durch Ansäuerung auf pH 0 nicht in den positiven Bereich über sondern erreicht lediglich den etwa neutralen Bereich. Dies ist ebenfalls auf die größere Oberfläche der Levasil 500/15-Partikel im Vergleich zu Levasil 200/40 zurückzuführen. Durch Zugabe des PSS ist ein Zetapotential von ca. -12 mV erreichbar.

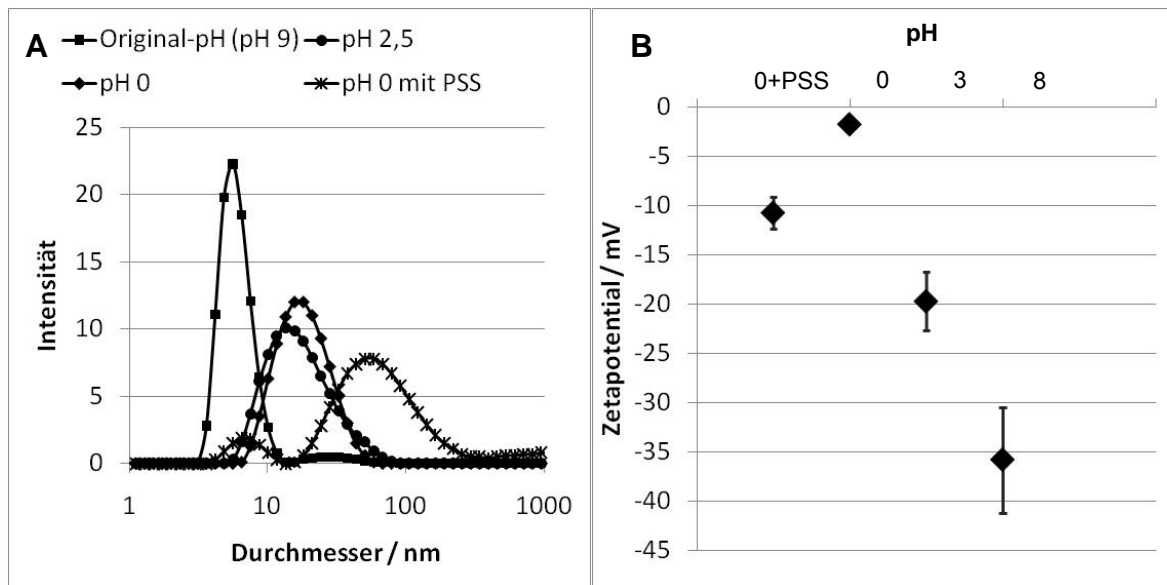


Abb. 4.2.6: Größenverteilungen (A) und Zetapotentiale (B) von Levasil 500/15 (1 Gew.-% in H₂O) bei verschiedenen pH-Werten und nach der Modifizierung mit PSS (Polystyrolsulfonat).

Die wie beschrieben modifizierten Partikeldispersionen sind sehr stabil und können mindestens zwei Monate bei Raumtemperatur gelagert werden, ohne dass eine Niederschlagsbildung oder eine signifikante Änderung der Größenverteilung auftritt. Je nach Konzentration und Größe der Levasilpartikel kann es jedoch nach längerer Zeit zu einer Viskositätsänderung der Dispersion kommen. Dies ist in Abb. 4.2.7 und 4.2.8 dargestellt. In Abb. 4.2.7A ist erkennbar, dass eine starke Steigerung der Viskosität bei PSS-modifiziertem Levasil 200/40 ab einer Konzentration von ca. 10 Gew.-% auftritt. Dies ist durch eine sich langsam ausbildende Ordnung in der Dispersion zu erklären. Bei Konzentrationen größer 10 Gew.-% kann es zur Ausbildung von Gelen kommen, die sich thixotrop verhalten. Bei unmodifiziertem Levasil kommt es durch das Ansäuern der Dispersion auf pH 0 ebenfalls zu Viskositätssteigerungen der Dispersion, die allerdings erst ab Konzentrationen von ca. 12 Gew.-% zu merklich auftreten.

Bei Levasil 500/15% kommt es aufgrund der höheren Partikelanzahl pro Volumeneinheit bereits bei Konzentrationen von 3 Gew.-% mit PSS zu deutlichen Viskositätssteigerungen. Ohne Zugabe von PSS beginnt die Viskositätssteigerung erst ab ca. 6 Gew.-% Levasil 500/15. Die Viskositätsänderungen im zeitlichen Verlauf sind in Abb. 4.2.8 gezeigt. Es ist erkennbar, dass Dispersionen mit 25 Gew.-% Levasil 200/40 mit PSS und 36 Gew.-% Levasil 200/40 ohne PSS bei pH 0 Gele ausbilden, so dass die rheologische Messung nach ca. 45 h bzw. 90 h abgebrochen werden muss. Die Viskositätswerte für 8 Gew.-% Levasil 200/40 mit und ohne PSS bleiben hingegen über 90 h konstant. Bei Levasil 500/15 ist bei 8 Gew.-% ohne PSS

bereits eine deutliche Viskositätssteigerung zu erkennen. Bei Zugabe von PSS kommt es bei dieser Konzentration bereits nach ca. 45 h zu einer Gelbildung.

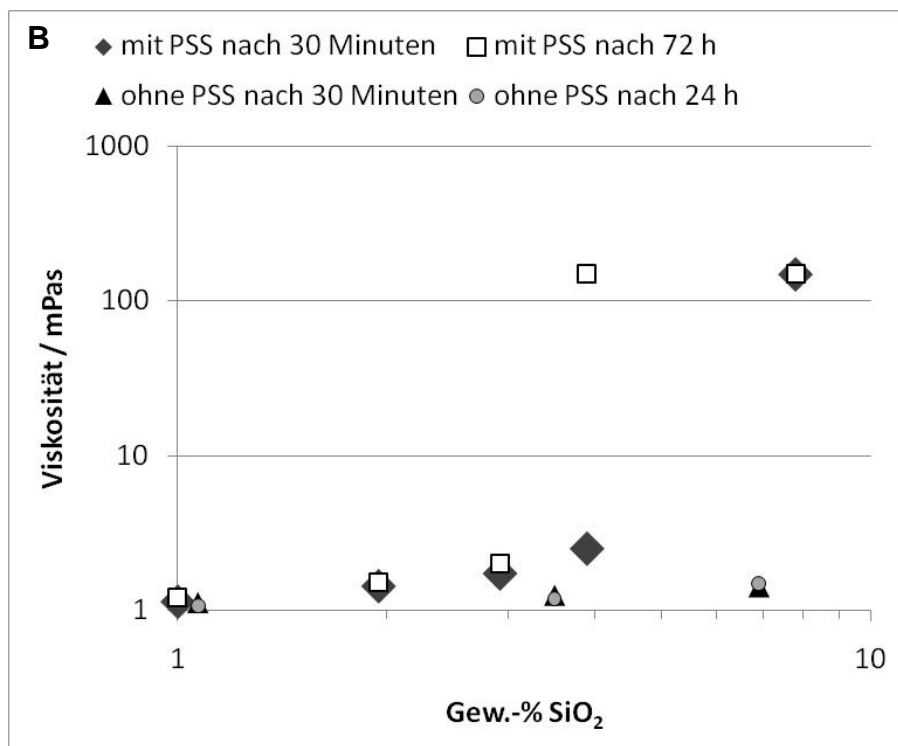
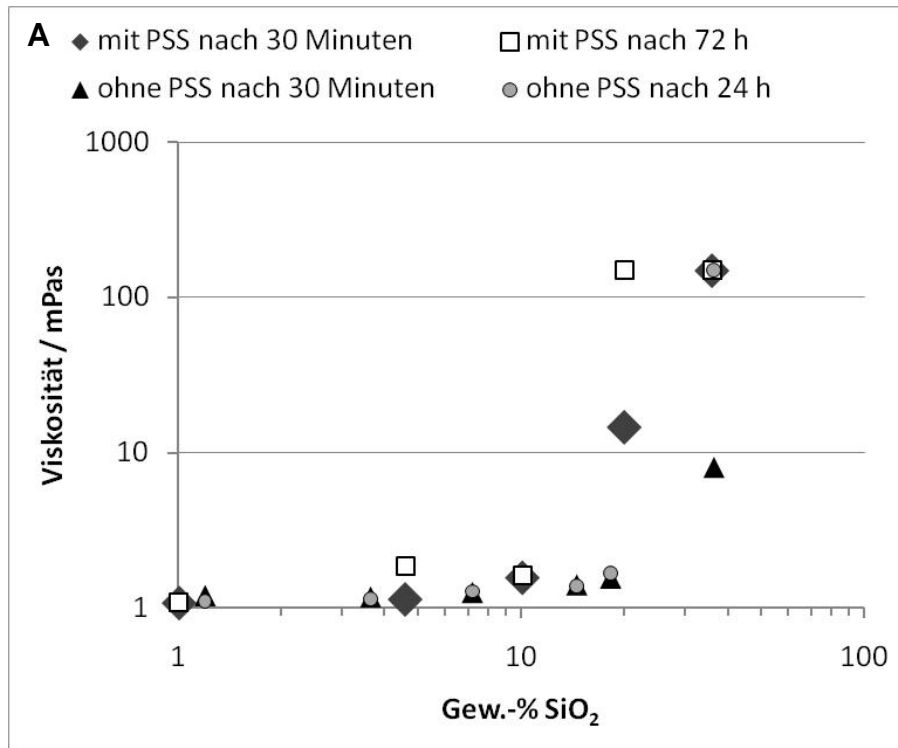


Abb. 4.2.7: Viskositätsmessungen an mit PSS-modifiziertem und unmodifiziertem Levasil 200/40 (A) und 500/15 (B) in Abhängigkeit von der SiO₂-Konzentration bei pH 0

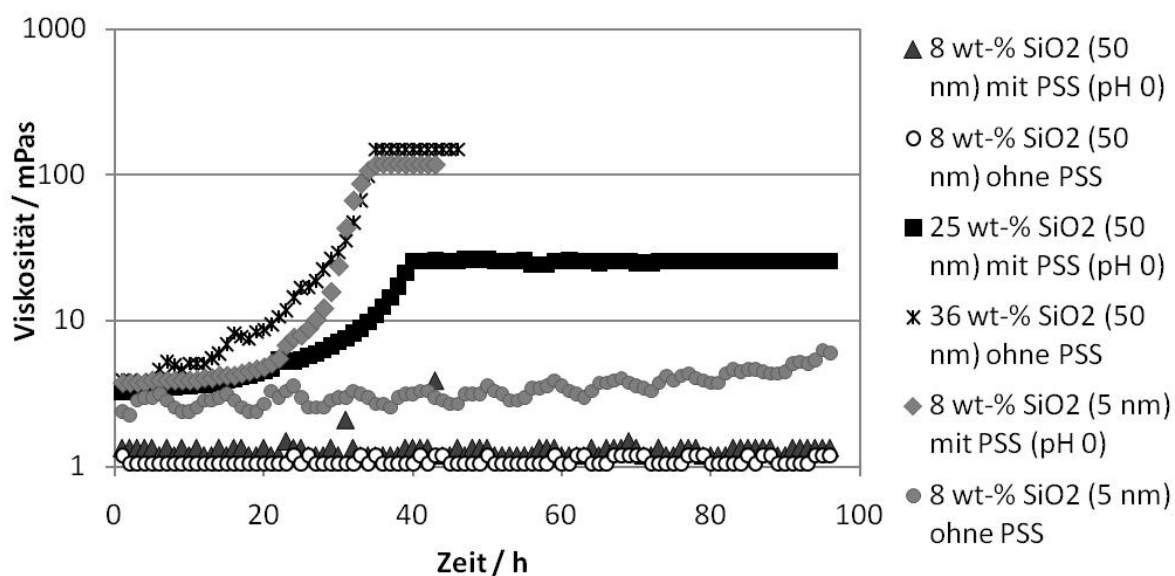


Abb. 4.2.8: Zeitliche Veränderung der Viskosität bei PSS-modifiziertem und unmodifiziertem Levasil 200/40 (50 nm) und Levasil 500/15 (5 nm) bei pH 0

4.3 Dispergierung und Modifizierung von kommerziellen Nanopartikelpulvern

4.3.1 Borkarbid

Die in Abschnitt 4.2 beschriebene Modifizierung von Levasil mit PSS wurde zusätzlich auch mit Borkarbid-Nanopartikeln der Firma IoLiTec (Ionic Liquids Technologies GmbH) durchgeführt. Die Form dieser Nanopartikel ist anders als bei Levasil nicht sphärisch sondern eher plättchenförmig (Abb. 4.3.1).

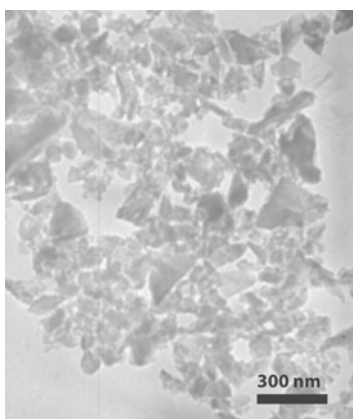


Abb. 4.3.1: TEM-Aufnahme der Borkarbid-Partikel

Dies erklärt die breite Größenverteilung der Partikel (Abb. 4.3.2A), deren Durchmesser im Mittel bei ca. 250 nm liegt. Dispergieren des Borkarbid-Pulvers in Wasser ergibt eine Dispersion mit einem Zetapotential von ca. -12 mV (pH 6).

Ansäuern auf pH 0 führt zu einem positiven Zetapotential, dass sich durch Zugabe von PSS wieder in den negativen Bereich verschieben lässt (Abb. 4.3.2B). Die Dispersionen sind jedoch je nach Partikel- und PSS-Konzentration nur wenige Minuten bis wenige Stunden stabil. Dann kommt es zur Bildung eines flockigen Niederschlags.

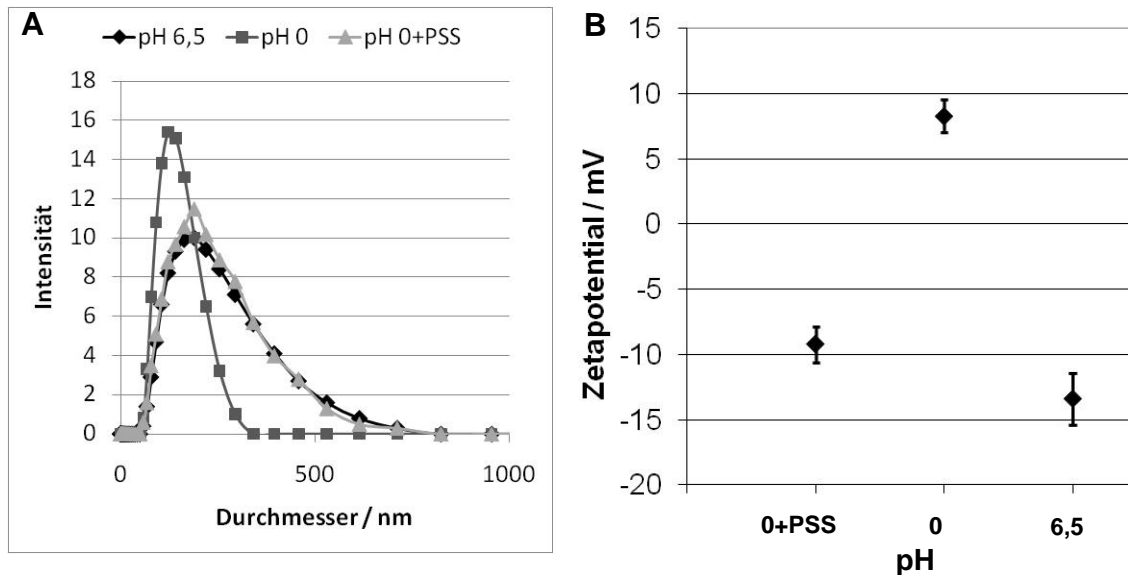


Abb. 4.3.2: Größenverteilung (A) und Zetapotential (B) der Borkarbid-Partikel (0,1 Gew.-% in H₂O) bei verschiedenen pH-Werten bzw. nach Modifizierung der Oberfläche mit PSS.

4.3.2 Siliziumkarbid

Das Siliziumkarbid der Firma IoLiTec (Ionic Liquids Technologies GmbH) ist bei Dispergierung in Wasser ähnlich dem Borkarbid ebenfalls nur wenige Stunden stabil. Durch Zentrifugieren bei 5000 Rpm erhält man einen Überstand, der einige Tage stabil bleibt. Allerdings ist auf diesem Wege ein Feststoffgehalt von maximal 0,05 Gew.-% SiC erreichbar. Die Größenverteilung im Überstand vor und nach der Modifizierung mit PSS ist in Abb. 4.3.3A dargestellt. Es erfolgt keine signifikante Änderung der Größenverteilung. Das Zetapotential ist auch bei pH 0 noch ausreichend negativ für eine elektrophoretische Abscheidung der Partikel (Abb. 4.3.3B). Wie erwartet wird das bereits negative Zetapotential durch Modifizierung mit PSS nicht signifikant verändert.

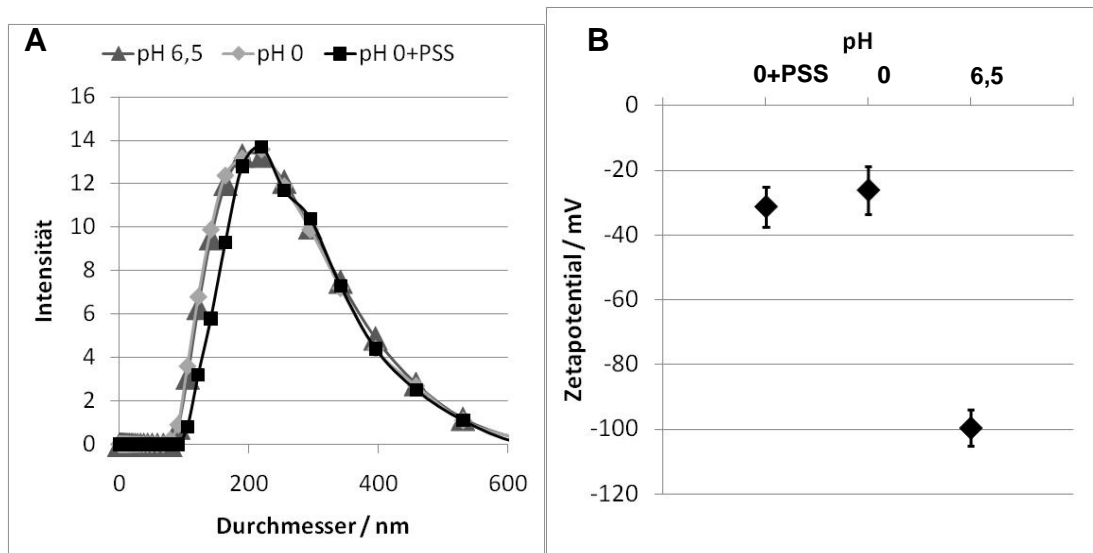


Abb. 4.3.3: Größenverteilung (A) und Zetapotential (B) von Siliziumkarbid-Partikeln (0,05 Gew.-% in H₂O) bei verschiedenen pH-Werten bzw. nach Modifizierung der Oberfläche mit PSS.

4.3.3 Ceroxid

Das Ceroxid der Firma Nanostructured & Amorphous Materials Incorporation ergibt bei Dispergierung in Wasser die in Abb. 4.3.4 dargestellte Größenverteilung. Allerdings ist die Dispersion nur wenige Minuten stabil, so dass die Größenverteilung sich durch Sedimentation schon während der Messung verändert. Die Dispersion ist auch bei starker Verdünnung nicht transparent, so dass das Zetapotential nicht gemessen werden konnte.

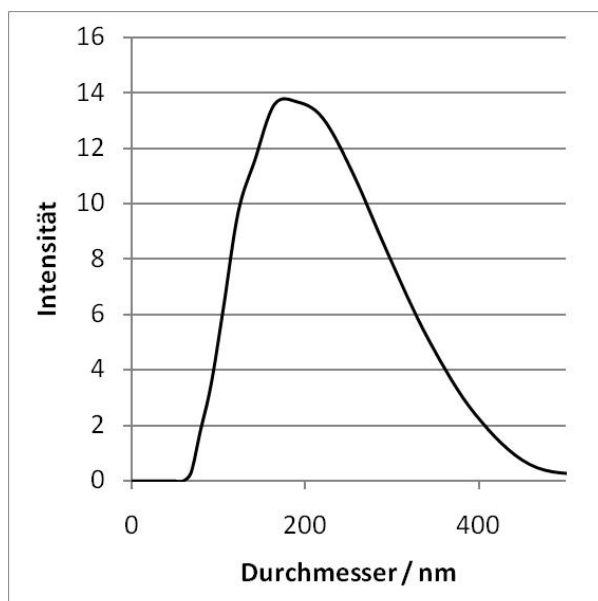


Abb. 4.3.4: Größenverteilung der CeO₂-Partikel (0,1 Gew.-% in H₂O).

4.3.4 Mesoporöses Siliziumdioxid

Die Oberfläche des mesoporösen SiO_2 -Pulvers der Firma Nanostructured & Amorphous Materials Incorporation wurde mittels N_2 -Adsorption untersucht (Abb. 4.3.5). Die Oberfläche der Partikel liegt bei ca. $700 \text{ m}^2/\text{g}$ und der Porendurchmesser bei $1 \text{ nm} - 10 \text{ nm}$. Das Nanopulver lässt sich mit der in Abb. 4.3.6 dargestellten Größenverteilung in Wasser dispergieren. Ansäuern auf pH 0 und eine anschließende Modifizierung mit PSS führt nicht zu einer Agglomeration der Partikel (Abb. 4.3.6A). Das Zetapotential der Partikel ist bei pH 6,8 stark negativ und verschiebt sich bei Ansäuern auf pH 0 in den etwa neutralen Bereich (Abb. 4.3.6B). Durch die Modifikation mit PSS kann ein negatives Zetapotential eingestellt werden (Abb. 4.3.6B).

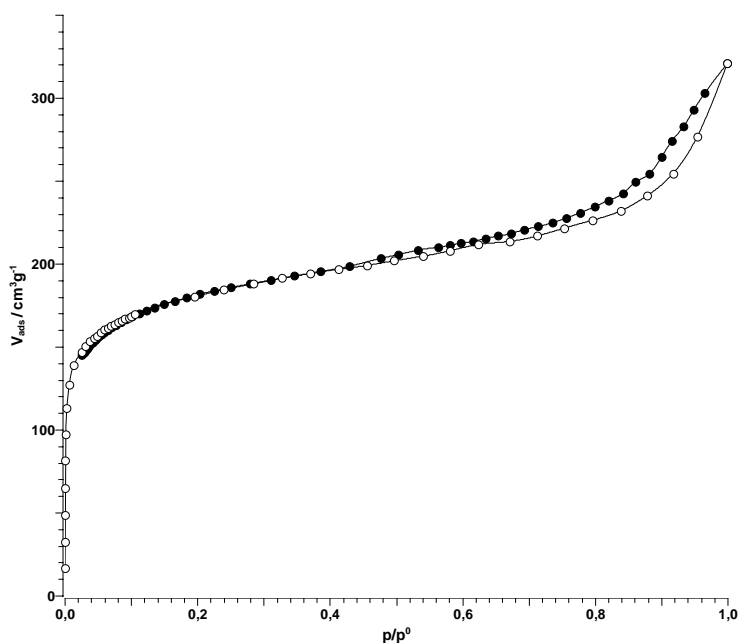


Abb. 4.3.5: N_2 -Adsorptionsmessungen an mesoporösem SiO_2 -Pulver.

