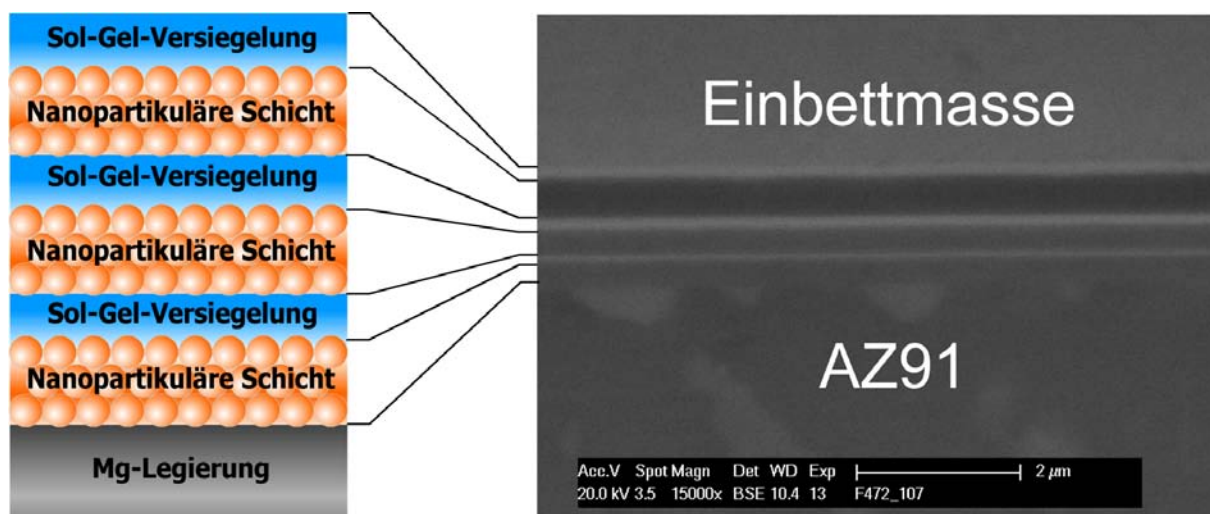


# Nanopartikel-basierte Schutzschichten für Magnesiumwerkstoffe mit hoher thermischer und mechanischer Stabilität

Florian Feil, Wolfram Fürbeth

DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut, Frankfurt am Main



Abschlussbericht zu dem AiF-Vorhaben 15647 N

Interne Projektnummer F472F

Berichtszeitraum 01.05.2008 – 31.10.2010

## Gliederung:

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DES VORLÄUFERPROJEKTS.....</b>	<b>2</b>
	a) <i>Prinzip .....</i>	2
	b) <i>Wässrige Dispersionen .....</i>	2
	c) <i>Substratvorbehandlung.....</i>	4
	d) <i>Beschichtung mit wässrigen Dispersionen .....</i>	4
	e) <i>Elektrophoretische Abscheidung (electrophoretic deposition, EPD) .....</i>	5
	f) <i>Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) .....</i>	7
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>10</b>
4.1	WÄSSRIGE DISPERSIONEN.....	10
	a) <i>Optimierung der Dispersionszusammensetzung .....</i>	10
	b) <i>Entwicklung von Füllschichten .....</i>	12
	c) <i>Beschichtung gebeizter Proben .....</i>	13
	d) <i>Untersuchung der Schichten nach der Impedanzmessung .....</i>	15
4.2	TAUCHBESCHICHTUNGEN AUF BASIS POLYMERER SOLE .....	17
	a) <i>Allgemein.....</i>	17
	b) <i>Dispersionsschichten als Grundierung für polymere Sole .....</i>	17
	c) <i>Rissfreie Schichten durch Netzwerkmodifikation.....</i>	18
	d) <i>Anorganische Korrosionsinhibitoren: Seltene Erden bzw. Lanthanide .....</i>	21
	e) <i>Dispersionsschichten als Grundierung für polymere Sole: SiO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	27
	f) <i>Dispersionsschichten als Grundierung für polymere Sole: SiO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	29
	g) <i>Mehrlagige Schichtsysteme .....</i>	30
	h) <i>Vergleich von verschiedenen EIS-Elektrolyten .....</i>	31
	i) <i>Impedanzuntersuchung einfach versiegelter Schichten .....</i>	37
	j) <i>Impedanzuntersuchung mehrlagiger versiegelter Schichten.....</i>	42
	k) <i>Gegenüberstellung von EIS mit anderen Methoden.....</i>	45
	l) <i>Repassivierung von Schichten nach Trockenphasen.....</i>	46
	m) <i>Release-Verhalten getrockneter und gesinterter Gele .....</i>	46
	n) <i>EPD-Schichten als Grundierung für polymere Sole.....</i>	47
	o) <i>Optimierung der nanopartikulären Schichten durch chemische Konversion .....</i>	48
	p) <i>Salzsprühtests.....</i>	50
	q) <i>Korrosionsuntersuchungen an Proben mit KT-Lackierung.....</i>	53
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>AUSBLICK .....</b>	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>EXPERIMENTELLES.....</b>	<b>56</b>
7.1	VERWENDETE MAGNESIUMLEGIERUNGEN UND DEREN VORBEHANDLUNG: .....	56
7.2	VERWENDETE SUBSTANZEN UND CHEMIKALIEN.....	57
7.3	BESCHICHTUNGSMETHODEN .....	57
	a) <i>Tauchbeschichtung (Dip-Coating) .....</i>	57
	b) <i>Elektrophoretische Abscheidung (electrophoretic deposition, EPD) .....</i>	58
	c) <i>Trocknung und Thermische Behandlung.....</i>	58

7.4	MESSMETHODEN .....	58
a)	<i>Kontaktwinkelmessung:</i> .....	58
b)	<i>Partikelcharakterisierung:</i> .....	58
c)	<i>Dispersionscharakterisierung</i> .....	59
d)	<i>Schichtcharakterisierung:</i> .....	59
e)	<i>Abriebs- und Ritzhärteprüfung</i> .....	60
f)	<i>IR-Spektroskopie:</i> .....	60
g)	<i>Dilatometermessungen</i> .....	61
h)	<i>Impedanzspektroskopie</i> .....	61
i)	<i>Salzsprühtests (salt-spray tests)</i> .....	61
j)	<i>pH und Leitfähigkeitsbestimmung</i> .....	62
k)	<i>Ionenaustauschchromatographie</i> .....	62
l)	<i>Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)</i> .....	62
	<b>ANHÄNGE</b> .....	<b>63</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>65</b>

## 1 Einleitung

Mit einer Dichte von nur  $1,74 \text{ g/cm}^3$  ist Magnesium das leichteste Konstruktionsmetall. Es ist gut zu verarbeiten und hat exzellente Dämpfungseigenschaften.<sup>[1]</sup> Aufgrund des günstigen Verhältnisses von Festigkeit und Gewicht ist es vor allem in Bereichen, in denen es auf Gewichtersparnis ankommt, ein interessanter Werkstoff, wie etwa im Transportwesen oder in der Luftfahrt. Gerade im Automobilbereich versuchen Konstrukteure durch Leichtkonstruktionen das Gewicht immer weiter zu reduzieren. Hierbei spielt nicht nur die Energieersparnis durch einen geringeren Treibstoffverbrauch eine entscheidende Rolle, es ist auch notwendig, die Gewichtszunahme der immer zahlreicher werdenden Komfortfunktionen zu kompensieren. Die Leichtbauweise erlaubt auch, das Gewicht nach den Anforderungen der Stabilität und der Straßenlage des Fahrzeugs optimaler zu verteilen.<sup>[2]</sup> Bereits heute findet Magnesium zahlreiche Anwendungen im Automobilbereich, wie in Lenkrädern, Sitzgestellen oder Kofferraumschalen.<sup>[3]</sup> Aber auch im Bereich der mobilen Elektronik entwickelt sich Magnesium zu einem beliebten Gehäusematerial.<sup>[4]</sup>

Als 8-häufigstes Element der Erdkruste ist Magnesium gut verfügbar und kann aus vielen Mineralien und sogar Meerwasser gewonnen werden. Da die Gewinnung von Magnesium noch nicht im gleichen Maße optimiert worden ist wie für Aluminium, könnten auch hier in Zukunft energieeffizientere Verfahren die Attraktivität von Magnesium weiter erhöhen.

Magnesium ist allerdings sehr unedel ( $E^\circ = -2,37 \text{ V}$ ) und bildet anders als Aluminium im technisch relevanten pH-Bereich (4,5-8,5) keine stabile schützende Oxidschicht aus. Erst in einem Bereich über pH 12 bilden sich wasserfreie dichte Deckschichten.<sup>[5]</sup> Da Magnesium am Ende der Elektrochemischen Spannungsreihe steht, ist es besonders durch Bimetallkorrosion stark gefährdet. Die Korrosionsanfälligkeit beschränkt daher die Einsatzmöglichkeiten von Magnesiumlegierungen. Die Entwicklung neuer korrosionsbeständigerer, reinerer Legierungen erübrigt einen zusätzlichen Korrosionsschutz nicht.<sup>[6, 7]</sup> Vor allem in Bereichen erhöhter thermischer und/oder korrosiver Belastung, wie sie im Motorenbereich oder Außenbereich von Fahrzeugen vorkommen, herrscht noch großer Entwicklungsbedarf. Bewährte Beschichtungsverfahren, die oft auf Chrom(VI) basieren, geraten aufgrund strikterer Umweltschutzaufgaben zunehmend in den Hintergrund. Organische bzw. organisch/anorganische Hybrid-Beschichtungen und Lacke sind in Bereichen erhöhter thermischer oder mechanischer Belastung ungeeignet.

## 2 Aufgabenstellung

In dem vorliegenden Projekt sollen die im AiF-Projekt 14385 N entwickelten umweltverträglichen, mechanisch und thermisch stabilen, transparenten Korrosionsschutzschichten für Magnesiumlegierungen (gängige Walz- und Gusslegierungen, vor allem AZ31 und AZ91) weiter optimiert, und in Richtung einer praktischen Umsetzung vorangetrieben werden.

Die entwickelten Beschichtungen basieren auf partikulären und polymeren Solen bzw. Dispersionen, die sowohl durch das Sol-Gel-Verfahren, als auch ausgehend von kommerziell erhältlichen Nanopartikeln (Pulver oder Dispersionen) hergestellt werden können. Um die

thermische Belastbarkeit der erhaltenen Schichten zu gewährleisten, wird auf organische Schichtbestandteile vollständig verzichtet. Diese Schichten können aus der flüssigen Phase z.B. durch Tauchbeschichtung oder elektrophoretische Abscheidung aufgebracht werden. In diesem Projekt soll auch getestet werden, ob sich durch die Kombination verschiedener Methoden auch deren jeweilige Vorteile (Schichtdicke, Flexibilität, Dichte, Beständigkeit) kombinieren lassen, und so optimierte Schutzsysteme erhalten werden können. Diese mehrlagigen Schichtsysteme, bestehend aus anorganischen Grundierungen und Versiegelungen, sollen in elektrochemischen und mechanischen Untersuchungen, aber auch in praxisorientierten Testreihen, wie dem Salzsprühtest, auf ihre Schutzwirkung und Beständigkeit untersucht werden.

### 3 Zusammenfassung des Vorläuferprojekts

#### a) Prinzip

In dem vorangegangenen AiF-Projekt 14385 N sollten, ausgehend von oxidischen Nanopartikeln, neuartige Schutzschichten für Magnesiumwerkstoffe entwickelt werden, die einen alleinigen Korrosionsschutz bilden, und kein zusätzliches Versiegeln mit organischen Lacken benötigen. Die rein anorganische Zusammensetzung der Schichten verspricht, im Gegensatz zu herkömmlichen Korrosionsschutzsystemen, auch eine höhere thermische und mechanische Stabilität. Die dünnen, glasartigen Schichten sollten zudem die edle, metallische Optik des Werkstoffs erhalten.

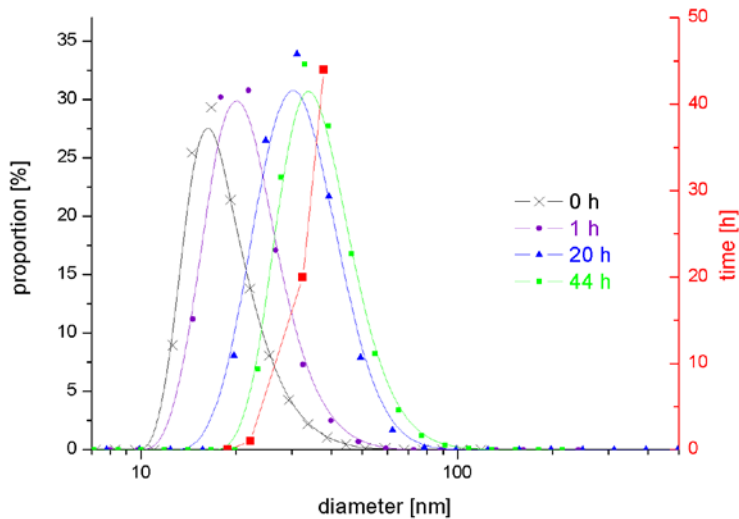
Nanopartikel besitzen durch ihr großes Oberflächenverhältnis eine entsprechend hohe Oberflächenenergie. Dies bewirkt, dass die Partikel bereits bei Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunkts (20-50%) zur Verschmelzung und damit zur Verdichtung neigen und sich glasartige Schichten ausbilden können.<sup>[8]</sup> Auf SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln basierende Schutzschichten konnten bereits erfolgreich für Aluminiumwerkstoffe entwickelt werden.<sup>[9]</sup> Da Magnesiumlegierungen thermisch sogar noch weniger stabil sind und dazu auch über einen noch größeren Ausdehnungskoeffizienten verfügen, musste das Verfahren weiter optimiert werden, um auch hier dichte, rissfreie Beschichtungen erhalten zu können.

