

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 20627BG

Thema

Optimierung plasmaelektrolytisch erzeugter keramischer Oxidschichten auf Magnesiumwerkstoffen durch ein verbessertes Zusammenspiel des Strom-Spannungs-Regimes und angepassten Inhibitoren

Berichtszeitraum

01.02.2020 - 30.04.2023

Forschungsvereinigung

DECHEMA - Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main

Forschungseinrichtung(en)

Forschungsstelle 1 (FSt. 1): DECHEMA Forschungsinstitut, Theodor-Heuss-Allee 25,

60486 Frankfurt am Main

Forschungsstelle 2 (FSt. 2): Fraunhofer-Gesellschaft e.V.

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Winterbergstr. 28,

01277 Dresden

Inhalt

1 Untersuchungen von verschiedenen Dispersionen/Suspensionen (DFI)	4
1.1 Suspension mit Bentonit	4
1.2 Suspension mit Hydroxylapatit	5
1.3 Dispersion mit Sepiolith (Meerschaum)	6
2 Beladung der Sepiolithfasern mit Inhibitoren (DFI)	6
2.2 Vorversuche/Inhibitorscreening	7
2.2.1 Schwermetallionen	7
2.2.2 Phosphat und Phosphatester	8
2.2.3 Sonstige Substanzen	9
2.3 Beladung der Sepiolithfasern mit Ce^{3+} -Ionen	10
2.3.1 Beladung von Natursepiolith	10
2.3.2 Beladung von chemisch behandeltem Sepiolith	11
2.4 Beladung mit organischen Inhibitoren	11
2.5 Freisetzung des Inhibitors aus dem beladenen Sepiolith	16
3 Aufbau eines speziellen Durchflusszellenmessplatzes für die PEO (IKTS)	17
4 Untersuchung zum Einfluss der Stromdichte und der Frequenz auf die Schichtbildung (IKTS)	18
4.1 PEO mit Rechtecksignalform	27
4.2 Untersuchungen zum Einbau von Meerschaum in die PEO Schichten	30
4.2.1 Suspensionsherstellung	30
4.2.2 Einbau von inhibitorbeladenem Meerschaum in die PEO-Schichten	33
5 Visuelle Beobachtung und Wärmeentwicklung (IKTS)	36
6 Werkstoffanalytische Untersuchungen (IKTS + DFI)	39
6.1 XRD-Untersuchungen am Fraunhofer IKTS	39
6.2 XRD-Untersuchungen am DECHEMA-Forschungsinstitut	41
6.3 REM/EDX-Untersuchungen (IKTS + DFI)	42
7 Elektrochemische Untersuchung der PEO-Schichten	42
7.1 Linear Sweep Voltammetrie (IKTS)	42
7.2 Korrosionstests (IKTS)	48
7.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (DFI)	49
8 Badalterung (IKTS)	50
8 Projektfazit	52
9 Verwendung der Zuwendung	52

10 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	52
11 Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten	53
12 Gegenüberstellung der Ziele des Antrags mit den erzielten Ergebnissen	53
13 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	55
14 Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts	57
15 Tagungsbeiträge	57
16 Veröffentlichung	57
17 Schutzrechte	58
18 Förderhinweis.....	58

1 Untersuchungen von verschiedenen Dispersionen/Suspensionen (DFI)

Zu Beginn des Projektes wurden Suspensionen mit potenziell geeigneten Inhibitorträgern in einem wässrigen Elektrolyten (bestehend aus 10 g/L KOH, 10 g/L Na₂SiO₃) hergestellt. Getestet wurde eine Partikelkonzentration von 5 g/L. Zur Suspensionsherstellung kam ein Ultraschall-Homogenisator HD 2200 Sonoplus von Bandelin bei 60 % der Geräteleistung (120 W) zum Einsatz. Als Gefäß wurde eine Rosettenzelle verwendet. Anschließend wurde die Agglomeration, die Partikelgröße und das Zetapotential am Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments untersucht. Längerfristig stabile Systeme wurden nach dem Dispergieren in einem 100 ml Standzylinder über 28 Tage stehen gelassen und das Sedimentieren der Partikel anhand der groben Phasengrenze untersucht.

1.1 Suspension mit Bentonit

Die Untersuchung von Bentonit-Suspensionen war nur mit einer Verdünnung um den Faktor 10 möglich (1 g/L KOH, 1 g/L Na₂SiO₃, 0,5 g/L Bentonit). Das gemessene Zetapotential in diesem Elektrolyten betrug -35 bis -42 mV, der Z-Average etwa 600 nm (200 s nach Ultraschall). Durch Agglomeration stieg dieser Wert nach 750 s auf 700 – 13000 nm an. Dies konnte auch durch den Einsatz diverser Additive (Tenside/Emulgatoren/Polymere, siehe Tabelle 1) nicht verhindert werden.

Tabelle 1 Eingesetzte Additive mit Konzentrationsbereich für Bentonit

Additive	Konzentrationsbereich (mg/l)
Tamol NN 8906	100 – 1600
Triton H-66	10 - 160
SDS	5 - 80
DOLAPIX CE 64	10 - 640
DOLAPIX PC 75	10 - 160
Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88)	10 - 320
Pluronic F-127	10 - 640
Polyvinylpyrrolidon (PVP)	10 – 640

Außerdem kommt es durch die Additive Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Pluronic F-127 zu einer Verschiebung des Zetapotentials in positive Richtung (Abb.1). Dies ist jedoch nicht gewünscht, da die elektrostatische Stabilisierung der Partikel abnimmt und eine Agglomeration schneller ablaufen kann. Dagegen erhöhen PVP und Mowiol 4-88 die Stabilität der Suspension auf über 2 Tage, wie aus dem Standzylinderversuch in unverdünntem Elektrolyten zu sehen ist (Abb.2).

Bentonit ist aufgrund seiner Eigenschaften ein eher ungeeigneter Kandidat für das Projekt.

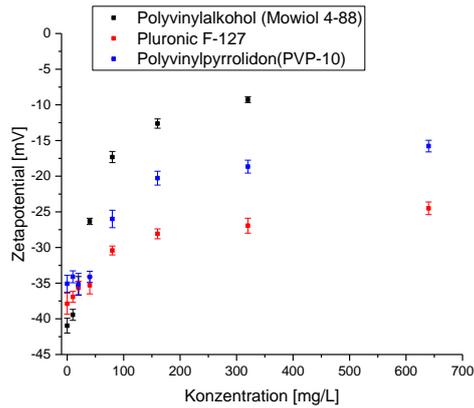


Abbildung 1 Zetapotential in Abhängigkeit der Additivkonzentration.

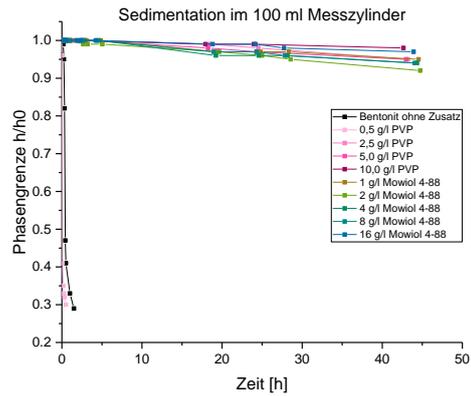


Abbildung 2 Suspensionsstabilität in Abhängigkeit der Additivkonzentration.

1.2 Suspension mit Hydroxylapatit

Die Untersuchung von Hydroxylapatit-Suspensionen war nur mit einer Verdünnung um den Faktor 10 möglich (1 g/L KOH, 1 g/L Na_2SiO_3 , 0,5 g/L Hydroxylapatit). Das gemessene Zetapotential in diesem Elektrolyten betrug -30 bis -40 mV. Die ausgewählten Additive (Tabelle 2) haben keinen signifikanten Einfluss auf das Zetapotential.

Tabelle 2 Eingesetzte Additive mit Konzentrationsbereich für Hydroxylapatit

Additive	Konzentrationsbereich (mg/l)
Tamol NN 8906	50 - 800
Triton H-66	50 - 800
Neoxalin NHX 63	100 - 800
DOLAPIX CE 64	50 - 800
DOLAPIX PC 75	10 - 100
Mowiol 4-88	50 - 800
PVP	50 - 800

Mit Triton H-66, DOLAPIX CE 64 und DOLAPIX PC 75 wurden jeweils Versuche unverdünnt im Standzylinder durchgeführt. Diese Suspensionen sind sehr instabil und setzten sich schnell ab. Weitere Versuche mit Hydroxylapatit wurden aufgrund der geringen Erfolgsaussichten eingestellt.

1.3 Dispersion mit Sepiolith (Meerschaum)

Sepiolith-Dispersionen konnten unverdünnt mit dem Zetasizer analysiert werden. Das Zetapotential war im Elektrolyten stark negativ mit einem Wert von $-54,7 \pm 4,3$ mV. Dies deutet auf eine starke elektrostatische Stabilisierung hin. Die Partikelgröße/Agglomerate konnte jedoch nicht bestimmt werden, da der Zetasizer auf sphärische Partikel ausgelegt ist. Sepiolith hingegen besteht aus Fasern mit einer Länge von einigen Mikrometern und einem Durchmesser von etwa 40 nm (siehe Abb. 3). Die Oberfläche von Sepiolith wurde mit $300 \text{ m}^2/\text{g}$ mittels BET-Analyse bestimmt. Lässt man den dispergierten Elektrolyten im Standzylinder stehen, so zeigt sich eine sehr hohe Stabilität auch nach 28 Tagen (vgl. Abb. 4). Von großem Vorteil ist, dass die Dispersion ohne zusätzliche Additive stabil ist. Daher ist auch der Einfluss auf die PEO-Spannung und die Entladungen gering. Von allen Kandidaten hat sich somit Sepiolith als erfolgversprechendster Kandidat erwiesen. Deshalb wurde Sepiolith mit diversen Inhibitoren beladen (siehe Kapitel 2.3) und deren Stabilität ebenfalls überprüft (vgl. Abb. 4). Die Beladung scheint in den meisten Fällen keinen Einfluss auf die Stabilität der Dispersion zu haben.

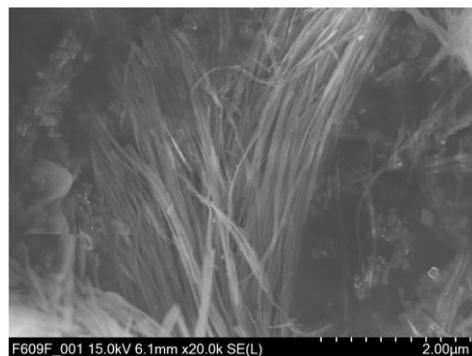


Abbildung 3 Sepiolithfasern unter dem Rasterelektronenmikroskop.

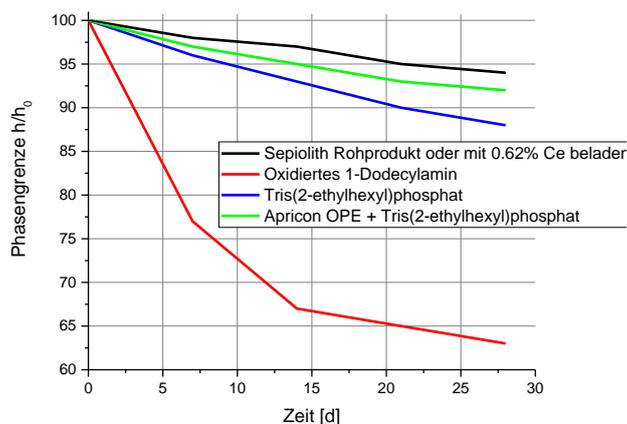


Abbildung 4 Suspensionsstabilität von unbeladenem Sepiolith und mit Inhibitoren beladen.

2 Beladung der Sepiolithfasern mit Inhibitoren (DFI)

Für die Beladung von Sepiolith wurden zwei verschiedene Strategien verfolgt. Einerseits die Einlagerung von organischen Inhibitoren in die Tunnelstruktur des Materials. Hierfür muss der Sepiolith bei Temperaturen über $120 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet werden, um das Kristallwasser aus den Tunneln zu entfernen. Andererseits können andere Metallionen durch Ionenaustausch die

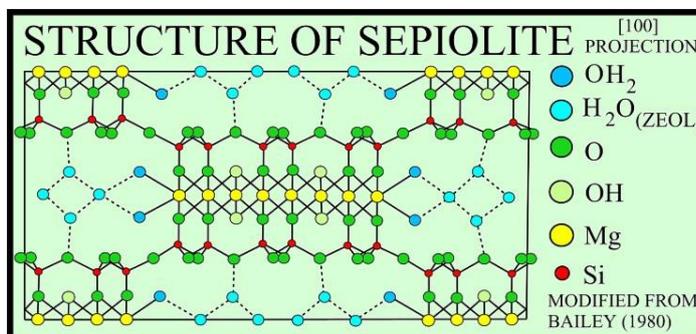


Abbildung 5 Struktureller Aufbau von Sepiolith.
Quelle: L.J. Poppe, V.F. Paskevich, J.C. Hathaway, D.S. Blackwood, A laboratory manual for X-ray powder diffraction, in: US Geological Survey Open-file Report 1 (041), 2001.

Magnesiumionen im Gitter ersetzt werden. Für sehr hohe Beladungen muss allerdings das Material durch Säurebehandlung zerstört werden.

2.2 Vorversuche/Inhibitorscreening

Als Vorversuch wurde die Wasserstoffentwicklung in 0,5%ige NaCl Lösung (500 mL) mit den jeweiligen Inhibitor Kandidaten gemessen, um eine Vorauswahl zu treffen und den Einfluss auf die elektrochemische Korrosion von Magnesium AZ31 zu testen. Die Lösung war mit einer geringen Konzentration an Salzsäure versetzt (0,5 mL 0,5 M HCl). Durch die Ansäuerung verschiebt sich im Laufe des Versuches der pH-Wert durch Korrosion zu höheren Werten. Das Volumen an entstandenem Wasserstoff konnte direkt mit der Menge an korrodiertem Magnesium korreliert werden. Der pH-

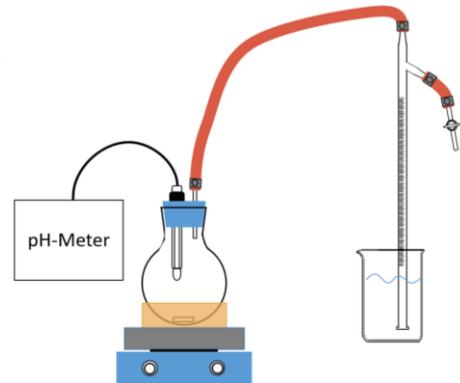


Abbildung 6 Selbstgebautes Eudiometer zur Bestimmung der Wasserstoffentwicklung und des pH-Wertes.

Wert wurde mit Hilfe eines pH-Meters und das entwickelte Wasserstoffvolumen mit Hilfe eines Eudiometers, wie es im Versuchsaufbau in Abbildung 6 zu sehen ist, aufgenommen. Für jede Einzelmessung wurden rechteckigen Probestücken (5 mm x 5 mm x 1,8 mm) eingesetzt, die insgesamt eine Probenoberfläche von 77,4 cm² aufwiesen. Die Wasserstoffentwicklung gegen die Zeit konnte im Anschluss gegen eine E-Funktion gefittet und diese dann abgeleitet werden. Durch die Ableitung konnte die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung (in mL/h) für die jeweiligen Messpunkte bestimmt und gegen die gemessenen pH-Werte aufgetragen werden, wodurch man die pH-abhängige Korrosion erhält. Nachfolgend sind die Ergebnisse dieser Untersuchung in den Unterkapiteln aufgeführt.

2.2.1 Schwermetallionen

Als Schwermetallionen wurden Samarium, Yttrium und Cer getestet. Auffällig ist, dass alle Ionen in gelöster Form korrosionfördernd sind. Wobei dieser Effekt bei Cer-Ionen am geringsten ist. Durch die Korrosion kommt es zu einer Erhöhung des pH-Wertes und die Schwermetallionen bilden Hydroxidniederschläge. Die Entstehung dieser Niederschläge zeigt sich durch einen rapiden Abfall in der Wasserstoffentwicklung, bis zum vollständigen Niederschlag der Ionen. Auffällig ist auch hier, dass der Niederschlag bei Cer bei einem pH-Wert von unter 7 bereits abgeschlossen ist und man von da an eine verminderte Korrosionsrate beobachtet. Insgesamt hat Cer hier am besten abgeschnitten und wurde deshalb als Inhibitor für die Beladung ausgewählt.

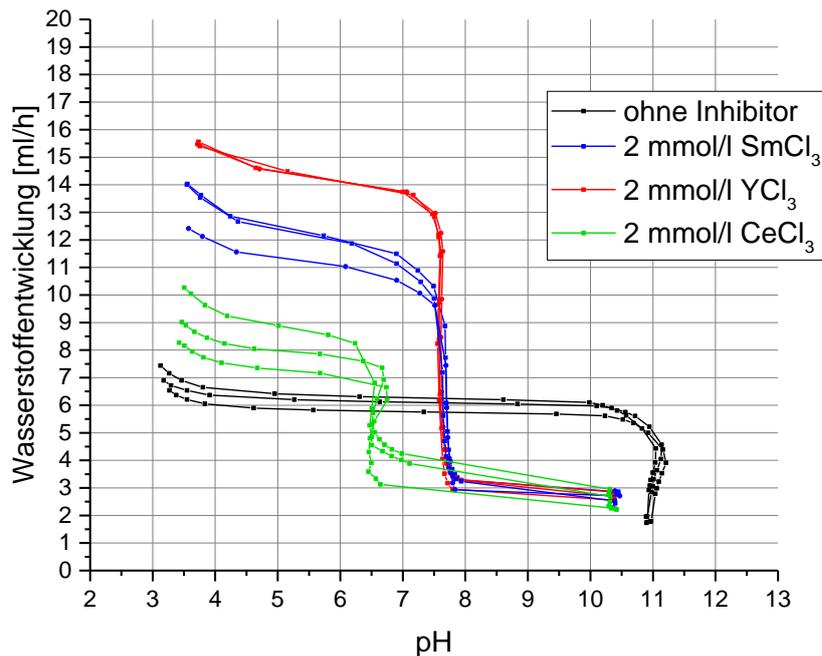


Abbildung 7 Wasserstoffentwicklung der Schwermetallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

2.2.2 Phosphat und Phosphatester

Für die Untersuchungen wurde Natriumdihydrogenphosphat verwendet, welches bei einem Anstieg des pH-Wertes ein Magnesiumphosphat-Niederschlag bildet. Dieser passiviert die Oberfläche des Substrats und verringert somit die Korrosion. Außerdem wurden zwei industrielle Phosphatester-Gemische von Stockmeier Chemie untersucht:

Apricon MPE ist ein Mono-Di-Phosphatestergemisch mit Methylresten, dass herstellungsbedingt auch Phosphorsäure/Phosphat enthält.

Apricon OPE ist eine Mono-Di-Phosphatestergemisch mit 2-Ethylhexylresten am Phosphat. Auffällig ist, dass Apricon MPE sich sehr ähnlich wie ein Phosphat verhält. Dies deutet darauf hin, dass das nicht veresterte Phosphat hier hauptsächlich als Inhibitor wirkt, der Esteranteil hingegen scheint keine Wirkung zu haben. Bei Apricon OPE sieht man über einen weiten pH-Bereich eine Verminderung der Wasserstoffentwicklung. Hierbei ist das Produkt jedoch bei einem pH-Wert unter 4 nicht vollständig gelöst. Das Produkt scheint aufgrund seiner Tensidstruktur als Adsorptionsinhibitor zu wirken.

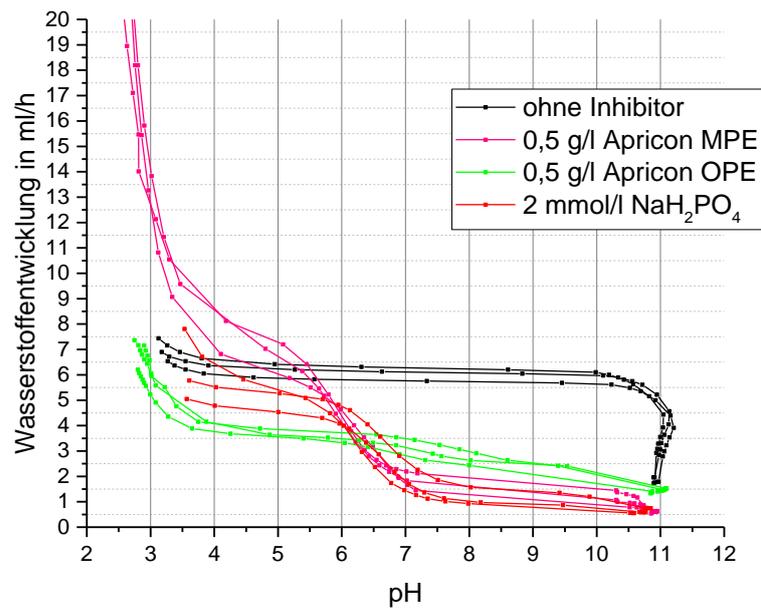


Abbildung 8 Wasserstoffentwicklung der phosphorhaltigen Verbindungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

2.2.3 Sonstige Substanzen

Zusätzlich wurden als Inhibitoren noch 5-Methyl-1H-benzotriazol, Benzimidazol und Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) getestet, wovon jedoch nur das SDBS eine gute Inhibitorleistung zeigt. Aufgrund seiner sehr guten Löslichkeit wird jedoch keine Möglichkeit gesehen, diesen in einem Nanocontainer zu speichern.

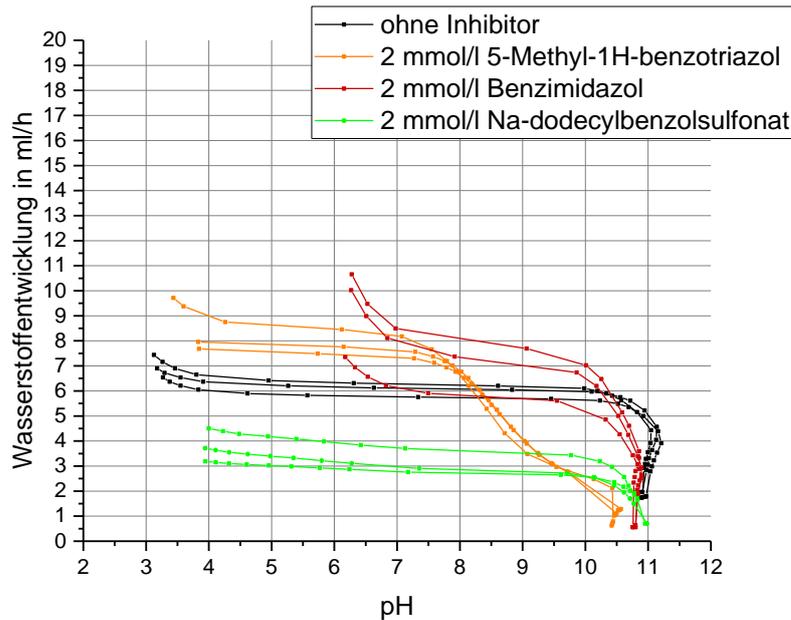


Abbildung 9 Wasserstoffentwicklung weiterer Substanzen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

2.3 Beladung der Sepiolithfasern mit Ce^{3+} -Ionen

Die Beladung der Nanocontainer ist auf vielfältige Weise untersucht worden. Im Naturesepiolith konnte nur eine sehr begrenzte Menge an Cer-Ionen gespeichert werden (0,62%). Durch eine chemische Behandlung der Sepiolithfasern konnte die Speicherkapazität deutlich erhöht werden, allerdings wird dadurch die Struktur von Sepiolith zerstört. Das hierbei entstandene amorphe Silikat weist anschließend auch keine Faserstruktur mehr auf.

2.3.1 Beladung von Naturesepiolith

Für die Beladung wurde jeweils 1 g Sepiolith in 100 mL dest. Wasser aufgeschlämmt, mit 1 ml 1% Salpetersäure auf pH 7 neutralisiert und anschließend mit verschiedenen Konzentrationen an Cer-Ionen versetzt (Konzentrationen: 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 mg/L Ce^{3+}). Nachdem die Mischung für 48 h gerührt wurde, wurde der Sepiolith abfiltriert und in der Lösung die Restkonzentration an Cer mittels ICP-MS gemessen. Dadurch konnte die maximale Adsorption an Cer von 0,62% ermittelt werden. Das Ergebnis wurde durch EDX-Analyse des beladenen Sepiolithen bestätigt.