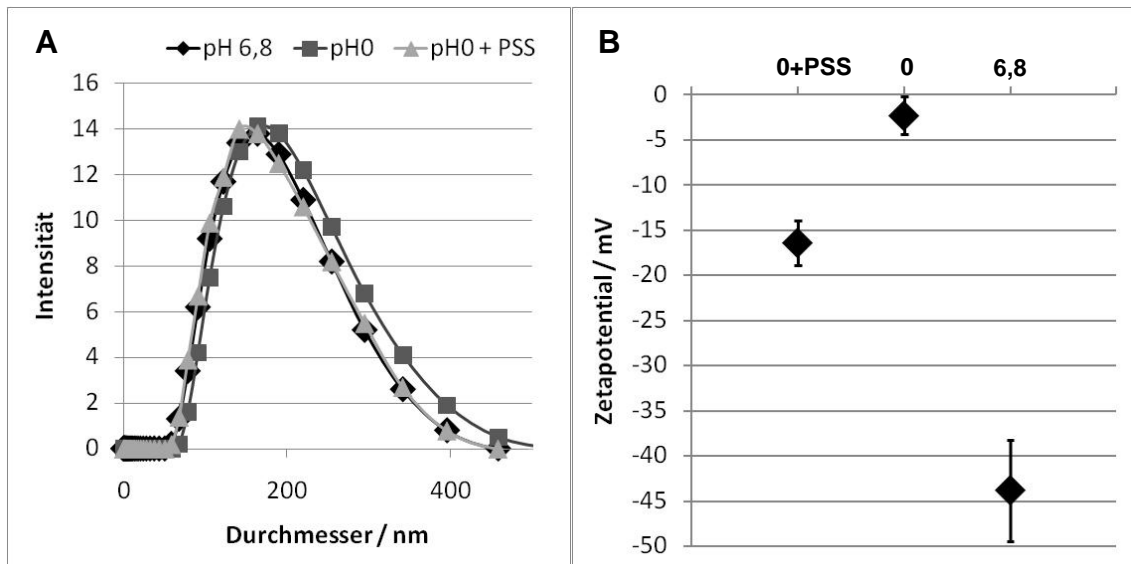


Abb. 4.3.6: Größenverteilung (A) und Zetapotential (B) von mesoporösen Siliziumdioxid-Partikeln (0,1 Gew.-% in H₂O) bei verschiedenen pH-Werten bzw. nach Modifizierung der Oberfläche mit PSS.

4.4 Herstellung von mesoporösen SiO₂-Partikeln

Zur Herstellung der mesoporösen Partikel wurden zwei verschiedene Synthesen aus der Literatur^{34,35} durchgeführt. Bei beiden Synthesen wurden Tetraethylorthosilikat, eine Base - Triethanolamin³⁴ bzw. NaOH³⁵ – und das Tensid Hexadecyltrimethylammoniumbromid³⁵ (CTAB) bzw. Hexadecyltrimethylammoniumchlorid³⁴ (CTAC) eingesetzt. Die Temperatur lag bei der Synthese aus Referenz 34 bei 90 °C und bei Referenz 35 bei 80 °C. Zusätzlich erfolgte die Aufreinigung bei Referenz 35 über HCl und bei Referenz 34 nacheinander über NH₄NO₃ und HCl. Die beiden Synthesen führten zu unterschiedlichen Partikelgrößen von ca. 100 nm³⁴ und ca. 250 nm³⁵ (Abb. 4.4.1). Die Partikelform ist im Fall von Referenz 34 sphärisch bis stäbchenförmig (Abb. 4.4.1A), wohingegen im Fall von Referenz 35 nierenförmige Partikel erhalten werden (Abb. 4.4.1B). Der Grund hierfür ist noch nicht geklärt.

Die Oberfläche der Partikel wurde mittels N₂-Adsorption untersucht (Abb. 4.4.2). Dabei wurde festgestellt, dass die Oberfläche der kleineren Partikel bei ca. 800 – 1000 m²/g liegt (Abb. 4.4.2A), wohingegen die größeren Partikel eine Oberfläche von ca. 600 m²/g (Abb. 4.4.2B) aufweisen. Die Porendurchmesser liegen für beide Partikelgrößen bei 1 nm – 10 nm.

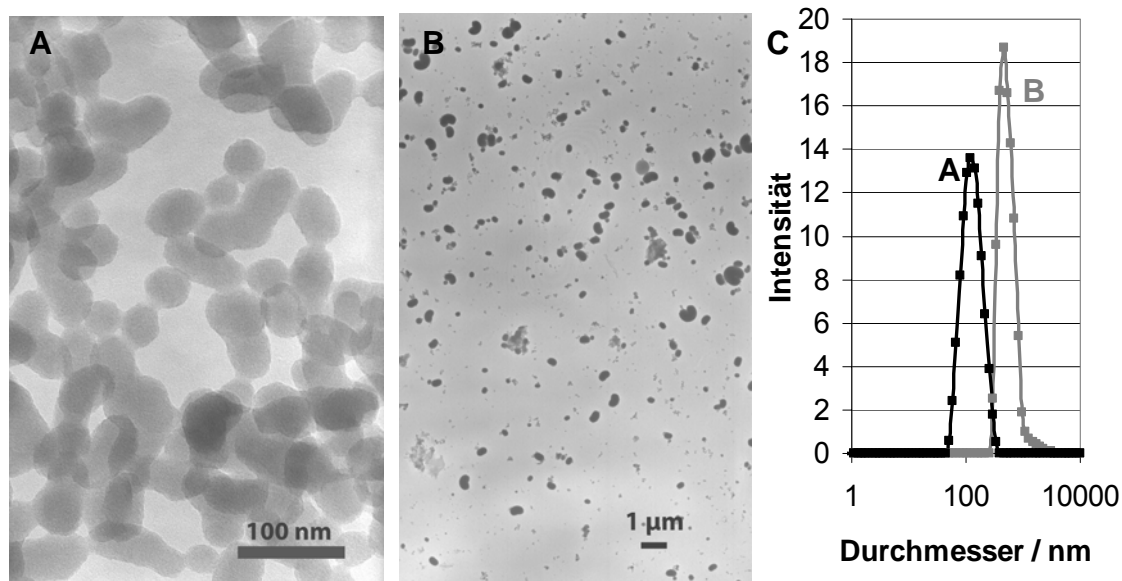


Abb. 4.4.1: Mesoporöse SiO₂-Partikel nach Referenz 34 (A) und nach Referenz 35 (B) mit den dazugehörigen Größenverteilungen.

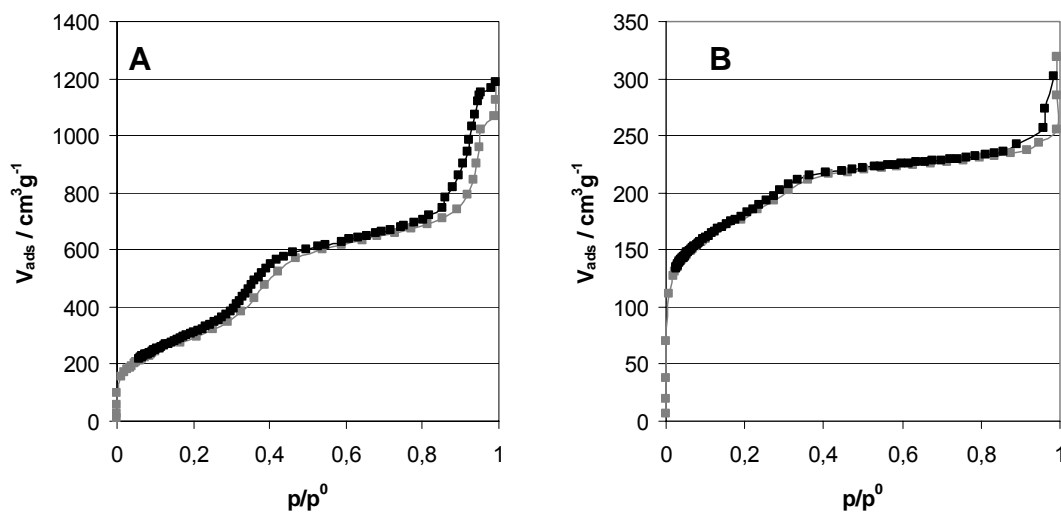


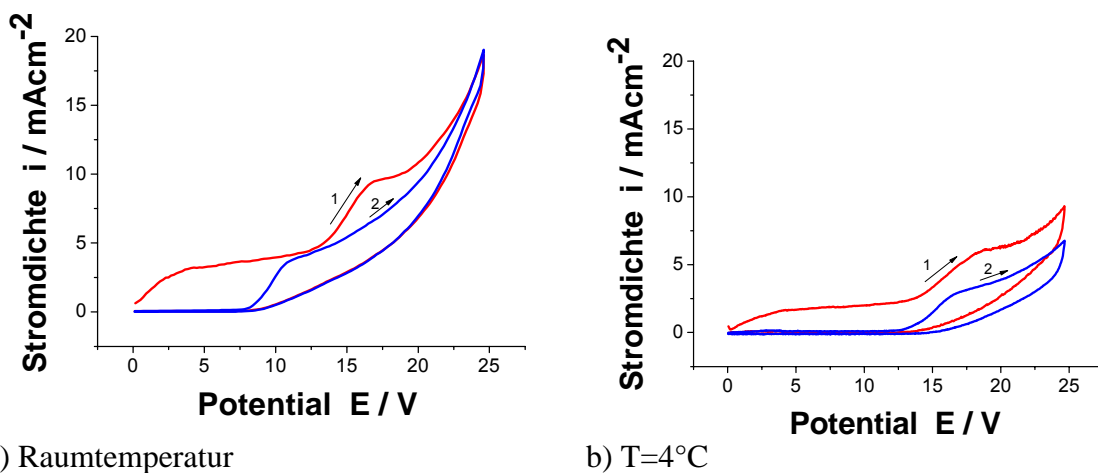
Abb. 4.4.2: N₂-Adsorptionsmessungen an den mesoporösen SiO₂-Nanopartikeln nach Referenz 34 (A) und Referenz 35 (B), Grau: Adsorption, Schwarz: Desorption.

4.5 Untersuchungen zum Hartanodisieren

4.5.1 Elektrochemische Untersuchungen zur Oxidschichtbildung unter hartanodisiernahen Bedingungen

Zum besseren Verständnis der ablaufenden elektrochemischen Prozesse beim Hartanodisieren wurden zunächst zykelvoltammetrische Untersuchungen in Schwefelsäure bei pH 0 ohne Zusatz keramischer Nanopartikel im Anodisierbad

durchgeführt. Dabei wurden zwei unterschiedliche (Bad-) Elektrolyttemperaturen eingestellt (Raumtemperatur und $T=4^{\circ}\text{C}$). Die dargestellten Kurven zeigen jeweils die ersten beiden Zyklen, die Pfeile verweisen auf den Hinlauf. Unabhängig von der Elektrolyttemperatur zeigt sich im jeweils ersten Zyklus ein Stromanstieg oberhalb von 0V, der die einsetzende Oxidbildung anzeigt. Das anschließende Stromplateau lässt darauf schließen, dass zunächst die Barrierschichtbildung für den Verlauf der Graphen dominierend ist. Bereits einsetzende chemische Rücklöseprozesse sind eher langsam ablaufend und außerdem nicht mit einem elektrischen Ladungsumsatz verbunden. Bei der gewählten Vorschubgeschwindigkeit dE/dt kann davon ausgegangen werden, dass sie im Anfangsstadium des Versuches noch nicht eingesetzt haben. Die Plateauhöhe des Stromes ist natürlich temperaturabhängig. Die Badtemperatur hat Einfluss auf die Mobilität der Ionen, die bei der Oxidbildung unter Einfluss des elektrischen Feldes durch die Oxidschicht wandern müssen und dazu eine entsprechende Aktivierungsenergie benötigen.



a) Raumtemperatur

b) $T=4^{\circ}\text{C}$

Abb. 4.5.1: Zykl voltammogramm in 0,5 M H_2SO_4 mit 200 mV/s. Die rote Kurve zeigt den jeweils ersten Strom-Spannungs-Zyklus, die blaue den zweiten.

Ein weiterer Stromanstieg zeigt sich in beiden Diagrammen oberhalb von 12V, gefolgt von einem weiteren Anstieg oberhalb von 20V. Beide Anstiege werden mit dem Beginn der Porenbildung und einem dadurch verstärkten Wachstum der Gesamtschicht in Verbindung gebracht. Nach Erreichen des Potentialmaximums und Wechsel der Vorschubrichtung erfolgt kein abrupter Stromabfall, sondern eine zeitliche bzw. potentialgebundene Verzögerung. Dies ist ein Zeichen für die nunmehr im Gange befindliche Oxidrücklösung durch die Schwefelsäure. Dieser Mechanismus drückt sich im zweiten Zyklus noch deutlicher aus. Der Stromanstieg erfolgt etwa bei 7,5V (Abb.4.5.1 a)) bzw. bei etwa 12V (Abb.4.5.1 b)) und ist ein Maß für die chemische Rücklösung der Sperrschicht. Diese Rücklösung ist erwartungsgemäß für

höhere Badtemperaturen stärker. Deshalb setzt der Stromanstieg bei Raumtemperatur bei geringeren Potentialen ein als für niedrigere Badtemperaturen. Das Maß der chemischen Rücklösekraft kann daher aus diesen temperaturabhängigen Messungen gut abgeschätzt werden.

4.5.2 Hartanodisieren in Schwefelsäure ohne keramische Partikel

Die ersten Versuche zum Hartanodisieren von Aluminium (AA1050) wurden in 0,5 M bzw 0,8 M Schwefelsäure im Bereich von -5 - 25 °C durchgeführt. Zunächst wurde auch hier noch auf die Verwendung von keramischen Partikeln im Bad verzichtet. Die Abbildung 4.5.2. zeigt das verwendete Spannungsregime und die zugehörige Stromantwort.

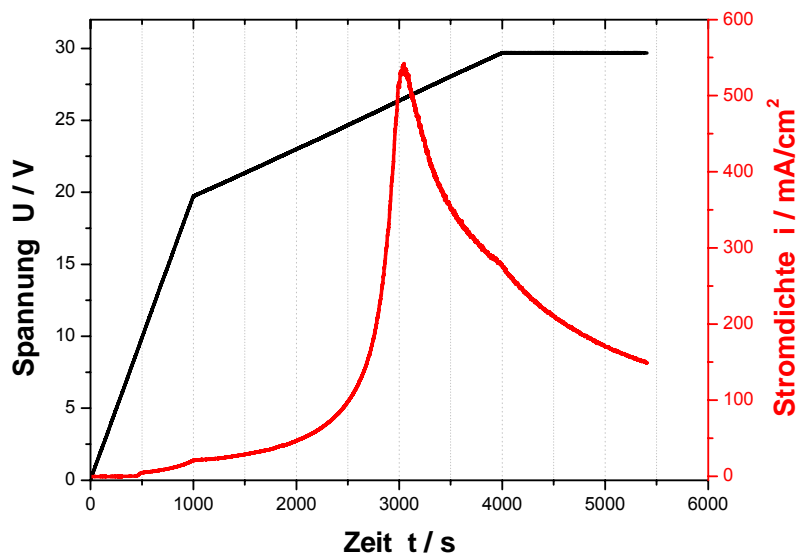
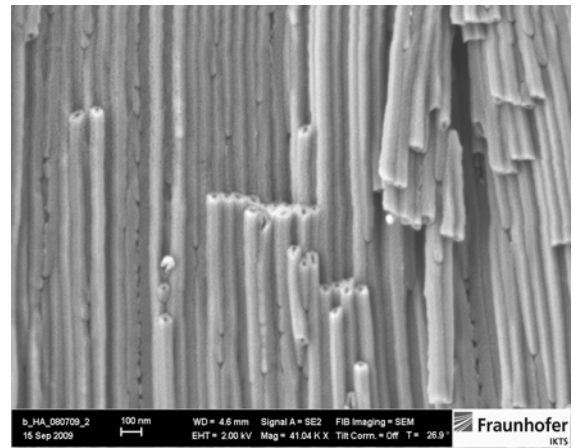
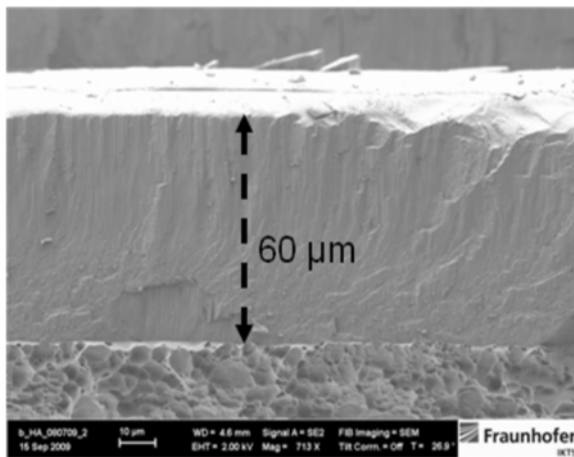


Abb. 4.5.2: Spannungsregime mit Stromantwort für eine Hartanodisierschicht

Die im Ergebnis dieser Anodisation entstandene Schicht hat eine Dicke von ca. 60µm (Abb.5.1.3 a). Die Schichten sind außerordentlich kompakt und lassen zunächst in einer Übersichtsaufnahme keine Strukturierung im Querschnitt erkennen. Detailaufnahmen bei höheren Vergrößerungen belegen (Abb.5.1.3 b) aber eine sehr homogene kolumnare Zellstruktur. Der Porendurchmesser wurde abgeschätzt und liegt unter 20nm.

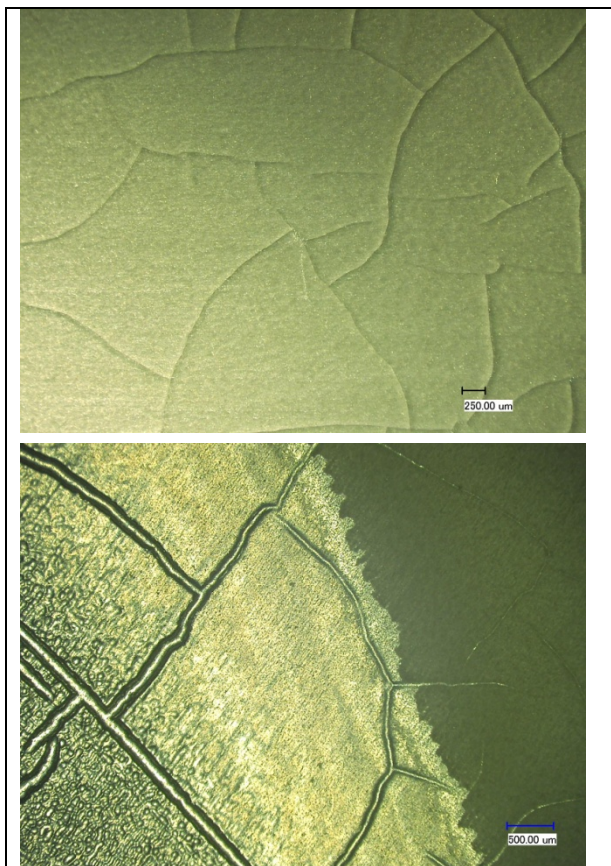
Bei den Anodisierversuchen zeigten sich in Abhängigkeit von den verwendeten Anodisierparametern Schichtschädigungen bis hin zu der in der Literatur beschriebenen Rissbildung³⁶. Solche Schädigungen sind beispielhaft in Abb 4.5.4 dargestellt.



a) Vergrößerung 713:1

b) Vergrößerung 41.000:1

Abb. 4.5.3: FESEM-Aufnahmen Hartanodisierschicht



a)

b)

Abb. 4.5.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen von geschädigten Anodisierschichten
 a) starke Rissbildung, b) Rissbildung bis hin zu komplett verbrannter Schicht im linken Teil der Abbildung b). Die Rissbildung hat sich bis in die Oberfläche des zugrunde liegenden Aluminiums fortgesetzt.

Als Ursache für die Schädigungen, die sich in der Regel durch einen starken Stromanstieg anzeigen, kann man eine rasch ansteigende Wärmeentwicklung annehmen. Die Gefahr eines übermäßigen Wärmeeintrages ist für das Hartanodisieren bekannt³⁶. Unter anderem aus diesen Gründen erfolgte die Temperierung des Hartanodisierbades. Die Messung der Temperatur des Bades zeigt jedoch aufgrund seiner großen Wärmekapazität nur einen geringen Anstieg. Diese Werte können die thermischen Schäden nicht erklären, lassen jedoch erahnen, dass an der Quelle der Wärmeentwicklung deutlich höhere Temperaturen auftreten müssen. Entscheidenden Erkenntnisgewinn kann hier nur eine Messung der Temperatur nahe am Ort der Entstehung, also möglichst orts aufgelöst über die Phasengrenze Metall/Oxid/Elektrolyt, bringen.

4.5.3 Ortsaufgelöste Temperaturmessung während des Anodisierens

Dazu wurde im Rahmen des Projektes ein Messkopf (Abb 4.5.5) entwickelt der mit 4 Thermoelementen (Typ K) orts aufgelöst über die Phasengrenze Metall/Oxid/Elektrolyt die Temperaturen erfassen kann³⁷.

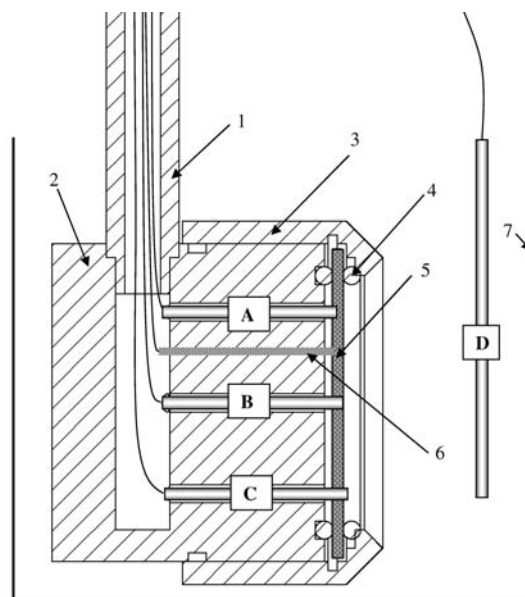


Abb. 4.5.5: Schematischer Versuchsaufbau Temperaturmesskopf mit A-C Thermoelemente, 1-3 Gehäuse, 4 Dichtung, 5 Aluminium, 6 Kontaktierung und 7 Versuchsgefäß.