#### b) Wässrige Dispersionen

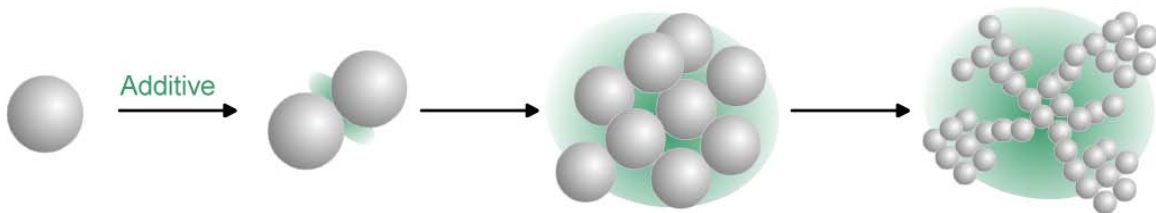
Ausgehend von handelsüblichen, wässrigen, basisch stabilisierten SiO<sub>2</sub>-Dispersionen konnten mit geeigneten, wasserlöslichen Verbindungen (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (Borax), NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, LiOH, NaOH, KOH, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; vgl. Anhang: Tabelle 4) homogene, gut verarbeitbare Dispersionen hergestellt werden. Falls nicht anders vermerkt wurde Levasil<sup>®</sup> 200/40% A (Partikelgröße: Ø 15 nm; Zusammensetzung 40% SiO<sub>2</sub>, 0,4% Na<sub>2</sub>O) verwendet. Die Additive wirken als Vernetzungs- oder Bindemittel. Vor allem wenn gleichzeitig Borate und Phosphate vorliegen, kommt es zu einer gleichmäßigen Aggregation der Partikel (siehe Abb. 1 und Abb. 2). Im Regelfall wird die Mischung so gewählt, dass man bei möglichst hohem Feststoffgehalt nach 1-2 Stunden eine gut verarbeitbare, d.h. nicht zu viskose Dispersion erhält. Dies ist meist der Fall bei einem pH von 7-9, einem Feststoffgehalt von ca.12-14% und der Zusammensetzung 80-85% SiO<sub>2</sub> 8-11% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2-3 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1-2% Na<sub>2</sub>O, 1-2% K<sub>2</sub>O, 1-2% Li<sub>2</sub>O und 1-2% MgO oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da Al(OH)<sub>3</sub> amphoter ist löst es sich

außer im Säuren nur bei  $\text{pH} > 10$ .  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist über  $\text{pH} 8$  schlecht löslich. Daher konnten Al und Mg nicht gleichzeitig zugegeben werden.

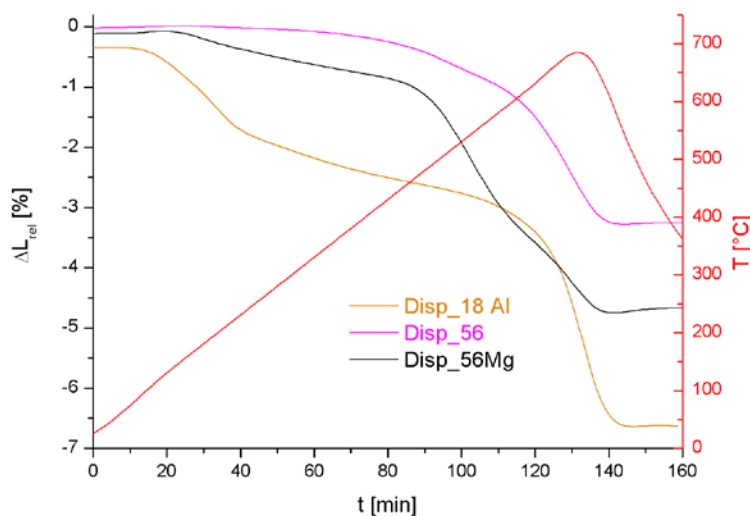
Das Altern des Sols dient sowohl der gleichmäßigen Verteilung der Additive wie auch einer guten Vernetzung der Partikel, führt aber zu einem Anstieg der Viskosität, bis in den meisten Fällen schließlich eine Gelbildung einsetzt. Durch die dilatometrische Untersuchung getrockneter Gelkörper erhält man Aussagen über das Sinterverhalten der jeweiligen Formulierung (vgl. Abb. 3).



**Abb. 1:** Partikelgrößenverteilung und Partikelwachstum in einer Dispersion aus 12.00 g Levasil, 1.03 g Borax, 0.20 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 26.77 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; in Abhängigkeit von der Zeit.



**Abb. 2:** Skizziertes Aggregatwachstum.



**Abb. 3:**

Relative Längenänderung von Formkörpern aus verschiedenen Dispersionen (Zusammensetzung siehe Seite 63: Tabelle 4 und Tabelle 5)

Vor allem kleine Partikel (z.B. Levasil) und möglichst viele und verschiedene Additive verringern die notwendige Verdichtungs- oder Sintertemperatur. Interessant für die Sinterpunkterniedrigung scheinen neben Bor-, Phosphor- und Alkali-Zusätzen (hier kann auch der Polyalkaliefekt ausgenutzt werden)<sup>[10]</sup> vor allem Magnesium- und Aluminiumzusätze<sup>[11]</sup> zu sein, die bereits in kleinen Mengen einen großen Einfluss auf das Sinterverhalten zeigen. Bei ca. 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bezogen auf die Oxidmenge) beginnt eine teilweise Verdichtung bereits unter 200 °C. Der eigentliche Sintervorgang beginnt ab ca. 500-550 °C. Mit einem MgO-Anteil von 1% startet die Hauptverdichtung bereits ab 400-450 °C (vgl.  $\text{MP}(\text{SiO}_2)_{\text{quarz}} = 1713 \text{ °C}$ ).<sup>[12]</sup> Darüber hinaus lassen sich auch die Eigenschaften der Schichten, wie Ausdehnungskoeffizient, chemische Resistenz, Härte, etc., durch die Wahl der Additive anpassen.

### *c) Substratvorbehandlung*

Für gute Schichten ist eine gute Benetzbarkeit des Substrats (Grenzflächenfaktor) mit dem Beschichtungssol essentiell. Diese wurde durch Kontaktwinkelmessungen geprüft. Als beste Vorbehandlung erwies sich Schleifen mit SiC-Papier (Feinheit bis P4000), Entfetten (wässrige NaOH, Aceton) und eine anschließende saure Aktivierung mit Nital (2%  $\text{HNO}_3$  in Ethanol, 5 sec.) für AZ31 bzw. einer  $\text{HNO}_3$ -Lösung in Glykol (2%) für AZ91.

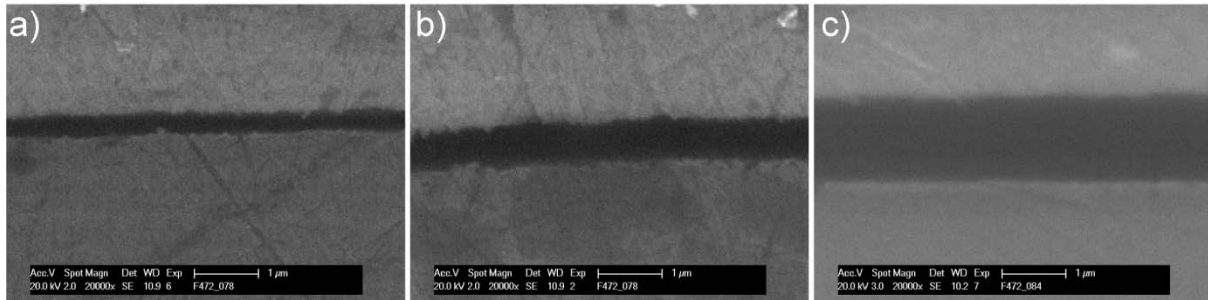
### *d) Beschichtung mit wässrigen Dispersionen*

Durch Pinsel- aber vor allem durch Tauchbeschichtung (Dip-Coating) lassen sich die Dispersionen als homogene Schichten auf vorbehandelte Substrate auftragen. Beim Dip-Coating werden die Proben in das Beschichtungssol getaucht und mit konstanter Geschwindigkeit (meist 0,4 cm/min) herausgezogen. Hierbei verhält sich die erzielbare Schichtdicke proportional zur Ziehgeschwindigkeit.

Die Schichten schrumpfen sehr stark während des Trocknens und Sinterns. Dies kann zu Spannungen und damit zu Rissen oder gar einem Abplatzen der Schichten führen. Die maximale Schichtdicke ist sowohl durch die Schrumpfung der Schicht, wie auch durch die Diskrepanz der Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat limitiert.<sup>[13, 14]</sup> Die Parameter (Feststoffgehalt und Viskosität der Dispersion, Partikelgröße, Ziehgeschwindigkeit) müssen daher so gewählt werden, dass die Schichten nicht zu dick werden und während der Temperaturbehandlung nicht reißen. Bei optimalen Bedingungen (vgl. 3 b) erhält man so auch nach dem Trocknen (ca. 12 Stunden bei 20-90 °C) und Sintern (2 Stunden bei 200-300 °C) dünne (meist 200-400 nm), irisierende, einheitliche und rissfreie Schichten.

Zur Erhöhung der Schichtdicke kann der Beschichtungsprozess nach dem Sintern wiederholt werden. Vorangehende Beschichtungen sind dann bereits verdichtet. Der limitierende Faktor für die Dicke der mehrlagigen Schichten bleibt der Unterschied zwischen den Ausdehnungskoeffizienten. Durch alternierendes Tauchen und Sintern konnten bisher bis zu 5-lagige, ca. 1,5  $\mu\text{m}$  dicke, fehlerfreie Schichten erhalten werden (Abb. 4). Eine milde Dispersion kann so auch als Grundierung für aggressivere Dispersionen, z.B. eine basische Dispersion mit Aluminiumanteil, eingesetzt werden (Abb. 4b).

In Auslagerungsversuchen in verschiedenen, neutralen Elektrolyten, zeigen beschichtete Proben deutlich weniger Korrosionserscheinungen als unbeschichtete Proben.



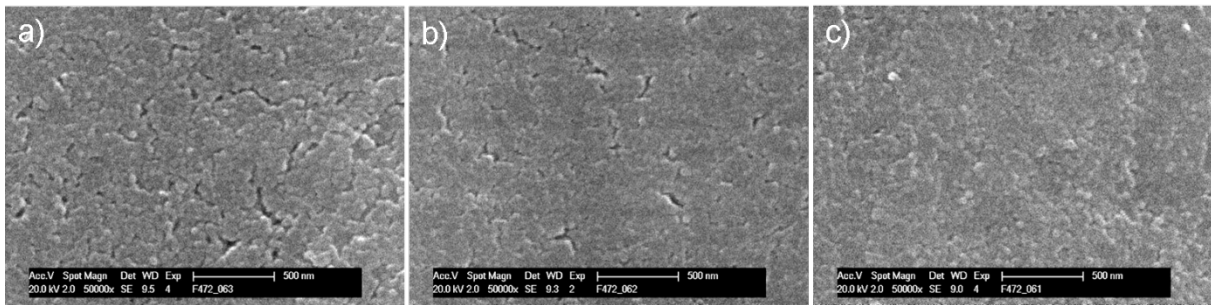
**Abb. 4:** REM Aufnahmen von Querschliffen tauchbeschichteter, gesinteter (400 °C/ jedes Mal 2h) AZ91 Proben: a) einfache Schicht (D41); b) doppelte Schicht (zuerst D41, dann D37); c) fünffache Schicht (5xD41); Schichtzusammensetzung: Tabelle 5.

#### e) *Elektrophoretische Abscheidung (electrophoretic deposition, EPD)*

Bei der elektrophoretischen Abscheidung wandern geladene, nichtleitende Partikel im Elektrolyt in einem angelegten, äußeren elektrischen Feld auf eine Elektrode zu, auf der sie sich dann als Schicht abscheiden. Die Dicke der entstehenden Schicht ist von Feldstärke, Leitfähigkeit, Viskosität, Feststoffgehalt, Abscheidzeit sowie dem Zetapotential der Partikel abhängig.<sup>[15, 16]</sup> Selbst aus verdünnten Dispersionen kann man so, auch auf unebenen Flächen, gleichmäßige Schichten erhalten, deren hohe Gründichte auch dickere Schichten ermöglicht.<sup>[15, 17, 18]</sup> Jüngere Entwicklungen nutzen die EPD auch zusammen mit dem Sol-Gel-Prozess.<sup>[19, 20]</sup> Da nur Feststoffe abgeschieden werden, müssen alle Sinteradditive in den Partikeln enthalten sein. SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Mischpartikeln können über einen NH<sub>3</sub>-katalysierten Sol-Gel Prozess synthetisiert werden. Je nach Reaktionsbedingungen erhält man 7 - 400 nm große, monodisperse Partikel. Es sind sogar Partikel mit einer Bor-reicheren, sinteraktiven Oberfläche herstellbar. Die Partikel können isoliert, getrocknet und je nach Größe bei maximal 350 °C calciniert werden. Dadurch schrumpfen die Partikel bereits vor der Abscheidung, was später die Schichtdicke erhöhen kann.

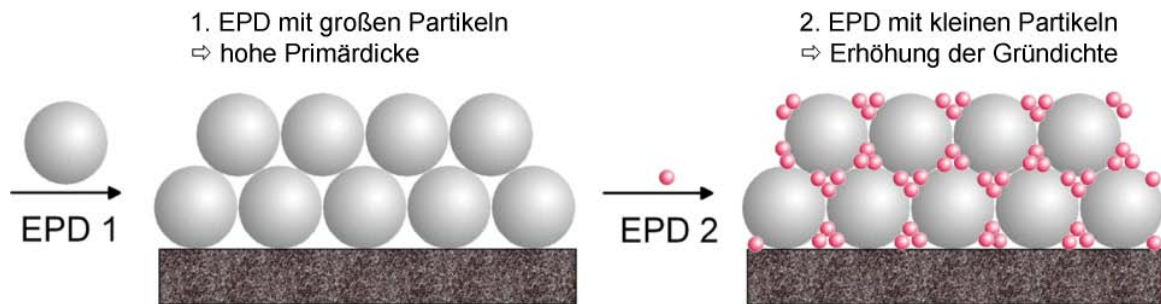
Für die EPD können partikuläre Sole direkt verwendet, oder isolierte Partikel redispersiert werden. Wegen der möglichen Wasserelektrolyse wurde in Ethanol gearbeitet.<sup>[21, 22]</sup> Als Elektrolyt und Stabilisator diente NH<sub>3</sub>. Bei pH 9-10 können SiO<sub>2</sub>-Partikel anodisch abgeschieden werden (2-60 min; 1-4% FG; U<10 V). Kleine Partikel ergeben schnell dichte, isolierende, dünne Schichten (200-300 nm), und verschmelzen bereits unter milden Bedingungen (Abb. 5a). Allerdings führt die hiermit verbundene Schrumpfung schon bei relativ geringen Schichtdicken zu Mikrorissen. Polydiethoxysiloxan (PDES) wirkt als Haftvermittler und kann die Gründichte erhöhen. Bis zu einem Anteil von 1.0% behindert PDES die Abscheidung nicht und vermindert die Menge der Risse. Mischpartikel mit gleicher Zusammensetzung, aber B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reicherer und damit besonders sinteraktiver Oberfläche, ergeben zusammen mit PDES zwar nur dünne (< 1µm), aber rissfreie Schichten (Abb. 5).