Für eine ideale Beladung wurde die Prozedur entsprechend angepasst: Dafür wurden 20 g Sepiolith in 1,5 L Wasser aufgeschlämmt und mit 20 mL 1% Salpetersäure auf pH 7 neutralisiert.

Dann wurden 620 mg Cer(III)nitrat Hexahydrat zugegeben und für 48 h gerührt. Anschließend konnte der Sepiolith abfiltriert und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet werden.

2.3.2 Beladung von chemisch behandeltem Sepiolith

Um die Beladung der Nanocontainer mit Cer weiter zu erhöhen, ist es nötig die Magnesium-Ionen aus dem Sepiolith zu entfernen. Dies wurde durch Säurebehandlung mit Schwefelsäure erreicht. Hierfür wurden 100 g Sepiolith in 1,8 L Wasser aufgeschlämmt und anschließend 400 g 20%ige Schwefelsäure hinzugefügt und für 48 h bei 80 °C warm gehalten. Anschließend wurde das Produkt (amorphes Silikat) abfiltriert, gründlich gewaschen (der pH-Wert sollte auf mindestens 5 angestiegen sein) und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet.

Werden nun 25 g des amorphen Silikates in 800 mL dest. Wasser mit 2,25 g Cer(III)nitrat Hexahydrat bei 85 °C für 4 Stunden gerührt, anschließend abgenutscht und getrocknet, erhält man einen Silikat mit 1,4 % Ceranteil.

Werden 25 g des amorphen Silikates mit 75 mL konzentriertem Ammoniak in 800 mL dest. Wasser für 4 h bei 85 °C gerührt, anschließend abgenutscht und bei 120 °C getrocknet, erhält man ein schwach deprotoniertes Silikat. Wird dieses mit 20 g Cer(III)sulfat bei 50 °C für 2 h gerührt, anschließend abgenutscht und getrocknet, erhält man einen Silikat mit 2,3 % Ceranteil. Das amorphe Silikat kann auch vollständig deprotoniert werden. Dies wurde durchgeführt mit 55 g amorphem Silikat, 1 L 21% Natriumethanolat-Lösung und 700 mL absolutem Ethanol. Diese Suspension wurde unter Ausschluss von Luft für 24 h gerührt, anschließend abgenutscht und getrocknet. 40 g des Zwischenprodukts wurden anschließend unter Rühren in eine 100 g/L Cer(III)nitrat Hexahydrat-Lösung bei 80 °C gegeben. Nach 6 h wurde das Produkt abgenutscht und getrocknet. Das Resultat ist ein Silikat mit 26,8 % Massenanteil Cer.

Für eine bessere Übersicht sind die verschiedenen Beladungen in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 Beladung von Sepiolith mit Cerionen

Beladung	Cergehalt	Nachweis
Naturesepiolith	0,62 %	ICP-MS, EDX
Nach Säurebehandlung	1,4 %	EDX
Nach Säurebehandlung + depr. mit Ammoniak	2,3 %	EDX
Nach Säurebehandlung + depr. mit Natriumethanolat	26,8 %	EDX

2.4 Beladung mit organischen Inhibitoren

Für die Beladung wurden 20 g des getrockneten Sepioliths und eine entsprechende Menge des jeweiligen Inhibitors zu einem niedrigsiedenden Lösungsmittel gegeben. Anschließend wurde die Mischung in einen Rundkolben überführt und mit Hilfe eines magnetisch gerührten Wasserbads

auf $T_{\text{soll}} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, um das Lösemittel abzudestillieren. Die entsprechenden Lösungsmittel für die jeweiligen Inhibitoren sind in Tabelle 4

Tabelle 4 Inhibitoren und die dazu eingesetzten Lösungsmittel

Inhibitor	Lösemittel
4 g Oxidiertes 1-Dodecylamin	5 mL dest. Wasser, 3 mL Aceton, 65 mL Triethylamin
2 g Apricon OPE (pH neutralisiert) + 2 g Tris(2-ethylhexyl)phosphat	100 mL Ethanol
4 g Tris(2-ethylhexyl)phosphat	134 mL Petrolether 40/60

Tris(2-ethylhexyl-)phosphat wurde verwendet, da es eine ähnliche Struktur wie Apricon OPE aufweist, jedoch eine geringere Löslichkeit in Wasser besitzt. Dies soll ein „Ausbluten“ des Apricon OPE verzögern. Zusätzlich wurde der Effekt von Tris(2-ethylhexyl-)phosphat auf die Korrosion von Magnesium im Rahmen einer separaten Beladung getestet. Tris(2-ethylhexyl-)phosphat könnte theoretisch durch Esterhydrolyse einen ähnlichen Effekt wie Apricon OPE aufweisen. Tris(2-ethylhexyl-)phosphat wurde aufgrund seiner sehr schlechten Wasserlöslichkeit nicht im Rahmen der Inhibitortests untersucht.

Das verwendete neutralisierte Apricon OPE wurde hergestellt, indem 10 g Apricon OPE in 250 mL dest. Wasser gegeben wurden, woraufhin sich ein $\text{pH} = 2$ einstellte. Der Emulsion wurden 3,5 g KOH zugegeben, um sie zu neutralisieren. Das entstehende Produkt wurde unter Vakuum im Exsikkator getrocknet.

Für die Synthese des oxidierten 1-Dodecylamin, wurde 10 g 1-Dodecylamin als Edukt verwendet, das zunächst mit 100 mL dest. Wasser und 40 g Natriumperoxodisulfat in ein 250 mL Becherglas gegeben wurde. Die Emulsion wurde bei $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 48 h magnetisch gerührt. Zu Beginn wurden insgesamt 3 KOH-Plätzchen zur Neutralisation zugegeben, da sich sonst ein $\text{pH} = 4$ einstellte und die Reaktion somit sehr langsam ablief. Nach dem Rühren erfolgte eine Ansäuerung des Gemischs mit 65 wt% HNO_3 , damit das entstandene Produkt in seiner protonierten Form vorlag, weniger gut wasserlöslich war und aus der Suspension abgetrennt werden konnte. Das entstandene Produkt wurde nach Abschluss der Reaktion abgenutscht, gespült und im Exsikkator getrocknet. Ziel war es 1-Nitrododecan zu synthetisieren, allerdings konnte dies weder durch $^1\text{H-NMR}$, noch durch IR-Spektroskopie bestätigt werden. Die Ergebnisse der IR-Messungen, die einmal mit Hilfe der ATR-Methode und einmal unter Anfertigung eines KBr-Presslings durchgeführt wurden, finden sich in Abbildung 10. Zur Auswertung wird jedoch nur das mit der ATR-Methode aufgenommene Spektrum verwendet, da dieses bessere Transmissionen in Bereichen ohne Banden aufweist. Zusätzlich sind die Banden des Syntheseprodukts im ATR-IR-Spektrum generell besser zu erkennen. Die durchgängig schlechtere Transmission liegt daran,

dass die hergestellten KBr-Presslinge keine gute Durchlässigkeit für IR-Strahlung aufwiesen.

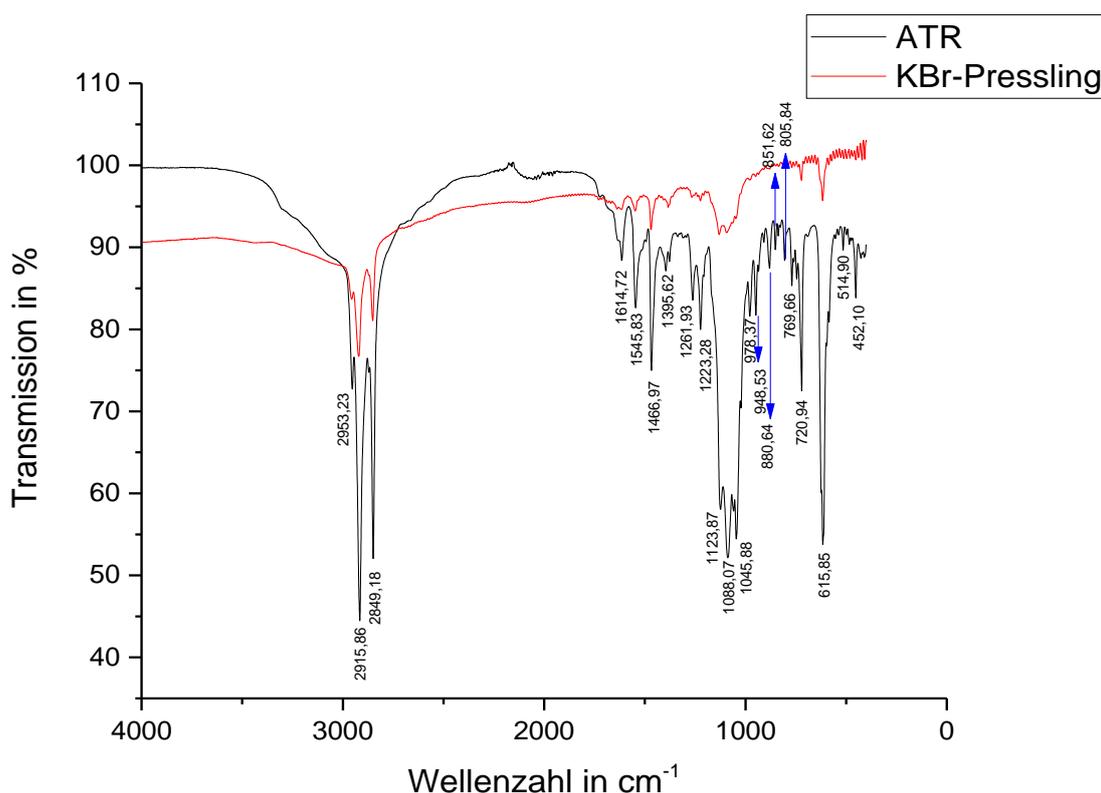


Abbildung 10 IR-Spektren des Oxidationsproduktes von 1-Dodecylamin.

Die Banden der Methylgruppe (-CH₃) und der Methylengruppe (-CH₂-) sind deutlich im Wellenzahlbereich von 2800 cm⁻¹ - 3000 cm⁻¹ zu erkennen, der in der Literatur verzeichnet ist. Wobei die schwächere Bande bei 2953,23 cm⁻¹ der antisymmetrischen Streckschwingung der Methylgruppe zuzuschreiben ist. Die zwei stärkeren Banden bei 2915,86 cm⁻¹ (symmetrische Streckschwingung) und 2849,18 cm⁻¹ (antisymmetrische Streckschwingung) können der Methylgruppe zugeordnet werden.

Die Banden der antisymmetrischen Streckschwingung der Nitrogruppe sollten in einem Wellenzahlbereich von 1560 - 1545 cm⁻¹ auftreten. Bei 1545,83 cm⁻¹ ist eine schwache Bande zu verzeichnen, die auf die Nitrogruppe zutreffen könnte. Jedoch sind die Banden der symmetrischen Streckschwingungen der Nitrogruppe nicht zweifelsfrei erkennbar. Diese sollten sich laut Literatur in einem Wellenzahlbereich von 1388 cm⁻¹ - 1368 cm⁻¹ befinden. Das Strahlungsabsorptionsverhalten im Bereich von 1430 cm⁻¹ - 1000 cm⁻¹, dem sog. Fingerprintbereich ist oftmals schwer zu interpretieren. Besonders schwache Banden gehen hier häufig unter, da in diesem Wellenzahlbereich gegenseitigen Schwingungswechselwirkung besonders zum Tragen kommen. Die gesuchte Bande der symmetrischen Streckschwingung der

Nitrogruppe sollten generell schwächer sein als die der antisymmetrischen Streckenschwingung. Sie ist somit aufgrund der schwächeren Ausprägung noch schwieriger zu identifizieren. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass das Syntheseprodukt kein Reinstoff ist und dass sich die Banden der einzelnen Nebenprodukte überlagern.

Um die Molekülstruktur nach durchgeführter Synthese weiter zu untersuchen, wurde zusätzlich ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Edukts (1-Dodecylamin) und des Produkts aufgenommen. Das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 11 zu sehen. Hierbei lässt sich das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 4,87 ppm und das Quintett bei einer chemischen Verschiebung von 3,33 ppm beider Spektren dem Lösungsmittel D4-Methanol zuordnen.

Auch die Peaks der Methylgruppe, das Triplett mit einer chemischen Verschiebung von 0,96 ppm ist für Edukt und Produkt relativ gut zu erkennen. Der Literaturwert für diese Gruppe liegt bei 0,8 - 1,1 ppm. Das Signal der Methylengruppe sollte in beiden Molekülen als Triplett von Triplett ausgeprägt sein, das laut Literatur bei einer chemischen Verschiebung von 0,9 - 1,6 ppm vorliegen sollte. Hierbei kommt es jedoch zu einer Resonanz-Überlappung. Das zugehörige Signal befindet in beiden Spektren bei einer chemischen Verschiebung von 1,32 ppm.

Das Triplett des Edukts (1-Dodecylamin) bei einer chemischen Verschiebung von 2,95 ppm ist das Signal der Methylengruppe, die der Aminogruppe am nächsten liegt. Bei Betrachtung des Spektrums des Syntheseprodukts fällt auf, dass dieses Triplett zu geringeren chemischen Verschiebungen versetzt ist. Es zeigt sich somit eine Veränderung der Molekularstruktur während der Synthese. Aufgrund des starken elektronenziehenden Effekts der Nitrogruppe, müsste das Signal der damit verbundenen Methylengruppe bei starken chemischen Verschiebungen von 4,2 - 4,5 ppm zu finden sein. Das Triplett weist jedoch eine chemische Verschiebung von 2,7 ppm auf. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die Oxidation der Aminogruppe während der Synthese nicht vollständig abgelaufen ist und das Produkt eine Zwischenstufe dieser Reaktion darstellt. Für den Ablauf einer vollständigen Oxidation von 1-Dodecylamin zu 1-Nitrododekan

spricht jedoch der starke pH-Abfall, der während der Synthese auftrat, da 1-Nitrododekan eine hohe Acidität aufweist.

Höchstwahrscheinlich ist die Synthese hauptsächlich beim Zwischenprodukt (1-Dodecylhydroxylamin) verblieben.

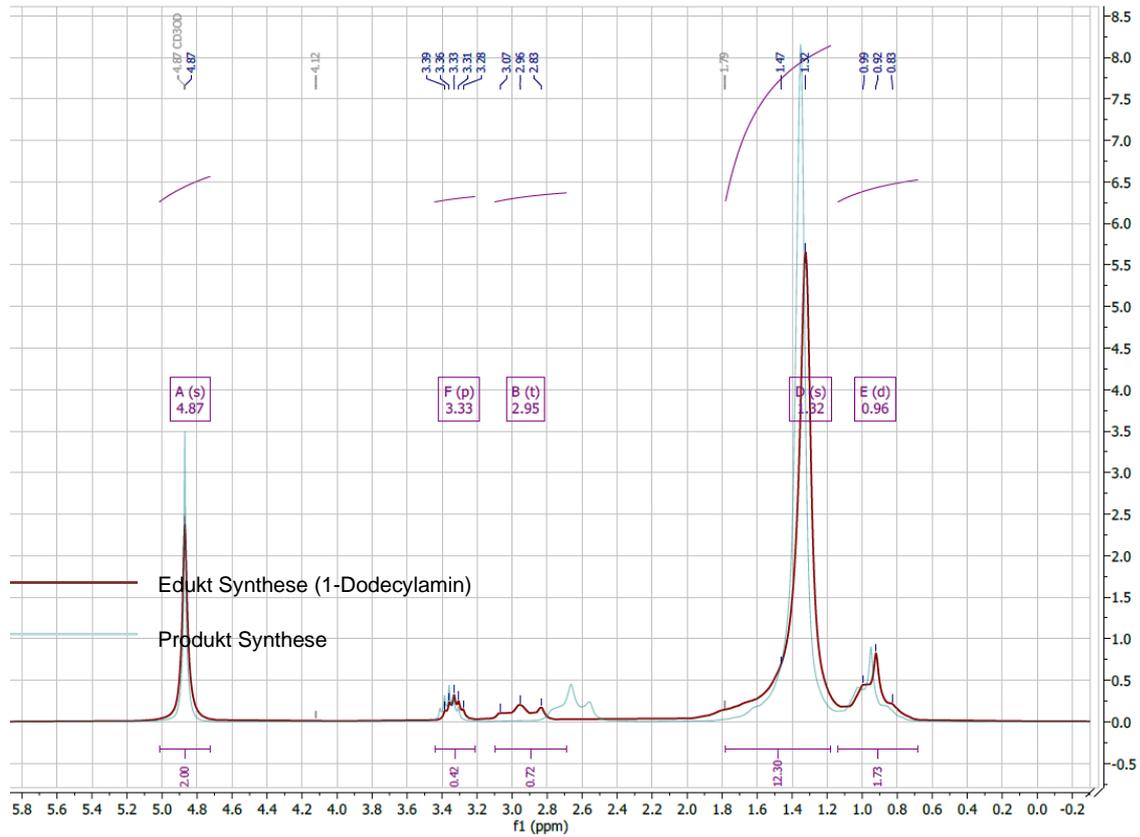


Abbildung 11 ¹H-NMR-Spektren des Syntheseproduktes und von 1-Dodecylamin.

2.5 Freisetzung des Inhibitors aus dem beladenen Sepiolith

Die Untersuchungen zur Freisetzung des Inhibitors wurden durchgeführt, um einschätzen zu können, welche Menge des Inhibitors in den Elektrolyten abgegeben wird und welche nach wie vor als Inhibitor für die Schicht zur Verfügung steht. Die Messungen wurden mit Hilfe von ICP-MS durchgeführt. Hierbei lag der Fokus auf dem Element Phosphor zur Identifizierung der Menge an freigesetztem Inhibitor – Phosphatester.

Für die Messung wurden 100 mL des Elektrolyten mit 5 g/L des beladenen Sepiolith, mit Hilfe von Ultraschall für 10 min im Elektrolyten (10 g/L KOH, 10 g/L Na₂SiO₃) dispergiert. Hierbei wurde eine Geräteleistung von 60 % (120 W) verwendet. Für die Messung wurden nach 0, 1, 2, 3 und 7 Tagen 10 mL des Elektrolyten entnommen und in 15 mL Zentrifugenröhrchen gegeben. Direkt nach der Probenentnahme wurde der Sepiolith abzentrifugiert. Der Überstand wurde entnommen und der Phosphorgehalt analysiert.

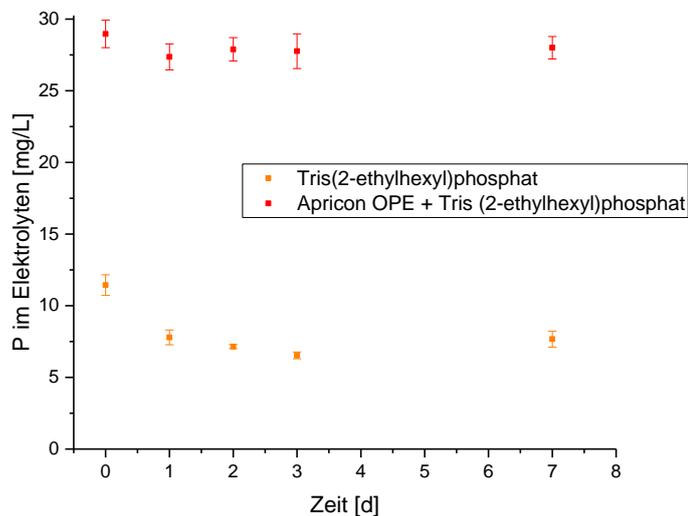
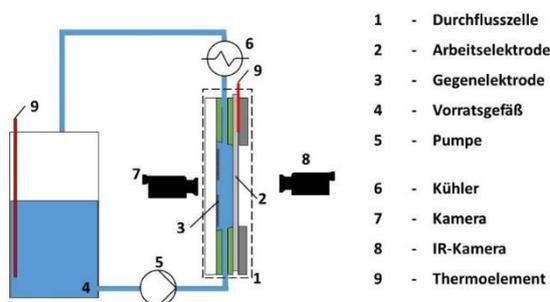


Abbildung 12 Phosphorgehalt im Elektrolyten im Laufe der Zeit.

Die Phosphorkonzentration im Elektrolyten ist über die Zeit relativ konstant. Im Fall von Apricon OPE + Tris(2-ethylhexyl)phosphate sind 40 % des Phosphors in den Elektrolyten übergegangen. Im Fall der reinen Beladung mit Tris(2-ethylhexyl)phosphate sind 12 % des Phosphors in den Elektrolyten übergegangen. Somit kann man davon ausgehen, dass ein Großteil von Apricon OPE in den Elektrolyten verloren geht.

3 Aufbau eines speziellen Durchflusszellenmessplatzes für die PEO (IKTS)

Um die für das Verständnis und die Steuerung des PEO-Prozesses wichtigen Größen wie z.B. Dichte und Größe der lokalen plasmachemischen Ereignisse zu verstehen sowie den Wärmeeintrag zu beschreiben, wurde, entsprechend der im Antrag bereits dargelegten Skizze (Abb.13), ein spezieller Reaktor aufgebaut, der eine *operando* Beobachtung des Prozesses zulässt. Der auf Solid Works basierende Entwurf für den im IKTS mittels additiver Fertigung hergestellten Reaktor (Durchflusszelle) ist in Abb.14 dargestellt. Das Sichtfenster (PMMA) und das netzartige, platiniierte Titanstreckmetall als Gegenelektrode (Kathode) erlauben die visuelle Beobachtung der zu anodisierenden Oberfläche der Arbeitselektrode (Anode) per Videokamera. Abbildung 14 demonstriert die Realisierung und den Betrieb des Reaktors und des Messplatzes. Für die Erfassung der Wärmeentwicklung in der zu anodisierenden Probe, direkt während der plasmalektrolytischen Oxidation (*operando*), wurde eine IR-Kamera gegenüber der Zellenrückseite platziert. Die Bereitstellung der Umfeldgeräte zur Vervollständigung des in Abb.13 dargestellten Messplatzes erfolgte aus dem Bestand des IKTS. Es zeigte sich, dass das PMMA-Fenster den thermischen Belastungen des Prozesses nur temporär widerstand und nach einer gewissen Nutzungsdauer erneuert werden musste. Alle anderen Bestandteile des Aufbaus erwiesen sich als langzeitstabil.



- 1 - Durchflusszelle
- 2 - Arbeitselektrode
- 3 - Gegenelektrode
- 4 - Vorratsgefäß
- 5 - Pumpe
- 6 - Kühler
- 7 - Kamera
- 8 - IR-Kamera
- 9 - Thermoelement

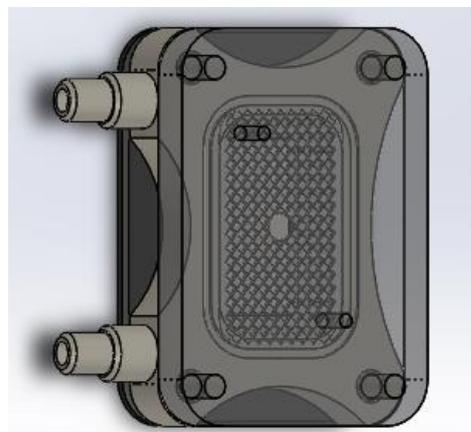


Abbildung 13 Schematische Darstellung des Ansatzes einer Durchflusszelle für die *operando* Untersuchungen

Abbildung 14 Solid Works basierte Zeichnung des Reaktordesigns (Durchflusszelle).

Die folgenden Abbildungen 15 und 16, zeigen die gegenständliche Realisierung des Messplatzes während der Durchführung eines plasmalektrolytischen Oxidationsversuches. Auf der Oberfläche der in der Durchflusszelle eingebauten Probe, ist das statistisch homogen über die Probe verteilte Entladungsgeschehen als helle Lichtpünktchen zu sehen. Ein negativer Einfluss der durchbrochenen Gegenelektrode auf die Ereignisverteilung wurde nicht

beobachtet. Die Untersuchungsergebnisse werden an entsprechender Stelle in diesem Bericht ausführlich dargestellt und diskutiert.