Die Verwendung mehrerer Temperatursensoren A-C, die über die Phasengrenze Metall/Oxid/Elektrolyt hinweg positioniert werden, ermöglicht es, den Wärmeeintrag lokal an den Stellen zu erfassen, die für die Wärmeentwicklung als Ursprungsorte in Frage kommen. Die Temperaturentwicklung an den Sensoren A-C zeigt sehr deutlich

Unterschiede zum Sensor D, der im Elektrolyten „fern“ von der Elektrode (Abb 4.5.6) positioniert ist. Der Temperatursensor A in der Probe zeigt Temperaturen bis zu 65°C. Der Temperatursensor im Elektrolyt zeigt dagegen nur eine Temperaturerhöhung um ca. 5 K. Das Maximum im Temperaturverlauf am Sensor A korreliert mit dem Maximum im Stromverlauf. Die Temperaturentwicklung an den Sensoren B und C läuft dem Verlauf am Sensor A zeitlich etwas hinterher. Die Ursache hierfür ist die unterschiedliche Wärmeabfuhr aufgrund der unterschiedlichen Wärmeübergänge im Werkstück. Zur genauen Ermittlung der entscheidenden Vorgänge des Wärmeeintrags wurden entsprechende Berechnungen angestellt, auf die im Näheren an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll. Hier ist auf die entsprechende Literatur³⁷ zu verweisen. Das Auftreten der hohen Temperaturen und die daraus resultierenden Temperaturgradienten sind ein Grund für die Rissbildung der Oxidschicht. Die damit verbundene verstärkte chemische Rücklösung des Oxides führt zur Zerstörung (Verbrennen) und damit zur Ablösung der Oxidschicht. Ziel muss also sein, den Wärmeeintrag in die Oxidschicht zu minimieren. Eine Möglichkeit wäre es, die Temperatur des Elektrolyten noch weiter abzusenken, dies ist wirtschaftlich aber nicht sinnvoll. Eine weitere Variante, die bisher meist nur empirisch angewendet wird, ist das Unterbrechen des Strom- bzw. Spannungsregimes bei zu starkem Stromanstieg.

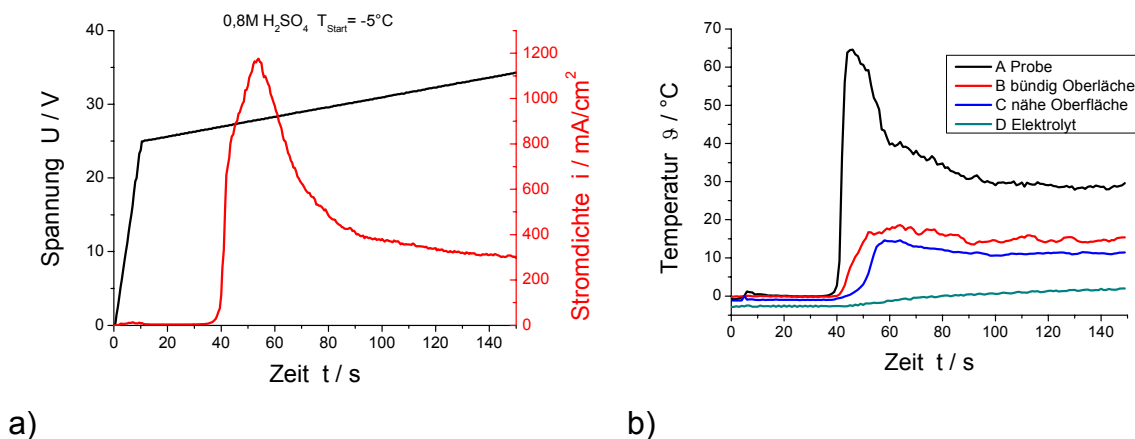


Abb. 4.5.6: Kontinuierliches Anodisierregime mit a) Strom-Spannungs-Verlauf und b) Temperaturverlauf.

Die besondere Bedeutung des Wärmeeintrages durch den Prozess des Anodisierens konnte im Vergleich zu herkömmlichen Anodisierprozessen nachgewiesen werden. Die dort auftretenden Temperaturanstiege sind wesentlich kleiner und führen nicht zu derartigen Schichtschädigungen wie sie beim Hartanodisieren auftreten können.

Modulationen des Spannungsregimes sollten den Beweis erbringen, dass darüber hinaus eine Einflussnahme auf die Wärmeentwicklung in den Anodisierschichten möglich ist. Tatsächlich lagen die gemessenen Temperaturen bei der Anwendung von gepulsten Spannungen deutlich niedriger (Abb. 4.5.7) obwohl die eingetragene Energiemenge nahezu identisch war. Die so entstandene Oxidschicht ist hinsichtlich der Schichtdicke nahezu identisch einer Schichtdicke, die beim Anodisieren mit quasi kontinuierlichem Spannungsregime entstand. Im Gegensatz dazu weist sie aber keine Risse oder ähnliche Schädigungen auf. Dies ist auf die geringere thermische Belastung zurückzuführen.

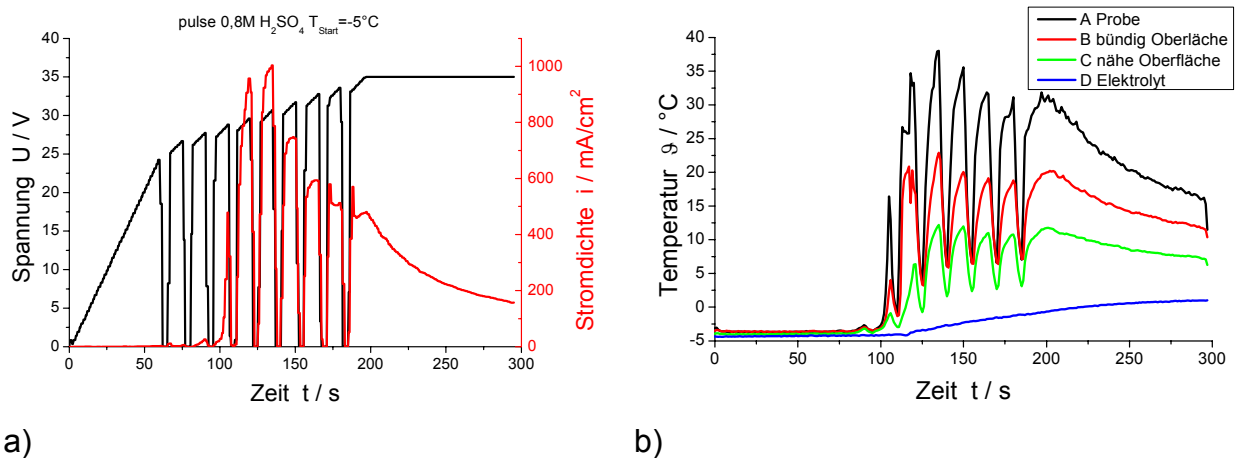


Abb. 4.5.7: Gepulstes Anodisierregime mit a) Strom-Spannungs-Verlauf und b) Temperaturverlauf.

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Hartanodisierschichten wurde u.a. die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) genutzt (Abb. 4.5.8). Ohne an dieser Stelle näher auf dieses Verfahren einzugehen, sind die hohen Wechselstromwiderstände im niederfrequenten Bereich ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Barrierewirkung des Oxides mit einem ohmschen Widerstand von etwa 10M Ω einen guten Wert aufweist, sie liegt im Bereich dünner organischer Beschichtungen. Der hohe Wechselstromwiderstand geht einher mit einer hohen mechanischen Härte der Oxidschicht, diese liegt zwischen 572-692 HV¹.

Um den Prozess energetisch günstiger zu gestalten liegt es nahe, die Temperatur zu erhöhen, um die Kühlleistung zu minimieren. Deshalb wurde die Temperatur auf 5°C erhöht.

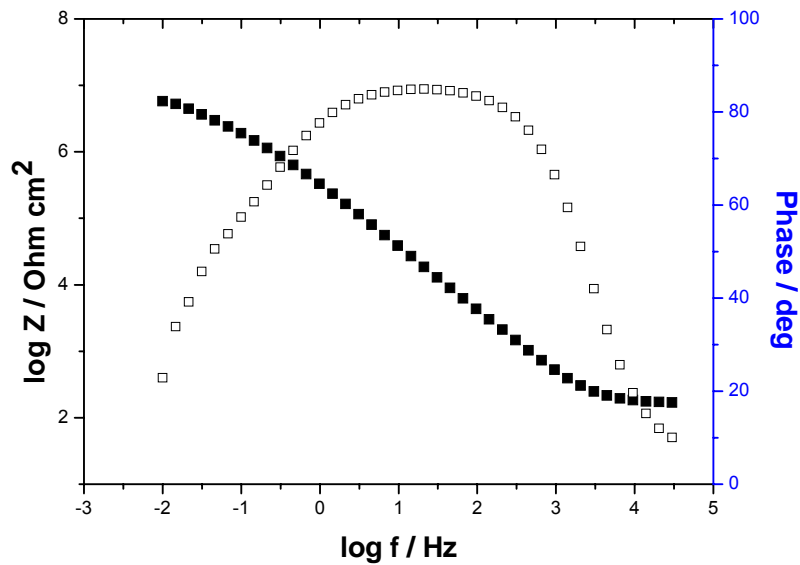


Abb. 4.5.8: Impedanzspektrum einer klassisch hartanodisierten Schicht, die bei einer Badtemperatur von $T = -5^\circ\text{C}$ erzeugt wurde.

4.5.3 Untersuchung zur Schichtdicke und Elementverteilung der Oxidschicht

Die in 0,5 M Schwefelsäure bei 5°C erzeugten Schichten zeigen leichte Rissbildung (Abb. 4.5.9A) und Schichtdicken zwischen $20\ \mu\text{m}$ und $60\ \mu\text{m}$ je nach Anodisierungsdauer. Bei einer Dauer von 1000 s und der in Abb. 4.5.9 dargestellten Vorschubgeschwindigkeit ergibt sich eine Schichtdicke von ca. $38\ \mu\text{m}$. Die Schichten sind porös und zeigen einen inneren Porendurchmesser von ca. $20\ \text{nm}$ und einen äußeren Porendurchmesser von ca. $70\ \text{nm}$.

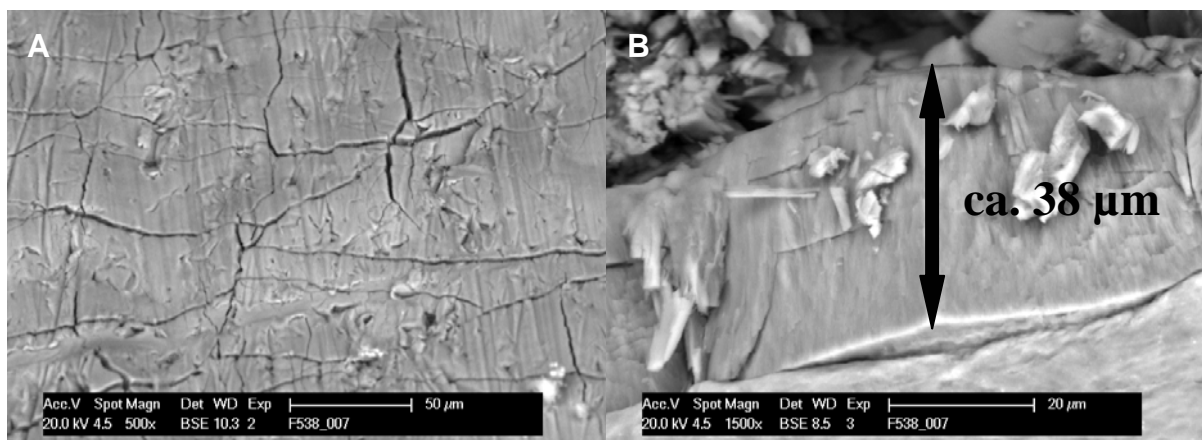


Abb. 4.5.9: REM-Aufnahmen einer Anodierschicht auf AA 1050, hergestellt in $0,5\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ bei 5°C (A: Oberfläche, B: Kryobruch).

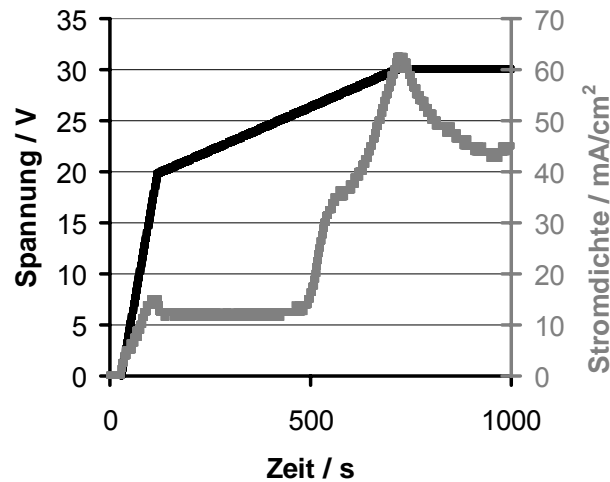


Abb. 4.5.10: Strom-Spannungskurve der Anodisierung in 0,5 M H₂SO₄ bei 5 °C.

Tab. 4.5.2 Elementanteile in der Anodisierschicht

Element	Anteil in Gew.-%
O K	23,18
Al K	69,87
S K	6,95

Die Anteile der in der Anodisierschicht enthaltenen Elemente nach energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) sind in Tab. 4.5.2 dargestellt. Der Schwefelanteil resultiert aus den Sulfationen im Elektrolyten, die aufgrund ihrer negativen Ladung zur Anode wandern und in die Schicht eingebaut werden.

Zur Untersuchung der Schichtdicken-Reproduzierbarkeit wurden 20 Anodisierschichten mit modulierter Stromdichte (Strom-Regime Abb. 4.7.6) auf gleiche Weise hergestellt und mittels Wirbelstromanalyse an 10 verschiedenen Stellen vermessen. Die jeweiligen Mittelwerte mit Fehlerbreite sind in Abb. 4.5.11 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Mittelwerte stark schwanken und die Fehlerbalken sehr breit sind. Daraus kann geschlossen werden, dass die Schichtdicke sowohl innerhalb einer einzelnen Schicht als auch im Vergleich mit anderen gleich hergestellten Schichten stark schwankt und somit trotz gleich gehaltener äußerer Parameter nicht als reproduzierbar angesehen werden kann. In Abb. 4.5.11 ist außerdem der gemittelte Wert der Schichtdicke für die zwanzig hergestellten Proben als gestrichelte Linie dargestellt. Dieser Mittelwert liegt bei ca. 2,8 µm.

Es wurden zusätzlich Mikrosonden-Untersuchungen an den so hergestellten Schichten durchgeführt. Ein Mikrosonden-Mapping einer Anodisierschicht der Elemente O, S, Al, Si und C ist in Abb. 4.5.12 gezeigt.

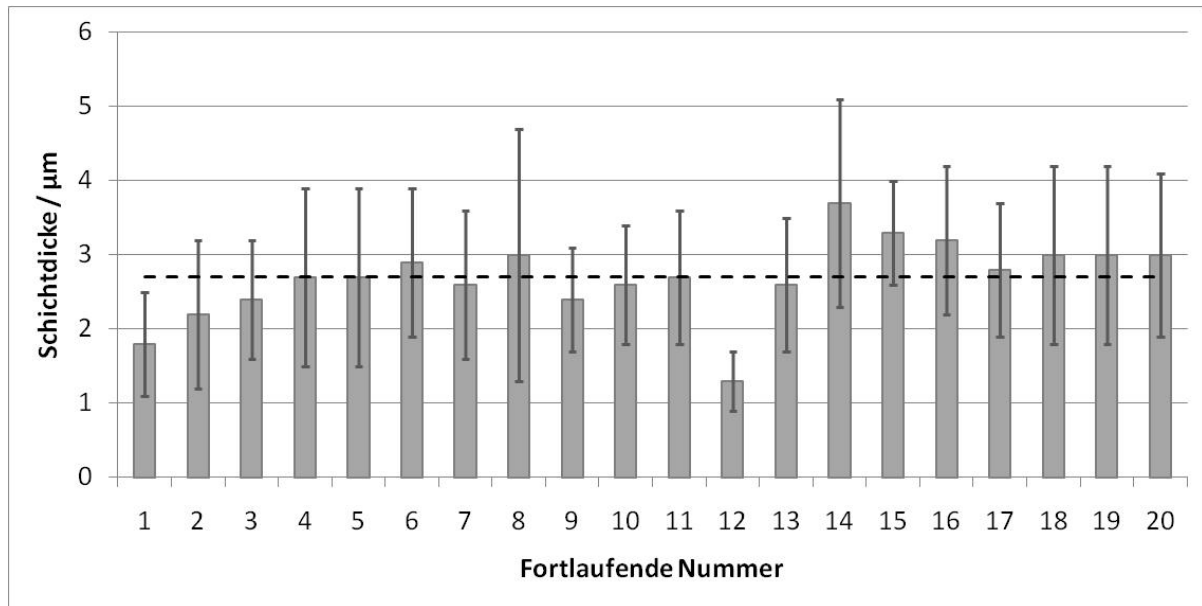


Abb. 4.5.11: Schichtdickenmessungen an 20 in 0,5 M H_2SO_4 anodisierten Schichten (verwendetes Spannungsregime: s. Abb. 4.6.8).

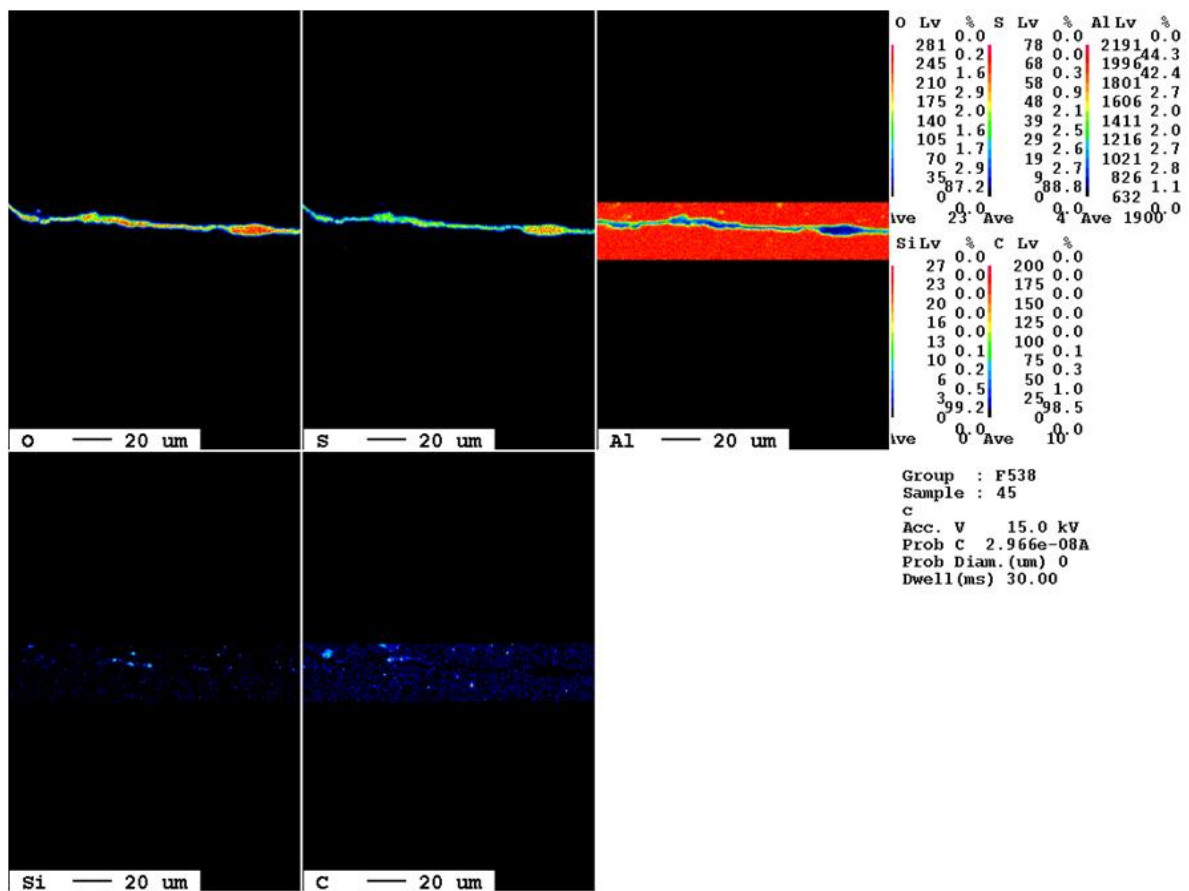


Abb. 4.5.12: Mikrosonden-Mapping der Elemente O, S, Al, Si und C am metallographischen Querschliff einer in 0,5 M H_2SO_4 hergestellten Anodisierschicht auf AA 1050.

Es ist deutlich zu erkennen, dass kein Silizium und kein Kohlenstoff in der Schicht enthalten sind. Anhand dieser Element-Anteile in der Schicht soll im nachfolgenden Kapitel die Einlagerung der Nanopartikel untersucht werden. Die bereits zuvor erwähnten Elemente Al, O und S sind wie erwartet im Mapping deutlich in der gesamten Schicht vorhanden.

In Abb. 4.5.13 ist ein Linescan durch die Anodisierschicht gezeigt. Dabei wird von der Schichtoberfläche ausgehend in Schritten von 0,5 μm Abstand die Elementkonzentration gemessen. Es ist ersichtlich, dass die Schwefelkonzentration sehr niedrig ist. Der Si-Gehalt liegt innerhalb der Schicht bei maximal 0,1 at-%. Im Werkstoff steigt der Si-Gehalt wie bei AA 1050 üblich bis auf ca. 0,3 at-% an.

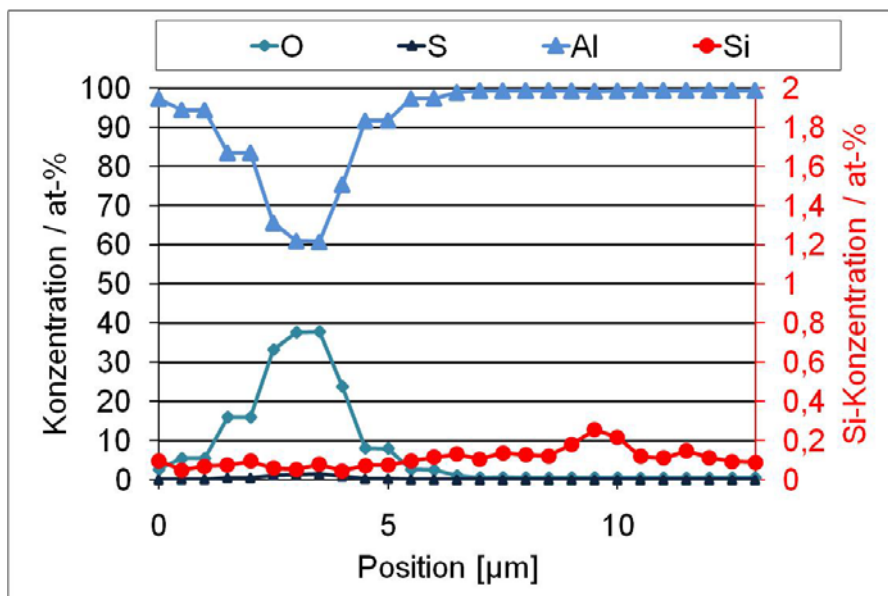


Abb. 4.5.13: Mikrosonden-Linescan durch einen metallographischen Querschliff einer in 0,5 M H_2SO_4 hergestellten Anodisierschicht auf AA 1050.