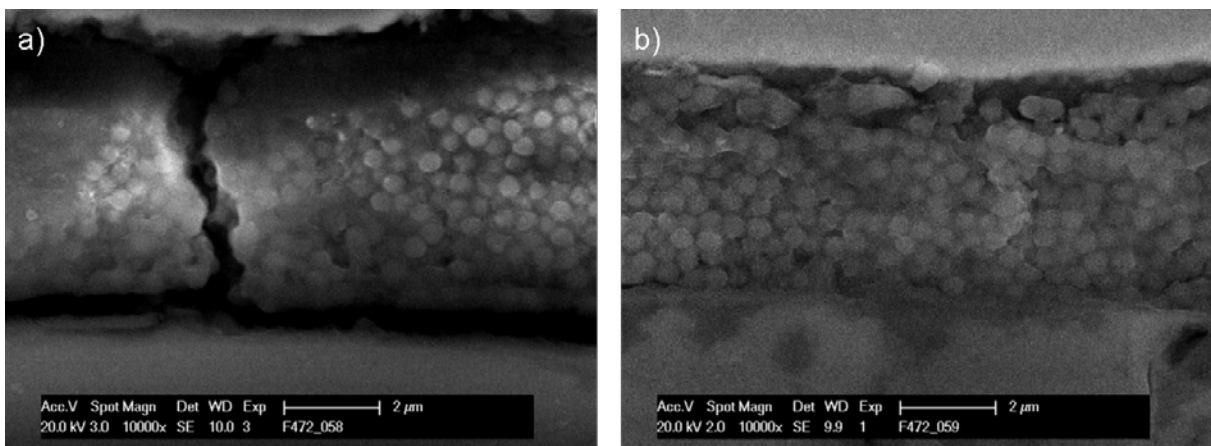


**Abb. 5:** EPD-Schichten auf AZ31 (2% in EtOH, 5 V/10 min), gesintert (400 °C/ 2 h), REM-Aufnahmen: a) homogene  $\varnothing$  35 nm Partikel (80% SiO<sub>2</sub>, 14% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); b) dieselben Partikel mit 1 Wt.% PDES; c)  $\varnothing$  40 nm Partikel derselben Zusammensetzung mit 1 Wt.% PDES und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reicher Oberfläche (mittlere Rauigkeit: a) 15.6 nm, b) 12.7 nm, c) 5.6 nm).

Große Partikel ergeben dickere, weniger dichte Schichten, sind aber weniger sinteraktiv, d.h. sie bilden unter den vorgegebenen Sinterbedingungen keinen festen Verbund. Es ist daher sinnvoll die Lücken in einer zuerst abgeschiedenen Schicht aus großen Partikeln in einer zweiten Abscheidung von deutlich kleineren, sinteraktiven Partikeln zusammen mit PDES zu füllen (Abb. 6). Schichten ohne eine zweite Abscheidung kleinerer Partikel weisen deutliche Mikrorisse auf. Zweistufige Schichten bleiben trotz einer Dicke von 4-5  $\mu$ m rissfrei (Abb. 7).

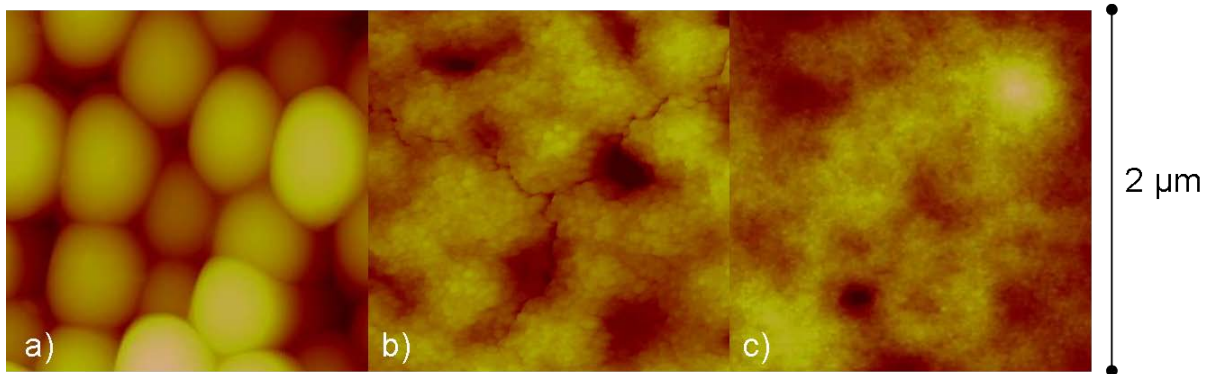


**Abb. 6:** Schema einer zweistufigen EPD mit unterschiedlichen Partikelgrößen.



**Abb. 7:** REM-Aufnahmen, Querschliff: a) 1. EPD mit 400 nm-Partikel (88% SiO<sub>2</sub>, 6% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 2% in EtOH; 3V/5 min); b), c) 2. EPD mit 10 nm-Partikeln (83% SiO<sub>2</sub>, 11% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2% in EtOH; 6V/30 min); Sintern: 2 h/400°C.

Um die Haftung zu verbessern wurde versucht EPD-Schichten mit wässrigen Dispersionen zu versiegeln. Auch hier erzielt man auf EPD-Schichten, die aus großen und kleinen Partikeln bestehen, die besten Ergebnisse (Abb. 8). Die rissfreien Schichten zeigen nach einer mindestens doppelten Versiegelung eine Schutzwirkung, die mit der wässriger Dispersionen vergleichbar ist. Allerdings ist die Haftung der Schicht immer noch deutlich schlechter, so dass hier weitere Schritte notwendig sind.



**Abb. 8:** AFM Darstellungen von gesinterten EPD Schichten auf AZ31 (350 °C/2 h): a)  $\varnothing$  400 nm Partikel (88% SiO<sub>2</sub>, 6% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 2% in EtOH; 3V/5 min); b) gefolgt von 32 nm Partikeln (82% SiO<sub>2</sub>, 12% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 2% in EtOH; 5V/30 min) und Dip-Coating mit D41, c) bzw. gefolgt von 10 nm Partikeln (88% SiO<sub>2</sub>, 7% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 1,8% in EtOH; 0.1 mA/10 min) und Dip-Coating mit D59.

#### f) Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

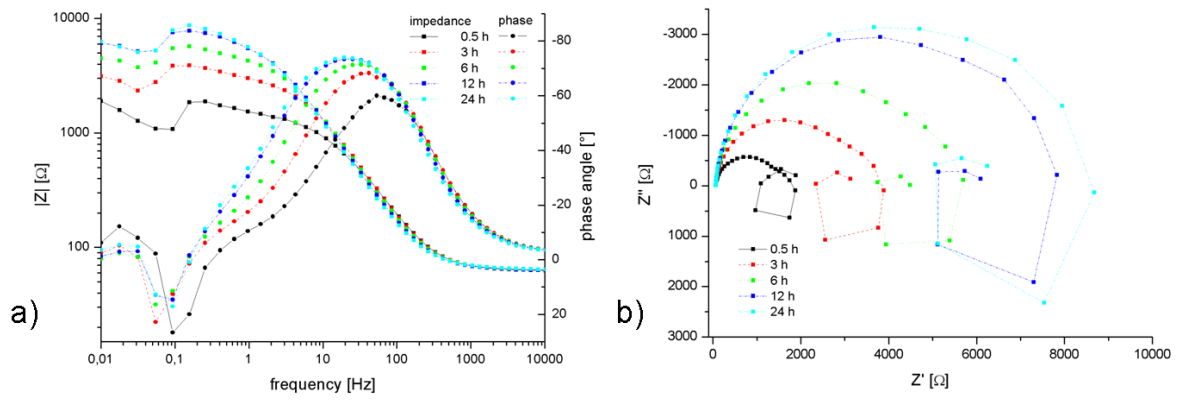
Um die Korrosionsschutzwirkung der Schichten zu untersuchen, wurden beschichtete und unbeschichtete Proben mittels der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS)<sup>[23-29]</sup> in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung untersucht.

Impedanzspektren von unbeschichteten AZ31 und AZ91 (Abb. 9) Proben zeigen drei ausgeprägte Zeitkonstanten: eine kapazitive Schleife bei höheren Frequenzen (*hf*), eine kapazitive im mittleren (*mf*) und eine induktive Schleife im niedrigen Frequenzbereich (*lf*) (AZ91: Abb. 9), wobei vor allem die beiden letzteren deutlich überlagert sind. Mit der Immersionszeit wird der Durchmesser der Schleifen größer. Chen et al.<sup>[26, 27, 30]</sup> bzw. Anik et al.<sup>[31]</sup> beschreiben die Spektren und das Passivierungsverhalten von AZ91 mit verschiedenen Modellen und Ersatzschaltbildern, wobei die wesentlichen Elemente übereinstimmen.

Bei hohen Frequenzen entspricht die Impedanz dem Elektrolytwiderstand ( $R_{el}$ ). Die *mf* Zeitkonstante wird dem Polarisationswiderstand ( $R_{ct}$ ) und der Doppelschichtkapazität ( $C_{dl}$ ) zugeordnet, und die *hf* Zeitkonstante dem Widerstand ( $R_f$ ) und der Kapazität ( $C_f$ ) der Deckschicht.<sup>[32]</sup> Das Schichtwachstum durch Korrosionsprodukte (Mg(OH)<sub>2</sub>, MgAl<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub> bzw. MgAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>) führt zu einem Anstieg von  $R_f$  im Verlauf der Messung.<sup>[23, 28]</sup>  $C_f$  steigt, was gegen eine dicker werdende Schicht spricht.\* Eine Wasseraufnahme der Schicht erhöht dagegen die Dielektrizitätszahl und die Leitfähigkeit und erklärt so den Anstieg von  $C_f$ .  $R_{ct}$  steigt, da durch die längeren Reaktionswege die Reaktionen langsamer werden.  $C_{dl}$  ist

\*  $\omega^*$  (Frequenz der maximalen Phasenverschiebung von C) verhält sich umgekehrt proportional zur C:  
 $\omega^* = (R_{ct} \cdot C_{dl})^{-1}$ ; C ist umgekehrt proportional zur Schichtdicke d:  $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot A / d$  mit  $\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante,  $\epsilon$ : materialspezifische Dielektrizitätszahl, A: Kondensatoroberfläche und d: Plattenabstand,<sup>[33]</sup>

hauptsächlich vom Oberflächenzustand abhängig und sinkt evtl. durch den Wechsel von metallischer zu oxidischer Oberfläche auf einen konstanten Wert.

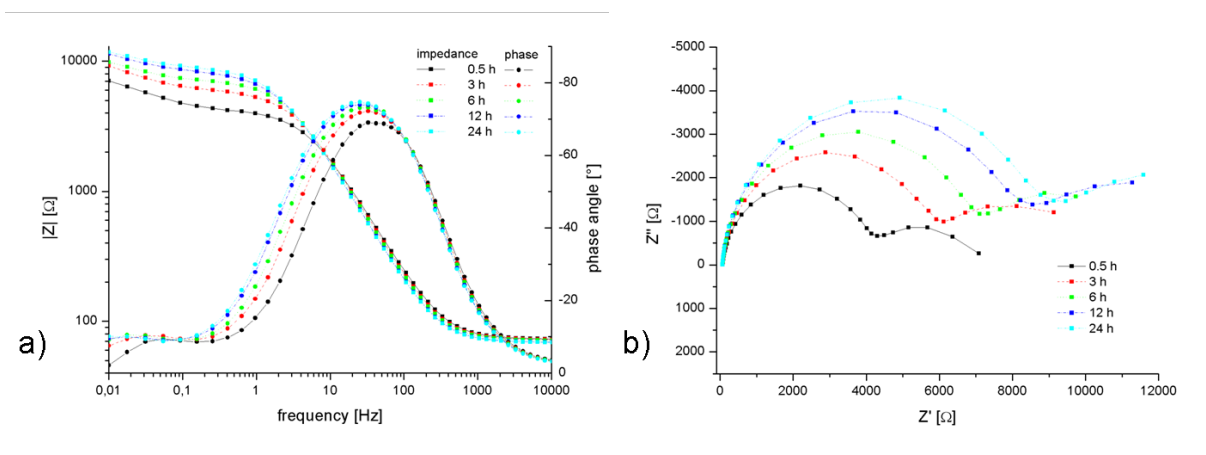


**Abb. 9:** Impedanzspektren in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10<sup>-5</sup>-10<sup>-2</sup> Hz, Amplitude 10 mV; E=E<sub>corr</sub>; AZ91, unbeschichtet, nach 30 min bis 24 h; a) Bode-Diagramm; b) Nyquist-Diagramm.

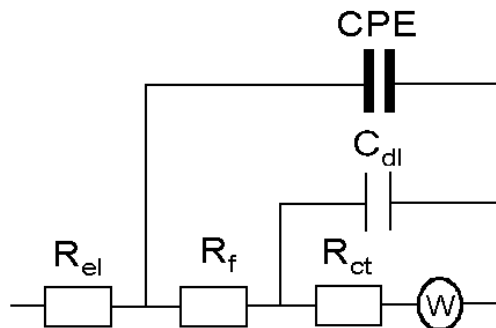
Die im  $1/f$ -Bereich als Induktivität erscheinenden Vorgänge, werden meist Relaxationsprozessen von adsorbierten Spezies wie Mg<sup>2+</sup>, Mg(OH)<sup>+</sup> and Mg(OH)<sub>2</sub> zugeordnet.<sup>[24, 26, 27]</sup> Dieser Aktivierungs-/ Repassivierungsprozess wird generell der lokalen Korrosion an einer Schwachstelle der Deckschicht zugeordnet (etwa durch Lochkorrosion<sup>[34, 35]</sup>, Korrosion der  $\alpha$ -Phase<sup>[36]</sup> bzw. Oberflächenrelaxation von Wachstumsstellen der anodischen Metallauflösung<sup>[37]</sup>). Auf polierten Proben kann sich eine einheitliche Oxid-/Sulfatschicht ausbilden. Die Induktivität tritt oft erst nach mehreren Tagen auf, und spricht für einen Durchbruch der Deckschicht. Gröber geschliffene Proben zeigen die Induktivität meist sofort zu Beginn der Untersuchungen. Eine gleichmäßige Schutzschicht kann sich hier durch die raue, aktive Oberfläche nicht ausbilden. Aber auch hier stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewicht ein.