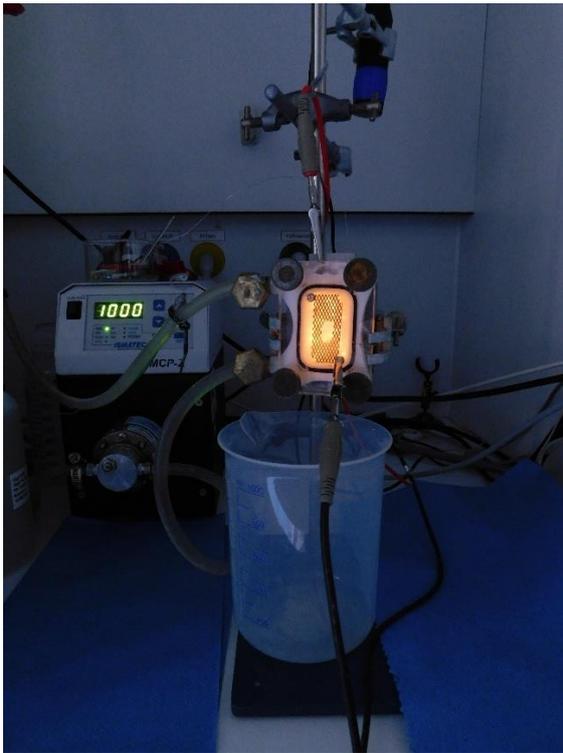


Abbildung 15 Messaufbau während des Versuches. Die Lichtemission stammen von den Entladungsprozessen.

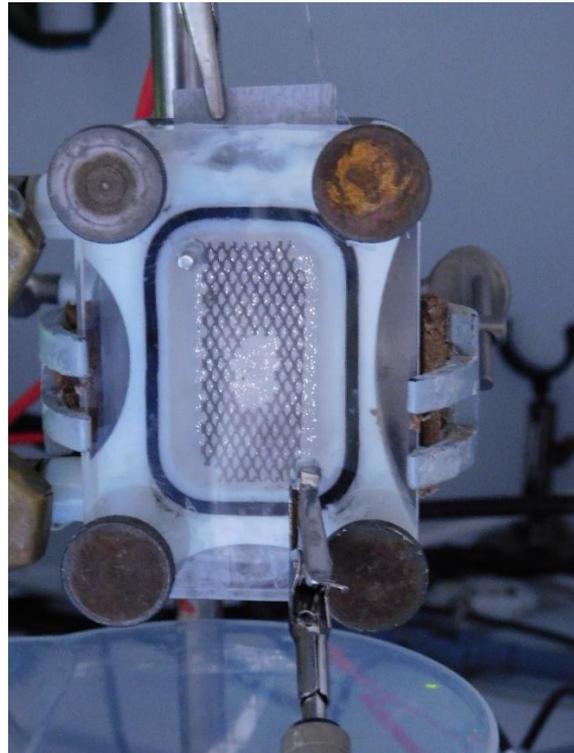


Abbildung 16 Detailbild des Reaktors (Durchflusszelle). Die hellen Spots sind die einzelnen Entladungsereignisse, die in dieser Phase sehr homogen, aber statistisch über die Oberfläche verteilt sind.

4 Untersuchung zum Einfluss der Stromdichte und der Frequenz auf die Schichtbildung (IKTS)

Die in diesem Arbeitspaket vorgenommenen Untersuchungen zur PEO wurden in dem in Abb.17 dargestellten Messplatzaufbau durchgeführt. Das Anodisierbadbehältnis aus Glas mit Anode und Kathode sowie einem Rührstab zur Badbewegung, wurde direkt in einem Thermostat/Kryostat untergebracht, der in einem Chemikalienabzug positioniert war und optional mit verschiedenen Strom-Spannungsquellen verbunden werden konnte. Die PEO wurden durch ein im IKTS geschriebenes Programm auf LabView®-Basis gesteuert, welches auch die relevanten Parameter erfasste. Der Aufbau des Messplatzes stellt aufgrund seiner Kompaktheit und besseren Temperatursteuerung eine deutliche Verbesserung gegenüber der im Vorgängerprojekt (IGF-Vorhaben 472 ZBG) genutzten Anlage dar.

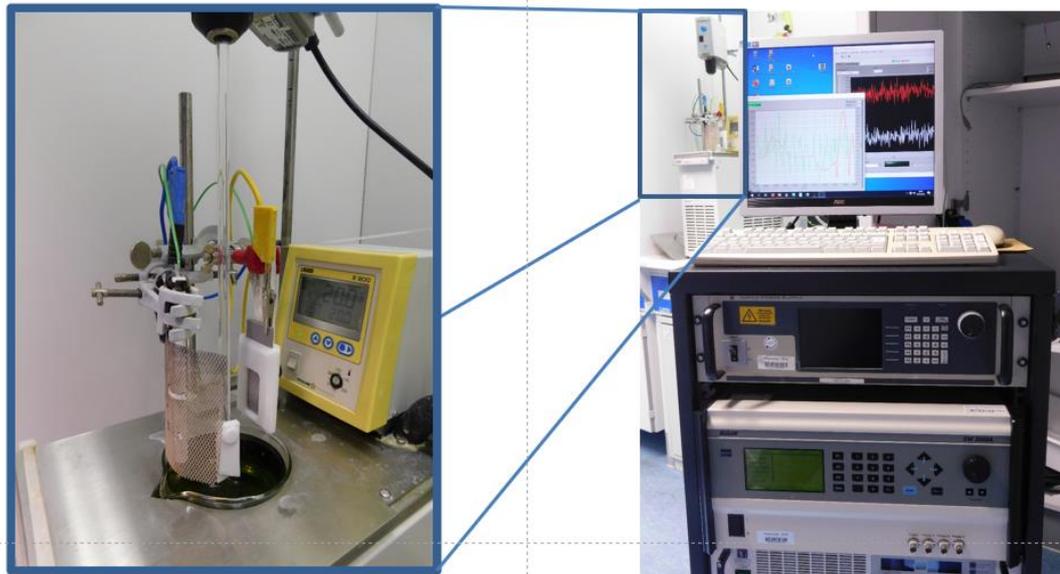


Abbildung 17 Verbesserter experimenteller Aufbau, der in diesem Projekt verwendet wird.

Basierend auf den Erfahrungen des Vorgängerprojektes (IGF-Vorhaben 472 ZBG) wurden antragsgemäß in diesem Vorhaben ausschließlich zwei modulierte Stromspannungsregime mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt. Es handelt sich dabei um stromkontrollierte Rechtecksignalanregung und stromkontrollierte Sinussignalanregung. Zunächst werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit Sinusanregung diskutiert.

PEO mit Sinussignalform

Abbildung 18 zeigt die Versuchsmatrix zum kombinatorischen Einfluss von Stromdichteamplitude und Frequenz. Aus der Tabelle ist außerdem zu entnehmen, welche Stromdichte-Frequenz-Kombination zu einer plasmaelektrolytischen Oxidation geführt haben (grün hinterlegt) und welche Kombinationen keinen Plasmaprozess initiieren konnten (grau hinterlegt). Braun hinterlegt sind die Kombinationen die zu einem plasmaelektrolytischen Oxidationsprozess führten, jedoch im Laufe der Versuchszeit von sogenannten „spark“ Entladungen (Funkenentladung) in „arc“ Entladungen (Lichtbogenentladung) übergingen. Letzteres geht mit einer unerwünschten Schichtschädigung oder -zerstörung einher. Auf Kombinationen, bei denen aufgrund der offensichtlich bestehenden Grenzkombinationen keine Schichtbildung zu erwarten war, wurden zugunsten anderer Untersuchungen verzichtet.

j / mAcm^{-2}	20	40	60	80	120
f / Hz					
50	PEO	PEO	PEO	PEO/Arc	PEO/Arc
500	PEO	PEO	PEO	PEO/Arc	-
1000	kein PEO	PEO	PEO	PEO/Arc	PEO/Arc
1750	-	kein PEO	PEO	PEO/Arc	-
2000	-	kein PEO	PEO	kein PEO	PEO/Arc
2500	kein PEO	kein PEO	kein PEO	kein PEO	PEO/Arc
5000	-	-	-	kein PEO	kein PEO

Abbildung 18 Versuchsmatrix zur Verdeutlichung des erfolgreichen Parameterfeldes. PEO/Arc Prozesse sind unerwünscht und wurden nicht weiterverfolgt.

Abbildung 19 zeigt exemplarisch die Spannungsantworten des Systems bei einer Stromdichte von 80 mA cm^{-2} . Die Pfeile zeigen den Beginn der Lichtbogenentladung an. An diesem Punkt wurden die Experimente i.d.R. abgebrochen. Ersichtlich ist, dass bei gleicher Stromdichte dieser Übergang frequenz- und zeitabhängig, jedoch nicht potentialabhängig erfolgt.

Bei sehr hohen Frequenzen (hier 2 und 5 kHz) kam es zu keiner Plasmazündung, was an späterer Stelle in einem speziellen Abschnitt noch eingehender diskutiert wird. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb.20 zeigen die plasmaoxidierte Oberfläche mit Beispielen der durch die Lichtbogenentladung hervorgerufenen Schädigungen. Die Rahmenfarbe der Bilder korrespondiert mit der Farbe der Spannungsdarstellung in Abb.19.

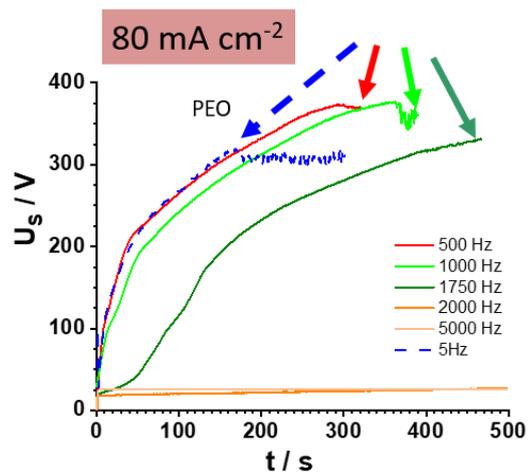


Abbildung 19 Spannungsantwort im stromkontrollierten Sinusmode (80 mAcm^{-2}) bei unterschiedlicher Frequenz.

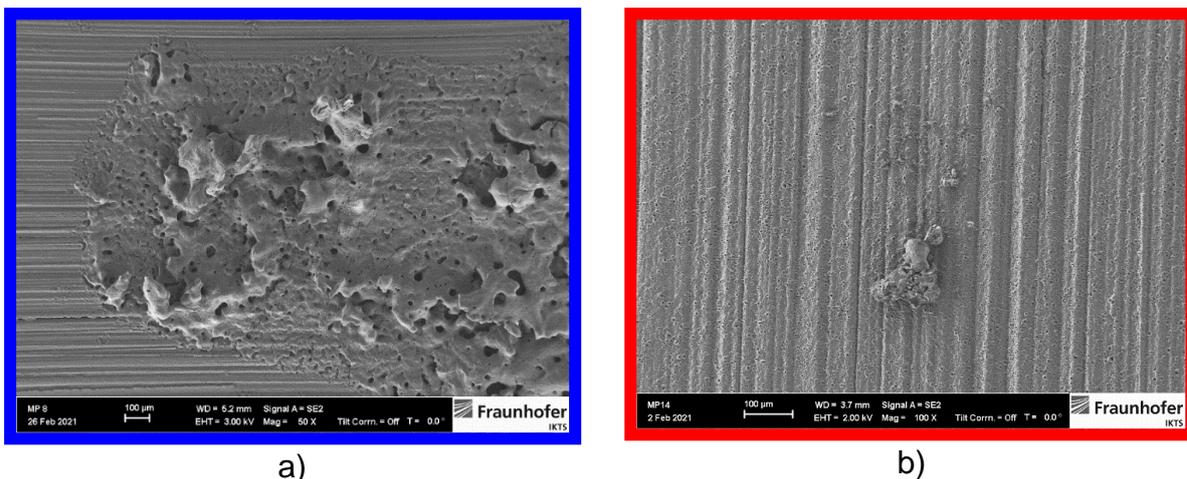


Abbildung 20 Exemplarische Darstellung eines „Anodenbrandes“ in Folge des Auftretens von Arc-Entladungen (Lichtbogenentladung)

Am Beispiel der Frequenzvariation bei einer Stromdichte von 40 mA cm^{-2} , soll der Frequenzeinfluss auf die Schichtausbildung unter Funkenentladung (spark) demonstriert werden. Abb.21 zeigt auch hier die Spannungsantworten auf die Stromanregung mit unterschiedlicher Frequenz. Es zeigt sich ebenfalls, dass hohe Frequenzen die Plasmazündung unterbinden und keine PEO-Schichtbildung erfolgt. Auch wenn aus den Untersuchungen die exakte Grenzfrequenz zunächst nicht abgeleitet werden kann, lässt sich im Vergleich mit den Ergebnissen in Abb.19 empirisch feststellen, dass diese sich mit kleinerer Stromdichteamplitude zu geringeren Frequenzen verschiebt.

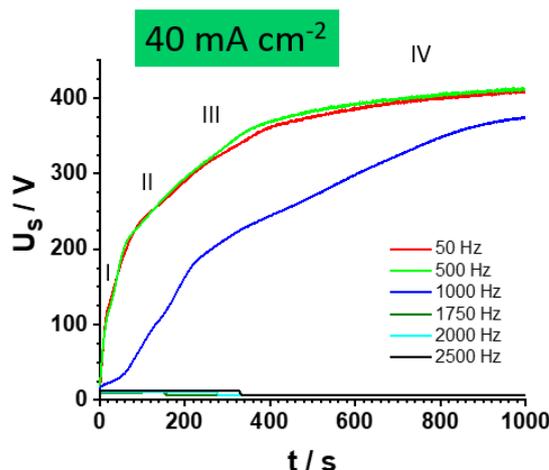


Abbildung 21 Spannungsantwort im stromkontrollierten Sinusmode (40 mA cm^{-2}) bei unterschiedlicher Frequenz.

Zur Erzeugung der PEO-Schichten ist eine elektrische Arbeit W (vereinfacht in Gl.1) notwendig:

$$W = \int U \cdot I \cdot dt \quad (\text{Gl.1})$$

Deren Größe wird einerseits vom Anregungsstrom I vorgegeben, aber andererseits auch durch die Frequenz beeinflusst, worauf die unterschiedlichen Spannungsantworten (Abb.21) hinweisen. Es liegt also nahe, dass die PEO-Schicht sowohl vom Strom bzw. der Stromdichte als auch von der Frequenz in Schichtdicke und Morphologie beeinflusst sind. Das trifft auf den Stromeinfluss zu, wie beispielhaft in Abb.22 ersichtlich. Der Einfluss der Frequenz lässt sich jedoch nicht in gleicher Weise hinsichtlich der Schichtdicke bestätigen, wie exemplarische aus Abb.23 hervorgeht.

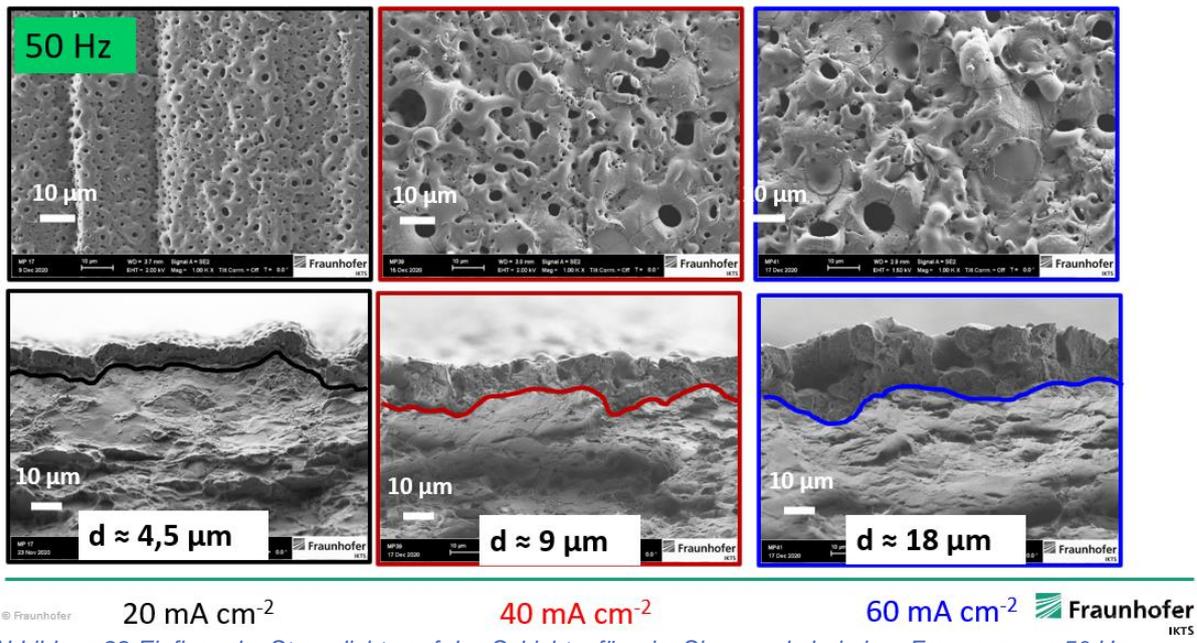


Abbildung 22 Einfluss der Stromdichte auf das Schichtgefüge im Sinusmode bei einer Frequenz von 50 Hz.

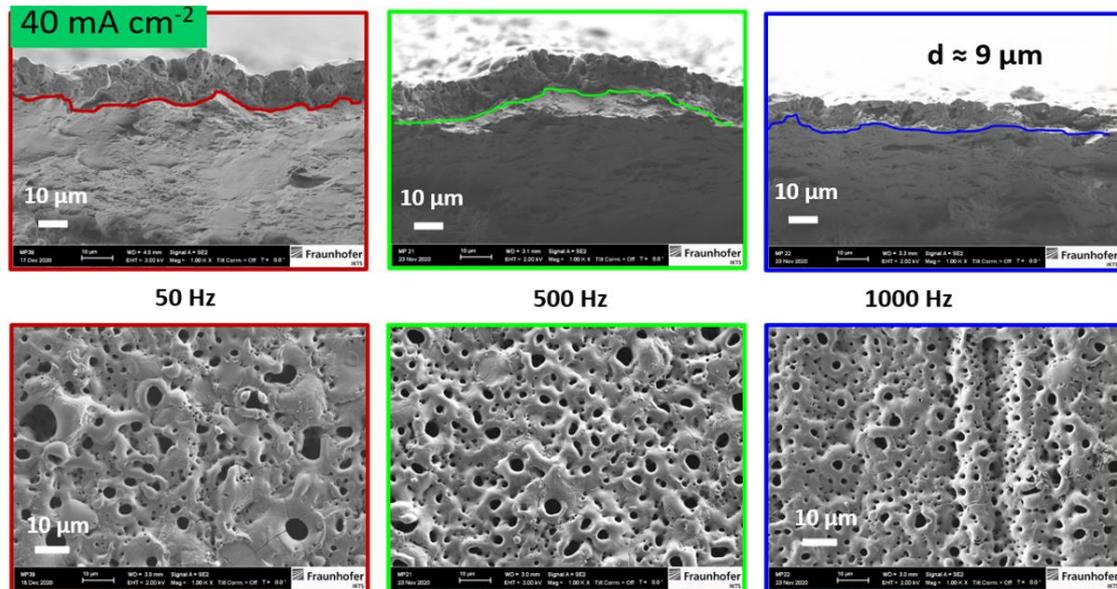


Abbildung 23 Einfluss der Frequenz, exemplarisch bei einer Stromdichte von 40 mA/cm²

Auch die Porengröße als wichtigstes morphologisches Merkmal, wird vom Strom deutlicher beeinflusst als von der Frequenz, wie aus einem Vergleich der Abbildungen 24 und 25 hervorgeht.

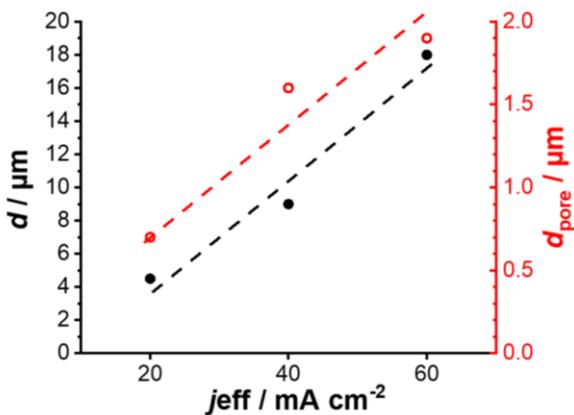


Abbildung 24 Abhängigkeit der Schichtdicke und des mittleren Porendurchmessers von der Stromdichte

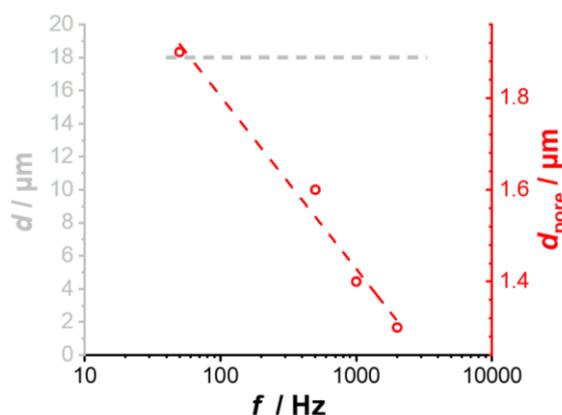


Abbildung 25 Gegenüberstellung des Einflusses der Frequenz auf die Schichtdicke und den mittleren Porendurchmesser

Einen detaillierteren Einblick auf die Wechselwirkung zwischen Prozessparameter und Morphologie gewinnt man aus der Porengrößenverteilung. Je geringer der Strom, desto schmaler die Porengrößenverteilung und desto höher die Zahl der kleinen Poren (Abb.26). Als Ursache wird angenommen, dass die Energie pro Entladungsereignis bei kleineren Stromdichten geringer ist als bei größeren Stromdichten und die Poren als Entladungskrater auf kleinere Umschmelzmengen pro Entladungspunkt hindeuten. Höhere Ströme bewirken nicht eine Zunahme der offenen Porosität (diese bleibt etwa gleich) sondern weniger aber energiereichere Entladungsereignisse, die lokal zu höheren Umschmelzmengen führen und im Ergebnis zu einer Verschiebung der Porengrößenverteilung mit einer Zunahme an großen und einer Abnahme an kleinen Poren. Insgesamt entsprechen diese Ergebnisse den Erwartungen und visuellen Eindrücken während des PEO-Prozesses.

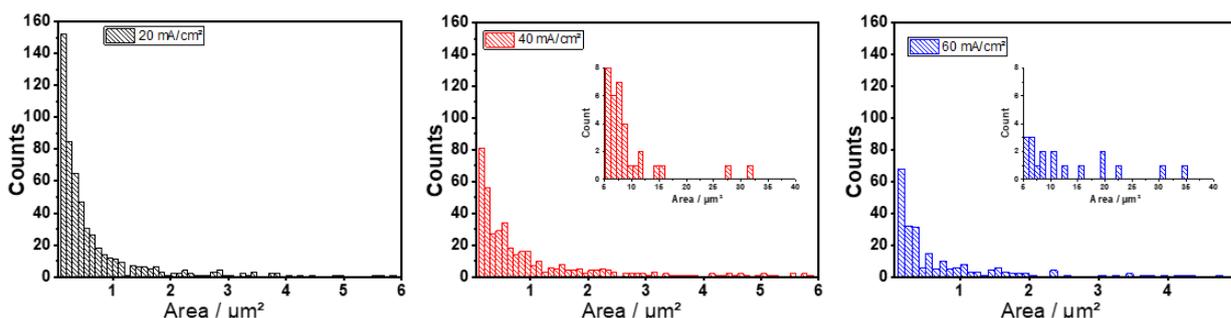


Abbildung 26 Porengrößenverteilung in Abhängigkeit von der angelegten Stromdichte. Es ist zu beachten, dass es sich um optische Ermittlung aus REM-Oberflächenaufnahmen handelt.

Interessanterweise führt eine höhere Frequenz bei gleicher Stromdichte ebenfalls zu einer Verschiebung der Porengrößenverteilung, obwohl anzunehmen ist, dass die Verweilzeit in einem Spannungsbereich der Plasmaentladungen ermöglicht mit steigender Frequenz sinkt.

Auch in diesem Fall bleibt der Anteil der offenen Porosität mit ca. 6 - 8 % der Oberfläche insgesamt nahezu konstant.