4.6 Anodisierung in Schwefelsäure mit unmodifizierten Levasil-Nanopartikeln

Die Anodisierung mit unmodifizierten Levasil-Partikeln wurde nur mit Levasil 200/40 bei einer Partikelkonzentration von 40 Gew.-% SiO_2 auf AA 1050 durchgeführt. Es wurde dabei zunächst das Strom-Spannungs-Regime in Abb. 4.6.1 verwendet. Es ist erkennbar, dass die Spannung mit der Stromdichte ansteigt.

In den Mikrosonden-Mappings der metallographischen Schiffe der so erhaltenen Anodisierschichten ist ein schwacher Si-Gehalt im oberen Bereich der Anodisierschichten erkennbar (Abb. 4.6.2). Der Mikrosonden-Linescan in Abb. 4.6.3 zeigt dann auch einen Si-Gehalt von ca. 1,3 at-% im oberen Teil der Anodisierschicht. Dieser geringe Anteil rührt wahrscheinlich daher, dass die Partikel

wie bereits in Abschnitt 4.2 erläutert bei pH 0 ohne Modifizierung ein positives Zetapotential von ca. 38 mV haben. Zusätzlich findet bei den erreichten Spannungen von bis zu 28 V eine Gasentwicklung an der Anode statt, die die Partikelabscheidung möglicherweise vermindert.

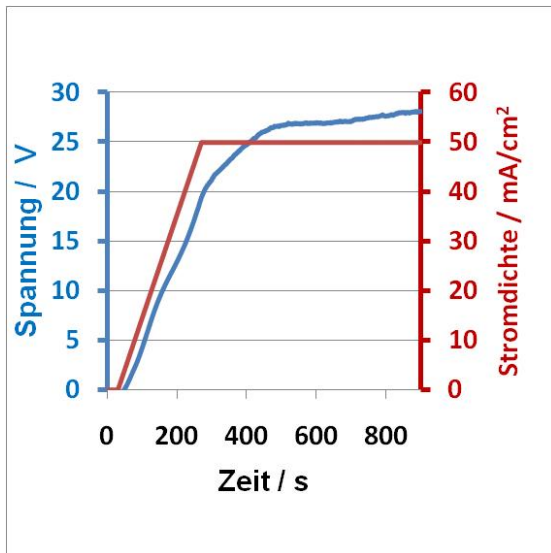


Abb. 4.6.1: Strom-Spannungsregime einer Anodisierung in 0,5 M H_2SO_4 unter Zugabe von 40 Gew.-% SiO_2 (Levasil 200/40) mit konstanter Stromdichte.

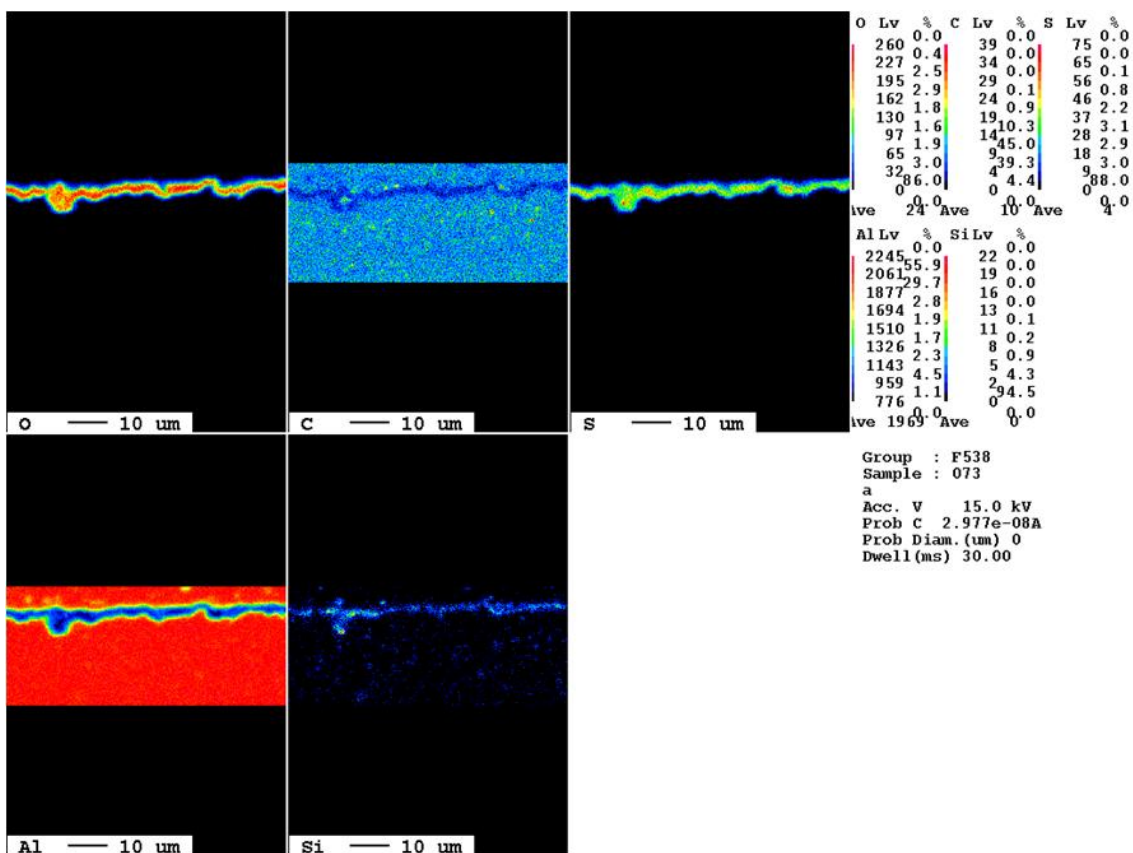


Abb. 4.6.2: Mikrosonden-Mapping einer in 0,5 M H_2SO_4 unter Zugabe von 40 Gew.-% SiO_2 (Levasil 200/40, Zetapotential ca. 38 mV) hergestellten Anodisierschicht nach Strom-Spannungs-Regime in Abb. 4.5.1.

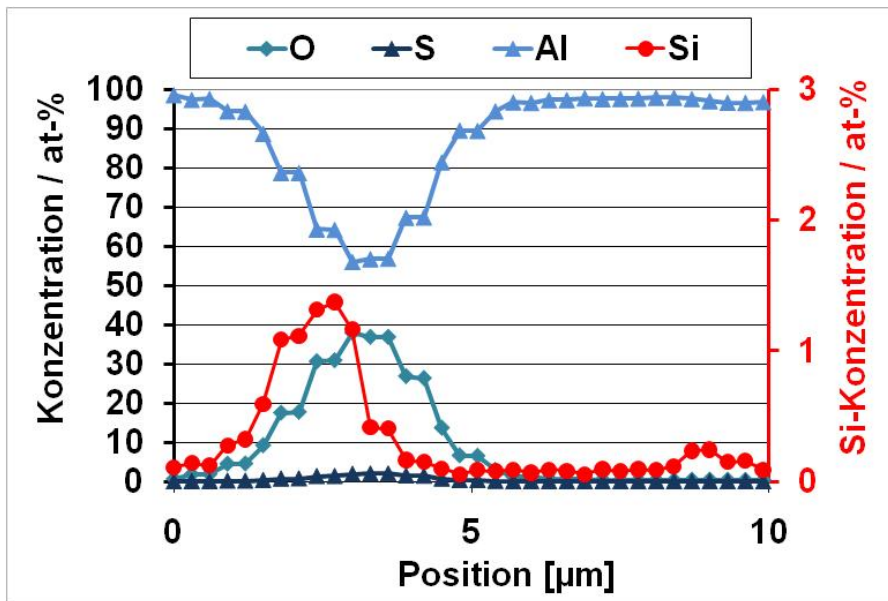


Abb. 4.6.3: Mikrosonden-Linescan durch eine nach Abb. 4.5.1 anodisierte Schicht (metallographischer Schliff), Elektrolytlösung: 0,5 M H_2SO_4 mit 40 Gew.-% SiO_2 (Levasil 200/40).

Aufgrund dessen wurde der gleiche Versuch nochmals mit modulierter Stromdichte durchgeführt (Abb. 4.6.4). Die Stromdichte wird dabei nach Anfahren auf 50 mA/cm^2 und kurzer Haltezeit auf 3 mA/cm^2 gesenkt und dort kurz gehalten. Dies soll eine Abscheidung der Partikel erleichtern, da sowohl die Anodisierung als auch die Gasentwicklung kurz unterbrochen werden.

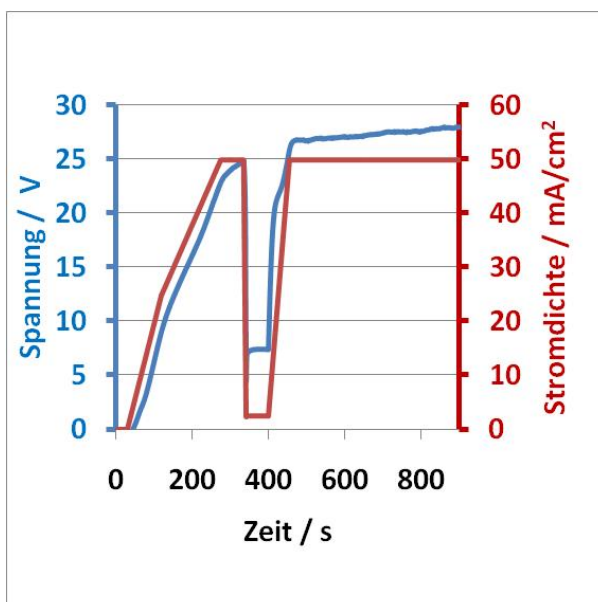


Abb. 4.6.4: Strom-Spannungsregime einer Anodisierung in 0,5 M H_2SO_4 unter Zugabe von 40 Gew.-% SiO_2 (Levasil 200/40) mit modulierter Stromdichte.

Im Vergleich zu Abb. 4.6.2 ist der Si-Gehalt im Si-Mapping der Mikrosonde in Abb. 4.6.5 erhöht. Zusätzlich ist im Mikrosonden-Linescan in Abb. 4.6.6 ein Si-Gehalt von ca. 2,3 at-% erkennbar. Die modulierte Stromdichte hat also zu einem um ca. 1 at-% höheren Si-Gehalt im oberen Teil der Anodisierschicht geführt. Es wird daher davon ausgegangen, dass eine modulierte Stromstärke vorteilhaft für die Einlagerung von Partikeln in Anodisierschichten ist.

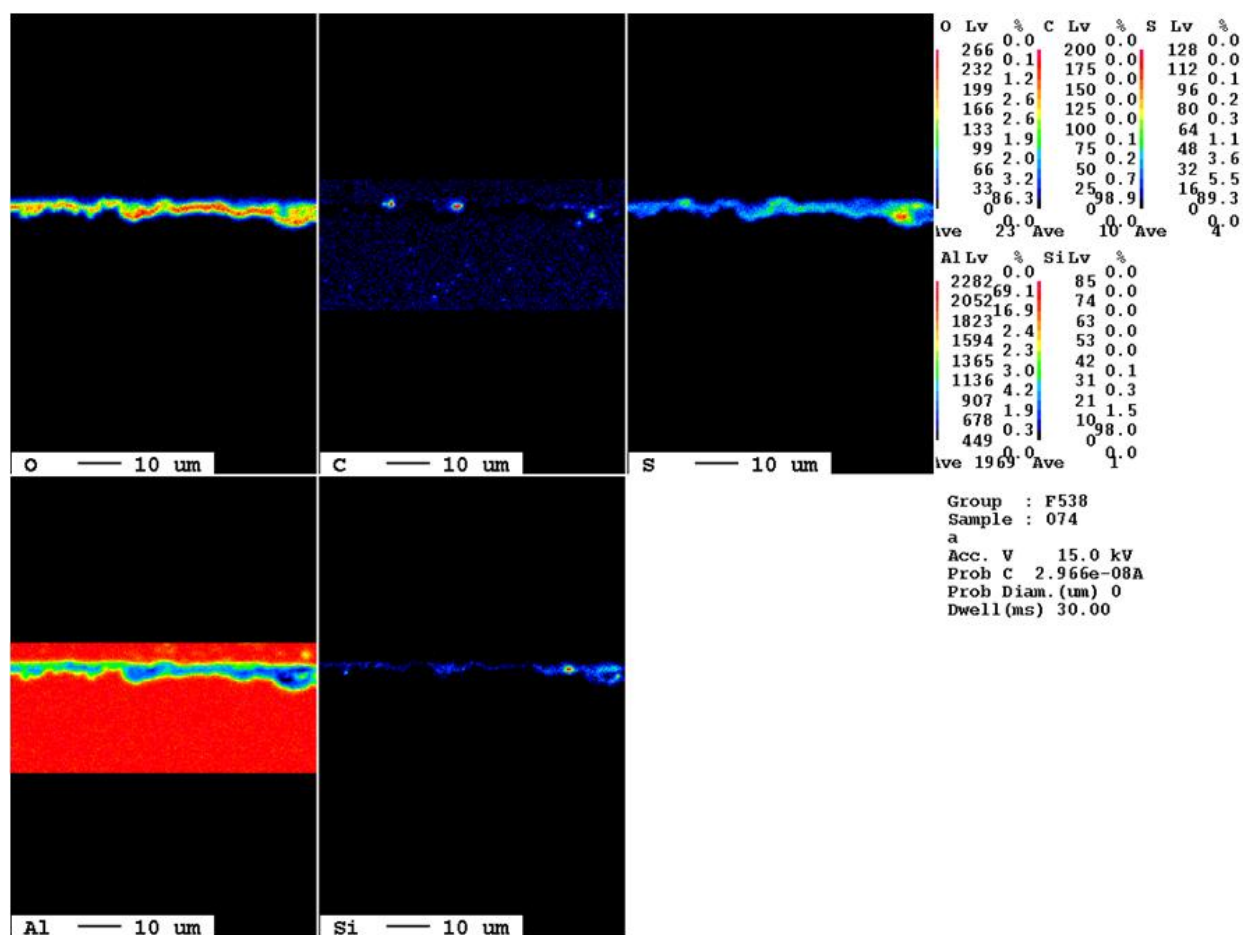


Abb. 4.6.5: Mikrosonden-Mapping einer in 0,5 M H₂SO₄ unter Zugabe von 40 Gew.-% SiO₂ (Levasil 200/40, Zetapotential ca. 38 mV) hergestellten Anodisierschicht nach Strom-Spannungs-Regime in Abb. 4.5.4.

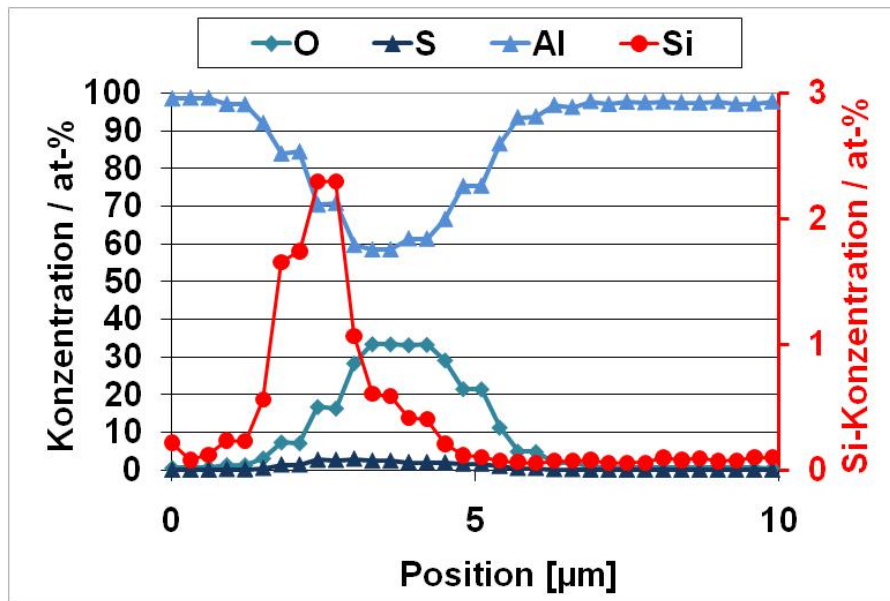


Abb. 4.6.6: Mikrosonden-Linescan durch eine nach Abb. 4.5.4 anodisierten Schicht (metallographischer Schliff), Elektrolytlösung: 0,5 M H₂SO₄ mit 40 Gew.-% SiO₂ (Levasil 200/40).

4.6.1 Hypothetische Betrachtung zum Einfluss der Strom-Spannungsmodulation auf Stofftransportprozesse

Es ist zu erwarten, dass Strom-Spannungsmodulationen neben der Unterbindung einer eventuellen Gasentwicklung Einfluss auf den Stofftransport beim Anodisieren haben. Ausgehend von der allgemeinen Stofftransportgleichung (Gleichung 4.1) wird von folgenden Transportprozessen in den Poren des anodischen Oxides ausgegangen:

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i, \text{Diffusion}} + \dot{n}_{i, \text{Migration}} + \dot{n}_{i, \text{Konvektion}} \quad (4.1)$$

(i) Migration

Partikel mit negativem Zetapotential und Anionen wandern im elektrischen Feld und durch den Porenraum zur Anode. Kationen verlassen den Porenraum und wandern von der Anode zur Kathode.

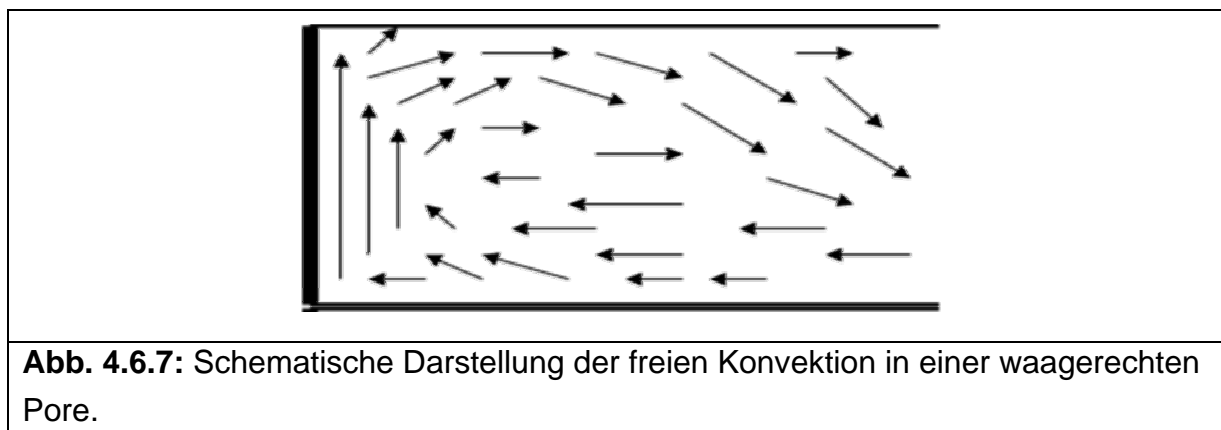
(ii) Diffusion

Partikel und Ionen wandern entsprechend vorliegender Konzentrationsgradienten in die Poren ein oder aus.

(iii) Konvektion

Konvektion durch Bad- und/oder Wärmebewegung spielen im Porenraum eine untergeordnete Rolle, sind jedoch im Bad vor der Anode von Bedeutung.

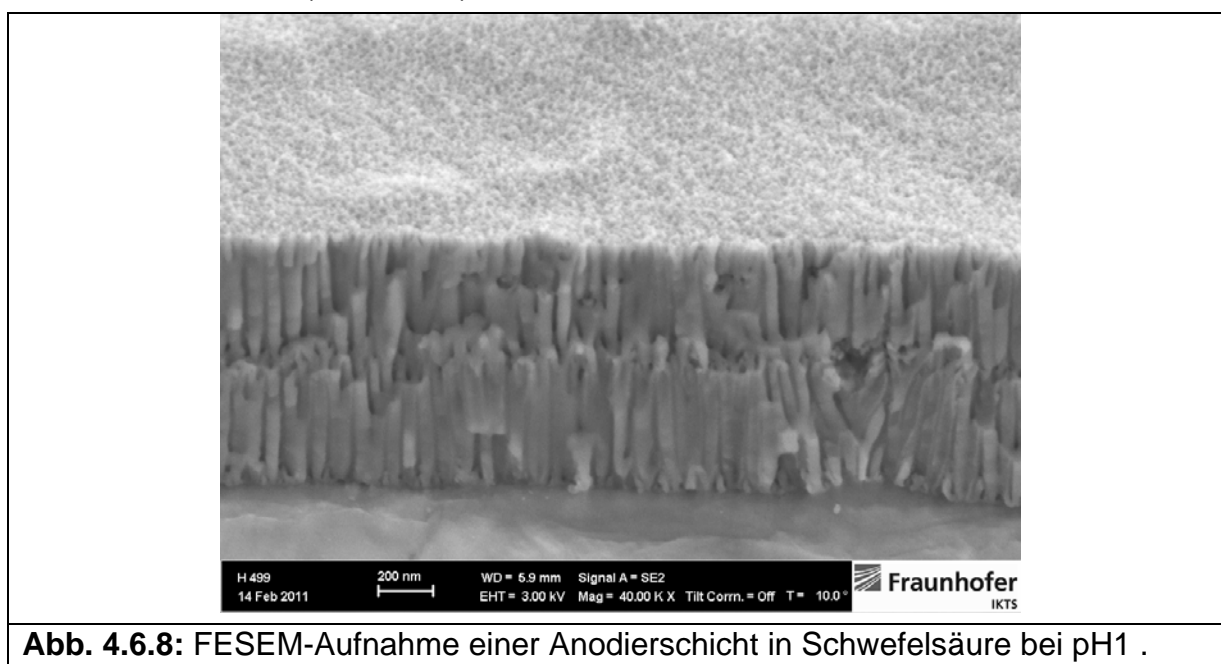
Denkbare Strömungsszenarien werden in Abb.4.6.7 schematisch dargestellt.



Durch eine geeignete Modulation kann der Stofftransport beeinflusst und somit der Einbau von Partikeln begünstigt werden.

4.6.2 Veränderung des pH-Wertes zur Begünstigung der Abscheidung nicht funktionalisierter Partikel

Aus den bisherigen Untersuchungen (insbesondere zum Zetapotential) lässt sich ableiten, dass ein höherer pH-Wert günstig für die Abscheidung bzw. Einlagerung von Partikeln wäre. Aus diesem Grund wurden Experimente bei pH 1 und einer Temperatur von 5°C durchgeführt. Als Folge des höheren pH-Wertes und der damit verbundenen geringeren Rücklösung kommt es zur Ausbildung einer stabileren und möglicherweise dickeren Sperrschicht, damit jedoch zu einer geringeren Gesamtschichtdicke (Abb. 4.6.8).