Demzufolge treten zwei Arten der Korrosion auf. Neben dem lokalen Angriff gibt es auch eine gleichmäßige, flächige Korrosion die zur Bildung einer porösen, nicht isolierenden Deckschicht führt. Die Diffusion durch diese Schicht wird zum kontrollierenden Element und der Widerstand der Deckschicht läuft gegen einen Endwert. Es scheint sich ein Gleichgewicht zwischen dem Massetransport durch die Poren und der Korrosion einzustellen.

Bei mit wässrigen Dispersionen beschichteten AZ91 Proben scheinen die Impedanzspektren auf zwei kapazitive Zeitkonstanten ( $1/f + mf$ ) beschränkt zu sein (Abb. 10). Geringe  $1/f$  induktive Anteile finden sich nur in den ersten Spektren, sind aber nicht aussagekräftig, da die Hilbert-Transformation erst im Verlauf der Messung zeigt, dass das System im Gleichgewicht ist.<sup>[38]</sup> Mit fortschreitender Reaktionszeit kann hier auch zusätzlich ein Warburg-Impedanzelement erkannt werden.<sup>[39, 40]</sup> Dieses ist notwendig, um Diffusionskontrollierte Prozesse, z.B. Sauerstoffreduktion, in den Poren zu beschreiben.<sup>[41]</sup>



**Abb. 10:** Impedanzspektren in 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $10^5$ - $10^{-2}$  Hz, Amplitude 10 mV,  $E=E_{\text{corr}}$ ; AZ91; einfach beschichtet mit D41, nach 30 min bis 24 h; a) Bode-Diagramm; b) Nyquist-Diagramm.



**Abb. 11:** Ersatzschaltbild für beschichtete AZ91 Proben.

Ansonsten entsprechen die gefundenen Elemente denen der unbeschichteten Proben. Durch die vermutlich porösen Schichten ist vor allem zu Beginn der Messung ein gewisser Stofftransport, und damit auch lokale Korrosion möglich. Anders als bei unbeschichteten Proben kommt es zu einem gleichmäßigen Schichtwachstum, was die Korrosion zunehmend vermindert. Die Silikatschicht dient wahrscheinlich als Matrix und hält die Korrosionsprodukte in den Poren zusammen.

Wegen dem nicht idealen Verhalten der Schicht (uneinheitlicher  $\epsilon$ , inhomogene Schichtdicke, Oberflächenrauigkeit), muss die Kapazität der Schicht hier mit einem *constant phase element* ( $Y_0$ ) beschrieben werden. Abb. 11 zeigt ein typisches Ersatzschaltbild für nichtleitende, poröse Schichten, das auch hier sehr gut passt. Nach diesem Modell wurden ein- bis vierfach beschichtete AZ91 Proben bis zu 24 h untersucht und simuliert (Tabelle 1). Bei der Simulation liegt die Abweichung meist unter 1%. Vor allem das Warburg-Impedanzelement<sup>[40]</sup> ist für eine gute Übereinstimmung entscheidend und steigt im Verlauf der Messung.  $R_f$ ,  $Y_0$  und  $R_{ct}$  nehmen kontinuierlich zu.  $C_{dl}$  ändert sich nur wenig und pendelt sich recht schnell auf einen konstanten Wert ein.

Schichtqualität, Schichtdicke und Schichtzusammensetzung beeinflussen die Schutzwirkung. Die Schichten müssen defektfrei sein. Vor allem niedrig sinternde Dispersionen ergeben die beste Schutzwirkung. Ein Hauptfaktor scheint aber auch die Schichtdicke zu sein.

Number of Coatings	t [h]	W [ $\Omega \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_{ct}$ [ $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$C_{dl}$ [ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_f$ [ $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$Y_0$ [ $10^{-6}$ ]	$\alpha$	Error [%]
1 x	0.5	167	0.871	1736	3.27	7.45	0.931	1.1
	3	588	0.311	280	4.35	8.18	0.942	1.0
	6	653	0.452	92.0	4.87	8.60	0.946	0.7
	12	670	0.589	98.0	5.66	9.12	0.945	0.5
	24	674	0.770	83.6	5.96	9.32	0.947	0.4
2 x	0.5	318	0.215	90.1	2.87	8.75	0.950	1.6
	3	400	0.296	69.7	4.27	11.1	0.953	1.1
	6	444	0.413	55.7	6.19	13.6	0.952	0.5
	12	490	0.487	54.9	7.30	15.0	0.952	0.6
	24	524	0.542	53.1	8.15	15.9	0.950	0.4
3 x	0.5	228	0.856	1315	3.04	7.50	0.935	1.4
	3	512	1.041	1130	5.02	7.87	0.940	0.7
	6	694	0.447	632	6.38	9.06	0.946	0.7
	12	724	0.500	312	7.59	10.8	0.948	0.4
	24	692	0.681	292	9.34	15.4	0.950	0.4
4 x	0.5	644	0.832	1324	2.45	6.74	0.923	1.4
	3	840	1.046	757	4.98	7.38	0.934	1.1
	6	981	0.512	335	7.33	8.01	0.939	0.5
	12	942	0.595	167	8.16	8.97	0.944	0.4
	24	973	0.864	161	11.1	9.99	0.943	0.4

Tabelle 1: EIS-Daten von ein- bis vierfach mit D41 beschichteten AZ91 Proben.

Der  $R_f$  ist zu Beginn der Messungen für alle hier untersuchten Proben vergleichbar. Mit jeder zusätzlichen Lage steigt  $R_f$  im Verlauf der Messungen aber auf einen höheren Endwert. Mit 4 Schichten und einer Dicke von 1,4  $\mu\text{m}$  war es bisher möglich, den Widerstand am Ende der Messung auf 19  $\text{K}\Omega \text{ cm}^2$  zu erhöhen. Im Gegensatz zu unbeschichteten Proben tritt vor allem die induktive Schleife nicht hervor. Daher kann man davon ausgehen, dass lokale Korrosion nicht auftritt, sondern nur die gleichmäßige flächige Korrosion, die zu einer Erhöhung des Schichtwiderstands führt.

Während der Untersuchung steigt bei allen Proben  $Y_0$ , was bei konstanter Fläche auf eine Abnahme der Schichtdicke oder eine Zunahme von  $\epsilon$  hinweist. Der Wert des Verlustfaktors  $\alpha$  ist bei allen Schichten ca. 0.95 und konstant. Dies zeigt, dass  $Y_0$  das richtige Element ist ( $\alpha = 1$  entspricht einer echten Kapazität). Eine alleinige Zunahme von  $Y_0$  durch Wasseraufnahme, wie sie in Sol-Gel-Beschichtungen beobachtet wird, ist unwahrscheinlich, da dadurch in der Regel  $R_f$  sinkt.<sup>[42]</sup> Da auch durch eine Abnahme der Schichtdicke  $R_f$  eher sinken müsste, scheint ein Hauptfaktor die Änderung von  $\epsilon$  zu sein. Hierbei hat die Wasseraufnahme genauso einen Effekt, wie die Ablagerung von Korrosionsprodukten in der Schicht und damit ein Ändern der Porosität. Eine absolute Aussage ist hier aber nicht möglich.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

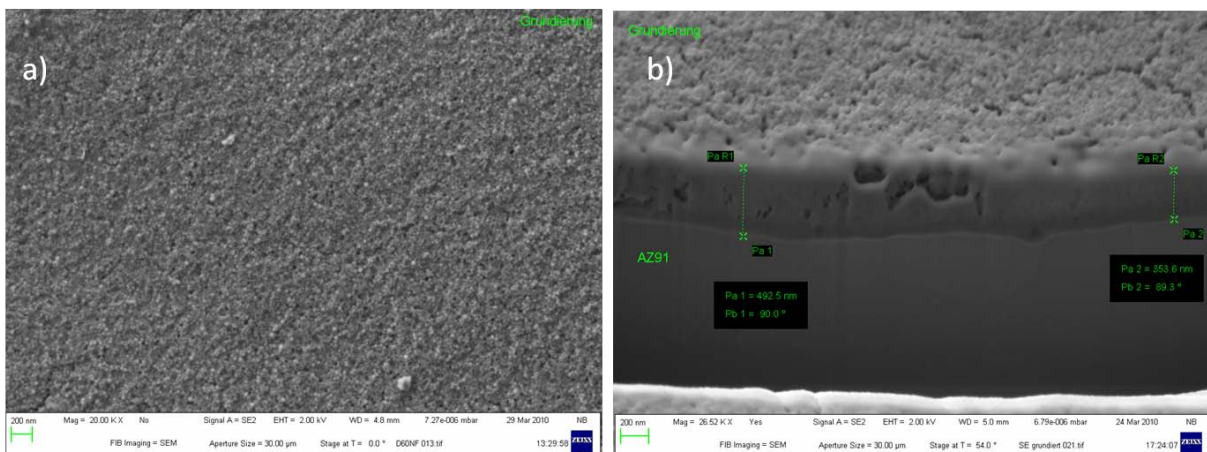
### 4.1 Wässrige Dispersionen

#### a) Optimierung der Dispersionszusammensetzung

Die Zusammensetzung und Verarbeitung der Dispersionen wurde, ausgehend von den Ergebnissen des Vorläuferprojekts, weiter optimiert. Wesentlich für gute Schichten sind: hoher Feststoffgehalt, viele Additive, kleine Partikel, pH-Werte, bei denen das Substrat nicht angegriffen wird und gute Verarbeitbarkeit, d.h. hohe Stabilität und geringe Viskosität der

Dispersion. Am meisten haben sich Mischungen mit Levasil 200/40% und B, K, Li, Na, P und Mg Zusätzen bewährt. Zunächst werden dazu  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$  in destilliertem Wasser gelöst, der pH mit  $\text{HNO}_3$  auf 7-7.5 eingestellt und dann unter Rühren zügig Levasil 200/40% zugetropft. Nach 30 min wird  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  in destilliertem Wasser gelöst, auf pH 3 angesäuert, und zu der Dispersion getropft. Ist die Dispersion zu basisch, geliert sie zu schnell. Ist sie zu sauer, bildet sich leicht ein Niederschlag. Bei pH 7.5-8 können die Dispersionen aber durch Tauchbeschichtung (Geschwindigkeit 40 mm/min) gut nach ein bis maximal vier Stunden auf die vorbehandelten Proben aufgetragen werden. Im Anschluss werden die Proben wie gewohnt getrocknet und gesintert. Falls nicht anders vermerkt, wurde in den aktuellen Arbeiten D60 (Zusammensetzung siehe S.63: Tabelle 4 und Tabelle 5) verwendet.

Untersuchungen mit einem REM mit einfacher Wolframkathode zeigten bisher immer eine dichte, einheitliche Schichtbeschaffenheit. Höher aufgelöste Aufnahmen mit einem Feldemissions-REM von AZ91-Proben mit D60 zeigen, dass die Schichtfläche nach Sintern bei 250 °C noch eine deutliche nanopartikuläre Struktur hat (Abb. 12a). Ein mit einem fokussierten Ionenstrahl (fib) präparierter Querschnitt, zeigt auch, trotz teilweiser Verschmelzung durch den Ionenstrahl selber, dass die Schicht noch eine gewisse Restporosität hat (Abb. 12b). Trotzdem die Haftung und Beständigkeit der Schichten relativ gut ist, und daher von einer teilweisen Versinterung auszugehen ist, gelingt eine vollständige Verdichtung bei diesen niedrigen Temperaturen noch nicht. Um vollständig verdichtete Schichten erzielen zu können, muss die Sintertemperatur doch noch deutlich angehoben werden, was aber jenseits der Beständigkeit von Magnesiumlegierungen liegt.

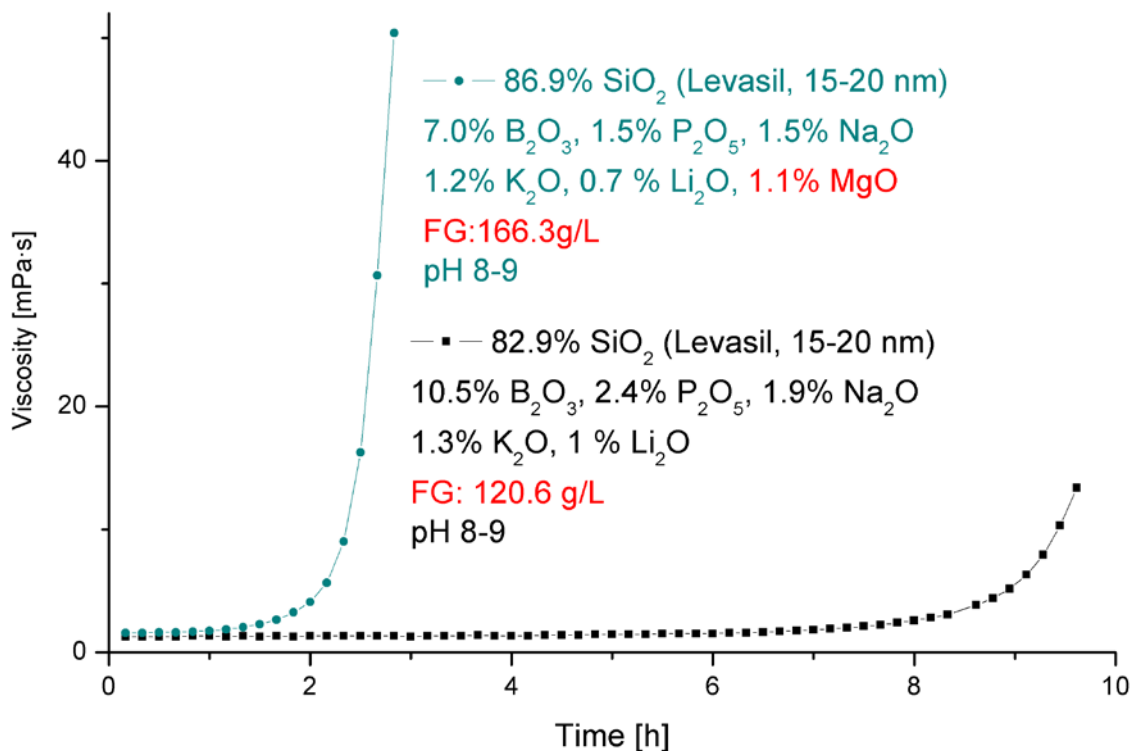


**Abb. 12:** Feldemissions-REM-Aufnahmen von D60 auf AZ91 a) Fläche b) FIB präparierter Querschnitt (gesintert bei 250 °C/2h).