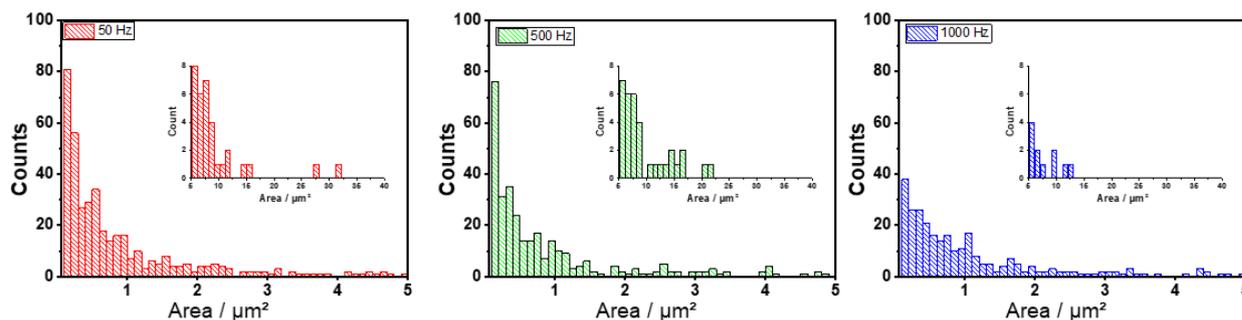


Abbildung 27 Porengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Frequenz. Es ist zu beachten, dass es sich um optische Ermittlung aus REM-Oberflächenaufnahmen handelt.

Alle bisher dargestellten Untersuchungen wurden bei einer Gesamtversuchsdauer von 1000 s durchgeführt. Die folgenden Abbildungen zeigen exemplarisch den Einfluss längerer Versuchszeiten (hier 3000 s). Die Form der Spannungsantwort auf die sinusförmige Stromaufprägung ändert sich erwartungsgemäß in den vergleichbaren Zeitabschnitten nicht. Nach 1000 s verläuft der Plasmaoxidationsprozess mit nahezu stationärer Spannung, was den Erwartungen basierend auf der vorhandenen Literatur entspricht. Die von uns durchgeführten Temperaturmessungen zeigten einen nahezu identischen Wärmeeintrag in die Proben und ein Gleichgewicht zwischen Wärmeeintrag und Wärmeabfuhr oberhalb von 1200 s. Das Ergebnis gewinnt dadurch besonderes Interesse, da die Schichtdicke mit verlängerter Versuchszeit linear angestiegen ist (Abb.30) und somit eine Erhöhung der notwendigen Überspannung mit steigender Schichtdicke zu erwarten wäre. Eine Arbeitshypothese wäre eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit während des plasmachemischen Prozesses. Der mit steigender Schichtdicke ebenfalls konstant bleibende Wärmeeintrag deutet auf eine ebenfalls ansteigende Wärmeleitfähigkeit mit steigender Schichtdicke hin.

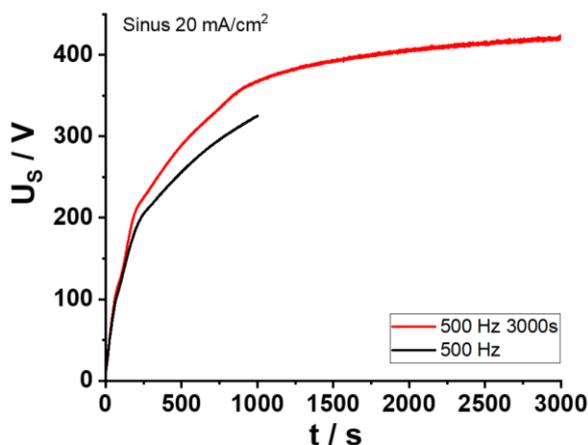


Abbildung 28 Spannungsverlauf während der PEO mit einer Stromdichteamplitude von 20 mA cm⁻².

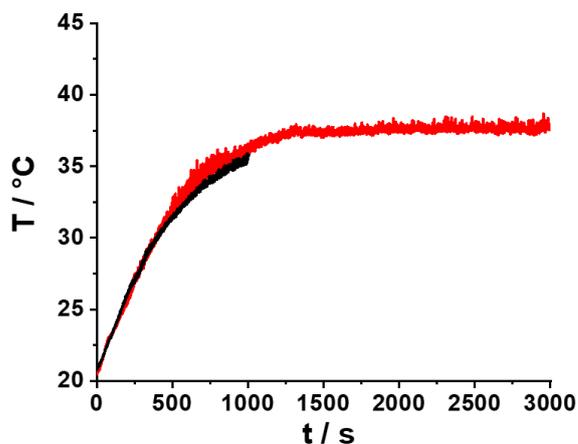


Abbildung 29 Temperaturmessungen an der Probenrückseite während der PEO

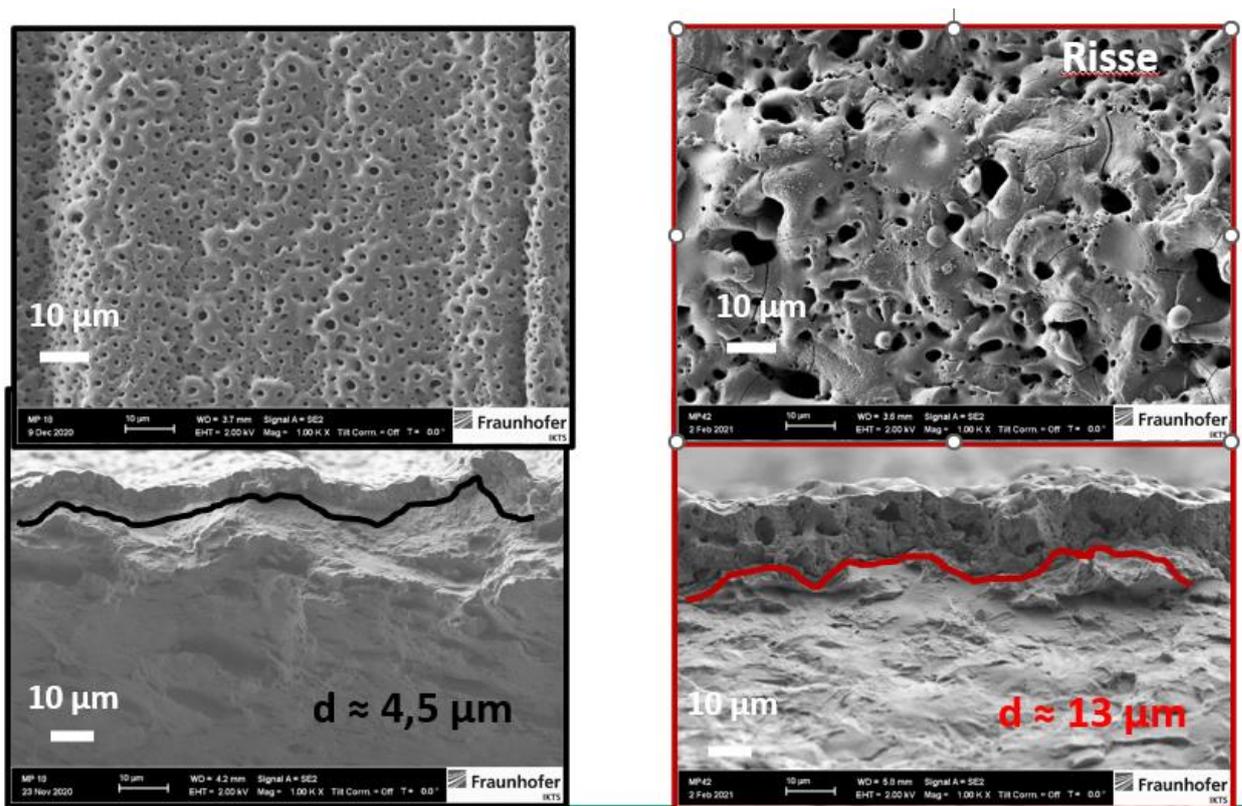


Abbildung 30 Morphologischer Vergleich der Schichten

Deutlich verändert hat sich bei einer Erhöhung der Versuchsdauer die Porengrößenverteilung (Abb.31) bei wiederum gleichbleibender Gesamtporosität von ca. 6%. Darüber hinaus führt die steigende Schichtdicke zu offenbar zu höheren Eigenspannungen in der Schicht, wie die deutlich sichtbaren Risse bei längeren Haltezeiten verdeutlichen (Abb.30).

Wie die Darstellung der Parametermatrix für den Sinusmode zeigt (Abb.6) gibt es einen

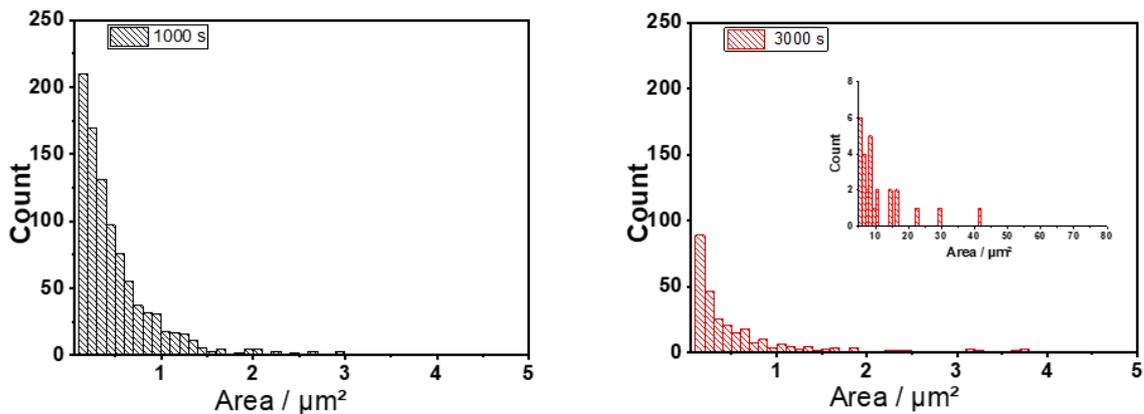


Abbildung 31 Porengrößenverteilung in Abhängigkeit der Prozesszeit. Es ist zu beachten, dass es sich um optische Ermittlung aus REM-Oberflächenaufnahmen handelt.

Parameterkorridor, in dem die Plasmaelektrolytische Oxidation variiert werden kann, ohne dass es einerseits zu einer unerwünschten Lichtbogenbildung (arc-Bereich) kommt und andererseits

die Plasmazündung ausbleibt. Bei der Fülle der Publikationen zur plasmaelektrolytischen Oxidation und den Schichteigenschaften, ist es erstaunlich, dass auf diese Thematik relativ selten eingegangen wird. In Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde es für sinnvoll angesehen, hierzu Untersuchungen durchzuführen, deren Ergebnisse im Folgenden anhand weniger Beispiele kurz dargestellt werden sollen. Abbildung 32 zeigt Ausschnitte aus dem Spannungsverlauf zu verschiedenen Zeiten eines Versuches mit einer unipolaren effektiven Sollstromdichte von 20 mA cm^{-2} mit einer Frequenz von 50 Hz und einer Frequenz von 1000 Hz. Die entsprechenden Spannungsverläufe für 50 Hz zeigen, dass nach 5 bzw. 50 s noch keine Spannung erreicht wird, die zur Plasmazündung führt. Das System befindet sich noch im Zustand der konventionellen Anodisation. Die Spannungsantworten nach 500s und bei 1000s zeigen dagegen Amplituden die deutlich oberhalb der Zündspannung liegen und die PEO-Schichtbildung setzt ein. Die Zeiten pro einzelne Sinuswelle, bei welchem die Zündspannung überschritten wird, sind dabei unterschiedlich und steigen mit steigender Zeit (Schichtdicke) an. Bei einer Frequenz von 1000Hz verkürzt sich die Zeit der Schwingungsdauer (siehe die unterschiedlichen x-Achsen) und eine Spannung oberhalb der Zündspannung wird zu keiner Zeit erreicht. Es kommt nicht zu einer PEO-Schichtbildung. Hinzu kommt, dass bei einer Frequenzsteigerung der Anteil der für die Doppelschichtumladung und die kapazitive Umladung der Oxidschicht, die zeitlich vor jeder Faraday'schen Reaktion liegen, ansteigt. Im Extremfall erfolgt also nur noch eine kapazitive Elektrodenumladung ohne weitere Schichtbildung. Steigert man die Sollstromdichte kann die Frequenz, bei der die Plasmazündung einsetzt, zu höheren Werten verschoben werden. Es wird angenommen, dass wenn die Verweildauer einer Schwingung in einem Spannungsbereich oberhalb der Zündspannung zu groß, die Plasmaereignisse vom Funken (spark) zum Lichtbogen (arc) übergehen. Das macht den Parameterkorridor aus Abbildung 18 plausibel.

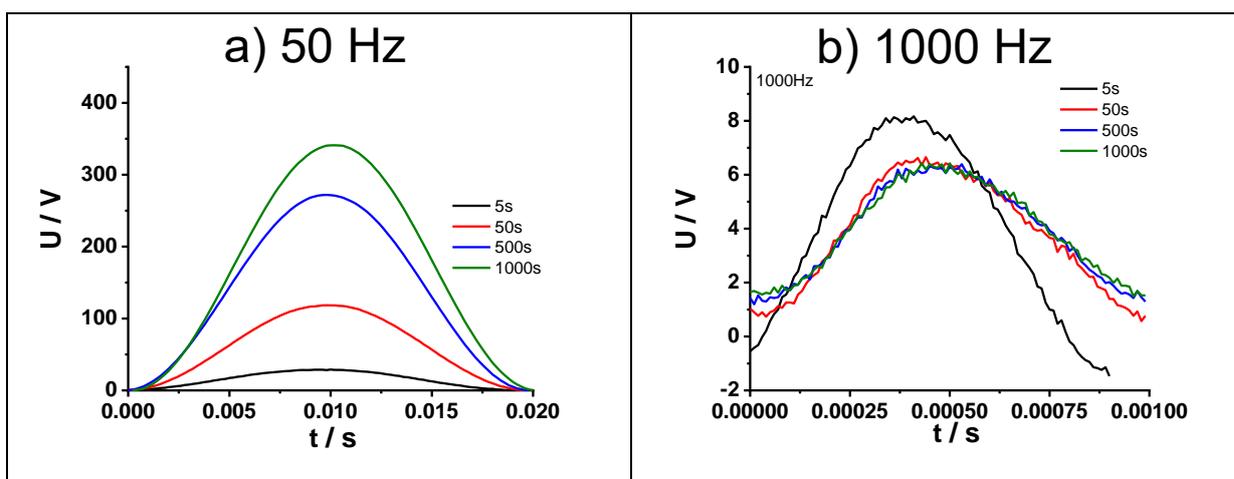


Abbildung 32 Spannungsantworten auf die stromkontrollierte arc-Anregung im Sinusmode in Abhängigkeit von der Frequenz und der Anodisierzeit bei $j_{rms} = 20 \text{ mAcm}^{-2}$.

4.1 PEO mit Rechtecksignalform

Aufbauend auf den Arbeiten im Vorgängerprojekt (IGF-Vorhaben 472 ZBG) wurden die Versuche in modifizierter Form auch für die Signalfom des stromkontrollierten Rechteckpulses durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Stromdichte und Frequenz, zumindest mit der vorhandenen Gerätetechnik, deutlich kleiner sind und das Prozessfenster einengt. Eine entsprechende Versuchsmatrix ist in Abb.33 dargestellt.

j / mAcm^{-2}	20	40	60
$t_{\text{on}} / t_{\text{off}}$			
0,5 : 0,5 1Hz	PEO/Arc		
1 : 1 0,5Hz	PEO/Arc		
0,5 : 1 0,66Hz	PEO	PEO/Arc	
0,2 : 1 0,83Hz	PEO	PEO	PEO/Arc

Abbildung 33 Versuchsmatrix für die PEO mit stromkontrollierten Rechteckpulsen

Im Folgenden wird eine repräsentative Zusammenfassung der Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Abb.34 zeigt die Spannungsantworten auf die unterschiedlichen Anregungsstromdichten als breites Band. Während der Pulspause (t_{off}) erfolgt eine langsame Depolarisation der Probe, bei der die Spannung nicht auf 0 V zurückgeht, was auf die langsame Entladung des kapazitiven Speichers (Oxid, elektrochemische Doppelschicht) zurückzuführen ist. Erwartungsgemäß ist der Spannungsverlauf von der Stromdichte abhängig und die prinzipielle Kurvenform kann ebenfalls in die generalisierenden Stadien der PEO unterteilt werden.

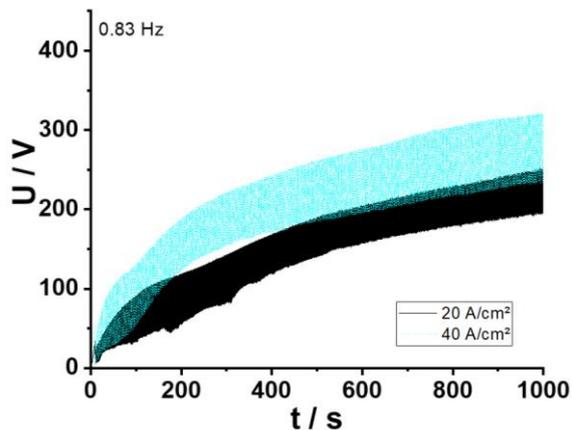


Abbildung 34 Spannungsantwort während der PEO mit stromkontrollierten Rechteckpulsen

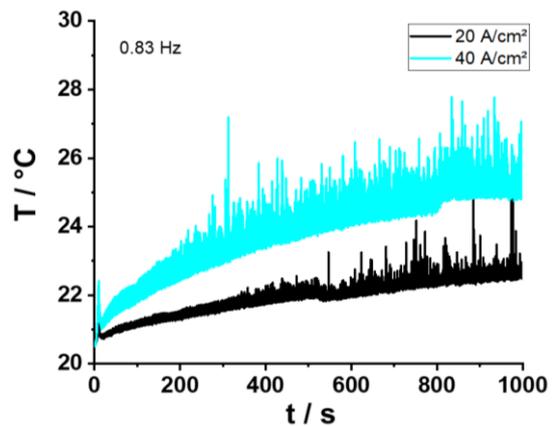


Abbildung 35 Temperaturmessungen an der Probenrückseite während der PEO Versuche von Abb.33

Die Unterbrechung des Wärmeeintrags in den Pulspausen hat eine Wärmedissipation zur Folge, der der Joule'schen Stromwärme in der t-on Zeit entgegenwirkt. Der Prozess der Wärmefuhr ist vergleichsweise langsam und deshalb in den niederfrequenten Moden des Rechteckpulsens deutlicher sichtbar als im Sinusmode. Er führt zu einem ähnlichen Kurvenverlauf wie die Spannungsantwort (Abb.34). Aus den gerade erwähnten Gründen ist allerdings der Gesamtwärmeeintrag geringer bei gleichzeitig verstärkter Wärmefuhr und damit die gemessene Temperatur niedriger.

Die Schichtmorphologie (Porengrößenverteilung und Schichtdicke (Abb.36) folgt der Stromdichte, vergleichbar den Untersuchungen im Sinusmode. Im Gegensatz zum Sinusmode, deutet sich aber auch eine Erhöhung der offenen Porosität mit höherer Stromdichte an. Die Ursachen des Unterschiedes zu erklären, bedarf weiterer Untersuchungen und geht über den Rahmen des Projektes hinaus.

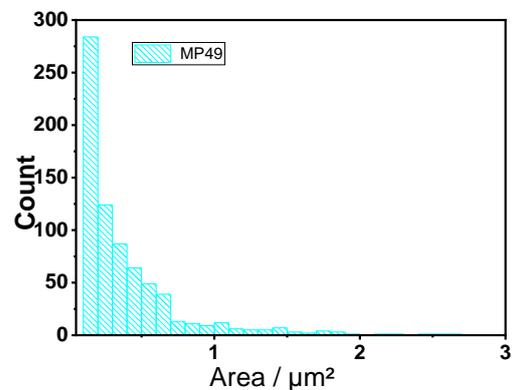
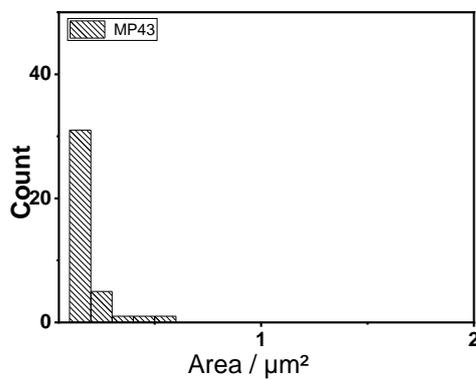
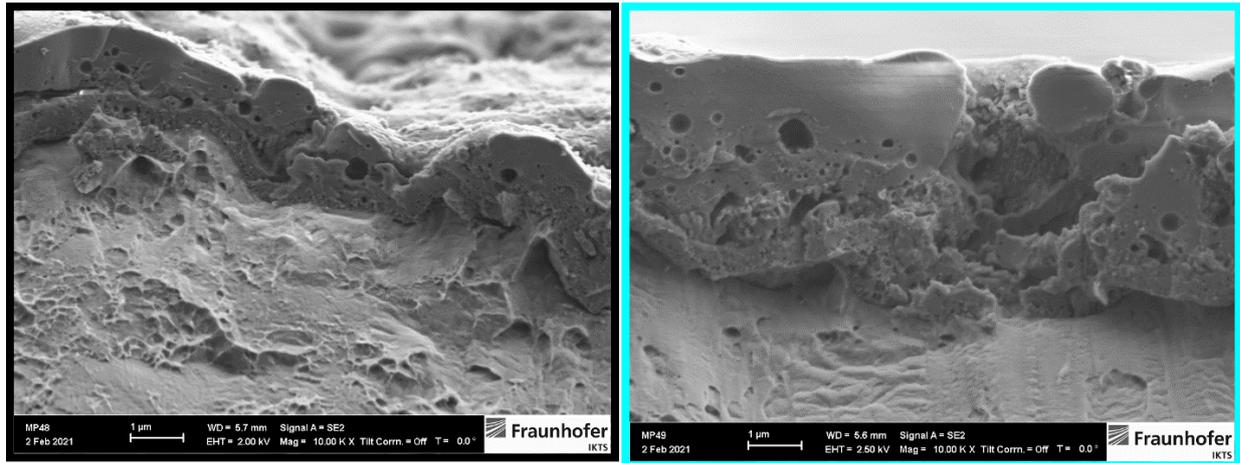


Abbildung 36 SEM-Bild im Querschnitt für die stromkontrollierte PEO bei 20 mA/cm² (links) und 40 mA/cm² (rechts) sowie die darunter befindlichen Diagramme der entsprechenden Porengrößenanalyse.

Wie schon bei dem zuvor diskutierten Prozess im Sinusmode, stellt sich auch im Rechteckmode ein stationärer Zustand bei einer Verlängerung der Oxidationsdauer ein, allerdings führt selbst bei der kleinsten Stromdichteamplitude eine Frequenzerhöhung zum Übergang des Arc-Verhaltens in ein Spark-Verhalten ($t > 1600$ s) und dies wiederum zu lokaler Schichtzerstörung, mit der beispielhaft in Abb.37 gezeigten lokalen Erscheinung.

Ergänzend zu dieser Diskussion wird festgehalten, dass die größte Schichtdicken, die hier im Sinusmode erreicht worden sind, auch zu einer deutlichen Härtesteigerung führt. So erreicht die Schichthärte bei der diskutierten Parameterwahl von 60 mAcm⁻² (500 Hz) im Sinusmode ein Schichthärte von 2302 HV 0.0005. Bei den deutlich dünneren Schichten hergestellt mit 20 mAcm⁻² im Rechteckmode (0.66 Hz) und gleicher Badkonzentration werden dagegen nur 464 HV 0.0005 erreicht. Jedoch ist die eigentliche Ursache nicht einfach in der dickeren Schicht zu sehen, sondern vor allem in dem bei dickeren Schichten deutlich höheren Anteilen an kristalliner Oxidphase. Im Abschnitt 6 wird das nochmal detaillierter diskutiert. Aufgrund der wärmedämmenden Eigenschaften der PEO-Schicht sinkt mit steigender Schichtdicke die

Abkühlrate bzw. Unterkühlung der lokalen Schmelze. Dagegen spielen beispielsweise Frequenzunterschiede beim Rechteckmode eine vernachlässigbare Rolle.