Da ein pH-Wert von 1 aber noch nicht ausreichend ist, um ohne Funktionalisierung der Partikel auszukommen, wurde der pH-Wert weiter erhöht. Wie in Abb. 4.6.9 zu sehen ist, entsteht bei pH 3 eine noch dünnere Oxidschicht mit ca. 100nm Schichtdicke.

Diese ist nahezu porenfrei, d.h. die Oxidschicht ist nahezu ausschließlich als Sperrschicht zu verstehen.

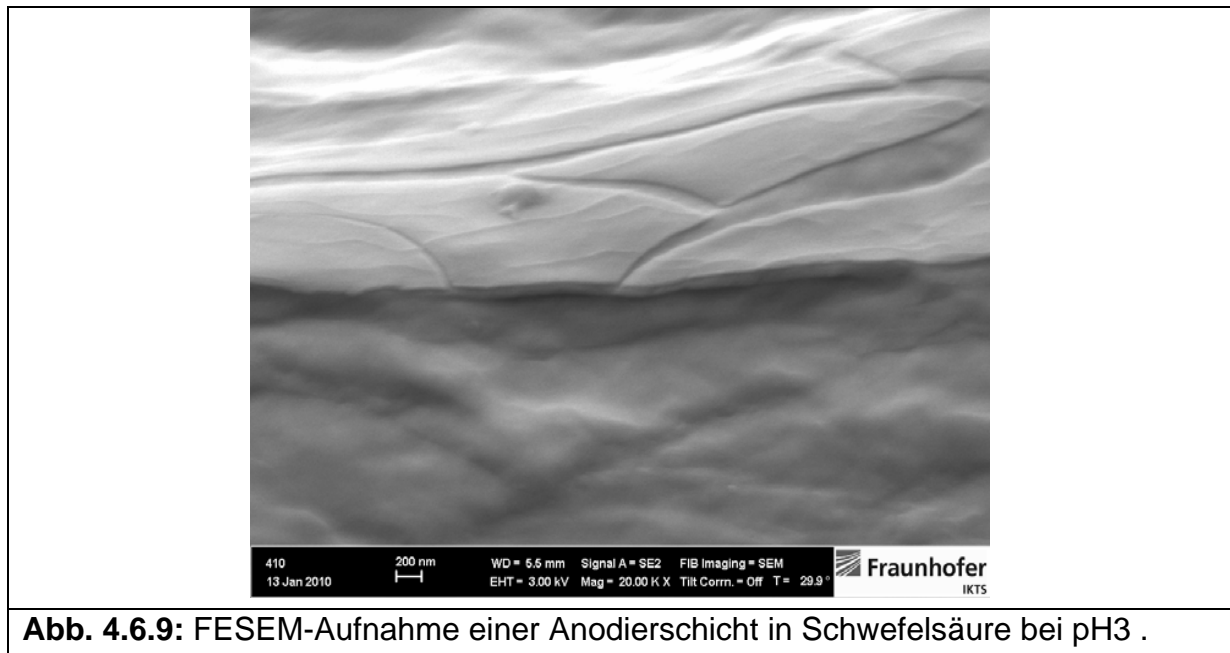


Abb. 4.6.9: FESEM-Aufnahme einer Anodierschicht in Schwefelsäure bei pH3 .

Es zeigte sich, dass in derartig dünnen Barrierschichten keine Partikel eingelagert werden konnten. Es ist fraglich, ob der in der Literatur von Kamada^{31,32} beschriebene Ansatz, keramische Partikel in die Barrierschicht einzubauen, bei dünnen Barrierschichtdicken, wie sie für den gewählten Spannungsbereich typisch sind, möglich ist. Auch unter dem Gesichtspunkt der Härte- und Verschleisssteigerung sind diese dünnen Schichten eher ungünstig zu sehen. Deshalb wurde die Anodisierung unter diesen Bedingungen nicht weiter verfolgt.

4.7 Anodisierung in Schwefelsäure bei pH 0 mit modifizierten Levasil-Nanopartikeln

Levasil 200/40. Die Anodisierung (AA 1050) mit den wie in Abschnitt 4.2 beschriebenen PSS-modifizierten Levasil-Partikeln wurde unter den gleichen Bedingungen (0,5 M H₂SO₄, 5 °C) und mit dem gleichen Strom-Spannungs-Regime (Abb. 4.7.1) wie in Abschnitt 4.5 durchgeführt. Die erreichten Schichtdicken bei einer Anodisierungsdauer von 1000 s liegen in einem ähnlichen Bereich.

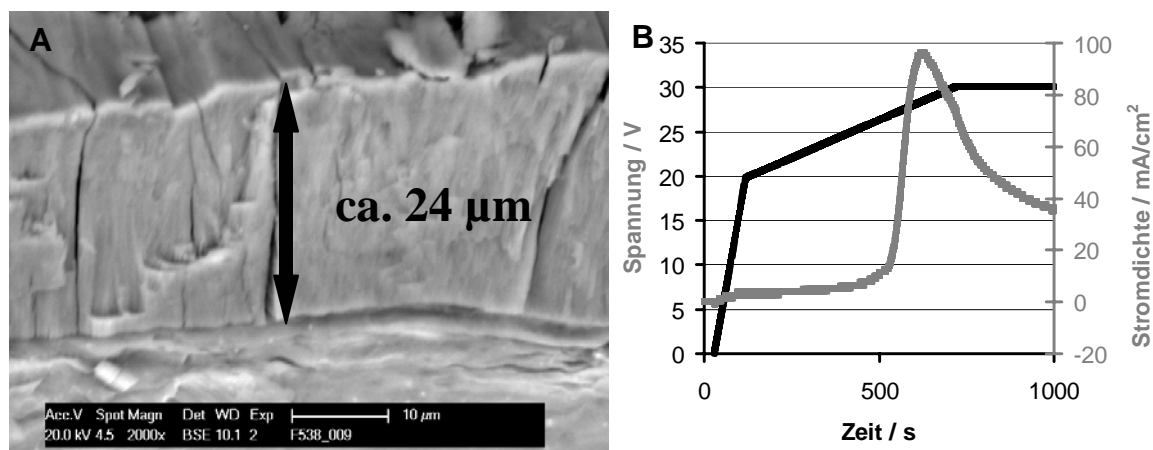


Abb. 4.7.1: Kryobruch (A) und Strom-Spannungskurve (B) einer Anodisierschicht mit partikelhaltigem (Levasil) Elektrolyten (0,5 M H_2SO_4 , 5 °C).

Es konnten jedoch keine SiO_2 -Nanopartikel in der Schicht nachgewiesen werden. Durch EDX wurden Elementanteile ermittelt, die den Anteilen in der reinen Anodisierschicht (Tab. 4.5.2) entsprechen. Ein messbarer Anteil an Si wurde weder in der Bruchfläche noch auf der Oberfläche gefunden. Daraufhin wurde die Anodisierung mit dem Strom-Spannungs-Regime in Abb. 4.7.2 durchgeführt. Diese modulierte Spannung (Abb. 4.7.2) hatte schon in Abschnitt 4.1 zu einer erhöhten Partikelabscheidung im Vergleich zu der konstanten Spannung bei 30 V (Abb. 4.5.2) geführt.

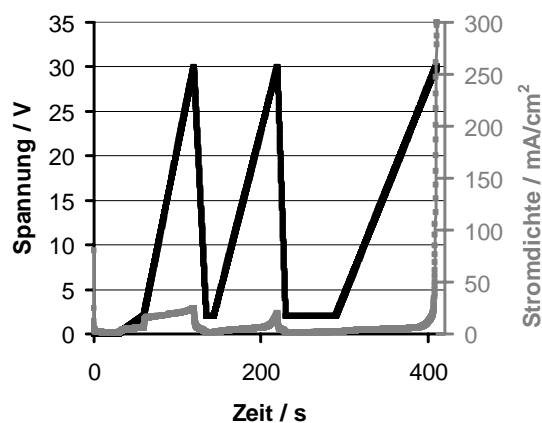


Abb. 4.7.2: Strom-Spannungskurve einer Anodisierung in Levasil-haltigem Elektrolyten mit PSS-Modifizierung (0,5 M H_2SO_4 , 5 °C).

Eine REM-Aufnahme der Oberfläche der so anodisierten Schicht auf AA 5754 ist in Abb. 4.7.3 gezeigt. Es sind Bereiche verschiedener Dicken schon anhand der Oberflächenaufnahme erkennbar. In allen Bereichen sind helle Stellen in der Anodisierschicht erkennbar, die bei Anodisierung in reiner 0,5 M H_2SO_4 nicht beobachtet wurden.

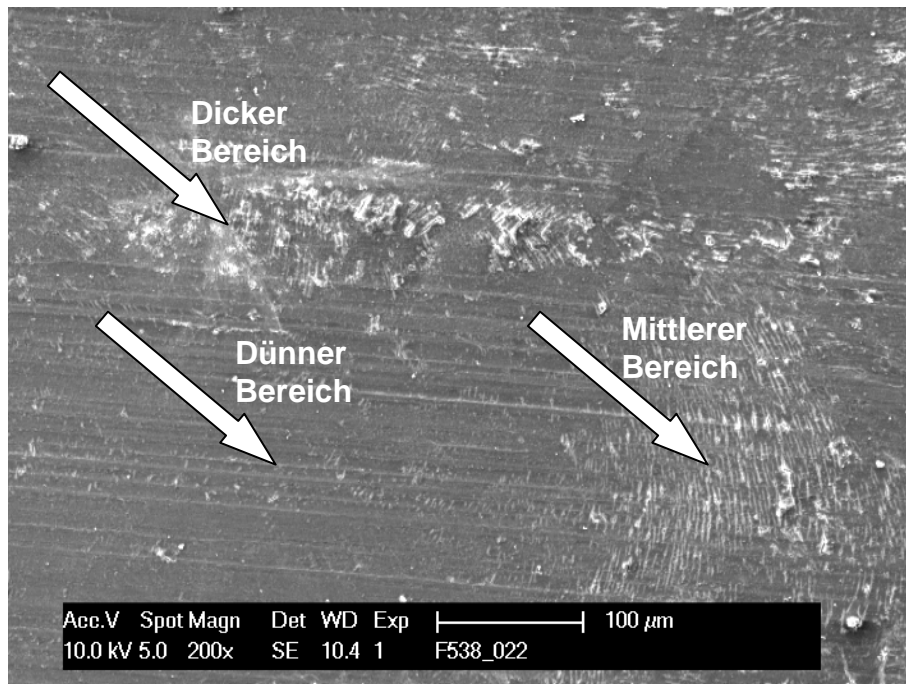


Abb. 4.7.3: REM-Aufnahme der verschiedenen dicken Bereiche der Anodisierschicht mit der Strom-Spannungskurve aus Abb. 4.7.2 (AA 5754).

Es wurde eine Flächenanalyse des weiß umrandeten Bereiches in Abb. 4.7.4 und eine Punktanalyse an einer der hellen Stellen (gekennzeichnet durch ein weißes Kreuz) mittels EDX durchgeführt. Die Elementanteile der Flächenanalyse und Punktanalyse sind in Tab. 4.7.1 dargestellt.

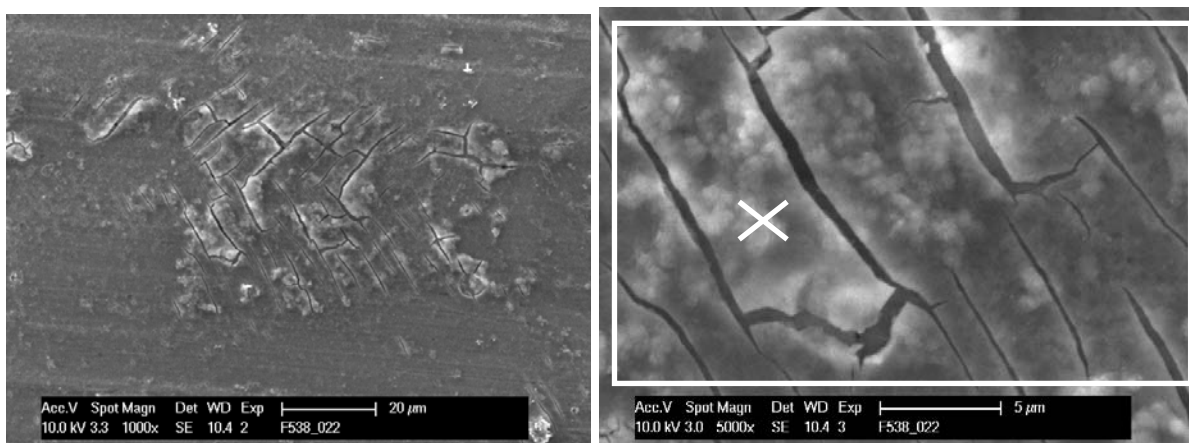


Abb. 4.7.4: Dickster Bereich der Anodisierschicht (ca. 1,5 – 2 µm) in verschiedenen Vergrößerungen (AA5754).

Tabelle 4.7.1: Anteil der Elemente in Gewichtsprozent an der Anodisierschicht mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Flächenanalyse des weiß umrandeten Bereiches und Punktanalyse (durch weißes Kreuz gekennzeichnet) in Abb. 4.7.4, 10 KV).

Element	Punktanalyse	Flächenanalyse
O K	66,78	57,25
Mg K	1,10	2,34
Al K	18,00	32,28
Si K	9,57	3,85
S K	4,55	4,00

Die Oberfläche enthält integral betrachtet maximal 3,85 Gew.-% Si. Bei den hellen Stellen in der Oberfläche handelt es sich nachweislich um Siliziumverbindungen, da der Si-Gehalt bei der Punktanalyse auf diesen hellen Stellen auf bis zu 9,57 Gew.-% ansteigt. Es ist allerdings nicht genau ersichtlich, ob tatsächlich Partikel eingebaut wurden. Falls dies der Fall ist, sind die Partikel allerdings nicht gleichmäßig in der Schicht verteilt sondern in Form von Agglomeraten und nur direkt unterhalb der Schichtoberfläche zu finden. In der Bruchfläche der Anodisierschicht (Abb. 4.7.5) sind keine Nanopartikel nachweisbar und der Si-Anteil in der schwarz umrahmten Fläche in Abb. 4.7.5A beträgt nur 0,57 Gew.-%. Dies entspricht ungefähr dem Si-Anteil der verwendeten Legierung AA 5754. Auf der Oberfläche der Anodisierschicht sind in Abb. 4.7.5B Unregelmäßigkeiten erkennbar. Hierbei handelt es sich entweder um eingelagerte Partikelagglomerate oder um Partikel, die auf der Oberfläche der Anodisierschicht liegen.

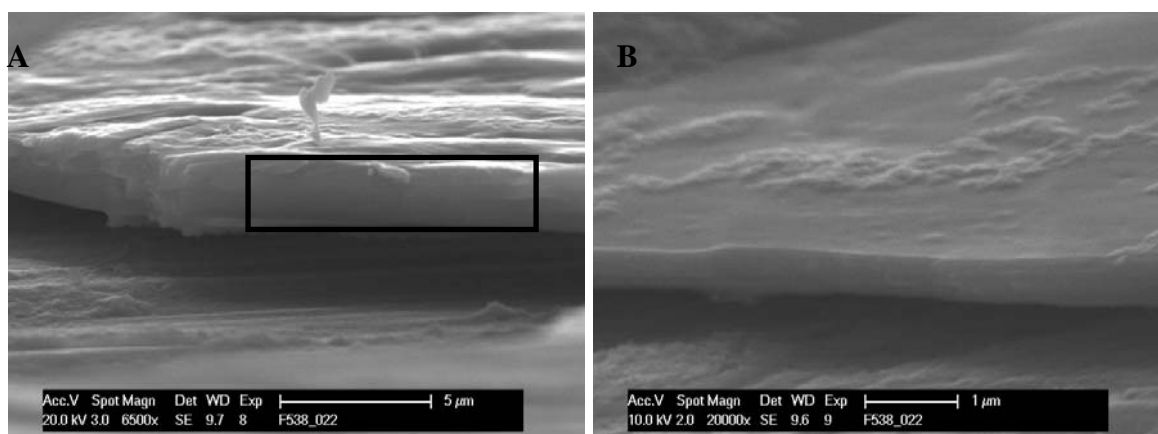


Abb. 4.7.5: REM-Aufnahmen eines Kryobruchs der Anodisierschicht mit der Strom-Spannungskurve aus Abb. 4.7.2 (AA 5754).

Zusätzlich zur potentiodynamischen Fahrweise wurden auch Anodisierschichten nach galvanostatischer Fahrweise hergestellt. Das Strom-Spannungs-Regime ist in Abb. 4.7.6 dargestellt. Die Stromdichte wird dabei nach Erreichen der 50 mA/cm^2 zunächst nur sehr kurz konstant gehalten, um wieder auf 3 mA/cm^2 gesenkt und wieder auf 50 mA/cm^2 erhöht zu werden. Es schließt sich dann eine längere Phase bei einer konstanten Stromdichte von 50 mA/cm^2 an. Die kurze Phase bei 3 mA/cm^2 soll eine erhöhte Partikelabscheidung aufgrund verminderter Gasentwicklung durch die Verminderung der Wasserelektrolyse ermöglichen.

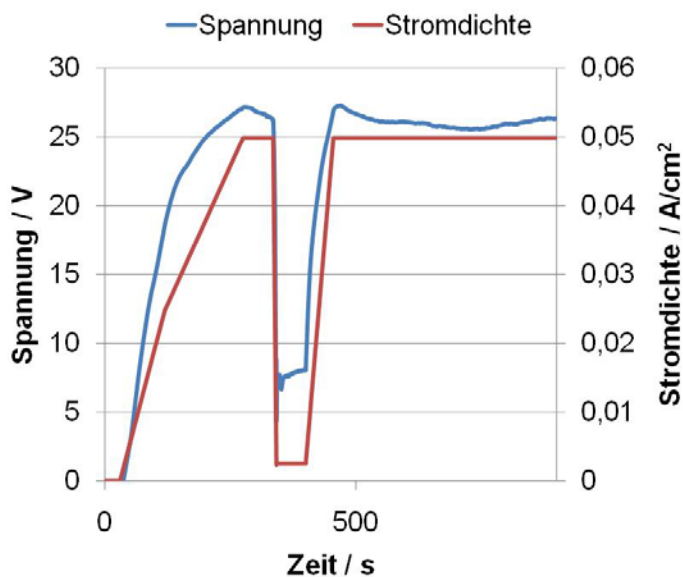


Abb. 4.7.6: Strom-Spannungs-Regime der galvanostatisch hergestellten Anodisierschichten mit Levasil 200/40-Nanopartikeln ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$)

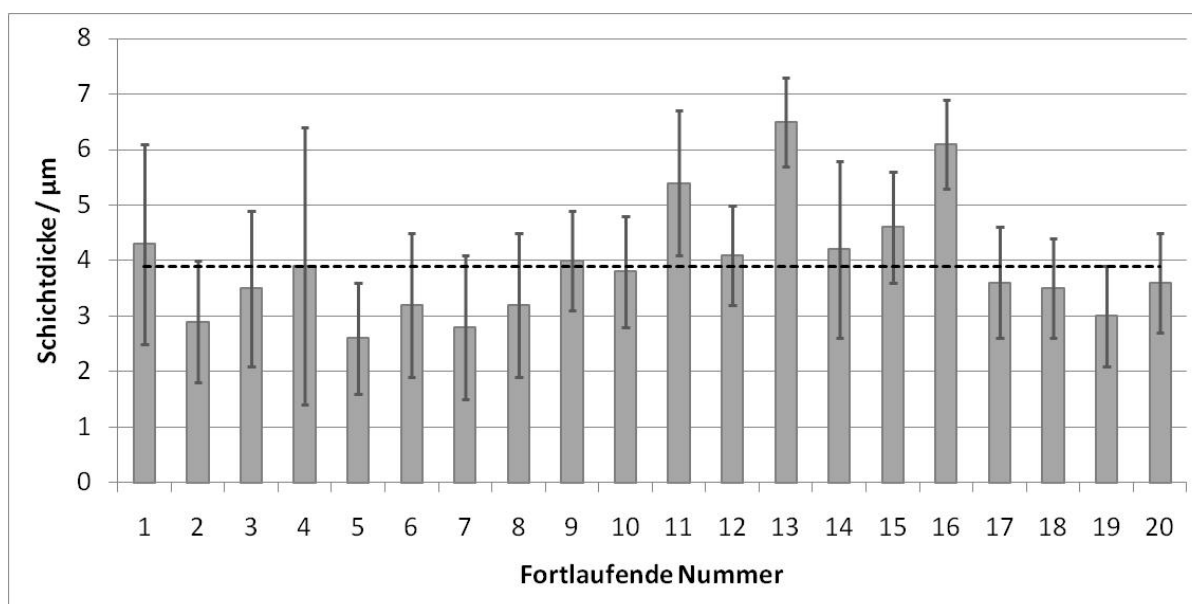


Abb. 4.7.7 Schichtdickenmessungen an 20 in Nanopartikeldispersion ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 15 Gew.-% SiO_2 , Levasil 200/40) anodisierten Proben (verwendetes Strom-Spannungsregime: s. Abb. 4.6.8).

An den so hergestellten Anodisierschichten wurden ebenfalls Schichtdickenmessungen an 20 Proben mittels Wirbelstrommessung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.7.7 dargestellt. Diese Schichten sind nach dem gleichen Strom-Spannungs-Regime wie die Proben ohne Nanopartikel in Abb. 4.5.3 hergestellt worden und können direkt mit diesen verglichen werden. Die Dicken der Anodisierschichten sind genauso wie die Schichten ohne Nanopartikel sowohl innerhalb einer Schicht als auch im Vergleich untereinander sehr unterschiedlich. Der Mittelwert, der in Abb. 4.6.3 als gestrichelte Linie dargestellt ist, liegt mit ca. $3,8 \mu\text{m}$ einen Mikrometer höher als bei den Schichten ohne Nanopartikel. Angesichts der schlechten Reproduzierbarkeit der Schichtdicke lassen sich hieraus leider keine weiteren Schlüsse ziehen. An den nach Abb. 4.7.6 hergestellten Schichten mit modifizierten Nanopartikeln in der Anodisierlösung wurden Mikrosonden-Untersuchungen durchgeführt. Ein Mikrosonden-Mapping ist in Abb. 4.7.8 gezeigt.