Neben der Zusammensetzung ist die Viskosität vor allem von der Alterungszeit der Dispersionen abhängig. Der Einfluss der Alterung auf die Viskosität wurde mit einem Rheometer (Brookfield) bestimmt. Hierbei zeigt sich, dass die Viskosität von Dispersionen mit einem Feststoffgehalt bis ca. 120 g/L und ohne Mg- bzw. Al-Zusätze über mehrere Stunden fast konstant bleibt, bevor sie anfängt exponentiell zu steigen (Messung alle 10 min). Das ergibt einen relativ breiten Verarbeitungszeitraum in dem gute Schichten

gleichmäßiger Qualität erhalten werden können. Zum Vergleich wurde von einer Dispersion, die im Becherglas gerührt wurde Proben genommen und deren Viskosität bestimmt. Die Viskosität nach 2 h beträgt 1.26, nach 6 h 1.32 und nach 8 h 1.42 mPa·s. Die Proben verhalten sich ähnlich wie die Probe, die durchgängig im Rheometer vermessen wurde. Dies zeigt, dass die Messung die Aggregation der Partikel nicht wesentlich beeinflusst.

Bei höheren Feststoffgehalten und/oder bei der Zugabe von Mg- bzw. Al-Zusätzen steigt die Viskosität meist nach 2-3 Stunden exponentielle an, so dass der Verarbeitungszeitraum stark eingeschränkt wird. Um den Additiven ausreichend Reaktionszeit zu geben, empfiehlt sich hier nach 1 h Alterung eine rasche Weiterverarbeitung.



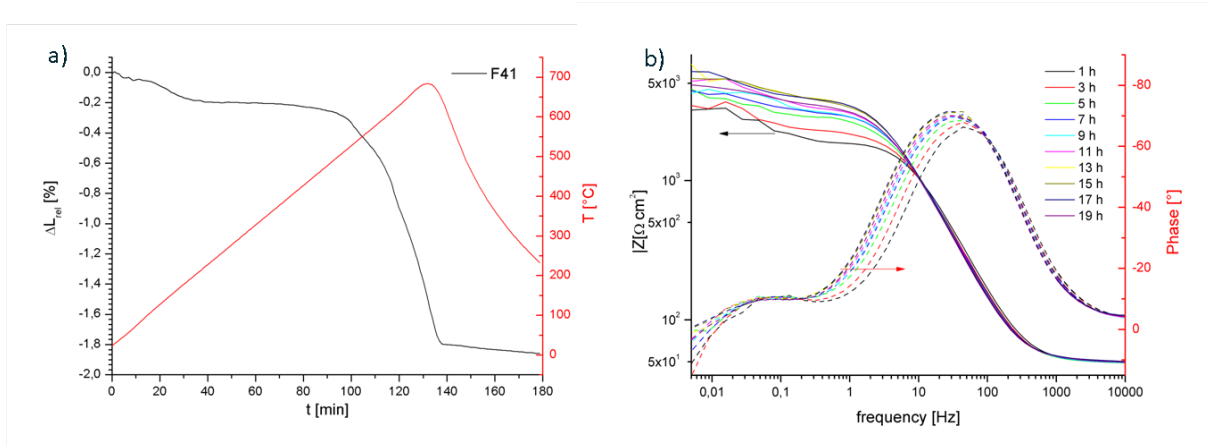
**Abb. 13:** Entwicklung der Viskosität einer gut verarbeitbaren und einer schnell aggregierenden Dispersion.

### b) Entwicklung von Füllschichten

Da die Schutzwirkung direkt von der Schichtdicke abhängt, wurde versucht, dickere Schichten in einem Schritt herzustellen. Die basisch stabilisierte Dispersion Levasil 300/30% zu hat eine Primärteilchengröße von nur 9 nm. Dies sollte dichtere und damit dickere Schichten ermöglichen und gleichzeitig den Sinterpunkt herabsetzen. Allerdings ist ein höherer Feststoffgehalt nur möglich, wenn die Menge an Additiven verringert wird. Es gelang die Zusammensetzung so zu optimieren, dass man eine gut verarbeitbare Dispersion mit 201 g/l herstellen konnte (F14, Zusammensetzung siehe S.63: Tabelle 4 und Tabelle 5). Tauschichten (40 mm/min) sind nach dem Sintern etwas dicker (750-850 nm, Schichtdickenmessgerät) und rissfrei.

Ein Formkörper von dieser Dispersion fängt erst über 500 °C an sich zu verdichten (Abb. 14a). Die Schutzwirkung der Schichten in Impedanzmessungen ist auch nach

zusätzlicher Versiegelung mit D60 (Abb. 14b) nicht sonderlich gut. Wahrscheinlich ist der Partikelzusammenhalt durch die geringe Menge an Additiven nicht ausreichend. Deswegen wird dieser Weg derzeit nicht weiter verfolgt.



**Abb. 14:** a) Sinterverhalten (relative Schrumpfung) bis 700 °C eines Formkörpers aus F14; b) EIS (Bode) in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von F14-D60 auf AZ91 (jeweils gesintert 300 °C/2h) von 1h bis 19 h.

Auch ausgehend von Levasil 200/40% wurde auf Basis von D60 (FG 121,63 g/L) versucht, bei ähnlicher Zusammensetzung, den Feststoffgehalt stufenweise zu erhöhen. Um innerhalb 1-2 Stunden gut verarbeitbare Dispersionen zu erhalten, ist bereits bei einer leichten Erhöhung des Feststoffgehalts (D65, FG 133,88 g/L) eine deutliche Verringerung des Mg<sup>2+</sup>-Anteils der Dispersion auf ca. die Hälfte notwendig. Eine weitere Erhöhung ist nur dann möglich, wenn zusätzlich der pH-Wert leicht abgesenkt wird (ca. pH 7). Die Absenkung ist evtl. daher notwendig um die größere Menge an Ausgangsdispersion zu neutralisieren. Wird dies berücksichtigt, können auch mit Feststoffgehalten von bis zu 166 g/L gut verarbeitbare Dispersionen erhalten werden (D66 und D67, Tabelle 4 und Tabelle 5).

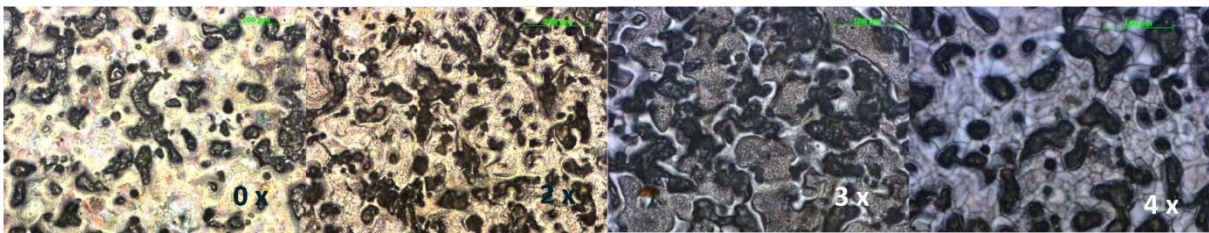
Von beschichteten Proben mit erhöhtem Feststoffgehalt wurden keine eigenen Querschliffuntersuchungen durchgeführt. Es zeigt sich allerdings im Querschliff einer mehrfach beschichteten Probe (siehe Seite 30 Kapitel 4.2g), dass Schichten mit erhöhtem Feststoffgehalt deutlich dicker werden (Abb. 36c; D67; 500-600nm) als entsprechende Schichten mit niedrigerem Feststoffgehalt (D60, jeweils ca. 300 nm).

### c) Beschichtung gebeizter Proben

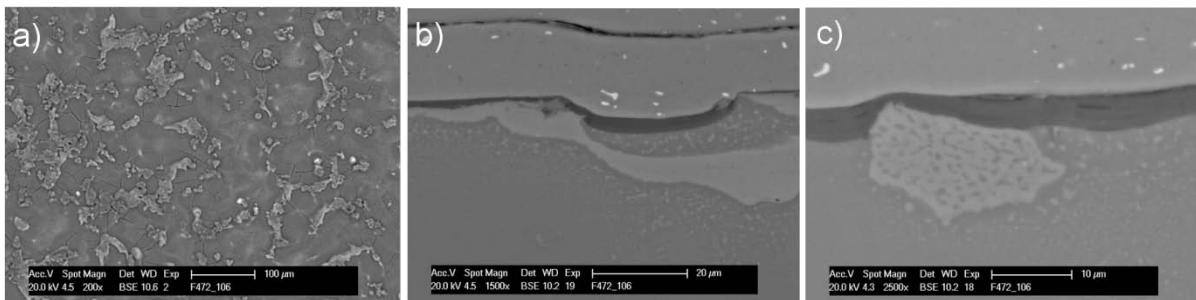
Da Schleifen als Probenvorbereitung für praxisbezogene Anwendungen nicht ideal ist, wurden auch Versuche mit ausschließlich gebeizten AZ91 Proben untersucht. Hierzu wurde ein Beizprozess gewählt, der sich im Rahmen des DFG-Schwerpunkts *Magnesium* als optimal für AZ91 bewährt hat.<sup>[43]</sup> Hierzu wurden sandgestrahlte 40 mm x 40 mm x 3 mm AZ91 Proben für 10 sec in eine Beizlösung aus 4% HNO<sub>3</sub> und 1.25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser getaucht. Es findet eine heftige Reaktion statt. Danach werden die Proben sofort gut mit destilliertem Wasser gespült und erst in Wasser dann in Aceton im Ultraschall gereinigt und getrocknet. Die so vorbehandelten Proben werden dann durch Tauchbeschichtung bis zu 4-mal mit D65 beschichtet und nach jedem Beschichtungsschritt getrocknet und gesintert (300 °C/2h). Die Charakterisierung erfolgte durch optische Mikroskopie REM und EIS.



Bei der Untersuchung der unbeschichteten Probe wird deutlich, dass überwiegend die unedlere  $\alpha$ -Phase abgetragen wird, die beständigere  $\beta$ -Phase ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ) aber skelettartig stehenbleibt und so die Oberfläche sehr rau wird. Bis zu 3-fach beschichtete Proben wirken auch bei 100-facher optischer Vergrößerung rissfrei, wohingegen bei der 4-fach beschichteten Probe deutliche Trocknungs- bzw. Sinterrisse auftreten (Abb. 15). Die maximale Schichtdicke scheint hier deutlich überschritten zu sein. In REM-Untersuchungen ist zu erkennen, dass schon in der 3-fach beschichteten Probe vereinzelte feine Risse auftreten (Abb. 16a). Im Querschliff wird deutlich, dass die Substratoberfläche sehr rau ist. In den Senken der abgetragenen  $\alpha$ -Phase bilden sich sehr dicke, mitunter mehrere Mikrometer dicke Schichten, wohingegen an den exponierten Bereichen der  $\beta$ -Phase nur dünne, bis gar keine Schichten vorliegen. Die Schichtdicke scheint hier weniger durch die Viskosität, als durch das schlechte Ablaufen der Dispersion in den Mulden verursacht zu werden. Auffallend ist, dass trotz der einzelnen bis zu 3  $\mu\text{m}$  dicken Schichten relativ wenige Risse auftreten. Evtl. können durch die dünnen Bereiche an der  $\beta$ -Phase Spannungen abgebaut werden.

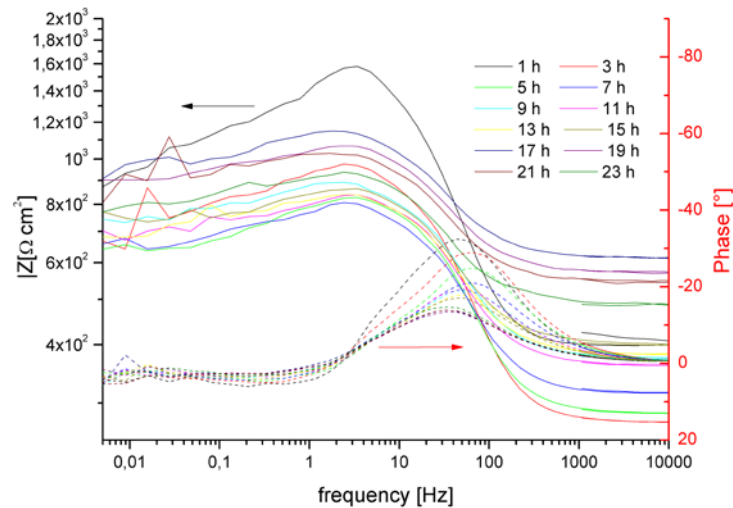


**Abb. 15:** Optische Aufnahmen (20x) von unbeschichteten und 2,3 und 4-fach mit D65 beschichteten AZ91 Proben (gesintert, 300 °C/2 h).



**Abb. 16:** REM Aufnahme: 3 x D65 beschichteten AZ91-Proben: a) Oberfläche; b) Querschliff 1500fach und c) Querschliff 2500fach.