Wichtig im Hinblick auf die Badalterung ist die Badkonzentration an Natriumsilikat. Natriumsilikat kann als „Zündadditiv“ bezeichnet werden und wird durch den PEO-Prozess verbraucht. Versuche ohne Natriumsilikat führen unter keiner der gewählten Prozessparameter zu einer Plasmaoxidation. Dabei ergibt sich über

längere Nutzungsdauern des Bades keine signifikante Veränderung der Zündspannung. Offensichtlich ist der Übergang zum Zusammenbruch des PEO-Prozesses sehr abrupt. Eine genaue Grenze, ab der es nicht mehr zur Zündung des Plasmaprozesses kommt, wurde im Projekt nicht gesucht.

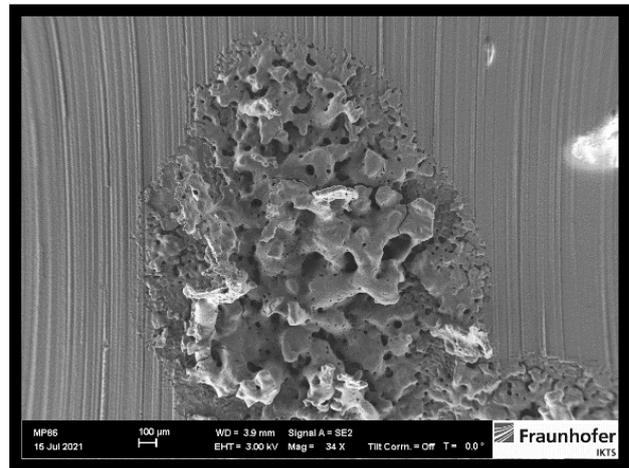


Abbildung 37 Sparkbereich einer PEO-Schicht im Rechteckmode

4.2 Untersuchungen zum Einbau von Meerschaum in die PEO Schichten

4.2.1 Suspensionsherstellung

Der als Inhibitorträger wirkende Meerschaum (Sepiolith) wird als Feststoffpartikel mit den unterschiedlichen Inhibitorbestandteilen beladen und liegt danach als Feststoffaufwerk vor. Das Aufwerk wird im Elektrolyten suspendiert und mittels einer Ultraschallbehandlung dispergiert. Stabilitätsuntersuchungen (Abb.38) ergaben, dass die so hergestellte Suspension zeitstabil ist und keine Sedimentation über einen Zeitraum von 27 Tagen zeigt (vgl. Kapitel 1.3 Abb.3). Eine Konzentrationserhöhung, die durch ein Verdunsten der flüssigen Phase kommen kann, wirkt sich dabei ebenfalls nicht negativ auf die Suspensionsstabilität aus, was insbesondere hinsichtlich einer industriellen Anwendung als prozessrobust bezeichnet werden kann.

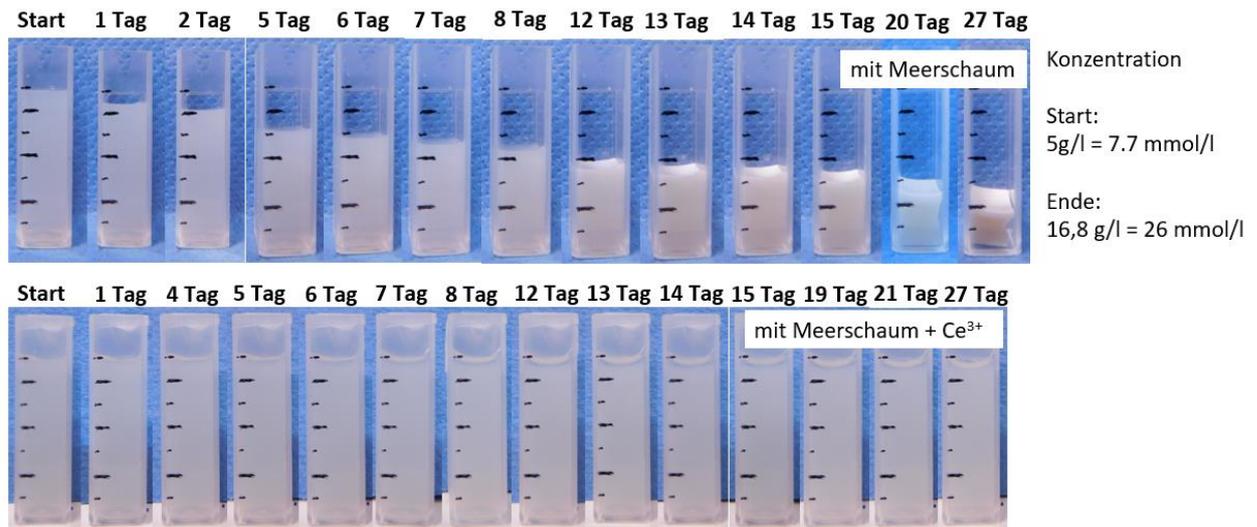


Abbildung 38 Untersuchung zur Suspensionsstabilität des Elektrolyten mit den Meerschaumpartikeln.

Anschließend wurden die PEO mit dieser Elektrolytsuspension im stromkontrollierten Rechteckmode durchgeführt. Ein Vergleich der Spannungsantworten auf den Prozess ist in Abb.39 dargestellt.

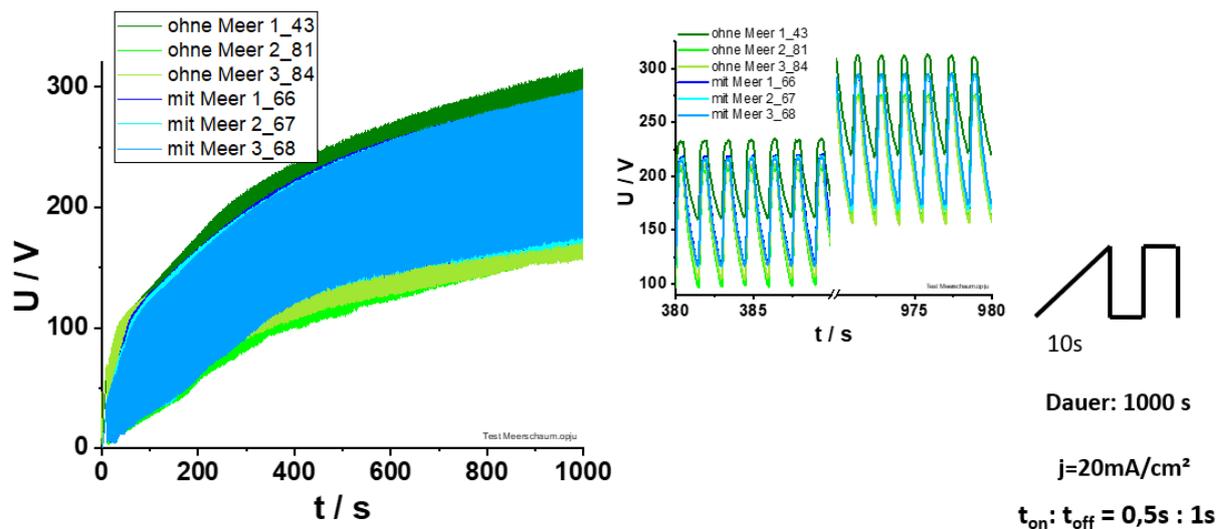


Abbildung 39 Spannungsantwort des stromkontrollierten Rechteckmodes (links); Ausschnitt zu unterschiedlichen Versuchszeiten (rechts), zum Vergleich mit und ohne Meerschaum Co-Abscheidung.

Zunächst erkennt man kaum Unterschiede, welche die Spannungsantwort betreffen. Eine detaillierte Betrachtung ergab dann aber, dass die notwendige Überspannung für die Schichtbildung in der Elektrolytsuspension immer etwas höher ist als im partikelfreien Elektrolyten. Das wurde von den Antragstellern so bewertet, dass es ein Hinweis auf den Einbau des Meerschaumes in die Entladungskrater und Poren ist, was zu einer zusätzlichen Barrierewirkung führt. Hierzu verweisen wir auf die Veröffentlichung, die von den Antragstellern Anfang 2023 publiziert werden konnte (Schneider et al. Surf. Coat. Technol. 2023), in der auf

diese Thematik detailliert eingegangen wurde. Wie die nachfolgenden Abbildungen zeigen, kommt es tatsächlich zu der angestrebten Mitabscheidung des Meerschaumes in die Entladungskrater der Schicht.

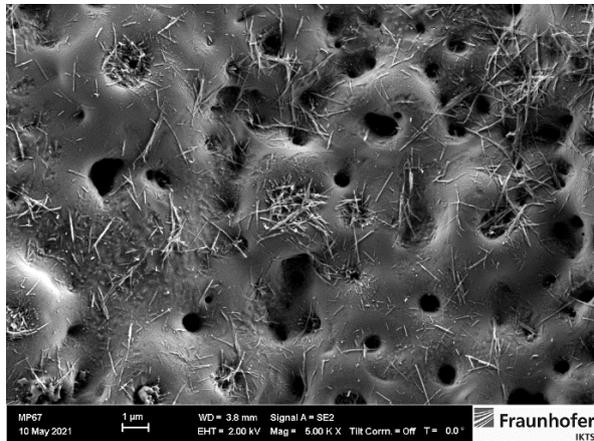


Abbildung 40 Querschnitt REM-Oberflächenabbildung einer PEO-Schicht mit Meerschaum (Nanocontainer)

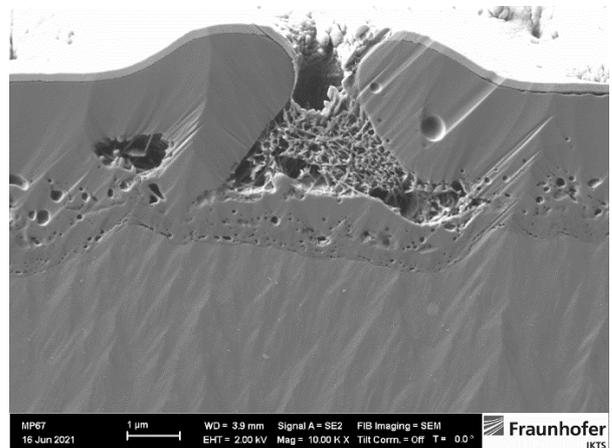
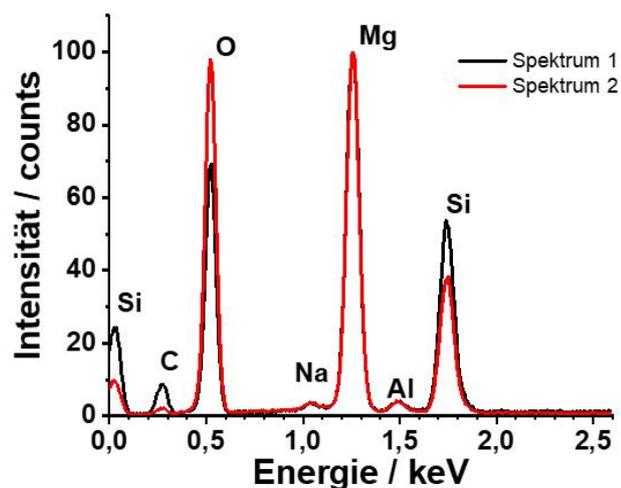
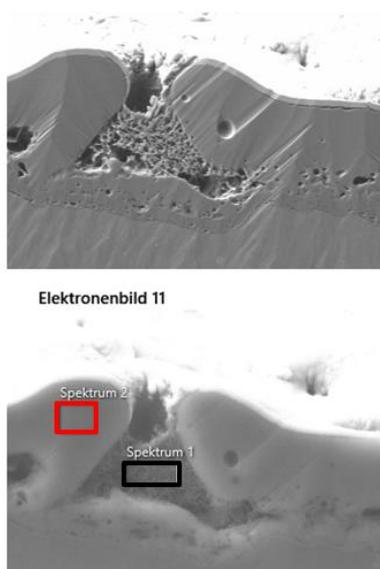


Abbildung 41 REM-Abbildung einer PEO-Schicht mit Meerschaum im



Mg:O:Si ändern sich – Nachweis Meerschaum

Abbildung 42 Beispiel für eine elementanalytische Untersuchung (EDX) der PEO-Schichten mit Meerschaum. Elektronenbild (linke Abb.) und EDX aus zwei Probenbereichen (rechts). Die Graphenfarben (rechts) und die Farben der Rahmen (links) gehören zueinander.

Die Draufsicht in Abb.40 suggeriert noch eine ziemlich zufällige Anlagerung der Meerschaumpartikel, aber Abb.41 beweist, dass die Partikel die Krater in unterschiedlichem Maß verfüllen und es so zu scheinbar offenen Kratern kommt. Gegen eine zufällige Anlagerung nach der PEO spricht das Vorhandensein von Meerschaum in geschlossenen Kavernen. Der Nachweis kann auch analytisch via EDX-Analyse geführt werden, wie die Abbildung 42 exemplarisch demonstriert.

Aufgrund der Zusammensetzung des Meerschaums ändert sich im Spektrum das Verhältnis der

Signale von Mg:O:Si zugunsten des Schichtsilikats.

4.2.2 Einbau von inhibitorbeladenem Meerschaum in die PEO-Schichten

Basierend auf den im vorherigen Abschnitt beschriebenen experimentellen Vorgehen, wurde in einem weiteren Schritt mit Cer beladener Meerschaum, der durch das DFI bereitgestellt wurde während der PEO eingesetzt. Ein signifikanter Unterschied im Strom-Spannungsverhalten des Systems während der PEO im Vergleich zu unbeladenem Meerschaum konnte nicht beobachtet werden. Das optische (auch mikroskopische) Erscheinungsbild der resultierenden Schichten war erwartungsgemäß ebenfalls unverändert. Die materialanalytische Untersuchung mittels EDX-Elementmapping zeigte, dass nach der Schichtherstellung das Cer nachweisbar war (Abb.43). Die Darstellung wurde so gewählt, dass eine lokale Zuordnung der Cer-Konzentration zur Verteilung der Meerschaumfasern an der Oberfläche der Probe möglich ist. Anschließende elektrochemische Untersuchungen (Linear Sweep Voltammetry) deuteten auf eine geringe Senkung des Passivstromes und eine leichte Verschiebung der Durchbruchpotentiale hin. Allerdings waren die Schwankungen in einem Bereich, der keine Signifikanz der Aussage zuließ. Als Grund dafür wird angenommen, dass die Qualität der PEO-Schicht und deren Schwankung

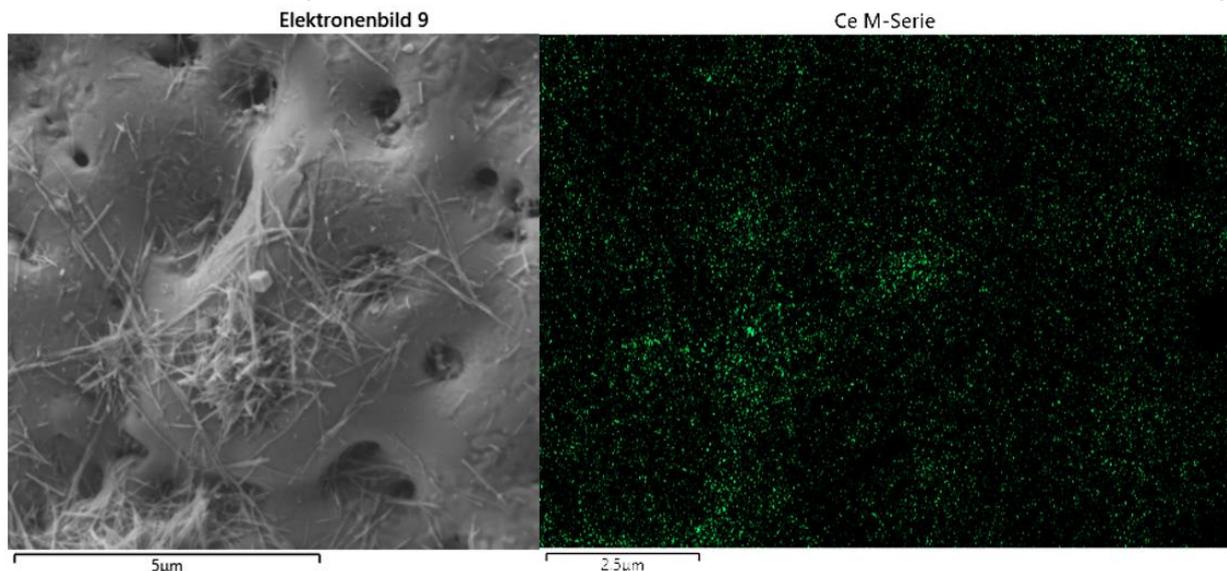


Abbildung 43 Elektronenmikroskopische Oberflächenabbildung einer PEO-Schicht mit Cer-beladenem Meerschaum und Falschfarbendarstellung der Cer-Verteilung.

den Effekt des Inhibitors mindestens teilweise überkompensiert.

Da die Autoren einen Einbau des Meerschaumes auf Basis eines elektrophoretischen Mechanismus nachgewiesen haben (Schneider et al. 2023), konnte die Menge des abgeschiedenen Meerschaumes mittels der Hamaker-Gleichung (Gl.2) abgeschätzt werden

$$\frac{m}{A} = \mu E c t \quad (2)$$

und belief sich unter den im Beispiel gewählten experimentellen Bedingungen auf ca. 12 μgcm⁻². Bei Annahme einer Inhibitorbeladung im einstelligen Prozentbereich, muss also von

einer sehr geringen Inhibitorkonzentration ausgegangen werden. Aus diesem Grund wurde entschieden, zusätzliche Untersuchungen durchzuführen um Möglichkeiten aufzuzeigen, welche zu einer Steigerung der mitabgeschiedenen Meerschaummenge führen könnten. Aus Gleichung 2 geht hervor, dass neben der Konzentration und der Zeit vor allem die elektrische Feldstärke von Bedeutung ist. Da das Bad während des Versuches nicht sichtbar an Meerschaum verarmte und eine Verlängerung der Anodisierzeit die Eigenspannungen in der Schicht aufgrund steigender Schichtdicke erhöhen kann, wurde die Feldstärke als zu variierende Größe näher betrachtet. Für die Elektrophorese ist die Feldstärke entscheidend, die sich im Potentialabfall über den Elektrolyten manifestiert. Deshalb wurde eine Variation des Elektrolyten hinsichtlich des KOH - wie auch des Natriumsilikatgehaltes vorgenommen.

Für eine Absenkung des Gehaltes auf 2.5g/L KOH und 2.5g/L Natriumsilikat wurde eine Meerschaummenge von $38\mu\text{gcm}^{-2}$ ermittelt. Der Zuwachs konnte auch mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie anhand des steigenden Signalverhältnisses Si:Mg bestätigt werden. Allerdings wurde keine Steigerung der Cer-Konzentration detektiert. Offensichtlich war diese aufgrund der geringen Beladung nur in einem Maß angestiegen, der unter der Auflösungsgrenze des Spektrometers liegt. Ziel war es folglich im weiteren Verlauf des Projektes, die Beladung des Meerschaumes mit Cer deutlich zu steigern. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Konzentrationsveränderung des Bades auch Auswirkungen auf die eigentliche PEO – Schicht hat. Das soll die Abbildung 44 verdeutlichen.

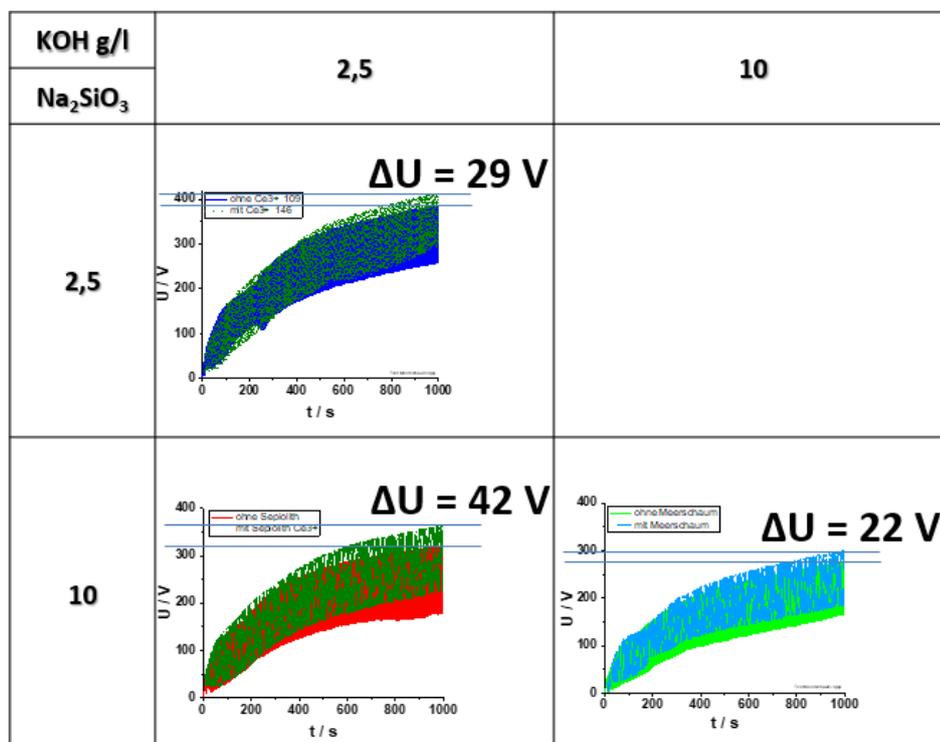


Abbildung 44 Beispiel der Auswirkung unterschiedlicher Badkompositionen auf die Spannungsantwort stromkontrollierter PEO-Prozesse (Rechteckmode) mit und ohne Meerschaumabscheidung.

So führt das Absenken des Silikatgehaltes bei gleichem KOH-Gehalt zu einer Verringerung des Schichtwiderstandes aufgrund einer geringeren Schichtbildungskinetik, also dünnerer Schichten und größerer Hohlräume. Dies ist ein Nachweis der Wirkung des Silikates als sogenanntes Zündadditiv. Versuche haben gezeigt (Abb.45), dass beim Absinken des Silikatgehaltes bzw. des Silikat/KOH-Verhältnisses unter eine nicht genauer bestimmte Grenze, die plasmaelektrolytische Entladung vollständig zum Erliegen kam. Sinkt dagegen der KOH-Gehalt bei konstantem Silikatgehalt, dann steigt der Schichtwiderstand.

Leitfähigkeit in mS/cm

KOH g/l	2,5	5	10
Na ₂ SiO ₃			
2,5	15	24	42
5	20	29	45
10	29	34	52

Zündspannung in V

KOH g/l	2,5	5	10
Na ₂ SiO ₃			
2,5	170	164	154
5	-	162	140
10	-	160	139

Abbildung 45 Einfluss der Badkomposition auf die Leitfähigkeit des Bades und die Zündspannung

Da KOH einen größeren Einfluss auf die Elektrolytleitfähigkeit hat, ist die elektrophoretische Triebkraft für den Einbau der Meerschäumpartikel größer und es wird mehr von diesen in den Poren abgeschieden. Andererseits ist eine Verringerung des KOH-Gehaltes auch mit einem Ansteigen der Zündspannung verbunden. Hier haben bereits in der Vergangenheit Untersuchungen gezeigt, dass die nicht allein aus der Erhöhung des Elektrolytwiderstandes her begründet werden kann. Eine Absenkung des KOH-Gehaltes bei konstantem Silikatgehalt führte außerdem zu einer Senkung der Porengrößen, was zunächst einmal wünschenswert hinsichtlich der Korrosionsstabilität sein sollte. Allerdings gibt es auch hier eine untere Konzentrationsgrenze, unterhalb derer es dann zu verstärkter Arc-Bildung kommt mit der Folge lokaler Brandereignisse und Schädigung der PEO-Schicht (Abb.46). Die in Abbildung 45 angegebenen Zündspannungen wurden bei Versuchen in der aufgebauten Durchflusszelle ermittelt. Im Vergleich zu Badmessungen liegen sie deutlich niedriger, was auf den geringeren Zellwiderstand zurückzuführen ist. Da sich eine geringere Zündspannung auf die Energieeffizienz des Prozesses deutlich auswirkt, ist diese Erkenntnis ein interessanter Ansatz um den Prozess in einer technischen Umsetzung kostengünstig zu gestalten. Die Untersuchungen geben einen deutlichen Hinweis auf die Komplexität der Schichtbildung und der Wechselwirkung zwischen Prozessparametern, Schichtbildung und Eigenschaften. Hier

sind noch weitere Untersuchungen notwendig, die im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt werden konnten.