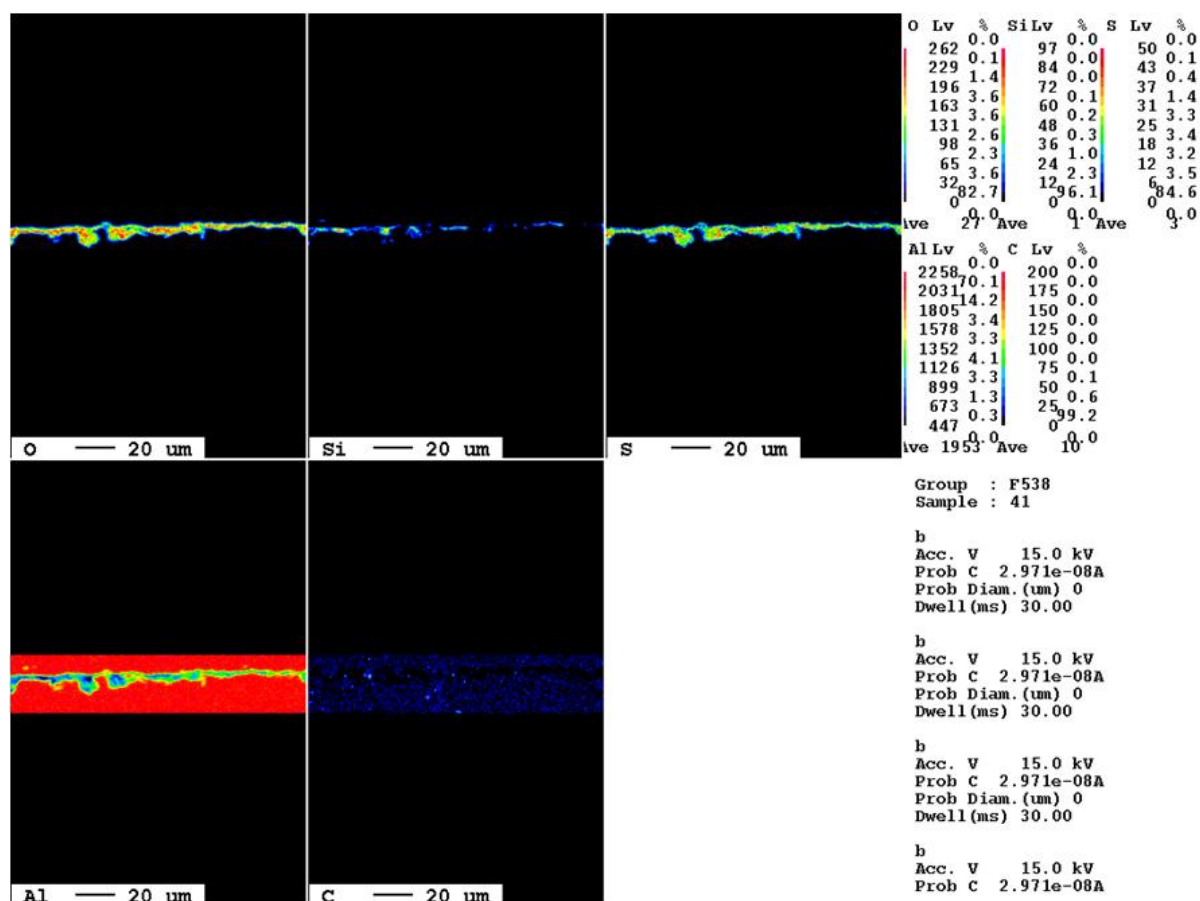


Abb. 4.7.8: Mikrosonden-Element-Mapping der Elemente O, Si, S, Al und C einer Anodisierschicht (Elektrolyt: 10 Gew.-% modifizierte SiO_2 -Nanopartikel (Levasil 200/40) in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

Es ist erkennbar, dass im oberen Teil der Schicht ein erhöhter Si-Anteil vorhanden ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Erhöhung des Si-Gehalts nicht

durch Einlagerung von Si-Ionen verursacht wird, da diese durch die Schicht hindurch diffundieren können und sowohl im unteren als auch im oberen Teil der Schicht zu finden sein müssten. Im Fall des Schwefels, der durch Ioneneinlagerung in die Schicht eingebaut wird, ist ein erhöhter S-Anteil in der gesamten Schicht erkennbar.

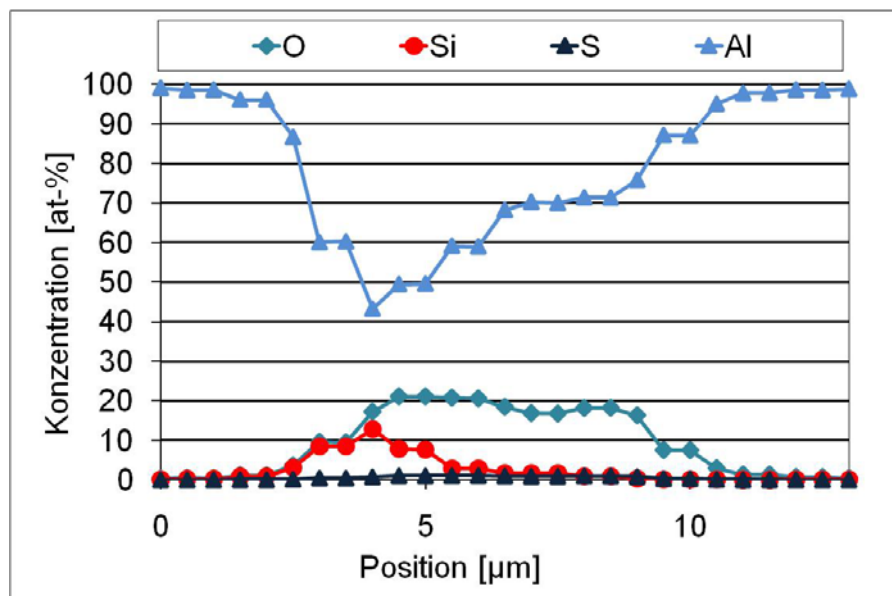


Abb. 4.7.9: Mikrosonden-Linescan der Anodisierschicht aus Abb. 4.7.6 (Elektrolyt: 10 Gew.-% modifizierte SiO_2 -Nanopartikel (Levasil 200/40) in 0,5 M H_2SO_4).

Im Mikrosonden-Linescan (Abb. 4.7.9) ist ein Si-Gehalt von maximal ca. 15 at-% im oberen Teil der Anodisierschicht erkennbar. Dies ist das Fünf- bis Zehnfache des Wertes, der in den Experimenten mit unmodifizierten Partikeln in Abschnitt 4.6 erreicht wurde. Allerdings bleibt die Frage, ob die Partikel wirklich in die Anodisierschicht eingebaut wurden oder auf der Oberfläche aufliegen. In Abb. 4.7.10 ist eine FESEM-Aufnahme der Oberfläche einer Anodisierschicht mit modifizierten Partikeln gezeigt. Es ist erkennbar, dass einige helle Partikelagglomerate auf der Oberfläche liegen. Zusätzlich sind die Poren der Anodisierschicht als dunkle Flecken zu erkennen. Dies spricht dafür, dass keine dichte Partikelschicht auf der Anodisierschicht aufliegt.

Zum Vergleich mit dem Mikrosonden-Linescan in Abb. 4.7.9 und zur Bewertung der Ergebnisse wurden zwei Vergleichsversuche durchgeführt. Zwei in reiner Schwefelsäure anodisierte AA 1050-Proben (modulierte Stromdichte, Abb. 4.7.6) wurden nach der Anodisierung in eine 10 Gew.-%ige Levasil 200/40-Dispersion mit PSS-Modifizierung getaucht. Zur Untersuchung der Haftung der Levasil-Partikel wurde eine der Schichten nach dem üblichen Verfahren zur Herstellung der Anodisierschichten mit destilliertem Wasser gespült. Die andere wurde nach dem Herausziehen ohne Spülen an der Luft getrocknet. Die Linescans der beiden Proben sind in Abb. 4.7.11 dargestellt (4.7.11A: gespült; 4.7.11B: nicht gespült).

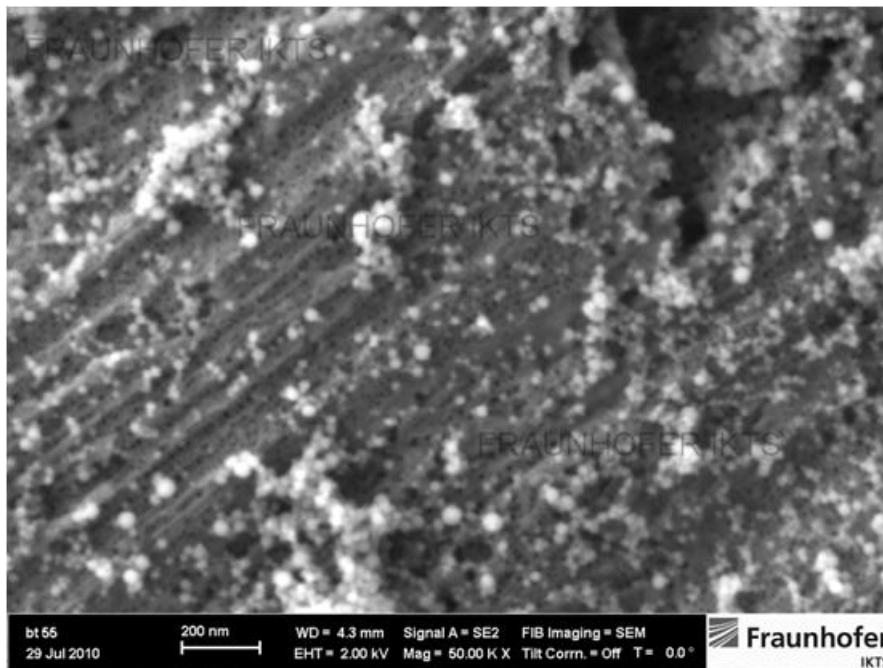


Abb. 4.7.10 FESEM-Aufnahme der Oberfläche einer Anodisierschicht mit modulierter Stromdichte (Abb. 4.7.6) (Elektrolyt: 10 Gew.-% modifizierte SiO₂-Nanopartikel (Levasil 200/40) in 0,5 M H₂SO₄).

In Abb. 4.7.11A ist nur ein sehr geringer Si-Gehalt erkennbar. Daraus lässt sich schließen, dass die Haftung der SiO₂-Partikel auf der Oberfläche gering ist und sie sich zu einem Großteil durch Spülen der Proben entfernen lassen. Wenn man davon ausgeht, dass die Haftung hier ähnlich ist wie bei den Proben, die in modifizierter Nanopartikellösung anodisiert wurden, lässt sich der Si-Gehalt von 15 at-% in Abb. 4.7.9 nicht durch eine SiO₂-Schicht auf der Oberfläche erklären. In Abb. 4.7.11B ist deutlich ein Zwei-Schicht-System zu erkennen, bei dem der Al-Gehalt im ersten Teil der Schicht, dem SiO₂-Belag, bis auf null absinkt. Im zweiten Schichtteil, der Anodisierschicht, steigt der Al-Gehalt dann wieder auf ca. 50 at-% an. Der O-Gehalt der Schicht ist im ersten Teil erhöht und sinkt ab, sobald die Anodisierschicht erreicht wird. Der Si-Gehalt in der reinen SiO₂-Schicht liegt bei ca. 20 at-% und ist somit nur 5 at-% höher als bei der Anodisierschicht mit modifizierten Nanopartikeln in Abb. 4.7.9. Dies spricht dafür, dass ausgehend von einer erfolgreichen Partikeleinlagerung der Anteil an SiO₂ im oberen Teil der Anodisierschicht sehr hoch ist. Es muss aber leider abschließend festgestellt werden, dass eine erfolgreiche Partikeleinlagerung nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Die oben aufgeführten Ergebnisse sind jedoch vielversprechend.

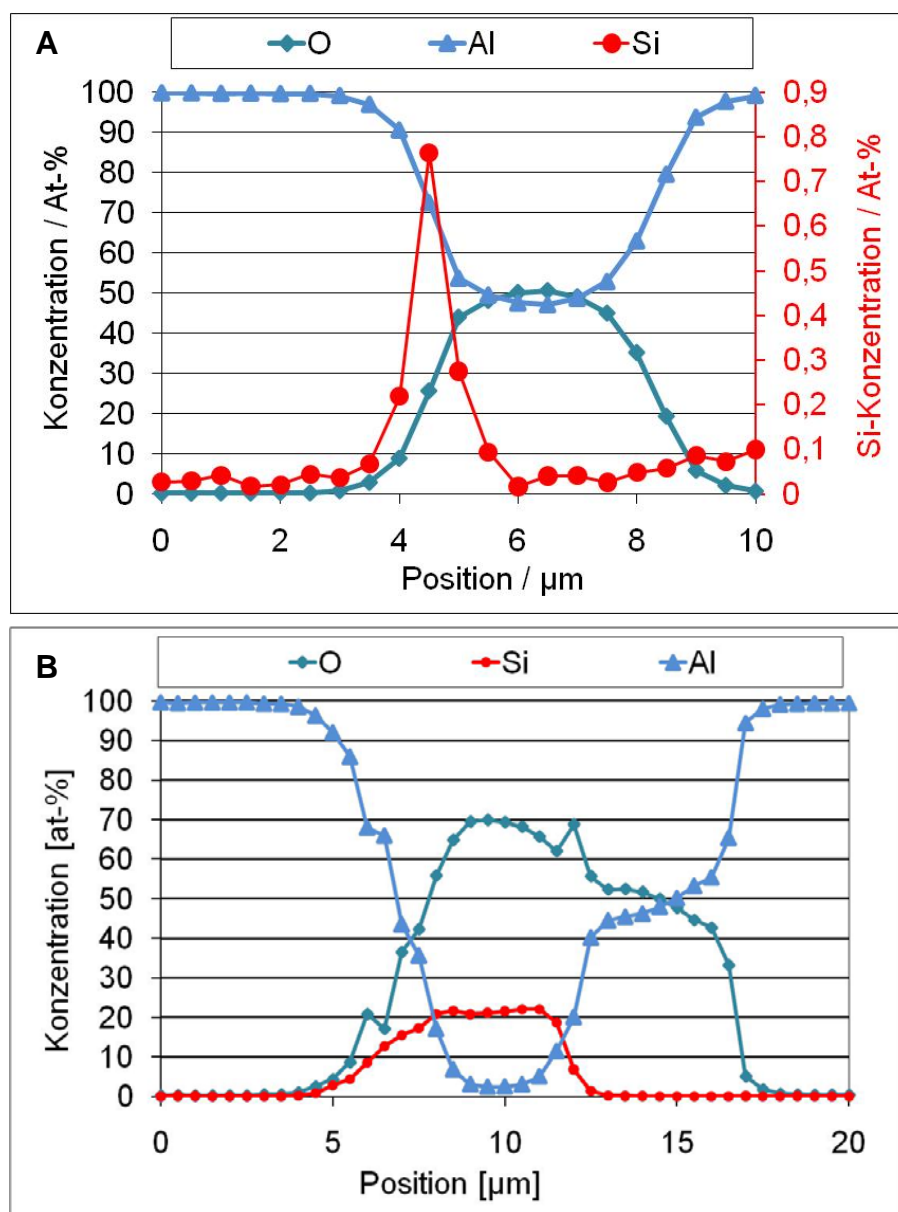


Abb. 4.7.11: Linescans einer Anodisierschicht (Elektrolyt 0,5 M H_2SO_4), die in 10 Gew.-%ige Levasil 200/40-Dispersion mit PSS-Modifizierung getaucht wurde; A: gespült; B: nicht gespült.

Levasil 500/15. Für PSS-modifiziertes Levasil 500/15 liegt der maximal erreichbare Si-Gehalt im oberen Teil der Anodisierschichten bei 1,3 at-% wie in Abb. 4.7.12 dargestellt. Dieser im Vergleich zu Proben mit modifiziertem Levasil 200/40 sehr geringe Wert ist dadurch begründet, dass einerseits aufgrund der geringeren Partikelgröße eine ungleich höhere Menge an Partikeln eingelagert werden müsste, um den gleichen Si-Gehalt wie bei Levasil 200/40 zu erreichen. Zusätzlich ist der maximale Gehalt an Levasil 500/15 in den zur Anodisierung verwendeten Lösungen 3 Gew.-%, da ansonsten mit der Zeit eine starke Viskositätsänderung der Lösung auftritt. Trotz der für die Partikelabscheidung günstigeren kleinen Größe der Levasil

500/15-Partikel scheint somit zumindest zum Nachweis der Partikel in der Schicht das Levasil 200/40 geeigneter.

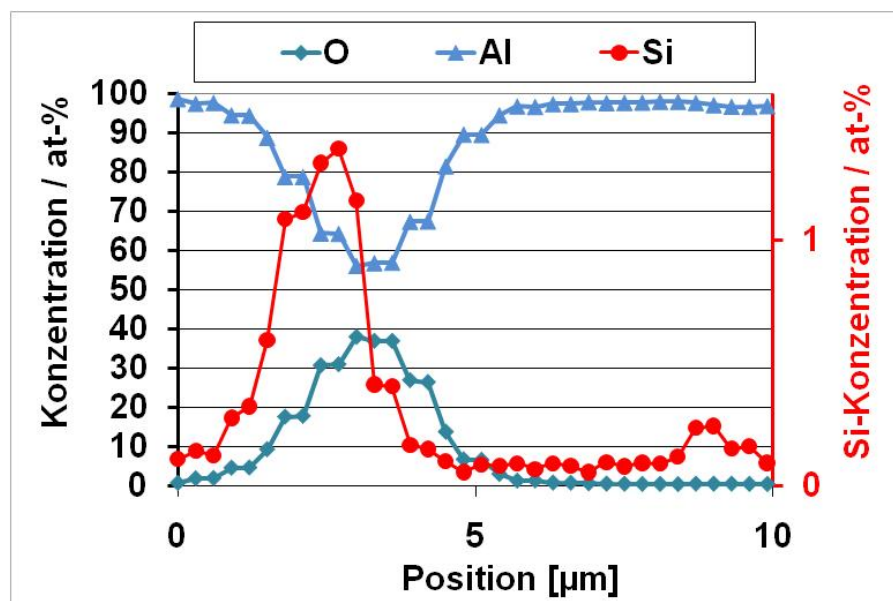


Abb. 4.7.12: Linescans einer Anodisierschicht (Elektrolyt: 3 Gew.-% modifizierte SiO₂-Nanopartikel (Levasil 500/15) in 0,5 M H₂SO₄).

Aus den bisherigen Ergebnissen kann angenommen werden, dass eine Abscheidung der Partikel prinzipiell möglich ist. Ein Nachweis des Einbaus in die Schicht gelingt aber nicht zweifelsfrei. Deshalb wurde eine alternative Möglichkeit des Partikeleinbaus in Betracht gezogen. Eine solche kann der Einbau von härte- bzw. verschleißsteigernden Partikel in die Poren sein. Entsprechend der zur Verfügung stehenden Partikelgrößenverteilungen ist es erforderlich, dass der Porendurchmesser von üblicherweise weniger als 20nm auf 50nm oder mehr je nach Partikelgröße (5-50nm) aufgeweitet werden muss oder die Partikelgröße deutlich abgesenkt wird. Letzteres unterliegt aber gewissen Beschränkungen bezüglich der Funktionalisierung und der Dispergierstabilität im Elektrolyten. So neigten die Ansätze mit kleineren Partikeln wie an Abb 4.7.13 stärker zur Gelierung als die mit größeren Partikeln.

Deshalb erschien es günstiger zu sein, die Porengröße zu erhöhen. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, bietet die Erhöhung der Temperatur beim Anodisiervorgang. Deshalb wurden Versuche bei deutlich erhöhter Temperatur (25°C) durchgeführt. Den Autoren ist klar, dass dies zu einer Schichterweichung führen muss. Gelingt es jedoch, die Funktionalisierung hinsichtlich Härte und Verschleiß auf die keramischen Partikel zu übertragen, könnte dieser Nachteil kompensiert werden. Da anfängliche Experimente unter Potentialkontrolle zu keinem befriedigenden Ergebnis führten, wurde zu galvanostatischen Versuchen übergegangen. Wie in Abb. 4.7.14 zu sehen

ist, kommt es bei 25°C allerdings nur zu einer minimalen Aufweitung der Poren und somit nicht zu dem gewünschten Effekt.

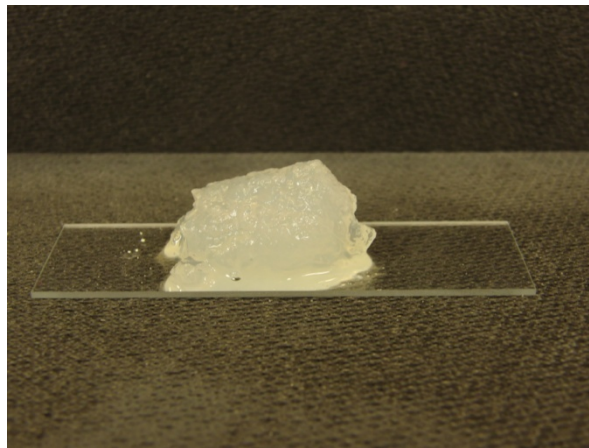
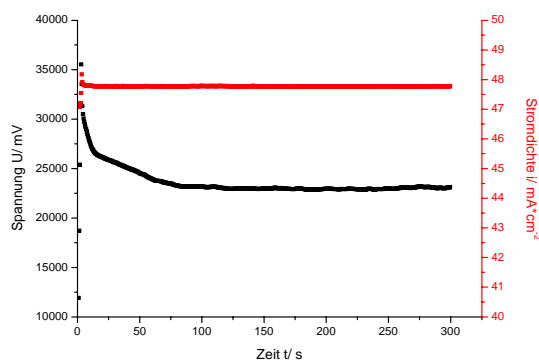
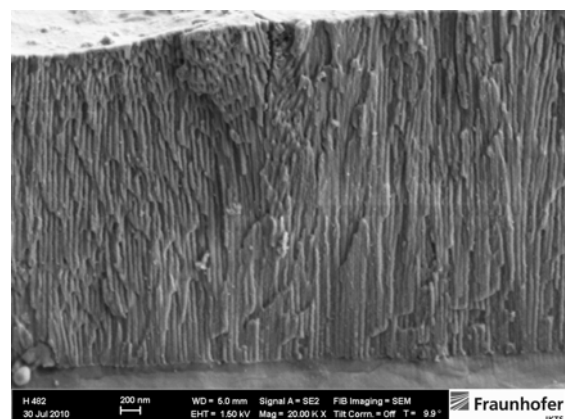


Abb. 4.7.13: Gelierter Elektrolyt mit 1,5 Gewichtsprozent SiO₂ Partikel 5nm in 0,8 molarer Schwefelsäure.



a)



b)

Abb. 4.7.14: Probe mit galvanostatischem Anodisierregime bei 25°C mit a) Strom-Spannungsverlauf und b) FESEM-Aufnahme vom Querschnitt der Oxidschicht.

Bei weiterer Temperaturerhöhung (40°C) (Abb 4.7.15.) ist dagegen eine deutliche Aufweitung der Poren zu erkennen. Bereits die Spannungsantwort in der Abb. 4.7.15 a) zeigt, dass die Rücklösung zu einer dünneren Barrierschichtdicke führt. Die angelegte Spannung zur Realisierung der kritischen Feldstärke ist deutlich kleiner als bei einer Badtemperatur von 25°C (Abb. 4.7.14). Der Einbau der Partikel bleibt jedoch unter den Erwartungen. Lediglich die weißen Bereiche an den Porenden könnten auf einen Partikeleinbau hinweisen.