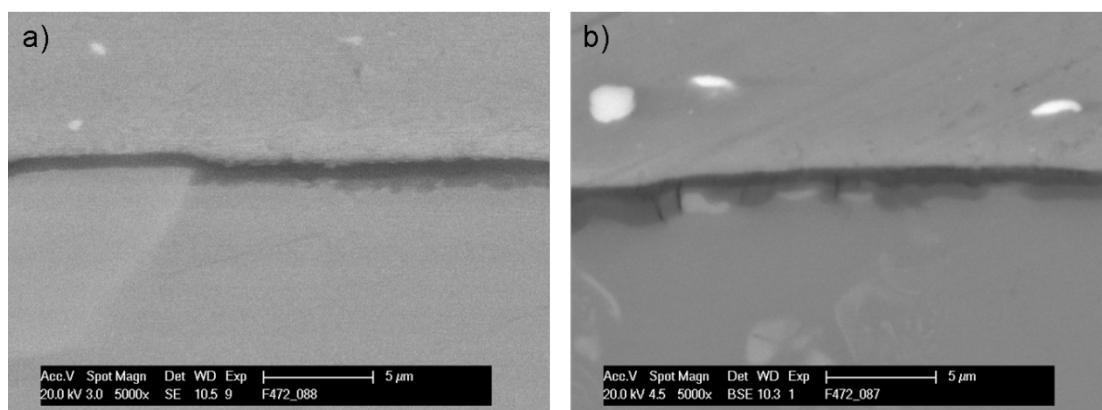
In EIS-Messungen ist nach kurzen Immersionszeiten zwar noch ein größerer Schichtwiderstand zu messen, der aber schnell abfällt (Abb. 17). Trotzdem, nach den Querschliffen zu urteilen, Schichtdefekte überwiegend bei der stabileren  $\beta$ -Phase auftreten, ist lokale Korrosion in allen Spektren deutlich zu erkennen. Wie zu erwarten ist die Schutzwirkung der Schichten gering. Auch wenn die Dispersionsschichten, wie im Vorläuferprojekt gezeigt werden konnte, durchaus geeignet sind um kleine Oberflächenunebenheiten auszugleichen, sind die gebeizten Oberflächen zu rau um gleichmäßige Schichten aufzutragen. Gerade an Unebenheiten muss darauf geachtet werden, dass die einzelnen Schichtlagen nicht zu dick werden und dass die Oberfläche nicht zu rau ist.



**Abb. 17:** Impedanzspektren in 5 mM NaCl von 3 x D65 beschichteten AZ91 (300 °C/2h) nach 1 h bis 23 h.

#### d) Untersuchung der Schichten nach der Impedanzmessung

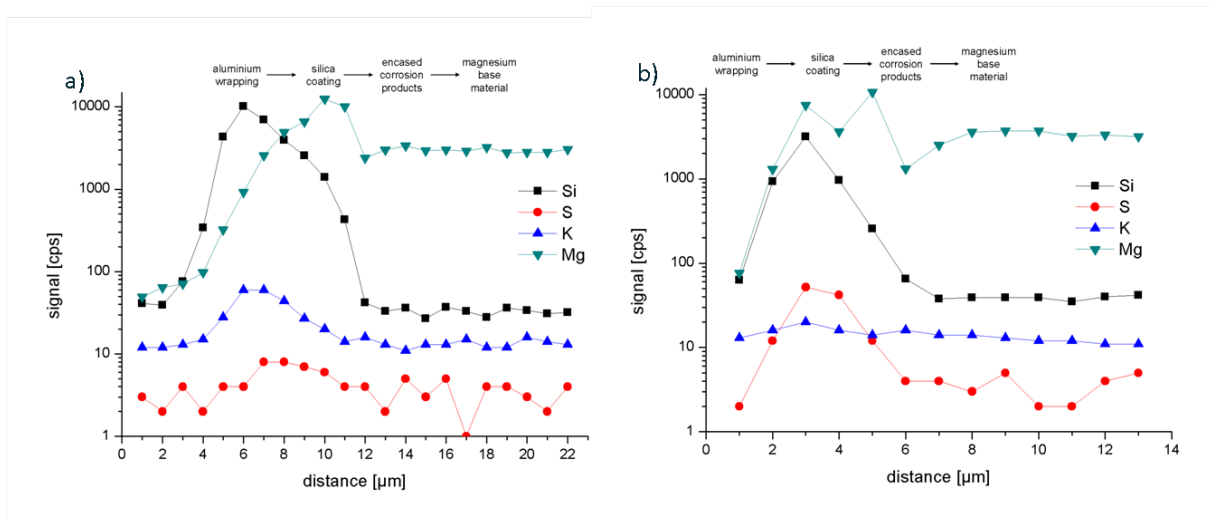
REM-Untersuchungen an Querschliffen von 0.8-0.9  $\mu\text{m}$  dicken Proben zeigen, dass nach Impedanz-Messungen in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung weder nach 24 h, noch nach 72 h Schichten aufwachsen. Nach 24 h ist unter der Beschichtung eine relativ gleichmäßige Schicht zu erkennen (Abb. 18a). Diese tritt fast ausschließlich auf der  $\alpha$ -Phase auf, nicht aber auf der edleren  $\beta$ -Phase. Nach 72 h ist die innere Schicht deutlich gewachsen, beschränkt sich aber immer noch überwiegend auf die  $\alpha$ -Phase (Abb. 18b). Die auftretenden Risse gehen durch beide Schichten. Es zeigt sich aber keine verstärkte Korrosion in diesen Bereichen. Daher ist anzunehmen, dass es sich um Trockenrisse der gequollenen Schichten nach der Impedanzmessung handelt.



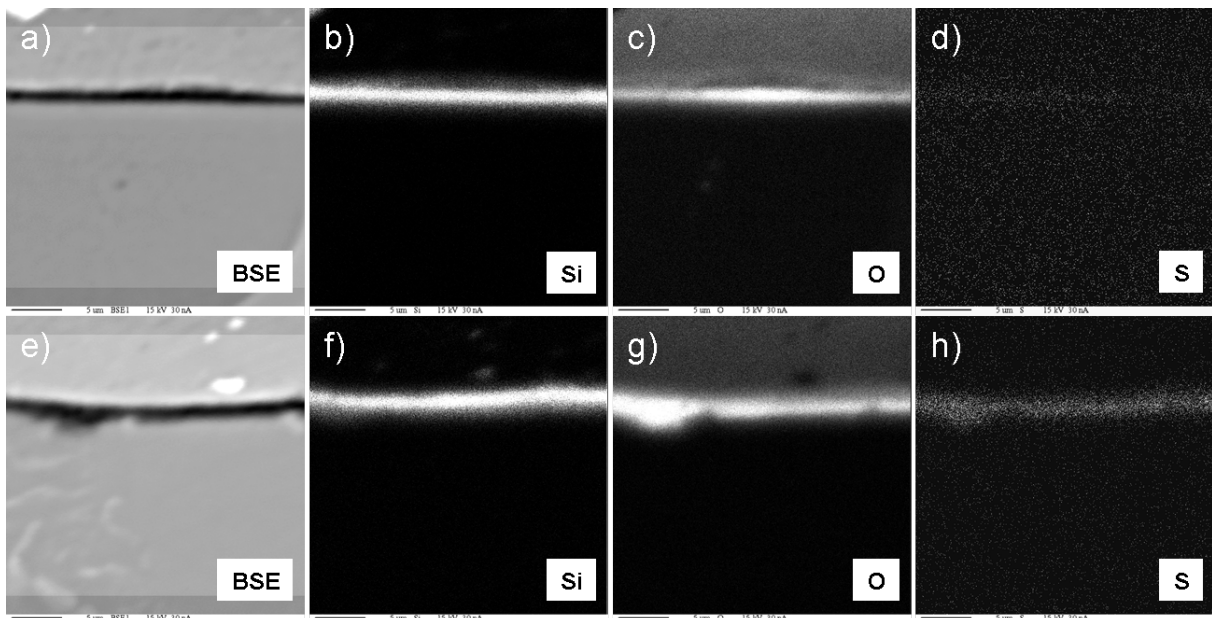
**Abb. 18:** REM Aufnahme: Querschliffe von mit D41 beschichteten AZ91-Proben nach einem (a) bzw. nach drei Tagen Impedanzmessung in 0.1 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Auch in ortsaufgelösten EDX-Aufnahmen mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde scheint die Schicht nach 24 h EIS intakt zu sein (Abb. 20). Die Si- und O-Verteilung stimmen überein, was bedeutet, dass kaum Korrosion unter der Schicht stattgefunden hat. S findet sich in

geringen Mengen in der Schicht (Abb. 19). Anders ist es nach 72 h. Nun findet sich O auch unter der Si-Schicht (Abb. 20). Das Maximum der S-Verteilung liegt unter der Si-Verteilung (Abb. 19). Da sich S (vom  $\text{SO}_4^{2-}$ ) auch in und unter der Schicht befindet, bestätigt sich, dass es sich nicht um isolierende sondern um poröse Schichten handelt. Schwachpunkt der Schichten scheinen daher keine Defekte oder Risse, sondern der poröse Charakter zu sein. Stofftransport findet durch die Poren in der Schicht statt und führt so zu einer relativ gleichmäßigen, gebremsten Korrosion unter der Schicht. Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht hält die Korrosionsprodukte ( $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc.) unter der Schicht und in den Poren zusammen und verlangsamt den Korrosionsprozess. Dadurch wird eine bessere und länger anhaltende Passivierung ermöglicht, als bei unbeschichteten Proben.



**Abb. 19:** Lineare, qualitative Analyse des Si-, S-, K- und Mg-Gehalts von D41 auf AZ91: a) nach 24 h und b) 72 h.



**Abb. 20:** ESMA (30 x 30 µm, 15 kV, 30 nA) von Querschliffen von 0.8 µm dicken D41 Schichten auf AZ91 nach 24 h (a-d) und nach 72 h (e-h) Impedanz-Messung 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; BSE (a, e), qualitative Analyse auf Si (b, f), O (c, g) und S (d, h).

Dass sich die Schichtzusammensetzung mit der Zeit ändert, ist am Anstieg der Kapazitäten auch schon während der Impedanzmessung erkennbar. Die Dielektrizitätszahl der ursprünglichen Schicht liegt abgeschätzt bei ca.  $\epsilon \approx 6$  (entsprechend der von technischem Glas). Das Auffüllen der Poren in der Schicht durch Korrosionsprodukte ( $\epsilon(\text{MgSO}_4) = 8.2$ ,  $\epsilon(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2.2$ ,  $\epsilon(\text{MgO}) = 9.7$ , und die entsprechenden Al-Verbindungen bei ähnlichen Werten)<sup>[26]</sup> könnte sowohl die Dielektrizitätszahl, wie auch die aktive Gesamtfläche ändern. Es ist anzunehmen, dass die Poren durch Korrosionsprodukte teilweise gefüllt werden und so die Dielektrizitätszahl der Schicht im Verlauf der Messung steigt.<sup>[23, 28]</sup> Auch durch Wasseraufnahme erhöhen sich die Dielektrizitätszahl und die Leitfähigkeit und führen wie beobachtet zu einem Anstieg der Kapazität. Auch das Auftreten der Warburg-Impedanz in den Spektren zeigt den zunehmenden Einfluss der Stofftransportkontrolle durch die Poren an. Es scheint als ob der Stofftransport durch die Poren zunehmend erschwert wird und so  $R_f$  ansteigt. Zusätzlich könnte auch die innere, wachsende Schicht zum Anstieg von  $R_f$  beitragen. Es kann hier aber nicht beurteilt werden, ob es sich bei der inneren Schicht um eine isolierende Schicht handelt, da außer der Warburg-Impedanz keine zusätzlichen Zeitkonstanten hervortreten.

## 4.2 Tauchbeschichtungen auf Basis polymerer Sole

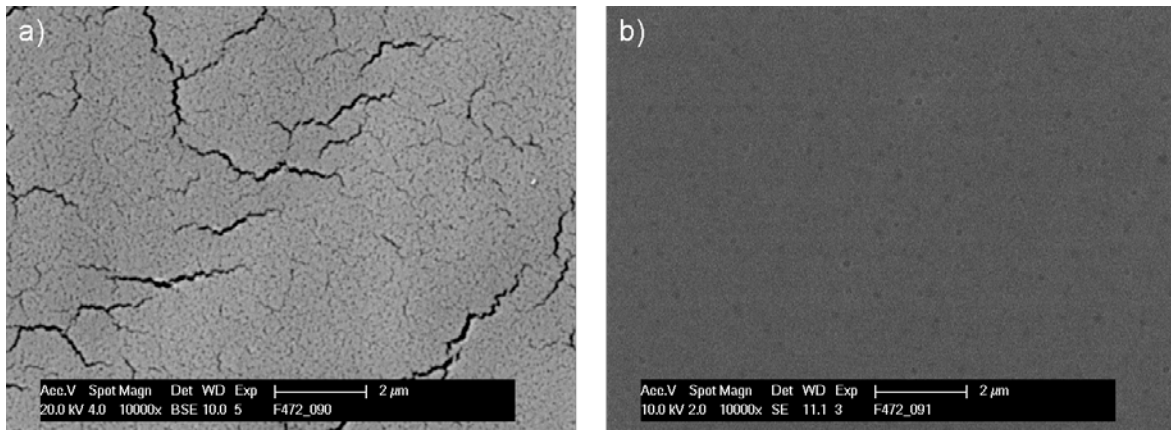
### a) Allgemein

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass ihre Porosität ein wesentlicher Nachteil der partikulären Dispersionsschichten ist. Sauer katalysierte polymere Sole ergeben meist weniger poröse Schichten als partikuläre Sole.<sup>[44-46, 46]</sup> Da Magnesium im Sauren unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu  $\text{Mg}^{2+}$  reagiert, müsste das Beschichtungssol nach der Synthese neutralisiert werden (z.B. mit LiOEt oder NaOEt). Dabei kann es vorkommen, dass das Sol destabilisiert wird und agglomeriert. Dies führt meist zu inhomogener Gelbildung. Weitere Probleme kann das weniger flexible Netzwerk in polymeren Beschichtungen bereiten. Beim Trocknen und bei der Temperaturbehandlung kann es durch Schrumpfung der Schicht bzw. durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zu Spannungen und damit zu Rissen in der Schicht kommen. Die Zielsetzungen sind daher folgende:

- Das Beschichtungssol muss homogen und gut verarbeitbar sein
- Ein Angriff des Beschichtungssols auf das Substrat muss verhindert werden
- Das Netzwerk in der Schicht muss flexibel sein und möglichst dichte und dicke, rissfreie Schichten ermöglichen.

### b) Dispersionsschichten als Grundierung für polymere Sole

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen partikulären Schichten lassen sich einfach auf Magnesiumlegierungen auftragen, isolieren das Substrat aber nicht vollständig. Allerdings können diese Schichten das Substrat als eine Art Grundierung während der Beschichtung mit einem aggressiven Sol temporär schützen. Auf diese Weise können polymere Sole als eine Art Versiegelung auf die Dispersionsschichten aufgebracht werden.