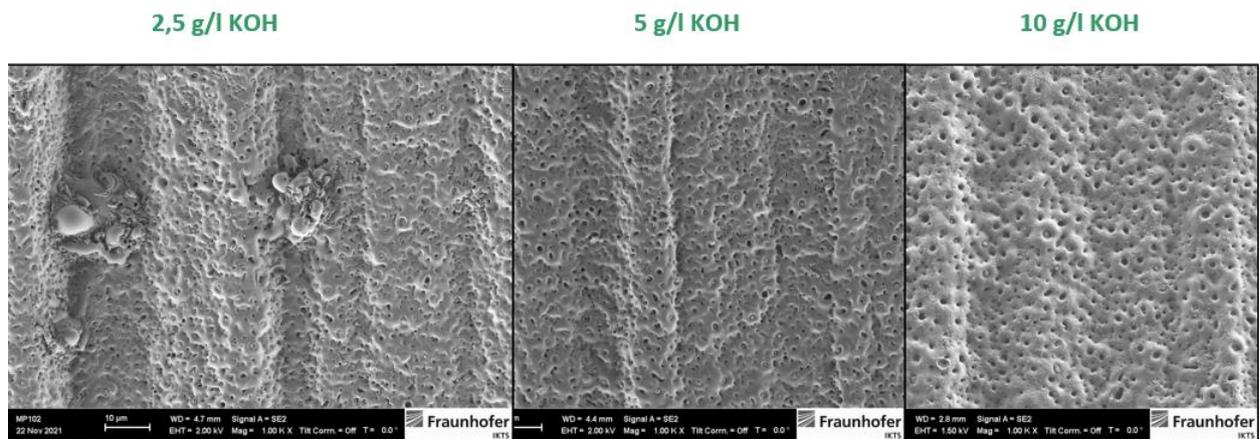


Abbildung 46 Vergleichende Darstellung der Oberflächen im REM in Abhängigkeit der Badzusammensetzung

5 Visuelle Beobachtung und Wärmeentwicklung (IKTS)

Im folgenden Abschnitt werden exemplarisch die mittels der entwickelten Zelle durchgeführten Messungen zur Ereignisbeobachtung und der Wärmeentwicklung dargestellt. Die Untersuchungen wurden zunächst an 1mm dicken Blechen vorgenommen und für beide grundsätzlichen Strommodi durchgeführt. Es ist leicht zu erkennen, dass es bereits während des Anfangsstadiums, also konventioneller Anodisation einen Temperaturanstieg in der Probe gibt, welche auf Joule'sche Wärmeentwicklung zurückgeführt werden kann und die Konturen der Messfläche im thermografischen Bild erscheinen lässt. Der Wärmeeintrag korreliert erwartungsgemäß mit der Stromdichte bzw. der umgesetzten Ladung. Als eigentlicher Ort der Wärmeentwicklung muss vorrangig die Barrierschicht des anodisch gebildeten Oxides aufgrund ihres elektrischen Widerstands angesehen werden. Die detektierte Temperaturerhöhung ist als verschieden von der am Ort der Entstehung auftretenden Temperatur anzusehen, da das System vollkommen nicht-adiabatisch ist, die Wärme durch Wärmefluss in den Elektrolyten sowie in die Probe abgeführt und dissipiert wird. Die Quantitäten dieser verschiedenen Übergänge sind sehr schwer zu ermitteln (z. B. fehlende Übergangskoeffizienten) so dass es eher um vergleichende Betrachtungen in Abhängigkeit der Versuchsparameter geht. Mit Einsetzen der plasmaelektrolytischen Entladung wird die Wärmetönung deutlich inhomogener und lokalisiert sich stark in Abhängigkeit der Häufigkeit und Intensität der auftretenden Entladungsereignisse. Deren Größe und Intensität steigt mit der Zeit an, was durch die steigende Schichtdicke begründet ist. Die Verteilung der Entladungsereignisse und die lokale Wärmetönung sind offenbar statistisch über die Fläche verteilt, was für gleichmäßige hydrodynamische Bedingungen in der designten Zelle spricht. Durch den bereits erwähnten

Wärmefluss kommt es darüber hinaus zu einer steigenden Grundtemperatur nicht nur der Probenfläche sondern des gesamten Volumens des verbauten Metalls.

Insgesamt erscheint jedoch eine Blechstärke von 1mm immer noch zu einer zu starken

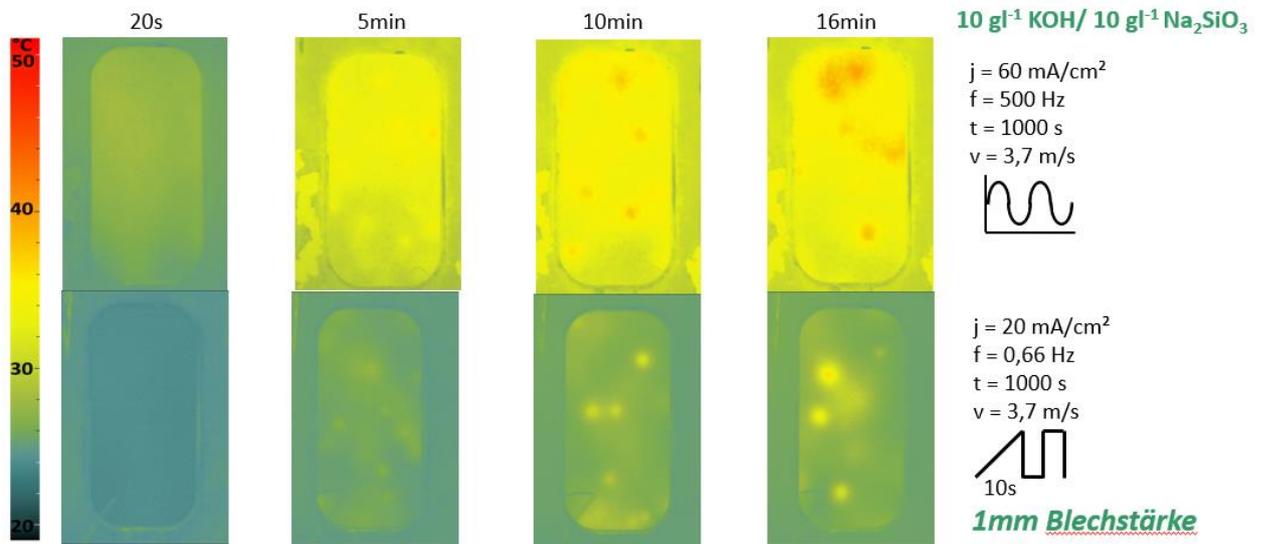


Abbildung 47 Thermographische Darstellung der Wärmeentwicklung aufgenommen während des PEO-Prozesses für die beiden unterschiedlichen Strom-Spannungs-Moden.

Wärmedissipation im Metall zu führen und aus diesem Grund wurde in weiteren Experimenten die Blechstärke des AZ31 auf 0,5mm verringert. Exemplarisch sind hier im Rechteckstrompulsmode mit gleichen Parametern jedoch unterschiedlicher Badkomposition dargestellt (Abb.48).

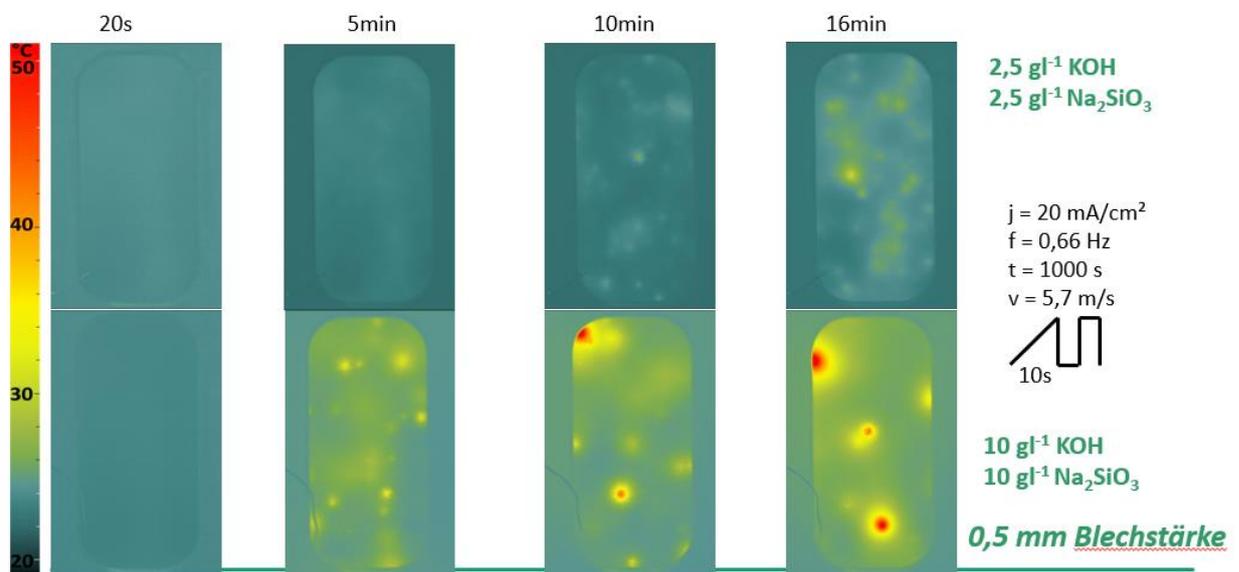


Abbildung 48 Thermographische Darstellung der Wärmeentwicklung aufgenommen während des PEO-Prozesses für den Rechteckmode bei unterschiedlicher Badkomposition.

Zunächst zeigt sich, dass der allgemeine Wärmeeintrag aufgrund der geringeren Stromdichte im Vergleich zu Abb. 47 geringer ist. Durch die Verwendung der geringeren Blechdicke ist die Lokalisierung der Wärmequellen im Stadium der Plasmaentladungen weitaus deutlicher als zuvor detektierbar. Lokale Wärmespots werden mit Temperaturen von etwa 50°C auf der Rückseite der Probe detektiert. Interessanterweise ist die Wärmeentwicklung im Falle des leitfähigeren Elektrolyten stärker. Als Ursache kommt in Betracht, dass der Anteil des Potentialabfalls über dem Elektrolyten geringer ist, somit mehr Potential über der Oxidschicht abfällt, was zu einer höheren Feldstärke und damit intensiveren Entladungsereignissen führt. Die geringere Zahl der Ereignisse, deutet auf eine höhere Schichtdicke im gleichen Bearbeitungszeitraum. Auch in anderen Untersuchungen zur Beobachtung der Ereignisse wurde festgestellt, dass mit steigender Zeit bzw. Schichtdicke die Zahl der Entladungsereignisse abnimmt, deren Intensität jedoch deutlich ansteigt. Durch die erzielte verbesserte Ortsauflösung bei der Verwendung geringer Schichtdicken konnte versucht werden, eine etwas detailliertere Auswertung der Prozesse vorzunehmen. In Abbildung 49 sind Temperatur-Orts-Schnittlinien über die Zeit dargestellt. Bei Verwendung einer gleichen Temperaturskala, werden im Falle der geringeren Badkonzentration keine Einzelereignisse mehr deutlich detektierbar, die Temperaturgradienten reichen nicht aus, um sich bei einer höheren Ortsauflösung noch deutlich bemerkbar zu machen. Für die höhere Badkonzentration (rechtes Diagramm) dagegen lassen sich deutlich Ereignisse oder Ereignisgruppen feststellen, die zu einer Temperaturerhöhung im Metall führen. Interessanterweise geht die gemessene Temperatur über ein zeitliches Maximum. Das ist zunächst nicht zu erwarten, da mit der Zeit die Ereignisintensität steigt und somit auch die Wärmeentwicklung. Das führt zu folgender Hypothese. Die Entladungsereignisse finden durch Rekombination der ionisierten Gasblasen an der Grenzfläche Festkörper/Elektrolyt statt. Mit steigender Schichtdicke verschiebt sich diese Front quasi in den Elektrolyten hinein und gleichzeitig bildet das gebildete Oxid eine Wärmedämmschicht gegenüber dem Substratmetall. Da, wie erwähnt die Temperatur an der Probenrückseite gemessen wird, wird somit gezeigt, dass der Wärmefluss bei ausreichend dicker PEO-Schicht sich verstärkt in den Elektrolyten verlagert und das Substratmaterial einen geringeren Wärmeimpact erfährt. Das kann sich insbesondere bei heterogenen Gefügen unter Umständen günstig auf den Erhalt und die mechanischen Eigenschaften auswirken, konnte aber im Rahmen dieses Vorhabens nicht näher untersucht werden. Auch in dieser Auswertung bestätigt sich die gute hydrodynamische Eignung der Durchflusszelle, da die Temperaturentwicklung relativ gleichmäßig über die Probe stattfindet. Totzonen vor der Probe oder besonders bevorzugt angeströmte Bereiche sind nicht zu sehen. Die etwas geringere Wärmeentwicklung im Randbereich dürfte auf den Einfluss der Umgebung (Probenhalterung, nichtanodisierte Bereiche hinter der Einspannung) die dem nichtadiabatischen Charakter des Systems entsprechen. Hierzu sei kurz angemerkt, dass eine absolut adiabatische

Messanordnung nicht mit vertretbarem Aufwand zu realisieren wäre, andererseits aber der nichtadiabatische Zustand mit raschen Wärmeflüssen in das Material hinein überhaupt erst zur Möglichkeit der thermographischen Erfassung der Wärmeentwicklung in annähernd Echtzeit führen und die Entladungsereignisse dadurch zeitlich auflösbar werden.

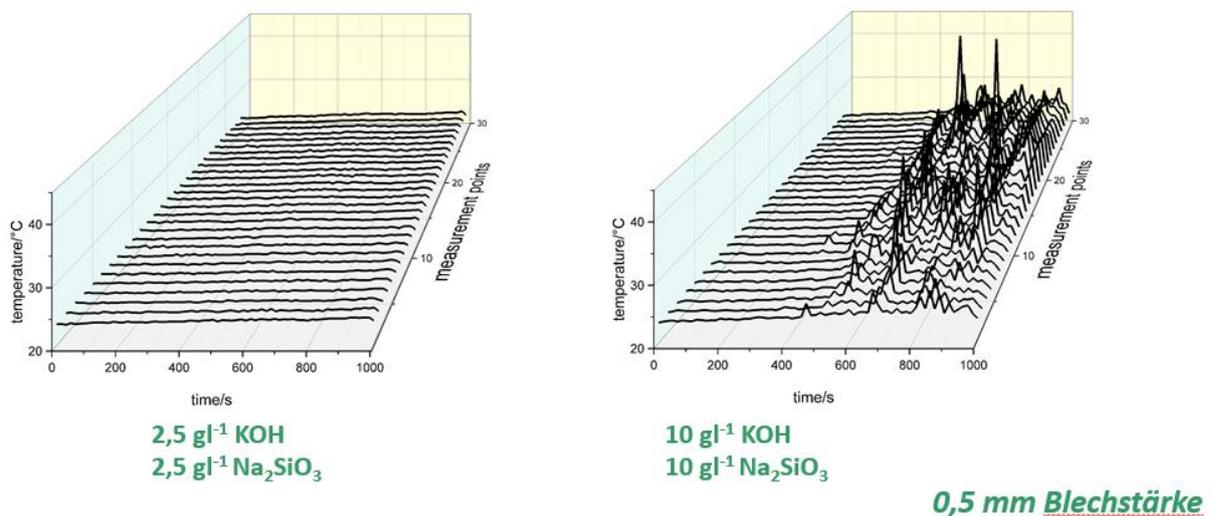


Abbildung 49 Orts- und zeitaufgelöste Darstellung der Wärmeentwicklung während des PEO-Prozesses (siehe Abb.48) in Abhängigkeit der Badkomposition.

6 Werkstoffanalytische Untersuchungen (IKTS + DFI)

6.1 XRD-Untersuchungen am Fraunhofer IKTS

Die Zusammensetzung der Schichten, mit unterschiedlichen Parametern erzeugt, wurden hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung untersucht. Aufgrund des geringen Massenschwächungskoeffizienten der Schichten, der effektiv noch zusätzlich durch offene und geschlossene Poren herabgesetzt wurde, sowie die geringen Schichtdicken erwies sich die röntgenographische Phasenanalyse als Herausforderung, da die intensitätsstärksten Reflexe immer vom Grundmaterial stammten. Abbildung 50 stellt Beispiele gemessener Röntgendiffraktogramme dar, anhand dessen eine Zusammenfassung der Wechselwirkung PEO-Parameter und Gefügeausbildung diskutiert wird. Anhand des Untergrundverlaufes zeigte sich, dass alle Proben, mit einer PEO-Schicht amorphe Anteile aufweisen. Dabei scheint der amorphe Anteil im Verhältnis zu allen kristallinen Schichtphasen am ausgeprägtesten, je dünner die Schicht ist. Das ist insofern erklärbar, da bei dünnen Schichten die Abkühlgeschwindigkeit nach Umschmelzprozessen aufgrund von Entladungsereignissen am höchsten sein dürfte. Infolge dessen ist die Unterkühlung am größten und es verbleibt nicht ausreichend Zeit zur Ausbildung einer Fernordnung in Analogie zu rasch erstarrten Schmelzen. Ebenfalls weisen alle untersuchten Proben kristalline MgO-Phasen auf und es wird aus den Ergebnissen geschlossen, dass der Anteil gegenüber der amorphen Phase mit steigender

Schichtdicke zunimmt. Auch dies erscheint verständlich, da die bestehenden Schichten als Wärmedämmungen wirken und die Abkühlung infolgedessen langsamer verläuft (siehe auch 5. Wärmeentwicklung), tendieren die lokalen Schmelzen zur Kristallisation. Die Schichtdicke ist hier eigentlich der entscheidende Parameter. Die anderen Parameter lassen für sich genommen keine solche Zuordnung der Phasen zu ihrem Wert zu, wobei Parameter wie z.B. die Frequenz, wiederum auf die Schichtdicke Einfluss nehmen. Auch die dicksten Schichten, hergestellt bei 60 mAcm^{-2} im Sinusmode (ca. $15 \mu\text{m}$) zeigten noch Reflexe des Grundmaterials. Hier sind die Anteile der kristallinen Schichtphasen im Vergleich zu den amorphen Anteilen jedoch am höchsten. Vor allem aber steigt mit zunehmender Schichtdicke der Anteil an kristallinem Magnesiumsilikat (hier nachgewiesen als Magnesiumorthosilikat Mg_2SiO_4) an, die bei dünnen Schichten nicht oder nur in sehr geringem Umfang detektiert werden können. Da diese Phase ebenfalls als in Wasser praktisch unlöslich gilt (William M. Haynes: *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition*. CRC Press, 2016, S.73) sollte sie die Korrosionsschutzwirkung nicht beeinträchtigen.

Qualitative Phasenanalyse

XRD

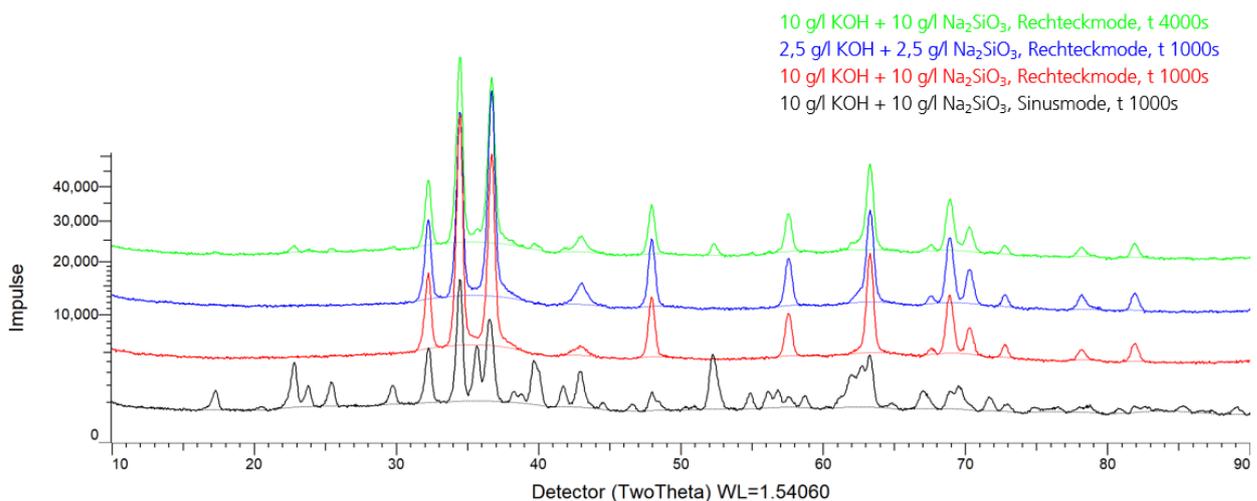


Abbildung 50 Röntgendiffraktogramme zur qualitativen Phasenuntersuchung

Außerdem muss der Anteil möglicher amorpher Phasen im Verhältnis zum kristallinen Phasenanteil ermittelt werden, dass dies auf die mechanischen Eigenschaften (Härte, Verschleiß) große Auswirkungen hat. Des Weiteren erlauben diese Untersuchungen Rückschlüsse auf die Bildungsprozesse und die Wärmedissipation während des PEO-Prozesses. Ergänzend zu den Untersuchungen in Kapitel 5 können Überlegungen zum Wärmefluss angestellt werden, da die Kristallisation eine Frage der Unterkühlung darstellt.

6.2 XRD-Untersuchungen am DECHEMA-Forschungsinstitut

Die PEO-Schicht wurde im streifenden Einfall untersucht (5°), um den Sepiolith in der Schicht nachweisen zu können. Aus Abbildung 51 ist ersichtlich, dass nur verzerrte Reflexe für den Untergrund (Mg) sichtbar sind. Zur genaueren Analyse wurde ein XRD des reinen Sepioliths aufgenommen (Abb. 52). Dieses zeigt den stärksten Reflex bei etwa 7.5° . Weitere Diffraktogramme, welche diesen Bereich genauer abbilden wurden aufgenommen (Abb. 53). Zu sehen ist, dass der Sepiolithreflex nur in Ansätzen erkennbar ist und sich nur schwach gegen den Untergrund abhebt.

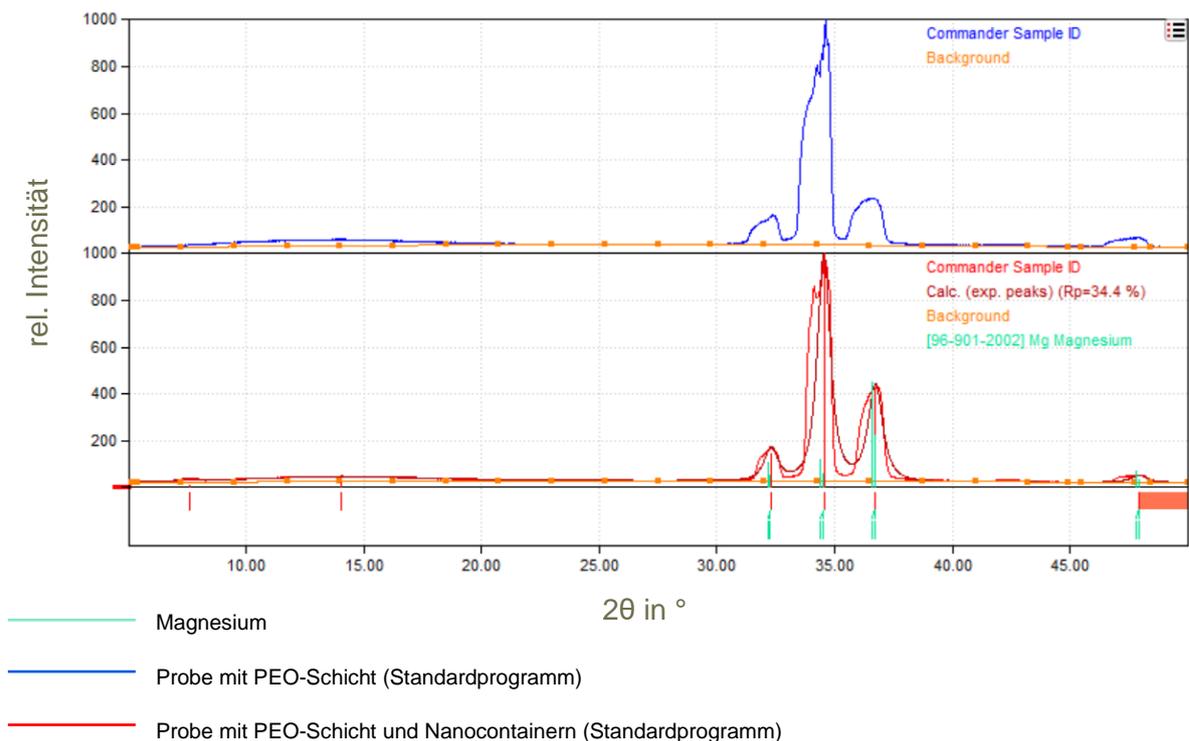


Abbildung 51 Diffraktogramm der PEO Schicht ohne Sepiolith und mit Sepiolith.