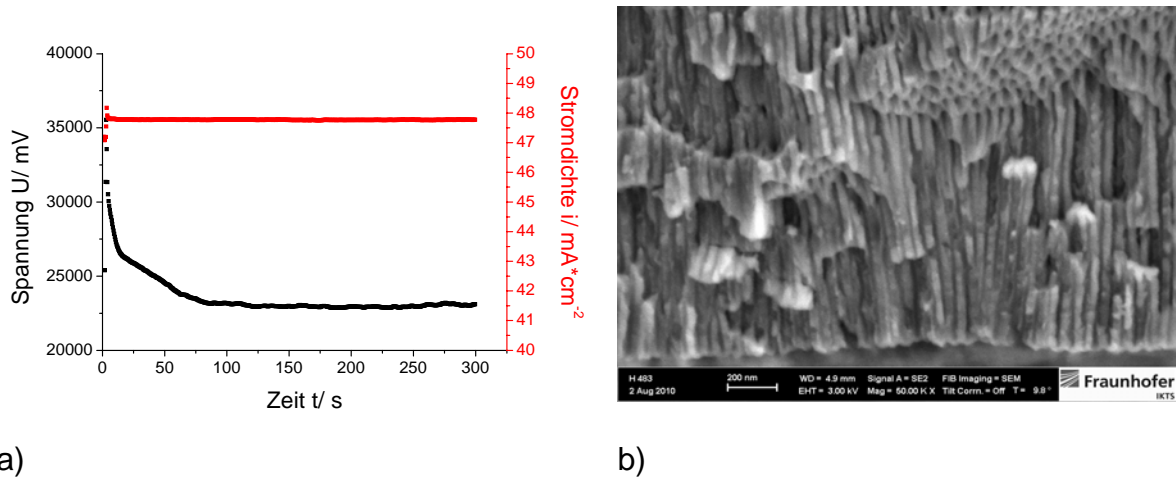


Abb. 4.7.15: Probe mit galvanostatischem Anodisierregime bei 40°C mit a) Strom-Spannungsverlauf und b) FESEM-Aufnahme vom Querschnitt der Oxidschicht.

Um die Partikel zu lokalisieren, wurden sowohl an der Oberfläche als auch in der Schichttiefe (Bruchflächen) EDX-Analysen vorgenommen. Wie die Abb. 4.7.16 zeigt, sind die Partikel an der Oberfläche eindeutig nachzuweisen. Das bedeutet, dass der elektrophoretische Transport der Partikel durch den Elektrolyten funktioniert. Daraus resultiert auch, dass die Funtionalisierung mit PSS wirksam ist und eine negative Oberflächenladung vorliegen muss. Die Kohlenstoffanteile sind wahrscheinlich Verunreinigungen zuzuordnen. Das an der Oberfläche nachzuweisende Schwefelsignal stammt von Sulfatresten aus der Schwefelsäure des Anodisierbades.

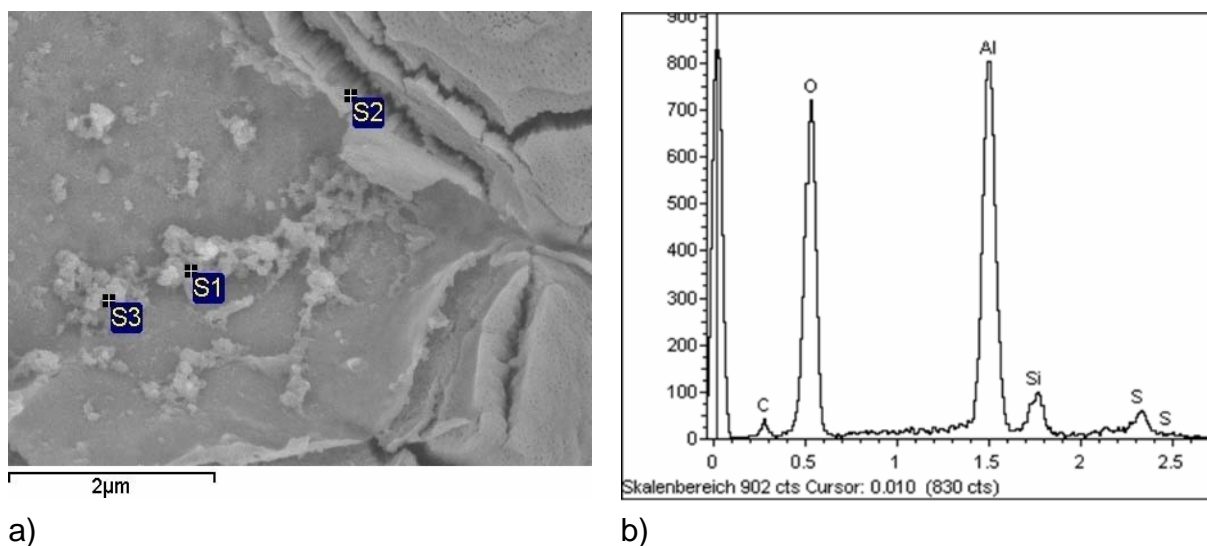


Abb. 4.7.16: a) FESEM-Aufnahme mit b) zugehöriger EDX Messung am Punkt S3 an der Oberfläche.

Die EDX-Aufnahmen der Bruchfläche (Abb. 4.7.17) zeigen ein anderes Bild. So sind zwar auch Sulfatreste der Schwefelsäure in der Porenstruktur nachweisbar, allerdings ist kein Siliziumsignal zu finden, welches einen Hinweis auf den Einbau der SiO_2 -Partikel in der Tiefe wäre. Somit scheint die Porenaufweitung bis dahin nicht den gewünschten Erfolg zu bringen.

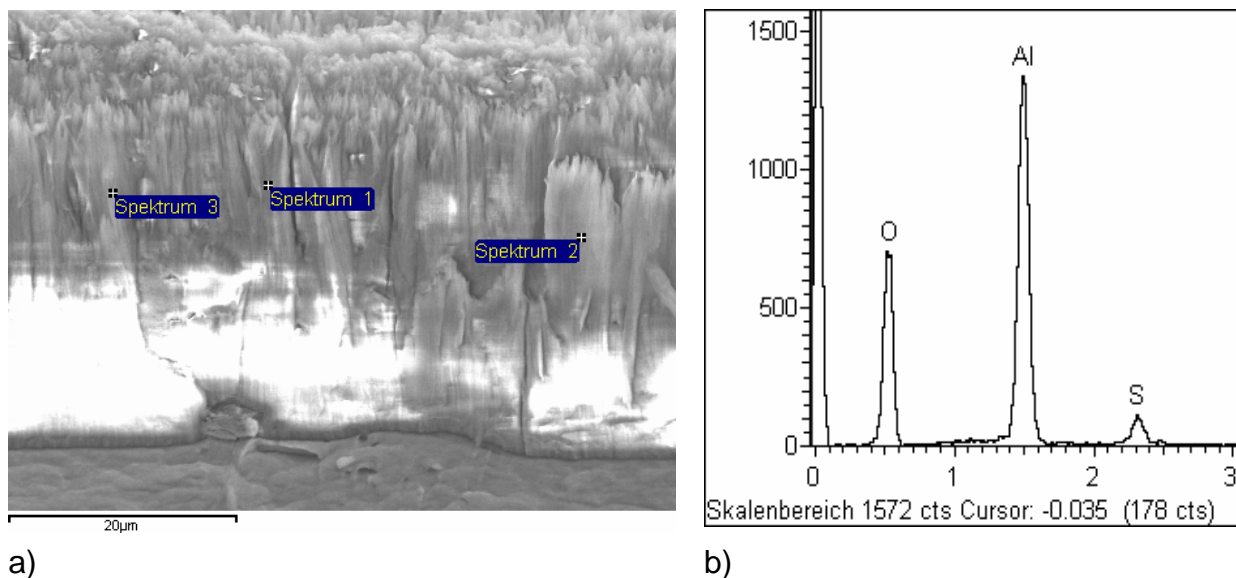


Abb. 4.7.17: a) FESEM-Aufnahme mit b) zugehöriger EDX Messung an der Bruchfläche bei Spektrum 2.

Eine weitere Steigerung der Temperatur zur Aufweitung der Poren scheint nicht zweckmäßig. Um dennoch den Partikeleinbau zu realisieren wurde nach einem Oxidsystem mit deutlich größerem Porendurchmesser gesucht.

4.8 Anodisieren in Phosphorsäure mit modifizierten Partikeln

Beim Phosphorsäure-Anodisieren entstehen a-priori deutlich größere Porendurchmesser als das beim Schwefelsäureanodisieren, insbesondere beim Hartanodisieren, der Fall ist. Deshalb wurden die Versuche zum Partikeleinbau auf modifizierte Phosphorsäureanodisation als Modellsystem übertragen. Die Funktionalisierung wurde ebenfalls mit PSS durchgeführt. Bei der Charakterisierung der Suspension hat sich gezeigt, dass auch unter den Bedingungen einer anderen Säure Partikel mit positiver Oberflächenladung (25mV) erhalten werden. Auch die Badtemperatur von 45°C wirkt sich nicht negativ auf das Zetapotential und die Partikelgrößenverteilung aus. Wie die Abbildung 4.8.1 a) zeigt, sind die Poren deutlich größer als bei der Schwefelsäure. Der Durchmesser von ca. 50nm sollte den Einbau der funktionalisierten Partikel, die bei ca. 5nm liegen, ermöglichen

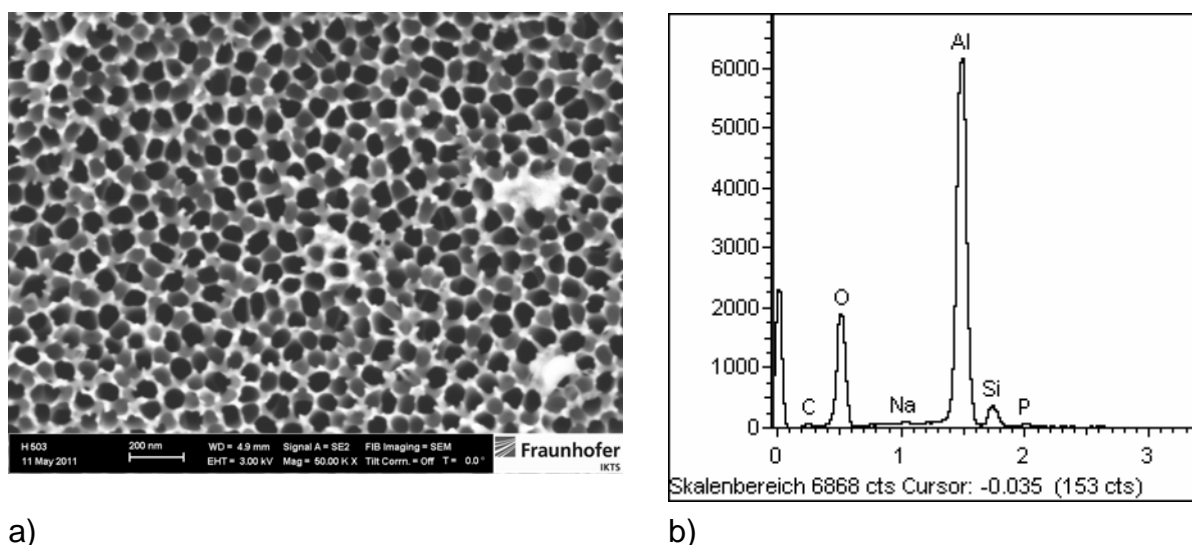


Abb. 4.8.1: a) FESEM-Aufnahme der Oberfläche einer in Phosphorsäure anodisierten Probe mit b) EDX-Spektrum im Bereich der weißen Ablagerungen.

Es liegt nahe, dass es sich bei den weißen Bereichen um Partikelanlagerungen handelt. Auch hier wurden entsprechende EDX-Analysen durchgeführt. Erneut ist das Siliziumsignal, welches auf den Einbau von SiO_2 hindeutet, nachweisbar (Abb. 4.8.1 b)).

Das bedeutet, dass die Partikel an der Oberfläche angelagert wurden. Es stellt sich auch hier die Frage nach dem Einbau von Partikeln in der Schichttiefe. Die Präparation der Proben und die Untersuchungen verliefen wie bereits beschrieben. Abb. 4.8.2 zeigt eine sehr regelmäßige Porenstruktur und eine Schichtdicke von ca. 300nm. Leider konnten auch hier keine Partikel in der Schicht bzw. in den Poren nachgewiesen werden.

Die Porengröße allein scheint also nicht der ausschlaggebende Punkt für die bisher nicht nachgewiesene Einlagerung zu sein. Möglicherweise ist der durch die Funktionalisierung mit PSS bedingte geringe Feststoffgehalt des Elektrolyten eine Ursache dafür, dass sich keine Partikel in nennenswerter Menge in der Schicht befinden. Die Versuche ohne Funktionalisierung bei pH 3 waren wegen der geringen Rücklösung nicht Erfolg versprechend.

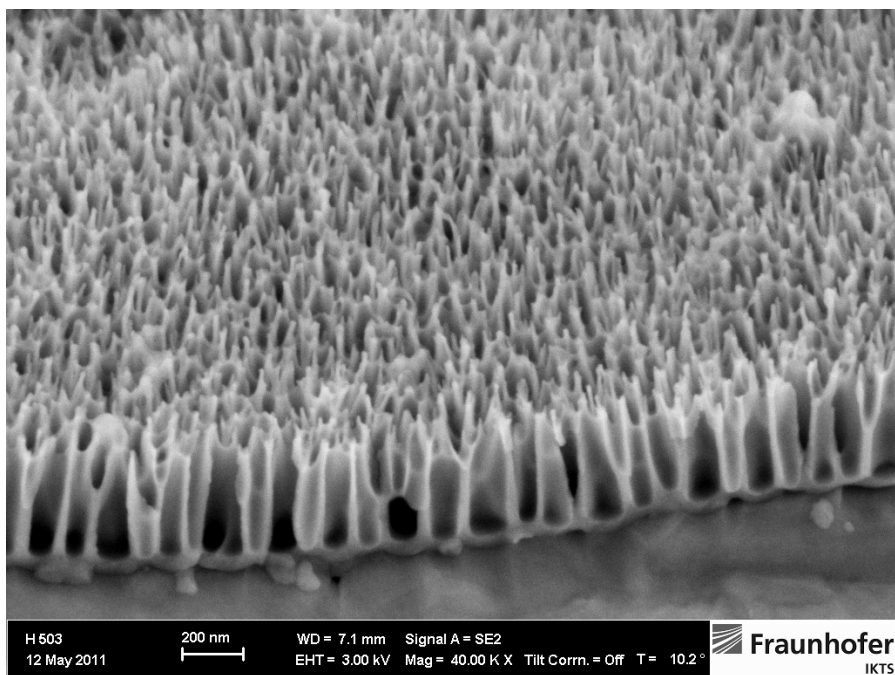
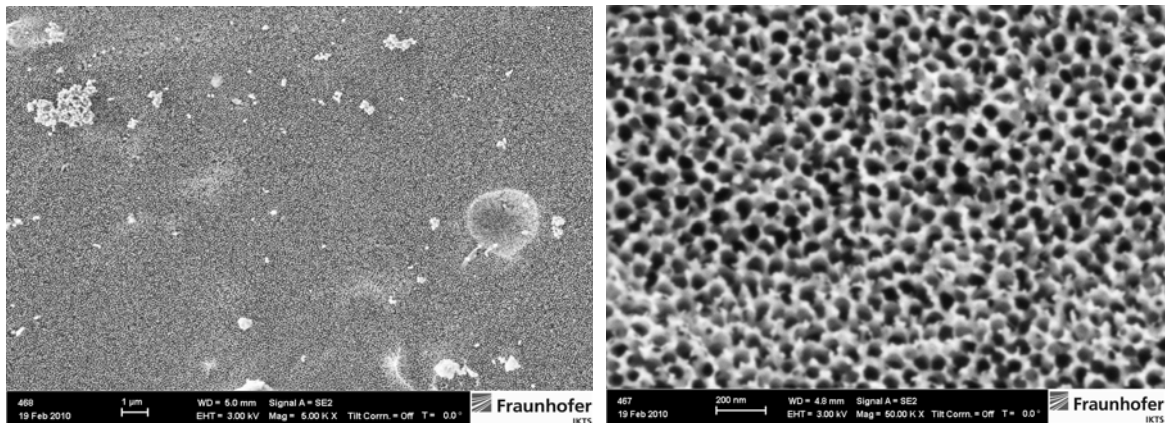


Abb. 4.8.2: FESEM-Aufnahme der Bruchfläche einer in Phosphorsäure anodisierten Probe .

4.9 Anodisieren in Natriumhydroxid mit unmodifizierten Partikeln

Wegen des von Hause aus negativen Zetapotentials der SiO_2 -Partikel in basischen Elektrolyten kann in solchen Bädern mit einer elektrophoretischen Abscheidung gearbeitet werden, ohne auf eine zusätzliche Funktionalisierung durch organische Moleküle zurückgreifen zu müssen. Die Anodisierung im basischen pH-Bereich ist deutlich weniger verbreitet als in sauren Bädern. Nichtsdestotrotz entstehen auch in diesem pH-Bereich wegen der Instabilität des Aluminiumoxides oberhalb eines pH-Wertes von 8 porige Oxidschichten. Es wurde für orientierende Untersuchungen ein Bad bestehend aus Natriumhydroxid und Borax bei pH 11 verwandt. Die Experimente wurden bei 25°C und 40°C mit 50nm großen Partikeln durchgeführt. Generell erscheint eine Badtemperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ geeigneter, da sich, wie zu erwarten, ein größerer Porendurchmesser einstellt. Wie die Abb. 4.9.1 zeigt, ist die Porenstruktur sehr gleichmäßig und die Schichten zeigen eine Morphologie, die vergleichbar der Morphologie von Schichten ist, die in Phosphorsäure anodisiert wurden.

Auf der Oberfläche in Abb. 4.9.1 a) finden sich auch hier Haufwerke von Partikeln, die aber wiederum nicht in der Oxidschicht nachzuweisen sind.



a) Vergrößerung 5000:1

b) Vergrößerung 50000:1

Abb. 4.9.1: FESEM-Aufnahme der Oberfläche einer in Natriumhydroxid und Borax anodisierten Probe.

4.10 Verschleißuntersuchungen zum Vergleich der mechanischen Abriebfestigkeit

Bei den durchgeführten Verschleißtests (Kugel-Platte) wurde mit einer Aluminiumoxidkugel bei einer Last von 10 N gearbeitet. Die Reibwerte wurden über eine Dauer von 3600 s ermittelt. Neben der Bestimmung der Reibwerte an ausgewählten Schichten erfolgte parallel die Messung an reinen Aluminiumproben. Für Verschleißuntersuchungen wurden Hartanodisierschichten ausgewählt, welche über eine Variation des Spannungs-Zeit Regimes hergestellt wurden (Abb. 4.10.1). Bei Probe 454 und 457 wurde eine Rampe in 350s bis 35 V gefahren und anschließend für 200 bzw. 400 s diese Spannung gehalten. Für die Proben 455 und 456 wurde nur eine Rampe bis 35 V gefahren und entweder ohne anschließende Haltezeit der Versuch beendet oder es wurde eine Haltezeit von $t = 200$ s angeschlossen.

Ziel war es über die Variation der Anodisierparameter Schichten mit unterschiedlicher Schichtdicke und Härte herzustellen. So führt eine Erhöhung der Anodisierzeit zu einer Zunahme der Schichtdicke, siehe Probe 454-457.

In der grafischen Darstellung des Reibkoeffizienten über die Zeit in Abb. 4.10.2 lässt sich sehr gut die reibmindernde Wirkung der Schichten (siehe Probe 455, Spur 128 und 134) im Vergleich zu unbeschichtetem Aluminium erkennen. Weiterhin zeigt der Anstieg des Reibwertes den Zeitpunkt, an dem die Schicht bis auf das Grundmaterial durchgerieben ist. Auch nach dem Durchreiben der Schicht kann man einen positiven Effekt der Hartanodisierschicht erkennen. Es treten keine so hohen Schwankungen der Reibzahl wie bei reinem Aluminium auf (kein Slip-Stick Effekt), eine Ausnahme bildet die Probe 456.

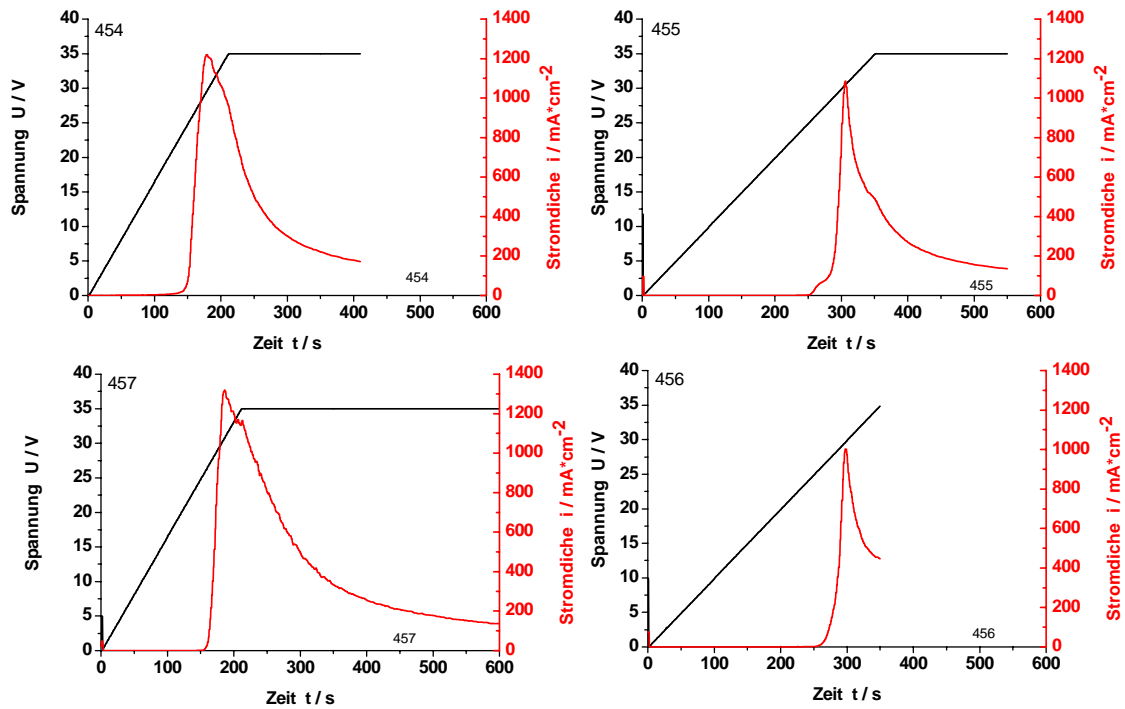
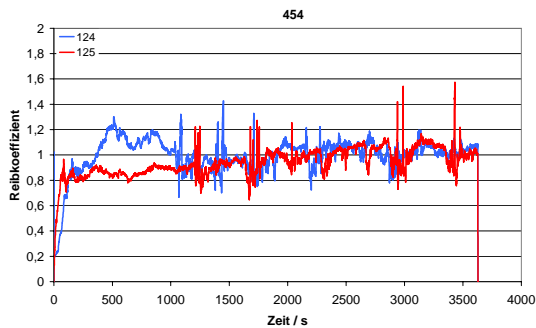
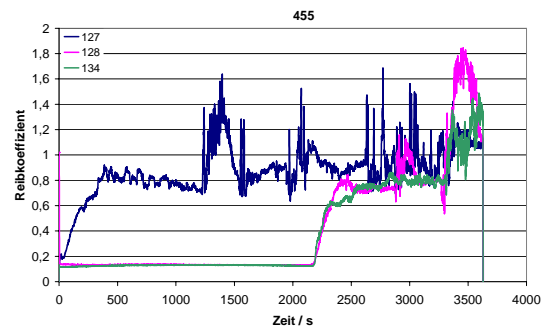


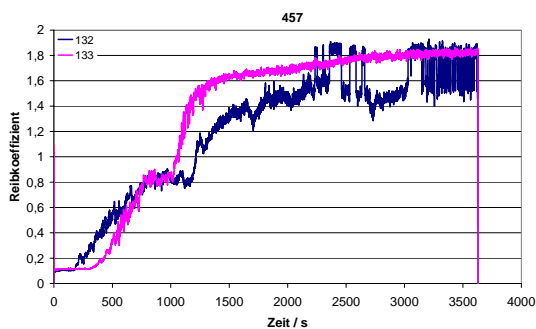
Abb. 4.10.1: Anodisierregime von 4 klassisch hartanodisierten Proben .