**Abb. 21:** REM-Aufnahmen: SG21 Schichten auf AZ91 (gesintert: 300 °C/2 h) ohne (a) und mit Grundierung aus D60 (b).

Die Untersuchungen zeigen auch, dass durch die Grundierung nicht nur das Substrat geschützt wird, sondern dass auch Spannungen in der Schicht abgebaut werden. Eine rein anorganische Sol-Gel-Schicht (SG21, siehe S. 64: Tabelle 6 + 6) zeigt direkt auf AZ91 aufgetragen eine raue Struktur und Risse (Abb. 21). Auf D60 als Grundierung bildet dasselbe polymere Sol eine gleichmäßige, defektfreie Schicht.

### c) Rissfreie Schichten durch Netzwerkmodifikation

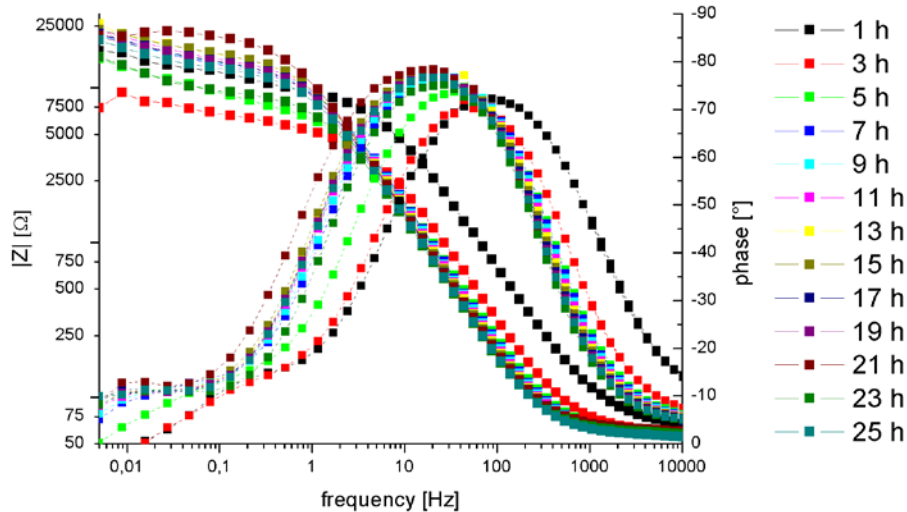
Bei rein anorganischen  $\text{SiO}_2$ -Filmen liegt die kritische Dicke meist unter 1 µm, und damit auch weit unter den in der Lackindustrie typischen Werten von mindestens 20 µm.<sup>[47]</sup> Durch den hohen Ausdehnungskoeffizienten von Magnesium reißen hier allerdings schon dünne, rein anorganische Beschichtungen während des Trocknens und der thermischen Behandlung. Eine dünne, klare Schicht aus SG08 (Tabelle 6) auf mit D60 grundierter AZ91 und AZ31, mit TEOS als einziger Si-Quelle, zeigt nach dem Sintern bei 200-300 °C deutliche Risse (Abb. 24a).

Durch die Verwendung organisch/anorganischer Hybridmaterialien, wie z.B. Methylmodifiziertem  $\text{SiO}_2$  kann die Dehnbarkeit und Flexibilität der Schichten erhöht, und so dickere Schichten bis zu 2 µm erhalten werden.<sup>[48, 49]</sup> Zur Vermeidung von Rissen ist ungefähr ein Anteil von 50% Methyltriethoxysilan als Si-Quelle notwendig. Schichten von SG13 (Tabelle 6) auf mit D60 grundiertem AZ91 bleiben so auch nach Trocknen und Sintern bei 200-300 °C gleichmäßig und rissfrei (Abb. 24b). Allerdings können diese organischen Zusätze nur thermisch wieder entfernt werden. Die dazu notwendigen Temperaturen (<400°C) übersteigen aber die thermische Belastbarkeit der meisten Substrate, insbesondere von Magnesiumlegierungen.

Die Schutzwirkung dieser Schichten ist schnell relativ gut, nimmt aber, vermutlich durch Wasseraufnahme vor allem zu Beginn schnell ab. Die Impedanz schwankt leicht, so dass eine Art Repassivierung stattfinden muss (EIS in 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : Abb. 22). Der gleiche Effekt der für höhere Flexibilität sorgt, scheint auch zu größeren Poren und damit zu einem besseren Stofftransport und einer schlechteren Schutzwirkung zu führen.

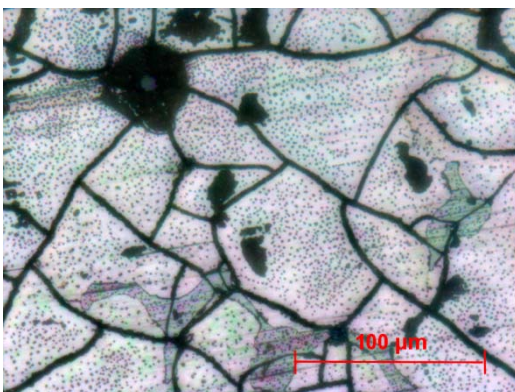
Triethoxyfluorosilan (TEFS) besitzt nur 3 aktive Reste und statt einer organischen Methylgruppe einen anorganischen Fluor-Substituenten. Dies kann daher unter bestimmten

Bedingungen ähnlich wie Methyltriethoxysilan (MTEOS) zu einem niedrigeren Vernetzungsgrad und zu einer Änderung des Netzwerks führen.<sup>[50-53]</sup> Coatings, die F-Si-Bindungen enthalten, sollten nicht über 300 °C gesintert werden, da sie sich sonst als SiF<sub>4</sub> verflüchtigen können.<sup>[54]</sup> F-Anteile im Netzwerk helfen den Si-OH Anteil herabzusetzen (bis zu 3 · 10<sup>3</sup> mol%). Sind allerdings Seltene Erden anwesend, wird dieser Effekt durch Ln-F Wechselwirkungen herabgesetzt.<sup>[52]</sup>

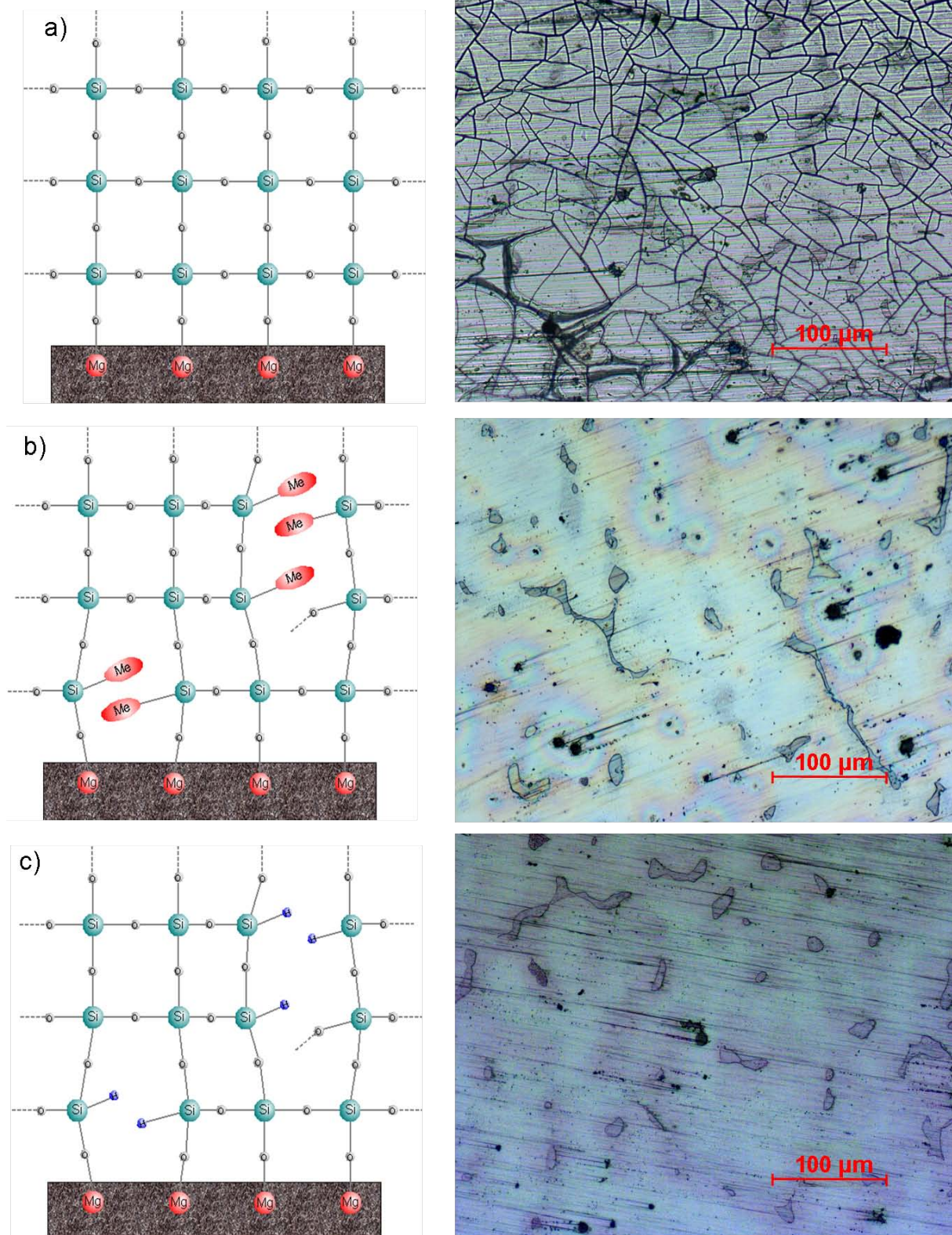


**Abb. 22:** Impedanzspektren in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von AZ91 (gesintert 300 °C/2h) mit SG13 auf D60.

Allerdings aktiviert der elektroneivere F-Substituent die nukleophile Substitution am Si und die Hydrolyse der Ethoxy-Gruppen und die Kondensation wird beschleunigt.<sup>[54]</sup> Dadurch gelieren Sol-Mischungen, die relevante TEFS-Mengen beinhalten (um die 50% Si-Precursor), meist zu schnell, um für Beschichtungen eingesetzt werden zu können. Geringere TEFS Anteile (ca. 35%, SG14; Seite64; Tabelle 6) sind zwar möglich, die Sole haben aber nur einen kleinen Verarbeitungsspielraum und der TEFS-Anteil ist zu klein. Entsprechende Schichten reißen daher nach Trocknen und Sintern (Abb. 23). Hier sind makroskopische Trocknungsporen zu erkennen.



**Abb. 23:** SG14 auf mit D60 grundierter AZ91 (gesintert 300 °C/2h); optische Aufnahme (40x).



**Abb. 24:** Modelle für Sol-Gel Netzwerke mit reinem TEOS (a), mit TEOS und MTEOS (b) und TEOS und TRES (c); rechts davon entsprechende Schichten auf AZ91: SG08 (a), SG09 (b) und SG21 (c); optische Aufnahmen (20x).

Triethoxysilan (H-Si(OEt)<sub>3</sub>, TRES) ist ebenfalls ein Precursor der nur drei aktive Alkoxidreste hat.<sup>[55-60]</sup> Nach der Hydrolyse bleibt der rein anorganische Charakter erhalten. TRES reagiert deutlich schneller als TEOS. Die hohe Reaktivität liegt vermutlich an dem sehr kleinen H-Substituenten, der den nukleophilen Angriff von H<sub>2</sub>O an das Si-Zentrum erleichtert.<sup>[61, 62]</sup> Allerdings ist die Reaktivität niedriger als die von TEFS, so dass für die Beschichtung mit derartigen Solen ein ausreichend großes Zeitfenster bleibt. Da H hier das elektronegativere Element ist, ist die Si-H Bindung relativ reaktiv. Wasser zersetzt die Verbindung in der Anwesenheit von Basen exotherm zu Wasserstoff und Kieselsäure bzw. Siloxanen.<sup>[12, 63]</sup>



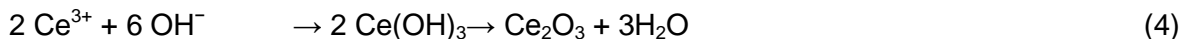
Die Reaktion wird durch die nukleophile Addition der Base OH<sup>-</sup> bzw. OR<sup>-</sup> an die schwache Lewis-Säure SiH<sub>4</sub> ausgelöst. In schwachen, wässrigen Säuren ist die Si-H Bindung stabil.<sup>[64]</sup> Starke Säuren können SiH<sub>4</sub> aber ebenfalls zersetzen. Bei der Verwendung von TRES in der Sol-Gel-Chemie ist daher darauf zu achten, sauer stabilisierte Sole im Bereich von ca. pH 2-5 zu verwenden. Wird dieser pH Bereich nicht eingehalten, ist schnell eine mehr oder weniger starke Entwicklung von H<sub>2</sub> zu beobachten. Durch die Hydrolyse der Si-H-Bindung erhält man wieder ein überwiegend 4-fach koordiniertes Gitter und die Netzwerkspannung steigt.

Mit TRES als Haupt-Si-Quelle (60-70%) konnten bis zu 600 nm dicke Schichten erhalten werden, die auch nach dem Sintern bei 200-350 °C auf mit der wässrigen Dispersion D60 grundierten AZ91 Proben noch rissfrei bleiben (SG21; Abb. 21, Abb. 24c, vgl. 4.2e)).

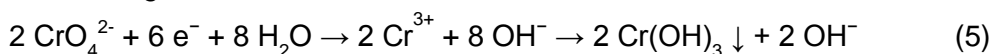
#### d) Anorganische Korrosionsinhibitoren: Seltene Erden bzw. Lanthanide

Verschiedene Seltene-Erd- bzw. Lanthanidverbindungen (Ln) werden zunehmend hinsichtlich ihrer Eignung als Chromatersatz im Korrosionsschutz untersucht.<sup>[65-71]</sup> Schutzsysteme die auf Chrom(VI) basieren sind aufgrund ihrer Giftigkeit heute immer weniger gefragt. Auf der Metalloberfläche absorbierte Lanthanid-Kationen bilden relativ stabile hydrierte Oxidfilme, die das Korrosionsverhalten wesentlich verbessern können.