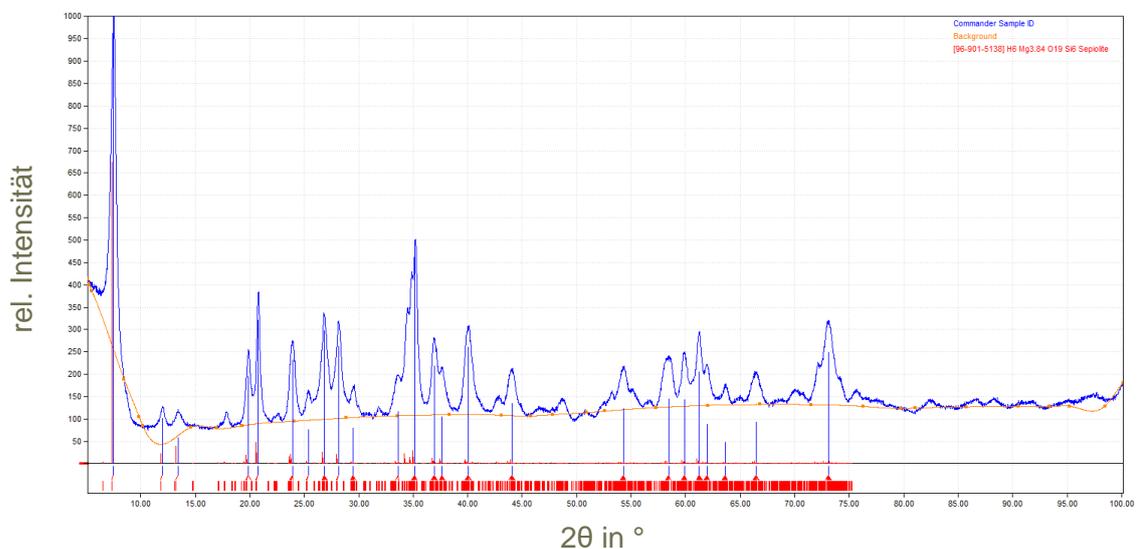


Abbildung 52 Diffraktogramm von Sepiolithpulver

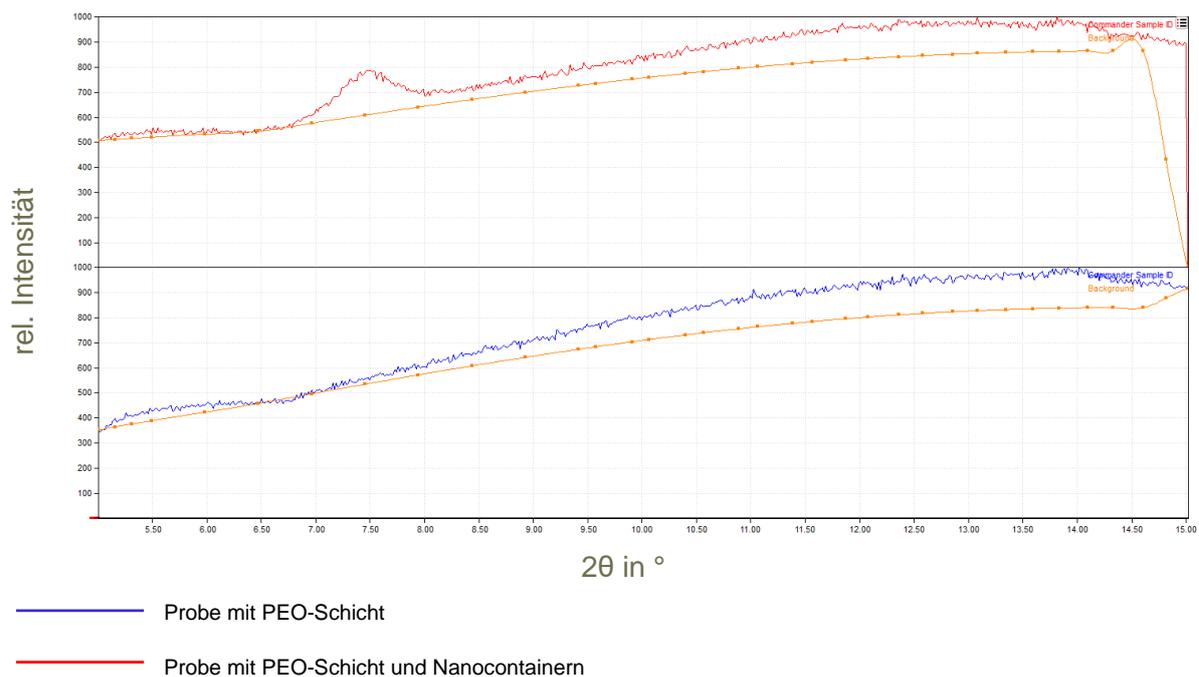


Abbildung 53 Diffraktogramm der PEO Schichten mit und ohne Sepiolith im Bereich des stärksten Reflexes von Sepiolith.

6.3 REM/EDX-Untersuchungen (IKTS + DFI)

Auf eine gesonderte Darstellung der REM/EDX-Untersuchungen soll an dieser Stelle verzichtet werden, da die Bilder in den entsprechenden Abschnitten bereits zur Diskussion der Ergebnisse eingesetzt wurden. Die Spektren zeigen nahezu ausschließlich Signale für C (ubiquitär), O, Mg, Si. Punktuell sind sehr intensitätsschwache Signale für Al und Na zu finden. Es ist davon auszugehen, dass Natrium aus dem Badelektrolyten (Natriumsilikat) und Al aus der Legierung stammt (Einbau in die PEO-Schicht in oxidierte Form). Die Untersuchungen haben auch keine Hinweise auf einen signifikanten Einbau von Legierungselementen als Metalle oder als intermetallische Phasen in die PEO-Schichten ergeben. Die Schichten können ausschließlich als aus Magnesiumoxid bzw. Magnesiumsilikat bestehend betrachtet werden.

7 Elektrochemische Untersuchung der PEO-Schichten

7.1 Linear Sweep Voltammetrie (IKTS)

Am IKTS wurden vor allem potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurven aufgenommen, um eine rasche Einschätzung des Erfolges des Inhibitoreinsatzes anhand charakteristischer Parameter zu bekommen. Abbildung 54 zeigt eine exemplarische Messung in 0.01M NaCl-Lösung (pH 5.5), aufgenommen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1mV/s. Die ermittelten

Parameter sind in der Graphik eingetragen, alle Messungen wurden mindestens dreimal wiederholt. Man erkennt sehr gut den durch die Oberflächenmodifikation begründeten Passivbereich und in den meisten Fällen ergab sich auch ein steiler Stromanstieg, der als Passivschichtdurchbruch den Passivbereich anodischerseits begrenzt. In einzelnen Fällen wurde kein so deutlicher Anstieg gemessen, entweder weil die Stromdichte im Potentialbereich einen flachen Anstieg aufwies oder kein Korrosionsdurchbruch im gemessenen

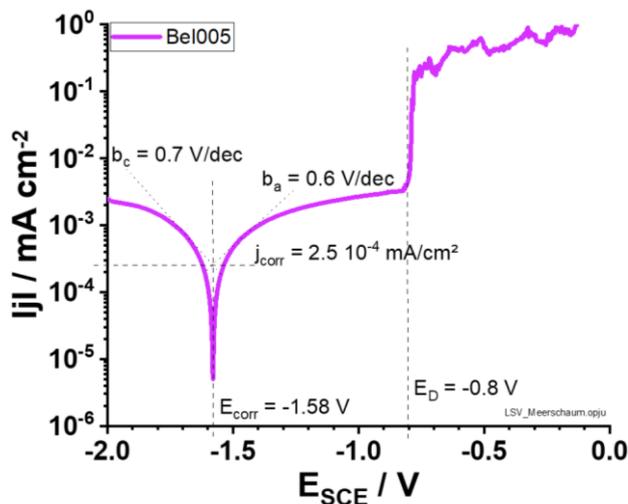


Abbildung 54 Exemplarische, potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurve zur Verdeutlichung der Auswertung bzw. der Parameter, die zur Bewertung herangezogen wurden.

Potentialbereich aufwies. Der Durchbruch erfolgt lochartig, wobei die Entladungskrater als pre-existente Löcher betrachtet werden konnten. Es erscheint trotzdem sinnvoll, dass von einem Durchbruchpotential gesprochen wird und nicht stärker spezifiziert, z.B. von einem Lochkorrosionspotential, da die Korrosionserscheinung auch in nichthalogenidischen Medien vergleichbar sein sollte.

Im folgenden Abschnitt sind ausgewählte Ergebnisse dokumentiert. Abbildung 55 zeigt die Stromdichtepotentialkurven für eine Auswahl an verschiedenen Inhibitoren, mit denen der Meerschaum beladen wurde (siehe Tabelle 5), und die vom Projektpartner DFI zur Verfügung gestellt wurden.

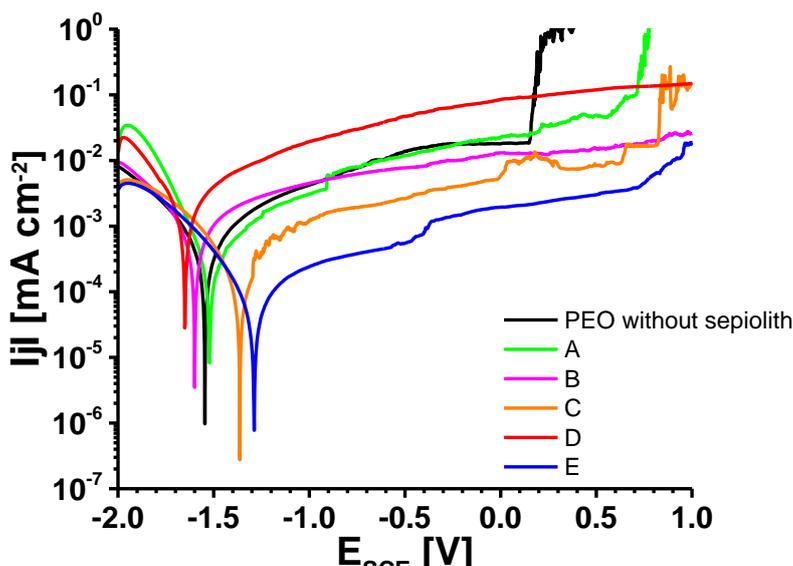


Abbildung 55 Halblogarithmische Darstellung der potentiodynamischen Stromdichte-Potentialkurven in 0,1 M NaCl Lösung.

Tabelle 5 Nomenklatur des beladenen Sepiolithen mit entsprechenden Inhibitoren.

Nomenklatur	Inhibitor	Beladungsmenge [mg/g]
A	Ohne/ Natursepiolith	-
B	Ce ³⁺	6,2
C	Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat	200
D	Tris-(2-ethylhexyl)-phosphate + Apricon OPE	100 + 100
E	Oxidationsprodukt von 1-Dodecylamin	200

Die als PEO-Schicht ohne Meerschäum, also auch ohne Inhibitor bezeichnete Probe kann dabei als Benchmark angesetzt werden. Der Korrosionsstrom am Korrosionspotential liegt $< 1 \mu\text{A cm}^{-2}$. Es schließt sich ein Passivbereich an, in welchem die Passivstromdichte bis auf ca. $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ ansteigt. Der Passivbereich wird durch einen Durchbruch begrenzt, der positiver als 0V liegt. Dieser weite Bereich zeigt bereits die gute Schutzwirkung der PEO-Schicht. Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass der lokale Durchbruch an Schwachstellen der PEO-Schicht, z.B. besonders tiefgehenden Entladungskratern, beginnt. Da über die intakte PEO-Schicht der Widerstand sehr hoch ist, kann ferner davon ausgegangen werden, dass der Passivstrom ein Maß für die Perfektion der Schicht ist, da dieser nur über Oxidschwachstellen fließen kann. Die Inhibitoren setzen mit unterschiedlicher Wirkung vor allem an der Erweiterung des Passivbereiches an, d.h. man kann davon ausgehen, dass sie vor allem dann wirken, wenn die Korrosion an den Schwachstellen einsetzt. Dadurch werden vor allem die Grenzen der Passivität zu anodischen Potentialen verschoben, wie besonders im Falle des Inhibitors C und E deutlich wird. In einigen Fällen, z.B. Inhibitor B wird kein Durchbruchpotential detektiert. Leider sind die Tendenzen nicht sehr eindeutig, es muss wohl davon ausgegangen werden, dass es weniger die Inhibitoreigenschaft als die Perfektion der PEO-Schicht ist, die zu diesem Ergebnis führt. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den dargestellten Graphen um das aus Korrosionssicht jeweils beste Ergebnis für die Inhibitoren handelt. Die Folgenden Abbildungen 56-58 verdeutlichen anhand der Fehlerbalken, die sehr großen Schwankungen, die während der Untersuchung auftraten. Hierzu ist auch in der eingereichten Veröffentlichung (Sottor et al. Coatings 2023 submitted) ausführlich Stellung genommen.

Interessanterweise ist der Einfluss auf den kathodischen Teilprozess nur sehr gering, d.h. eine Verschiebung der Korrosionspotentiale ist auf eine Wirkung der Inhibitoren auf den Anodenprozess zuzuordnen, was wiederum auch die Ausweitung des Passivbereiches unterstützt. Insgesamt hat die Auswahl der Inhibitoren einige vielversprechende Ansätze

gezeigt, die aber wegen der starken Streuung noch immer mit Vorsicht interpretiert werden müssen. Hier wären weitere Arbeiten notwendig. Insbesondere die Menge der Beladung des Meerschaumes als Träger sollte dazu verbessert werden, was im Laufe des Projektes zumindest

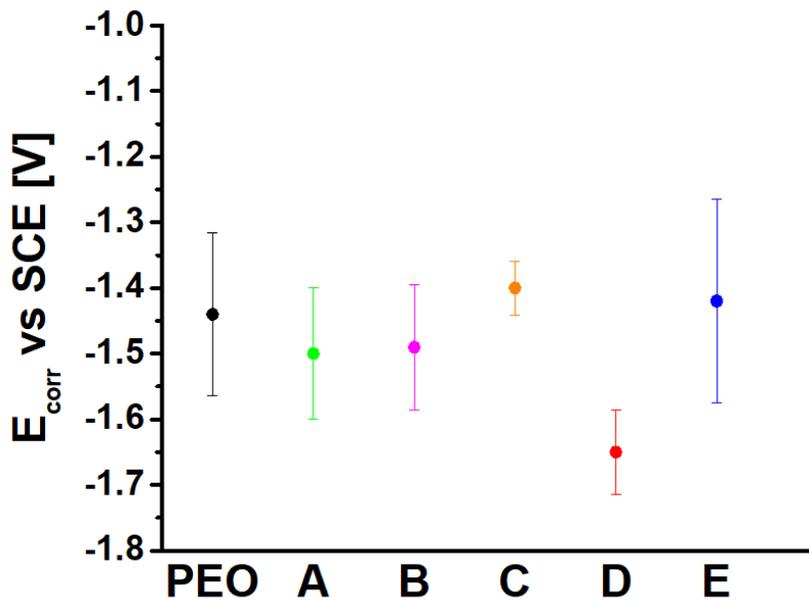


Abbildung 56 Aus potentiodynamischen Stromdichtepotentialkurven ermittelte Korrosionspotentiale für die PEO-Schicht und die Anwendung ausgewählter Inhibitoren.

für den Cer-Inhibitor gelang.

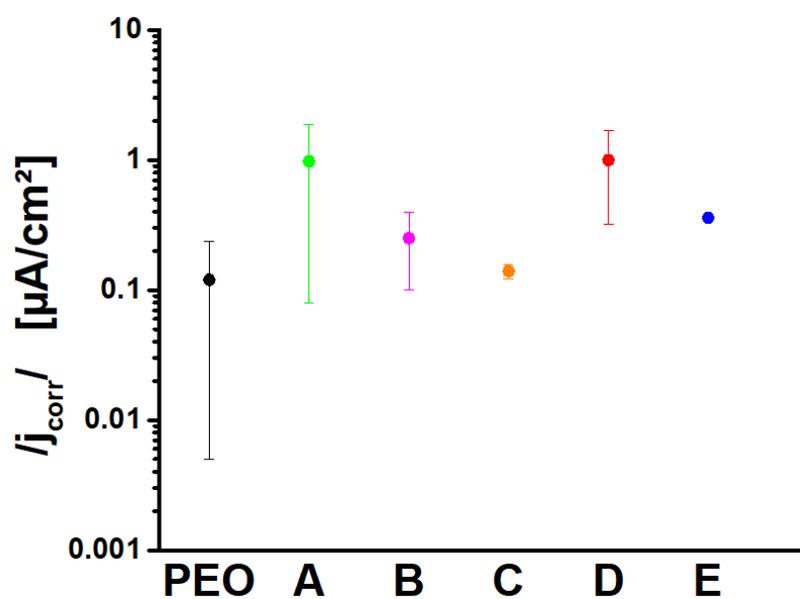


Abbildung 57 Aus potentiodynamischen Stromdichtepotentialkurven ermittelte Korrosionsstromdichten für die PEO-Schicht und die Anwendung ausgewählter Inhibitoren.

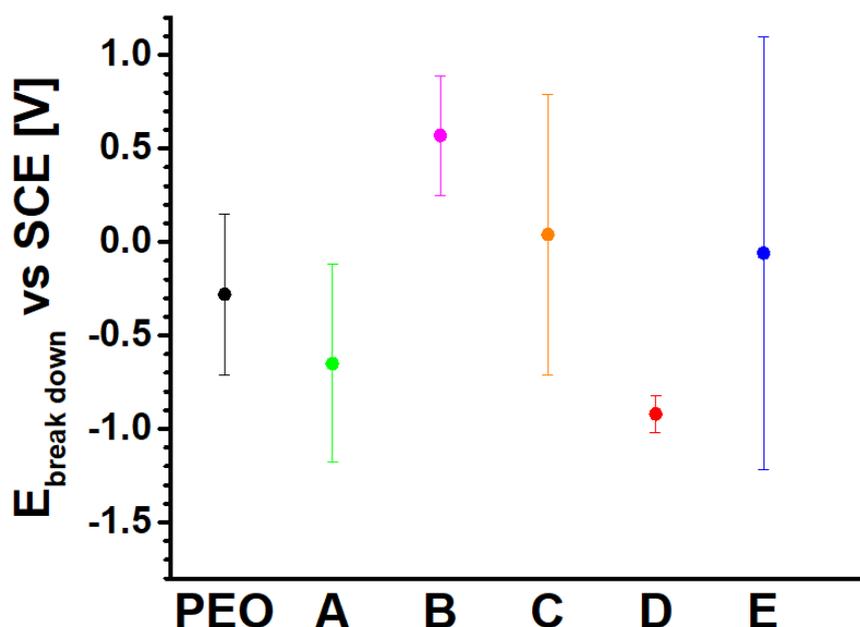


Abbildung 58 Aus potentiodynamischen Stromdichtepotentialkurven ermittelte Korrosionsstromdichten für die PEO-Schicht und die Anwendung ausgewählter Inhibitoren

Aus den Daten wurde geschlossen, dass die Inhibitorbeladung des Meerschaumes möglicherweise zu gering ist und eine Erhöhung zu besserer Korrosionsbeständigkeit führen könnte. Im Falle von Cer wurde mit Hilfe von röntgenfluoreszenzanalytischen Messungen gefunden, dass nur etwa 10% der Beladungsmenge als Cer-Gehalt in der PEO-Schicht nachweisbar waren. Allerdings ließ sich der Beladungsanteil nicht beliebig steigern, erreicht wurden in diesem Projekt max. 26,8% im Meerschaum. Nach der PEO waren dann 1,2% in der Schicht detektiert worden. Abbildung 59 zeigt jeweils drei potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurven an PEO-Schichten mit und ohne Cer als Inhibitorbeladung des Meerschaumes. Erneut wird die große Schwankungsbreite der Ergebnisse deutlich, die leider zu keiner eindeutigen Aussage führt. Lediglich die steilen Anstiege des Stromes, die eine Begrenzung des Passivbereiches durch starke Lokalkorrosion charakterisieren, werden beim Inhibitoreinsatz nicht festgestellt. Insofern scheint dessen Wirkung beim Einsetzen lokaler Durchbrüche gegeben. Allerdings ist offensichtlich die Grundeigenschaft der PEO-Schicht in Hinblick auf die Schichtstabilität und damit den Korrosionsschutz wesentlich einflussreicher als der Einsatz der Inhibitoren. Auch eine Mengenabhängigkeit der Inhibitorwirksamkeit hinsichtlich des Korrosionsstromes lässt sich nicht belegen (Abb.60)

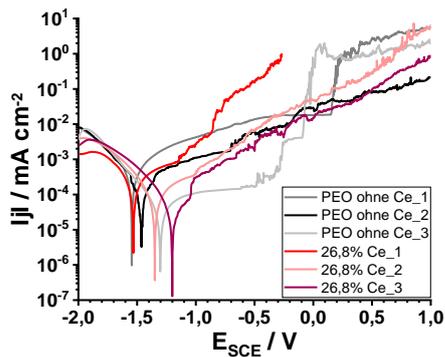


Abbildung 59 Semilogarithmische Darstellung der potentiodynamischen Stromdichte-Potentialkurven mit Cer als Inhibitorbeladung und ohne Inhibitor.

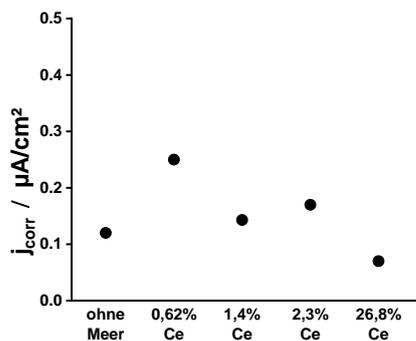


Abbildung 60 Mittelwerte des Korrosionsstromes aus potentiodynamischen Messungen in Abhängigkeit vom Beladungsgehalt des Meerschaumes mit Cer.

Auch in einem weiteren Test, zusammengefasst dargestellt in Abbildung 61, bei dem das potentiostatische Haltepotential in 3,5%igen NaCl-Lösung ausgehend vom Ruhepotential nach jeweils 2000s um 100mV erhöht wird, um die Passivitätsstabilität zu untersuchen ergab keine eindeutigen Tendenzen und bestätigt insofern ein weiteres Mal die oben getroffenen Aussagen. Zwar erscheint die beste Korrosionsbeständigkeit in diesem Versuch in der Kombination mit dem maximal mit Cer beladenen Meerschaum, aber die anderen Konzentrationen sind weniger stabil als die PEO-Schicht ohne Inhibitor. Diese Aussage betrifft nicht nur den Durchbruch der Passivschicht, sondern ebenso die zuvor auftretenden Passivströme. Insofern scheinen alle Versuche in sich konsistent zu sein.