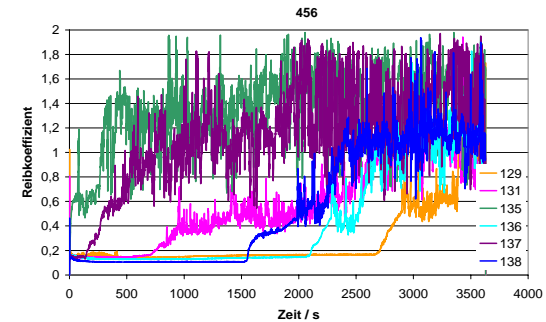
Dicke: $\sim 64\mu\text{m}$ $\text{HV}_{0,01}: 524 \pm 14$



Dicke: $\sim 47\mu\text{m}$ $\text{HV}_{0,01}: 587 \pm 25$



Dicke: $\sim 105\mu\text{m}$ $\text{HV}_{0,01}: 189 \pm 45$



Dicke: $\sim 23\mu\text{m}$ $\text{HV}_{0,01}: 543 \pm 20$

Abb. 4.10.2: Reibkoeffizient-Zeit-Diagramm, Schichtdicke und ermittelte Härtewerte an hartanodisierten Proben.

Nach diesen Vorversuchen wurden Schichten untersucht, die in partikelhaltigen Bädern anodisiert wurden. Auch wenn bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, ob und wo sich die Partikel in der Schicht befinden, ist es dennoch sinnvoll zu untersuchen, ob sich ein indirekter Nachweis durch eventuelle Verbesserungen der Schichteigenschaften ergibt.

Deshalb wurden auch Reibtests an Schichten, welche in der Anodisierlösung 5-8 Gew.-% Partikel enthielten, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.10.3 dargestellt.

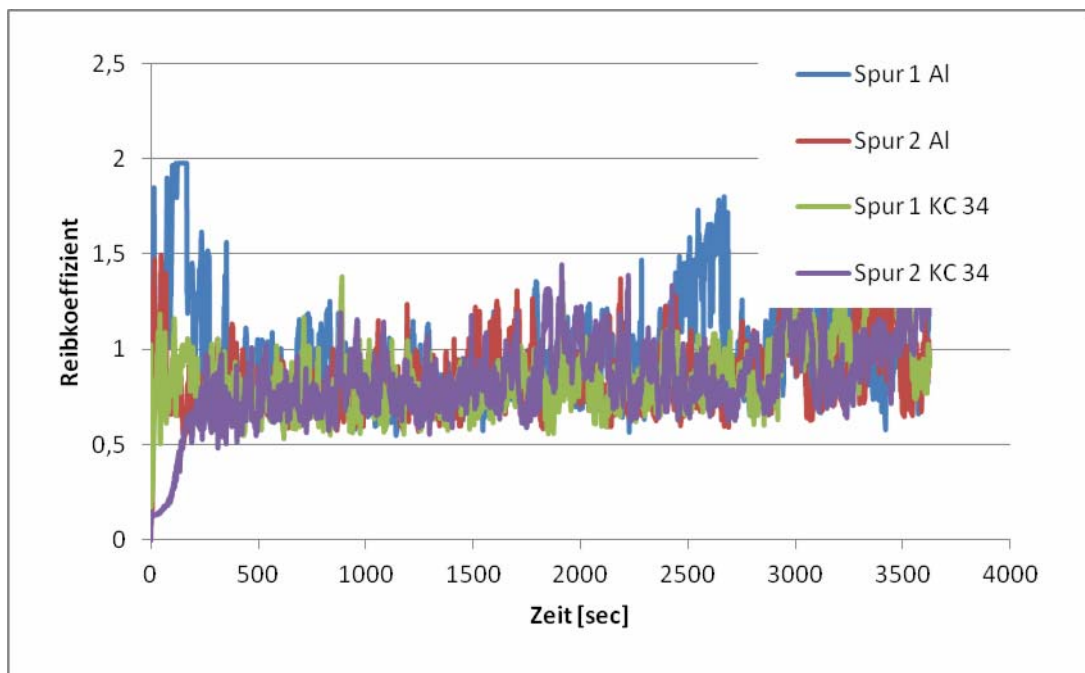


Abb. 4.10.3: Reibkoeffizient-Zeit-Diagramm

Bei diesen Versuchen konnte keine reibmindernde Wirkung der Anodisierschicht beobachtet werden. Auch ein Einfluss der Partikel in der Anodisierlösung ließ sich nicht erkennen. Ursache für das Verhalten könnte u.a. die zu gering gehaltene Schichtdicke sein. Außerdem wurden als Modellsystem amorphe SiO_2 Partikel eingesetzt, die gegenüber den angestrebten kristallinen Partikeln eine deutlich geringere Festigkeit aufweisen.

5 Zusammenfassung

Es wurden zunächst Abscheidungen von wässrigen Levasil-Dispersionen (Durchmesser ca. 50 nm) bei pH 9 und einer Leitfähigkeit von ca. 0,7 mS/cm durchgeführt. Der Anteil der Partikel an der Dispersion betrug hierbei 1,5 Gew.-%. Bei einer Spannung von bis zu 2 V werden große Mengen der SiO_2 -Partikel auf der Aluminiumoberfläche (AA1050) abgeschieden. Bei einer Spannung von bis zu 30 V

ergibt sich eine wesentlich geringere SiO_2 -Abscheidung, was wahrscheinlich auf die Wasserelektrolyse und die dadurch bedingte Gasentwicklung an den Elektroden zurückzuführen ist. Es wurde daraufhin eine Abscheidung bei modulierter Spannung (wechselnd zwischen 2 V und 30 V) durchgeführt. Die abgeschiedene SiO_2 -Menge liegt dabei zwischen den Mengen des Versuches bei 2 V und bei 30 V. Durch Zugabe von Na_2SO_4 wurde die Leitfähigkeit der Lösung auf 30 mS/cm gesteigert. Nach einer erneuten Abscheidung bei modulierter Spannung (zwischen 2 V und 30 V) in dieser höher leitfähigen Lösung wurden nur vereinzelt SiO_2 -Partikel auf der Aluminiumoberfläche beobachtet. Daraus wird geschlossen, dass eine hohe Leitfähigkeit für die Partikelabscheidung nachteilig ist.

Zur Abscheidung der Nanopartikel bei pH 0 ist eine Oberflächenmodifizierung notwendig, da die Partikel durch Zugabe von H_2SO_4 an der Oberfläche protoniert werden. Sie weisen dann ein positives Zetapotential auf, das eine Abscheidung auf der Anode nur in sehr geringem Maße erlaubt. Zur Oberflächenmodifizierung wurde der starke Polyelektrolyt Na-Polystyrolsulfonat ausgewählt. Dieser Polyelektrolyt besitzt auch bei pH 0 noch eine negative Ladung und adsorbiert an der positiv geladenen Partikeloberfläche. Durch die Modifizierung kann ein negatives Zetapotential bei pH 0 sowohl für Levasil-Partikel (sphärisch, ca. 50 nm) als auch für Borcarbid-Partikel (Plättchen, ca. 250 nm), Siliziumkarbid und mesoporöses SiO_2 eingestellt werden. Durch dynamische Lichtstreuung wurde nachgewiesen, dass die Größenverteilung der Nanopartikel durch das Ansäuern auf pH 0 und die Oberflächenmodifizierung der Partikel nur geringfügig verändert wird. Zusätzlich wurden mesoporöse SiO_2 -Nanopartikel hergestellt, in deren Poren Inhibitor adsorbiert und so in die Anodisierschichten eingebaut werden soll. Die Synthese erfolgt durch Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in einer Ethanol-Wasser-Mischung unter Zugabe eines Tensids. Es wurden Partikelgrößen von ca. 80 nm und von ca. 300 nm hergestellt. Die Oberfläche der mesoporösen Nanopartikel wurde mittels N_2 -Adsorptionsmessung bestimmt und liegt bei ca. 600 – 1000 m^2/g .

Die Anodisierung von Aluminium (AA1050) in Schwefelsäure bei pH 0 wurde am KWI in ähnlicher Weise wie am IKTS durchgeführt. Es wurde eine zweistufige Spannungs-Rampe mit schnellem Anstieg auf 20 V und langsamerem Anstieg bis auf 30 V eingestellt. Unter diesen Bedingungen war aber kein Partikeleinbau der mit Na-Polystyrolsulfonat modifizierten Levasilpartikel erkennbar. Daraufhin wurde die oben schon erwähnte modulierte Spannung (wechselnd zwischen 2 V und 30 V) während des Anodisierens eingestellt. Bei diesen Versuchen wurden zwar Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche der SiO_2 -Schicht festgestellt, die auf einen Partikeleinbau hinweisen, in der Bruchfläche wurde aber kein erhöhter Si-Gehalt festgestellt. Daraufhin wurden die Proben galvanostatisch mit modulierter Stromdichte hergestellt. Bei PSS-modifiziertem Levasil 200/40 und Levasil 500/15 wurde so ein Si-Gehalt von maximal ca. 15 at-% bzw. ca. 1,3 at-% im oberen Teil der

Anodisierschicht erreicht. Die Versuche bei pH-Werten von 1 und 3 waren bezüglich der Ausbildung des Oxides nicht zielführend. Eine Erhöhung der Temperatur beim Schwefelsäureanodisieren führt zwar zu Porenaufweitung, scheint aber den Partikeleinbau nicht wesentlich zu fördern. Der Einsatz von nicht funktionalisierten Partikeln bei einem pH-Wert von 11 brachte ebenfalls nicht das gewünschte Ergebnis. Eine Steigerung der Verschleißfestigkeit konnte trotz Partikelbelegung an der Oberfläche nicht festgestellt werden. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob dieser Si-Gehalt tatsächlich durch die Einlagerung von Nanopartikeln in die Anodisierschicht verursacht wird, die durchgeführten Vergleichsmessungen sprechen jedoch dafür.

6 Ausblick

Es müssen noch weitere Versuche zum Einfluss der Partikelgröße und Partikelkonzentration im Zusammenhang mit der Funktionalisierung sowie zur Einstellung des Strom-Spannungs-Regimes durchgeführt werden, um den Partikeleinbau zu optimieren. Es wird hierbei erwartet, dass sich eine höhere Partikelkonzentration und ein kleinerer Partikeldurchmesser positiv auf eine vermehrte Partikeleinlagerung auswirken. Der Einfluss der Temperatur auf den Prozess ist ebenfalls noch genauer zu untersuchen wobei sich die höheren Porendurchmesser als Folge der höheren Temperaturen positiv auswirken sollten. Anschließend müssen an den Anodisierschichten mit eingelagerten Nanopartikeln Härte- und Korrosionsuntersuchungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind mit reinen Anodisierschichten zu vergleichen. Weiterhin ist die Einlagerung der mesoporösen SiO₂-Nanopartikel und der Borkarbid-Partikel geplant.

7 Experimentelles

Verwendete Aluminiumlegierungen und deren Vorbehandlung. Als Probenmaterial wurden AA 1050 und AA 5457 verwendet. Die Proben wurden auf die Größe 70 mm x 20 mm zugeschnitten. Zur Vorbehandlung wurden die Proben zunächst mit Schleifpapier der Körnung 800, der Körnung 1200 und anschließend der Körnung 2400 behandelt, bis die Oberfläche gleichmäßig spiegelnd aussah.

Dann wurden die Proben bei 70 °C für 900 s in eine kommerzielle Entfettungslösung aus 25 g P3-almeco 18 in 500 ml H₂O eingetaucht. Nach anschließendem Spülen mit Wasser wurden die Proben bei 60 °C für 90 s in eine ebenfalls kommerzielle Beizlösung aus 25 g P3-almeco 51 in 500 ml H₂O eingetaucht. Die erforderliche Beizzeit wurde in einer Beizreihe ermittelt (Abb 7.1).

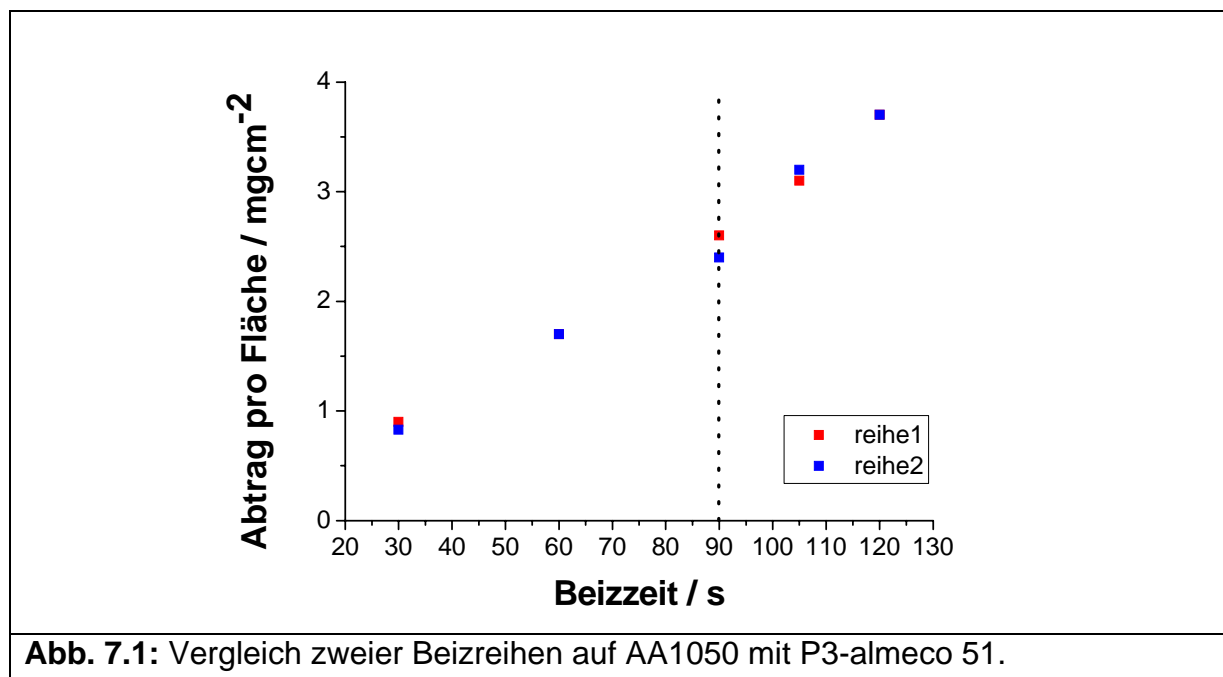


Abb. 7.1: Vergleich zweier Beizreihen auf AA1050 mit P3-almeco 51.

Die Proben wurden dazu nach den jeweiligen Beizzeiten einer Gravimetrischen Untersuchung unterzogen. Dabei wurden 90s als sinnvoll erachtet um einen adäquaten Abtrag und die damit einhergehende Verminderung von Oberflächendefekten zu erreichen.

Nach nochmaligem Spülen wurden die Proben bei Raumtemperatur getrocknet ohne weitere Vorbehandlung für die Experimente eingesetzt.

Anodisierung. Die Aluminiumproben AA1050 und AA5457 wurden in einer Drei-Elektroden-Anordnung mit einer IM 6 der Firma Zahner Electric oder einem PUG 120V-10A des Ingenieurbüro Peter Schrems nach obiger Vorbehandlung anodisiert. Die Anodisierung wurde in einer Teflonform durchgeführt und die anodisierte Fläche betrug 1,76 cm². Die Anodisierungsdauer lag zwischen 600 s und 1000 s.

Verwendete Chemikalien und Nanopartikel: Alle eingesetzten Chemikalien werden in den gebräuchlichen Qualitäten (p. a.) von den Firmen Carl Roth, Sigma-Aldrich, Fluka und Riedel bezogen und soweit nicht anders vermerkt ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten wässrigen SiO₂-Dispersionen der Firma H. C. Starck GmbH mit der Bezeichnung Levasil 200/40 bzw. Levasil 500/15 haben einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% bzw. 15 Gew.-% und eine Oberfläche von 200 m²/g bzw. 500 m²/g. Die verwendeten B₄C- und SiC-Pulver wurden von der Firma Ionic Liquid Technologies GmbH bezogen. Das mesoporöse SiO₂-Pulver wurde von Nanostructured and Amorphous Materials Incorporated geliefert.

Partikelcharakterisierung. Die Bestimmung der Größenverteilung und des Zetapotentials wurde mit dem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments GmbH durchgeführt. Die SiO₂-Dispersionen wurden in den jeweils angegebenen Konzentrationen vermessen. Die Borkarbid-Dispersionen mussten für die Größenmessung auf 1 Gew.-% und für die Zetapotentialmessung auf 0,05 Gew.-% verdünnt werden. Bei Dispersionen mit Leitfähigkeiten ab 0,5 mS/cm kann bei der Zetapotentialmessung durch Anlegen einer Spannung von bis zu 150 V ein Strom in solcher Höhe erzeugt werden, dass ein Erwärmen der Probe unvermeidbar wird. In diesen Fällen wird die Spannung manuell auf einen Wert von 2-5 V eingestellt.

Rheologische Messungen. Die rheologischen Messungen wurden an einem Rheometer DV-III Ultra der Firma Brookfield bei Drehzahlen von 20 – 50 min⁻¹ durchgeführt.

Herstellung der modifizierten Dispersionen. Das Na-Polystyrolsulfonat ($M_w=70000$ g/mol) der Firma Sigma-Aldrich wurde zunächst in einer Konzentration von 5-10 Gew.-% in Wasser gelöst. Dann wurden die Levasil-Dispersionen bzw. die mit Ultraschallfinger (UW 2200, Bandelin electronic) dispergierten Nanopartikelpulver bis zur gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt. Der pH-Wert wurde unter Rühren mit 40%iger H₂SO₄ auf null eingestellt. Dann wurde die PSS-Lösung langsam und unter Rühren zugetropft.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ W. Jelinek, "Oberflächenbehandlung von Aluminium" Eugen G. Leuze Verlag Saalgau/Württ. 1997, S.453ff.
- ² M. Josefowicz, Metal Finishing **103** (2002) 39.
- ³ P. Kurze, Galvanotechnik **101** (2003) 2.
- ⁴ L. Rama Krishna, A. Sudha Purnima, G. Sundararajan: Wear **261** (2006) 1095.
- ⁵ D.R. Gabe, Metal Finishing **100** (2002) 52.
- ⁶ W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, Nature Materials **5** (2006) 741.
- ⁷ R. Fließwasser, Funktionelle Metallveredlung Deutschland GmbH, persönliche Mitteilungen.
- ⁸ J.M. Kape in "Hard Anodizing of Aluminium", A.W. Brace (Ed.), Technicopy Limited, Stonehouse UK1987, S.1-7.
- ⁹ S. Kaßner, BWB Nehlsen Flugzeuggalvanik Dresden, persönliche Mitteilung
- ¹⁰ K. Yokoyama, H. Konno, H. Takahashi, M. Nagayama: „Advantages of Pulse Anodizing“, Plating and Surface Finishing (1982) 62.

- ¹¹ K. Okuba, D. Toba, Y. Sakura, J. Metal Finishing Soc. J. (1988) 512.
- ¹² A. Deacon Juhl: AAC San Francisco 2003 unter <http://www.aluconsult.dk/artikler/Paper%20-%20AAC%20september.pdf> 30.01.2008.
- ¹³ L. Besra, M. Liu, Prog. Mater. Sci. **52** (2007) 1.
- ¹⁴ Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim, P. S. Nicholson, J. Mater. Sci. **39** (2004) 787.
- ¹⁵ O. O. Van der Biest, L. J. Vandeperre, Annu. Rev. Mater. Sci. **29** (1999) 327.
- ¹⁶ B. Ferrari, R. Moreno, Mater. Lett **28** (1996) 353.
- ¹⁷ J. Tabellion, R. Clasen, J. Mater. Sci. **39** (2004) 803.
- ¹⁸ V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, Microporous Mesoporous Mater. **125** (2009) 170.
- ¹⁹ M. Song, J. Song, A. Ning, B. Cui, S. Cui, Y. Zhou, W. An, X. Dong, G. Zhang, Mater. Sci. Eng. C **30** (2010) 58.
- ²⁰ J.-F. Chen, H.-M. Ding, J.-X. Wang, L. Shao, Biomaterials **25** (2004) 723.
- ²¹ M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Microporous Mesoporous Mater. **27** (1999) 207.
- ²² C.-F. Cheng, W. Zhou, D. H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves, L. F. Gladden, J. Chem Soc., Faraday Trans. **93** (1997) 359.
- ²³ A. Kumar, L.D. Stephenson, J.N. Murray, Prog. Org. Coat. **55** (2006) 244.
- ²⁴ A. Hikasa et al., Mat. Res. Innovat. **8** (2/2004) 84.
- ²⁵ K. Aramaki, Corr. Sci. **47** (2005) 1285.
- ²⁶ K. Aramaki, Corrosion **56** (2000) 901.
- ²⁷ D. Shchukin, H. Möhwald, Adv. Funct. Mater. **17** (2007) 1451.
- ²⁸ T. Ohtsuka, M. Iida, M. Ueda, J. Solid State Electrochem. **10** (2006) 714.
- ²⁹ V. Palanivel, Y. Huang, W.J. van Ooij, Prog. Org. Coat. **53** (2005) 153.
- ³⁰ S.V. Lamaka et al., Prog. Org. Coat. **58** (2007) 127.
- ³¹ K. Kamada et al., Electrochem. Solid-State Lett. **7** (2004) B25.
- ³² K. Kamada et al. J. of Materials Chem. **15** (2005) 3388.
- ³³ M. Maejima et al., Surface and Coatings Technology **132** (2000) 105.
- ³⁴ J. Kecht, Colloidal porous Nanoparticles – Synthesis and Functionalization of Nanostructured Aluminosilicates and Silicas, Dissertation, München, 2008.
- ³⁵ C.-Y. Lai, B. G. Trewyn, D. M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija, V. S.-Y. Lin, J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 4451.
- ³⁶ T. Aerts, I. De Graeve, H. Terryn, Electrochim. Acta **54** (2008) 270.
- ³⁷ M. Schneider, C. Lämmel, C. Heubner, A. Michaelis; Materials and Corrosion **63** (2012) zunächst nur online unter DOI: 10.1002/maco.201106129