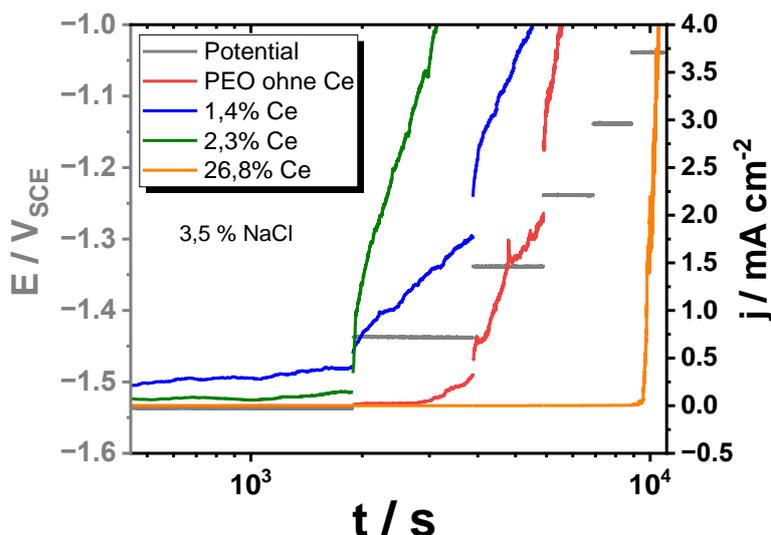


Abbildung 61 Stufenweise durchgeführter potentiostatischer Halteversuch über 2000s mit jeweils anschließender Potentialerhöhung von 100 mV ausgehend vom Ruhepotential.

7.2 Korrosionstests (IKTS)

Am IKTS sollten einfache Tropfenkorrosionstests durchgeführt werden. Die Bildserie in Abbildung 62 gibt davon einen Eindruck. Allerdings waren die Ergebnisse wenig eindeutig und eine klare Tendenz zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch den Einsatz von Ce^{3+} als Inhibitor kann nicht abgeleitet werden. Zur Verdeutlichung, Abb.62 zeigt in der oberen Reihe optische Aufnahmen der Oberflächen einer PEO-Schicht ohne Inhibitor und in der unteren Reihe eine PEO-Schicht mit Ce^{3+} -Inhibitor während der Exposition in 3.5%iger NaCl-Lösung. Die Inhibitorbeladung mit Cer in der Abbildung 62 ist die höchste erreichte Beladung (26,8% Cer). Beide Proben zeigen nach 22h bereits erste Korrosionsangriffsstellen. Bei einer optischen Bewertung kommt man zu dem Schluss, dass der Angriff der Probe mit dem Inhibitor stärker ist als ohne.

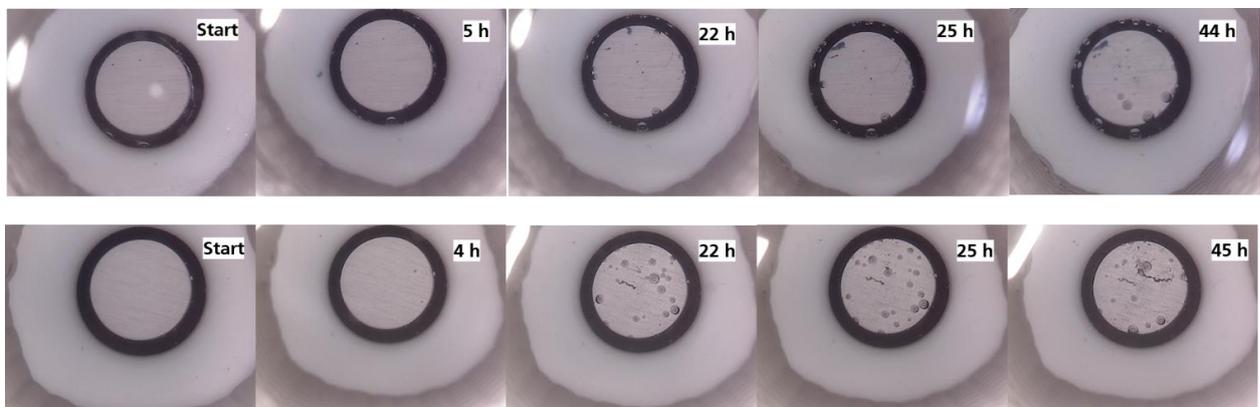


Abbildung 62 Optische Darstellung der Oberfläche einer PEO-Schicht über die Expositionszeit im Tropfentest. Obere Reihe: PEO-Schicht ohne Inhibitoreinbau; untere Reihe: PEO-Schicht mit Inhibitoreinbau (26,8% Cer).

Die Zustände scheinen auf den unterschiedlichen Niveaus jedoch bis zum Ende des Versuchs nahezu stationär. Bei dem gezeigten Versuch wurden die Ruhepotentiale über die Auslagerungszeit mit aufgenommen (Abb.63). Es zeigt sich, dass am Beginn der Auslagerung das Potential der inhibitorbeladenen Probe sich zu anodischeren Werten hin verschiebt. Das stimmt mit der angenommenen anodischen Inhibitorwirksamkeit des Cers gut überein. Allerdings sinkt das Potential nach 5 h nahezu schlagartig auf den Wert der inhibitorfreien Probe ab und verbleibt unverändert über die Expositionszeit. Offensichtlich ist der inhibierende Effekt nach dieser, relativ kurzen Zeit aufgehoben, entweder durch allgemeinen oder lokalen Verbrauch des Inhibitors.

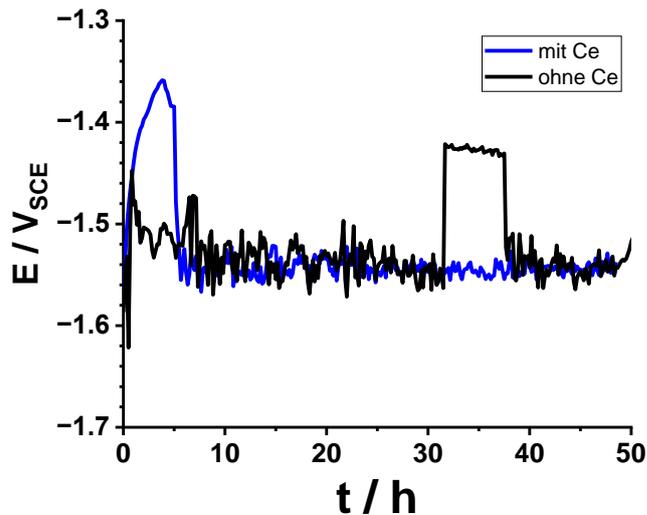


Abbildung 63 Ruhepotentialmonitoring der Proben über die Expositionszeit im Tropfentest (3.5%ige NaCl-Lösung)

7.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (DFI)

Die hergestellten Schichten wurden am DFI einer Korrosionsprüfung in 0,5 % NaCl ausgesetzt. Dafür wurde ein entsprechender Versuchsaufbau eingesetzt (vgl. Abb.64). Als Referenzelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode. Für einen Zeitraum von 24 Stunden wurde in Abständen von einer Stunde jeweils ein Impedanzspektrum (Parameter: 10 mV Amplitude, 10 mHz – 50 kHz) aufgenommen. Zum Vergleich wurden die Werte der Impedanz bei jeweils 10 mHz miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 65 dargestellt. Die Legende ist identisch mit der aus Kapitel 7.1 (Tabelle 5).

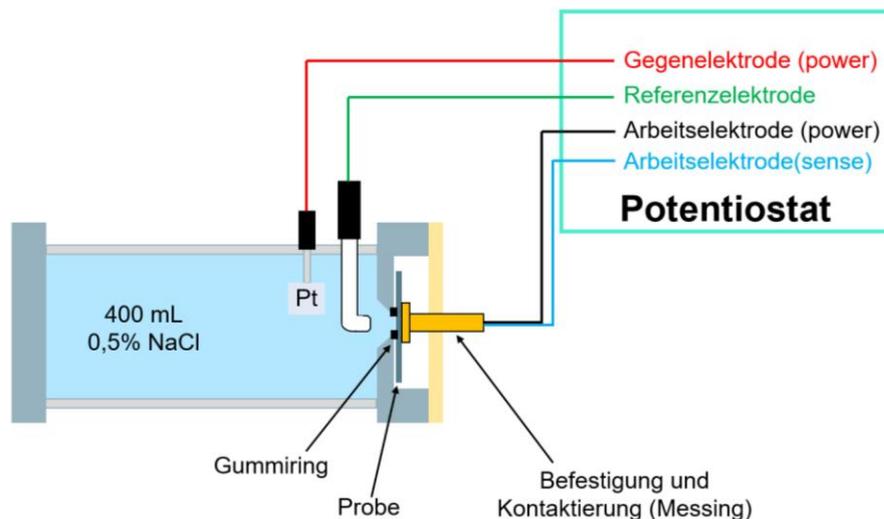


Abbildung 64 Versuchsaufbau zur Impedanzspektroskopie.

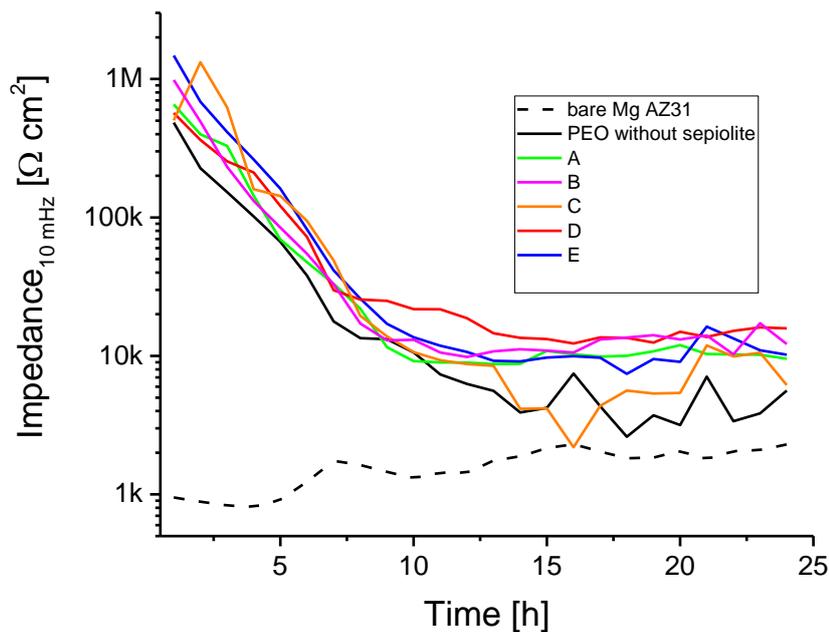


Abbildung 65 Impedanz bei 10 mHz der verschiedenen Probenoberflächen.

Wie zu sehen ist, sinkt bei allen Proben die Impedanz innerhalb der ersten 10 h rasch ab. Zwischen den einzelnen Proben gibt es keine signifikanten Unterschiede. Nach 10 h sind die PEO-Schichten vom Elektrolyten durchdrungen und die Inhibitoren 0,62 % Ce^{3+} (B) und die Phosphatester(D) zeigen ihre Wirkung in Form einer höheren Impedanz gegenüber der Probe mit Sepiolith ohne Inhibitor. Für die EIS-Untersuchung der Proben, die eine höhere Cer-Beladung aufweisen, bestand innerhalb der Projektzeit keine Möglichkeit mehr.

8 Badalterung (IKTS)

Für eine eventuelle spätere industrielle Anwendung ist die Fragestellung nach der Badalterung, also der Dauer der Anwendbarkeit eines Bades, ohne dieses regenerieren zu müssen von großem wirtschaftlichem Interesse. Dazu ist es notwendig die Veränderung während der PEO zu verstehen. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Abb. 66) über der in einem Bad ohne Regenerierung durchgeführten plasmaelektrolytischen Oxidationen in akkumulierter elektrischer Ladung zeigen, dass diese kontinuierlich abnimmt. Dieser Trend ist auch bei konventionellen Anodisierverfahren zu beobachten. Da die Spannungen bei der PEO weit oberhalb des elektrochemischen Fensters für wässrige Elektrolyte liegen wird der Elektrolyt bei der PEO zersetzt (Hydrolyse). Dabei werden an der Kathode Protonen reduziert, allerdings wird keine äquivalente Ladungsmenge an Protonen an der Anode entstehen, da ein Teil der Gesamtladung in Metallkationen übergeht. Diese Annahme wurde durch stichprobenartig

erfolgte Badanalyse via ICP-OES untermauert (Tabelle 6). Die elektrische Ladung im Elektrolyten wird von Protonen deutlich schneller transportiert als von anderen Ionen (Grotthus-Mechanismus). Diese Absenkung der Leitfähigkeit führt zwangsläufig zu einem leichten Anstieg der Zündspannung, da mit sinkender Leitfähigkeit des Elektrolyten zusätzliche Spannungsanteile über dem Elektrolyten abfallen und zur Ausbildung der für den PEO-Prozess notwendigen Feldstärke über der existierenden Oxidschicht nicht zur Verfügung stehen. Damit ist eine höhere Zellspannung zur Zündung des Plasmaprozesses notwendig.

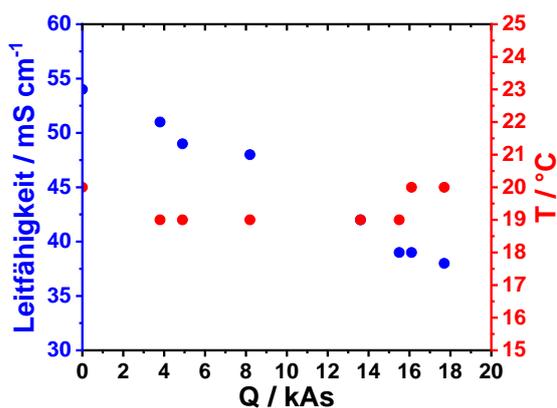


Abbildung 66 Elektrische Leitfähigkeit und Badtemperatur während einer Badreise bei der PEO.

Die Badanalyse ergab außerdem, dass die Legierungselemente sich im Bad anreichern (siehe Tabelle 6). Am Ende ist das Verhältnis von Al, Zn und Mn zu Mg signifikant höher als in der Legierung, was dafür spricht, dass diese Elemente nicht in die Schicht eingebaut werden. Der Siliziumgehalt fällt während der Badalterung deutlich ab, da das Natriumsilikat während der PEO umgesetzt wird und Magnesiumsilikat bildet. Damit sinkt der Gehalt des Zündadditivs und bestimmt damit wahrscheinlich die maximale Lebensdauer des Bades.

Tabelle 6 ICP-OES Analyse des PEO-Bades.

Q / kAs	Al / mg L ⁻¹	Si / mg L ⁻¹	Mn / mg L ⁻¹	Mg / mg L ⁻¹	Zn / mg L ⁻¹
0	9,08	10582,29	0,01753	0,45	0,39
4,9	14,58	9988,83	0,8315	177,50	11,44
13,6	26,83	9294,71	1,92238	433,88	26,95
17,7	28,52	8819,46	2,42452	588,88	31,65

8 Projektfazit

Es konnte gezeigt werden, dass das Konzept des inhibitorbeladenen Nanocontainers in PEO-Schichten auf Magnesium AZ 31 funktioniert. Sepiolith hat sich als guter Inhibitorträger erwiesen, welcher mit dem Elektrolyten stabile Suspensionen erzeugt. Der Sepiolith konnte auch in und auf den PEO-Schichten zweifelsfrei nachgewiesen werden. Von den Inhibitoren hat sich nur Ce^{3+} als effektiv erwiesen. Durch die Cerionen wird das kritische Lochdurchbruchspotential zu positiveren Werten verschoben. Organische Inhibitoren, dass zeigen die Untersuchungen ebenfalls, haben sich als wenig effektiv erwiesen. Offensichtlich werden diese durch die hohen Temperaturen, die im Umfeld der Plasmaentladungen auftreten beschädigt oder zerstört und können ihre Wirkung nicht entfalten. Der anorganische Carrier bietet dafür keinen ausreichenden thermischen Schutz. Die Untersuchungen zeigten, dass der Sepiolith ebenfalls wärmebeeinflusst ist und dadurch seine feste Verankerung im Schichtsystem erreicht (versintert).

9 Verwendung der Zuwendung

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
 - FSt. 1: 34,9 Personenmonate (2 Wissenschaftliche Mitarbeiter)
 - FSt. 2: 26,99 Personenmonate (1 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (HPA-A) und 5,99 Personenmonate (1 Graduerter Mitarbeiter FH-Abschluss (HPA-B))

10 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten

Arbeit

Im Berichtszeitraum wurden an Forschungsstelle 1 zwei wissenschaftliche Mitarbeiter (je HPA-A) und an Forschungsstelle 2 zwei wissenschaftliche Mitarbeiter (1x HPA-A, 1x HPA-B) planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen.

11 Nutzen der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Einige sehr interessierte kleinere und mittlere Unternehmen waren bereit, das Projekt zu begleiten und ihre Erfahrungen und Kenntnisse einzubringen. Überwiegend aus diesen Unternehmen wurde ein projektbegleitender Ausschuss gebildet, mit welchem in regelmäßigen Abständen über den Fortgang der Arbeiten und die Aspekte der industriellen Verwertbarkeit ausführlich diskutiert werden konnte. Der voraussichtliche Nutzen für die Unternehmen wird als hoch eingeschätzt. Das bessere Verständnis zu Oxidbildungsprozessen bei Einsatz von Inhibitoren während der PEO kann direkt in effizientere Prozesse und Anlagen einfließen. Unternehmen, die das hier entwickelte Verfahren aus gepulster plasma-elektrolytischer Oxidation und chemischer Nanotechnologie anwenden, können bei reduziertem Energieaufwand keramische Schutzschichten erzeugen, die dennoch gegenüber den gängigen Plasmaanodisierschichten vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Dies verschafft den Firmen erhebliche Wettbewerbsvorteile gegenüber Anbietern anderer Schutzverfahren. Somit werden insbesondere KMU einen unmittelbaren Nutzen von den angestrebten Forschungsergebnissen haben. Da sich im projektbegleitenden Ausschuss neben Anodisierunternehmen auch Gerätebauer befanden, konnte ein Großteil der Wertschöpfungskette abgedeckt werden. Damit besteht die Möglichkeit, dass mehrere Industriezweige von den Ergebnissen profitieren.

12 Gegenüberstellung der Ziele des Antrags mit den erzielten Ergebnissen

Ziel des Vorhabens war eine verbesserte Kombination von aktivem und passivem Korrosionsschutz durch die Herstellung von inhibitorhaltigen PEO-Schichten hinsichtlich Korrosions- und Verschleißverhalten. Das Plasmanodisierverfahren sollte modifiziert werden. Daher erfolgten Arbeiten zum Pulsregime, zu den Pulsparametern, zum eingesetzten Elektrolyten, zum Wärmehaushalt und visuellen Beobachtung der Entladungsereignisse, sowie zum Partikeleinbau und zur Badanalyse. Mit Hilfe von alternativen, nanoskaligen, anorganisch gekapselten

Inhibitoren sollten die Eigenschaften der PEO-Schichten optimal gestaltet werden.

Es erfolgten Arbeiten zur stabilen Dispergierung der eingesetzten Nanopartikel/-container. Diese sollten im Weiteren fein verteilt in die PEO-Schichten eingebaut werden. Die beladenen Nanocontainer wurden hinsichtlich Beladungsgrad und Freisetzungverhalten untersucht. Ausgehend von diesen Untersuchungen wählte man die vielversprechendsten Paarungen aus Nanocontainern und Inhibitoren für den Einbau in die PEO-Schicht aus.

Um ein genaueres Verständnis bezüglich des PEO-Prozesses zu erlangen, wurde ein unikaler Durchflusszellenmessplatz aufgebaut, der eine Beobachtung des Prozesses, während (also *in-operando*) der Schichtabscheidung (Wärmeentwicklung usw.) zulässt.

Mit Hilfe moderner analytischer Methoden (FE-REM, RFA, XRD) wurden Morphologie sowie die chemische Zusammensetzung der erzeugten PEO-Schichten bestimmt.

Die Performance der so erzeugten Schichten wurde im Vergleich zu konventionellen PEO-Schichten durch elektrochemische Korrosionsuntersuchungen (EIS, LSV usw.) geprüft. Die Inhibitoren setzten hierbei mit unterschiedlicher Wirkung vor allem an der Erweiterung des Passivbereiches an, d.h. sie wirken da, wo die Korrosion an den Schwachstellen der PEO-Schicht einsetzt. Dadurch wurden vor allem die Grenzen der Passivität zu anodischen Potentialen verschoben.

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

Durch die Verwendung von mit Inhibitor beladenen Nanocontainern als auch „smarten“ Nanopartikeln konnte die Korrosionsschutzwirkung der auf dem Substrat erzeugten PEO-Schicht günstig modifiziert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Es konnte gezeigt werden, dass das Konzept des inhibitorbeladenen Nanocontainer in PEO-Schichten auf Magnesium AZ 31 funktioniert. Sepiolith hat sich als guter Inhibitorträger erwiesen, welcher mit dem Elektrolyten stabile Suspensionen erzeugt. Der Sepiolith konnte auch in und auf den PEO-Schichten zweifelsfrei nachgewiesen werden. Von den Inhibitoren hat sich nur Ce^{3+} als effektiv erwiesen. Durch die Cerionen wird das kritische Lochdurchbruchpotential zu positiveren Werten verschoben.

13 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Bereits durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen	Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	Als Webmeetings und an der FSt. 1 in Präsenz	03.09.2020 04.03.2021 09.09.2021 10.03.2022 12.10.2022
	Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller https://dechema-dfi.de/Abteilungen/Materialien+und+Korrosion/Laufende+Projekte+Materialien+und+Korrosion/2022+MagPEO2.html	laufend
	Berichte im Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V.	Breitere Diskussion der Resultate und Einbindung weiterer KMU (erfolgte bereits)	AK-Sitzungen in Unternehmen oder Forschungseinrichtungen	07.07.2020 30.03.2022 19.04.2023
	Tagungsbeiträge	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	Vortrag Virtual EUROCORR 2021 Vortrag EUROCORR 2022, Berlin Vortrag GfKORR-AK Grundlagen & Simulation, Frankfurt Vortrag GfKORR-AK Anorganisch-nichtmetallische Korrosionsschutzschichten, Dresden	20.-24.09.2021 01.09.2022 27.10.2022 30.03.2023
	Anwendungsnahe Praxistests. Beschichtung in KMU-Elektrolyten mit cerbeladenem Nanocontainer	Demonstration und Evaluation der Ergebnisse	Durchgeführt mit den Projektpartnern Aalberts Surface Technologies und Innovent	2022/2023
	Publikationen in Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	Surf. Coat. Technol. Titel: "Sepiolite reinforced PEO layer on AZ 31"	2023

geplanten Maßnahmen nach Ende der Laufzeit	Verteilung des Abschlussberichtes an PA	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand an PA-Mitglieder durch FSt. 1 nach Erstellung	2023
	Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand auf Anforderung bei den Forschungsstellen	2023
	Publikation als Kurzmitteilung der Mitgliedsvereinigungen	Hinweis auf wesentliche Resultate und Schlussbericht	DECHEMA aktuell	2023
	Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	EUROCORR 2023, Brüssel	27.- 31.08.2023
	Publikationen in Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	Metalloberfläche, Galvanotechnik, Materials and Corrosion, Jahrbuch Oberflächentechnik, Corros. Mater. Degrad.	Ab 2023
	Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre	Schulung des industriellen Nachwuchses	Praktikum im Rahmen der Lehrveranstaltungen der Prof. ANW der TU Dresden oder Seminare der GfKORR	WS 2023/2024
	Übernahme von Ergebnissen in den DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosion, Grundlagen und Untersuchungsmethoden“	Weiterbildung industrieller und behördlicher Mitarbeiter	3-Tageskurs im DECHEMA-Haus	10.- 12.10.2023
	Beratung von Unternehmen bei Versuchen zur Umsetzung der Forschungsergebnisse in die betriebliche Praxis	Technische Umsetzung	Beratung in Unternehmen durch die Forschungsstellen	Laufend

14 Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

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

15 Tagungsbeiträge

Durchgeführt:

- Virtual EUROCORR 2021, online 21.09.2021
- EUROCORR 2022, Berlin 01.09.2022
- GfKORR-AK Grundlagen & Simulation, Frankfurt 27.10.2022
- GfKORR-AK Anorganisch-nichtmetallische Korrosionsschutzschichten, Dresden, 30.03.2023
- GfKORR-AK Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium, Bonn 19.04.2023

Geplant:

- EUROCORR 2022, Brüssel 31.08.2023
- GfKORR-AK Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium, München 11.10.2023

16 Veröffentlichung

Schneider M., Kremmer K., Fürbeth W., Lederer S., Sottor R.: Sepiolite reinforced PEO layer on AZ 31 in Surface & Coatings Technology; 2023

Sottor R., Gruen R., Kremmer K., Lederer S., Schneider M., Furbeth W.: Plasma electrolytic oxidation on magnesium AZ 31 with sepiolite as inhibitor carrier for improved corrosion protection in corrosion and materials degradation, submitted

17 Schutzrechte

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

18 Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nr. 20627BG gefördert.