Derartige Konvertierschichten bilden sich in Anwesenheit von Ln<sup>3+</sup>-Ionen, z.B. Ce<sup>3+</sup>, im schwach sauren Milieu durch die korrosionsbedingte Reduktion von O<sub>2</sub> zu OH<sup>-</sup> (1). Hierbei wird der pH-Wert angehoben und das Löslichkeitsprodukt von Ce(OH)<sub>3</sub> überschritten. Ce(OH)<sub>3</sub> fällt aus und kann zu Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dehydriert werden.

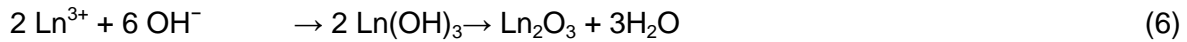


Auf einem ähnlichen Prozess beruht die Schutzwirkung von Chromat. CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> selber ist gut löslich. Wird es in kathodischen Bereichen reduziert, bilden sich schwerlösliche Cr(III)-Verbindungen, die sich dann abscheiden und so die Korrosion behindern.



Allerdings beruht bei den Lanthaniden der Effekt ausschließlich auf dem Löslichkeitsverhalten bei unterschiedlichen pH-Werten in anodischen und kathodischen Bereichen, nicht aber auf der Reduktion der Metallionen. Für Samarium und andere dreiwertige Lanthanidverbindungen (Ln) wird ein ähnlicher Prozess angenommen





Die Redoxpotentiale von Cer zeigen, dass es mit Magnesium nicht möglich ist Ce(III) zu Ce(II) zu reduzieren. Diese Reaktion kann bei der inhibierenden Wirkung von Ce(III) keine Rolle spielen. Samarium und vor allem Europium lassen sich leichter in den zweiwertigen Zustand reduzieren.

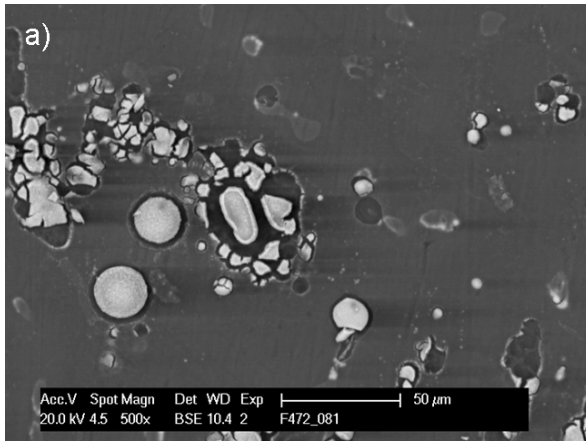


Da zweiwertige Ionen in der Regel besser löslich sind als dreiwertige, könnte reduziertes Sm(II) lokal aufgelöst werden und anschließend unter Reduktion von Wasser als Sm(III) wieder abgeschieden werden. Daher wäre hierdurch eher ein anodischer Schutz zu erwarten. Allerdings ist nicht klar, ob die zweiwertigen Ionen in Wasser überhaupt ausreichend stabil sind.

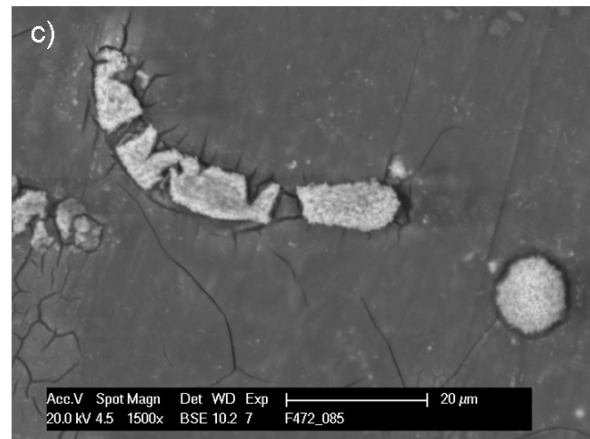
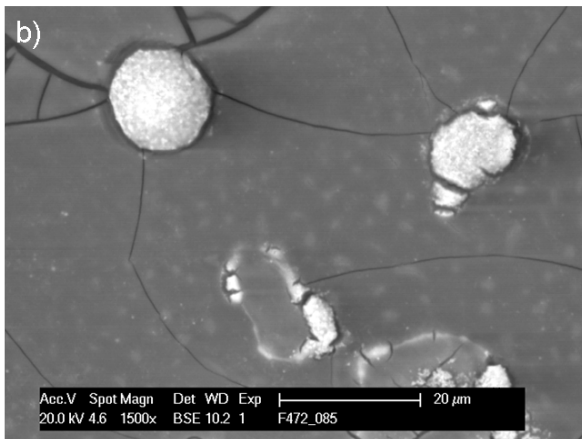
Auf Cer und anderen Lanthaniden basierende Konvertierschichten gibt es auf Stahl und Edelstahl, aber auch auf Aluminium<sup>[72, 73]</sup> und Magnesium.<sup>[74, 75]</sup> Dieser Prozess kann auch elektrochemisch in Ce(III)-Elektrolyten bei angelegtem Strom durchgeführt werden, wobei dann ebenfalls durch lokale pH Erhöhung  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{La} \dots$ ) kathodisch abgeschieden werden kann.<sup>[76, 77]</sup>

Dieser Prozess funktioniert auch sehr gut auf AZ91 mit  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ . Hohe Spannungen und längere Abscheidzeiten führen zu dicken aber zu ungleichmäßigen und instabilen Schichten. Mit einer 2-Elektrodenanordnung (AZ91 als Anode und Kathode) kann aber aus einer 10 mM Lsg. von  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  (mit  $\text{HNO}_3$  auf pH 6 eingestellt) bei niedrigen Spannungen und kurzen Zeiten (0.4 V; 1-5 min)  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  kathodisch auf AZ91 abgeschieden werden. REM-Aufnahmen zeigen, dass sich  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  nicht gleichmäßig abscheidet (Abb. 25a). Vielmehr scheiden sich runde Partikel ab und die Struktur der  $\beta$ -Phase wird nachgezeichnet. Bei Magnesiumlegierungen mit Aluminiumgehalten ab 6% wirkt die  $\beta$ -Phase meist als kathodischer Bereich und verhindert oft einen gleichmäßigen Schichtaufbau.<sup>[78]</sup>

Es ist möglich diese Abscheidungen mit einer wässrigen Dispersion zu versiegeln und damit zu stabilisieren. Allerdings reißen diese Schichten beim Trocknen und Sintern an den Partikelgrenzen (Abb. 25b). Trotz der Risse zeigen diese Schichten in Impedanzmessungen in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Elektrolyten relativ gute Schutzeigenschaften und ein intakten, reinen Dispersionsschichten vergleichbares Passivierungsverhalten (Abb. 10a). Induktive Anteile können nicht beobachtet werden. Nach der Impedanzmessung wirken die  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -Partikel ausgelaugt und rissig (Abb. 25c).



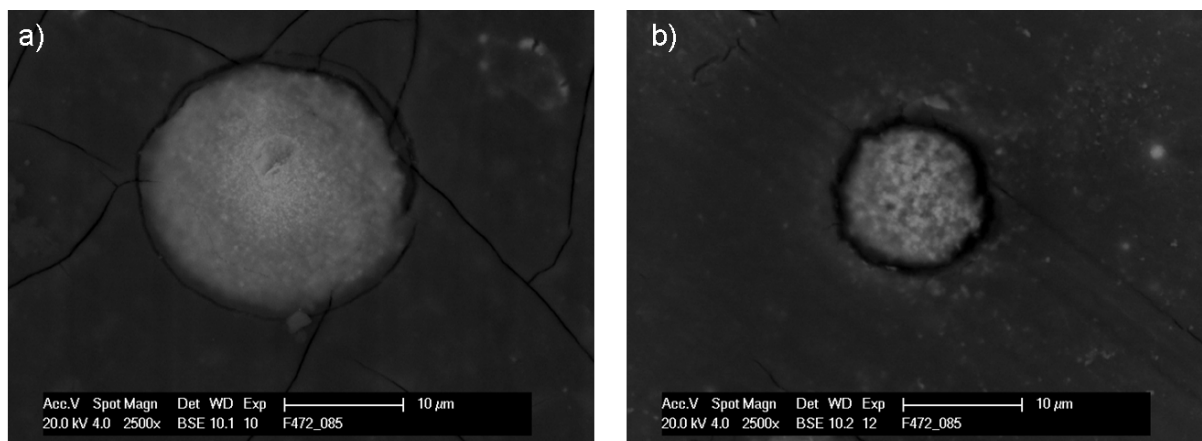
**Abb. 25:** REM-Aufnahmen von kathodisch abgeschiedenem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  auf AZ91: a) ungesintert (78,9 At% O; 10,6% Mg; 0,4 Al; 10,1% Sm); b) versiegelt mit D44 und gesintert (400 °C/2h) (71,5 At% O; 9,4% Mg; 1,5 Al; 6,18% Si; 10,16% Sm); c) ausgelaugte  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -Abscheidung in derselben Schicht nach der Impedanzmessung (75,0 At% O; 4,8% Mg; 0,4% Al; 8,8% Si; 0,5% S; 10,4% Sm).



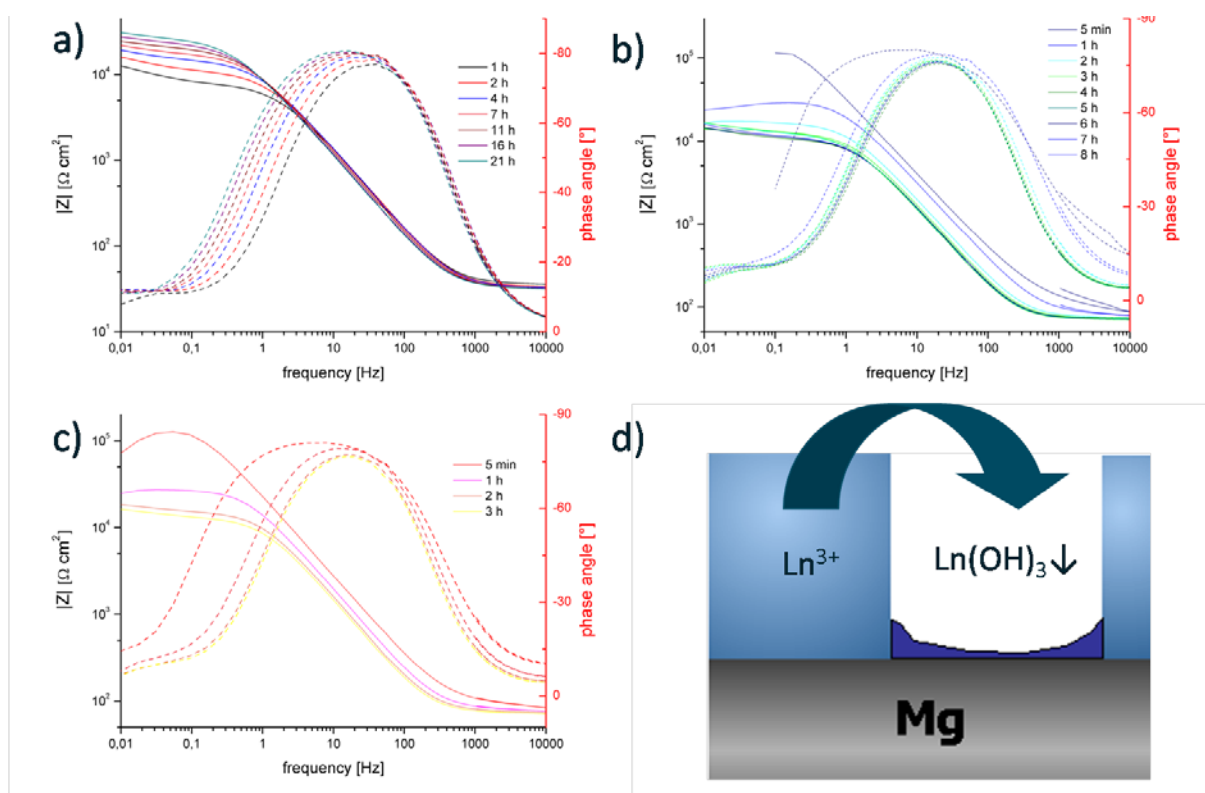
Wird eine versiegelte Schicht mit kathodisch abgeschiedenem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  nach der EIS in 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder 5 mM NaCl Elektrolyten mindestens 24 h getrocknet und dann in frischen Elektrolyten untersucht, zeigt sich, dass der Schichtwiderstand zu Beginn der Immersion auf über 100 K $\Omega$  steigt. Es hat eine Passivierung stattgefunden. Der Schichtwiderstand sinkt allerdings innerhalb weniger Stunden wieder auf den Wert der vorangegangenen Messungen. Wird die Probe erneut getrocknet und wieder in Elektrolyt getaucht, kann die Passivierung wiederholt werden. Dieser Effekt ist nur mit vorher abgeschiedenen Lanthanidverbindungen zu beobachten.

Es ist unklar, wie diese Passivierung stattfindet. Im Prinzip müssten Lanthanidoxide anodisch (im Säuren) aufgelöst, und dann kathodisch (im Basischen) wieder abgeschieden werden können (vgl. Abb. 27d). Die Zusammensetzung der Partikel ändert sich, nach der EDX Analyse zu schließen, kaum. Die Menge an  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  scheint kein limitierender Faktor zu sein. Durch das Trocknen scheinen sich stabile Lanthanidverbindungen bzw. Ln-/Mg-/Al-Mischverbindungen zu bilden, die die Poren verschließen. Bei Reimmersion ist evtl. die Wasseraufnahme gehemmt, so dass es einige Zeit dauert, bis der Elektrolyt durch die Poren der Oxidschicht durchdiffundiert.

Mit der Elektrolytaufnahme sinkt der Schichtwiderstand wieder auf das ursprüngliche Niveau. Auf Dauer scheinen also die Inhibitoren durch den Elektrolyten ausgelaugt zu werden. Um die ausgelaugten Partikel sind fein verteilte  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  reichere Punkte zu erkennen (Abb. 26b). Eventuell handelt es sich hier um durch kathodisch abgeschiedenes  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  verstopfte Poren.



**Abb. 26:** REM-Aufnahmen von kathodisch abgeschiedenem mit D44 versiegeltem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  auf AZ91: a) vor der Impedanzmessung b) nach der Impedanzmessung in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



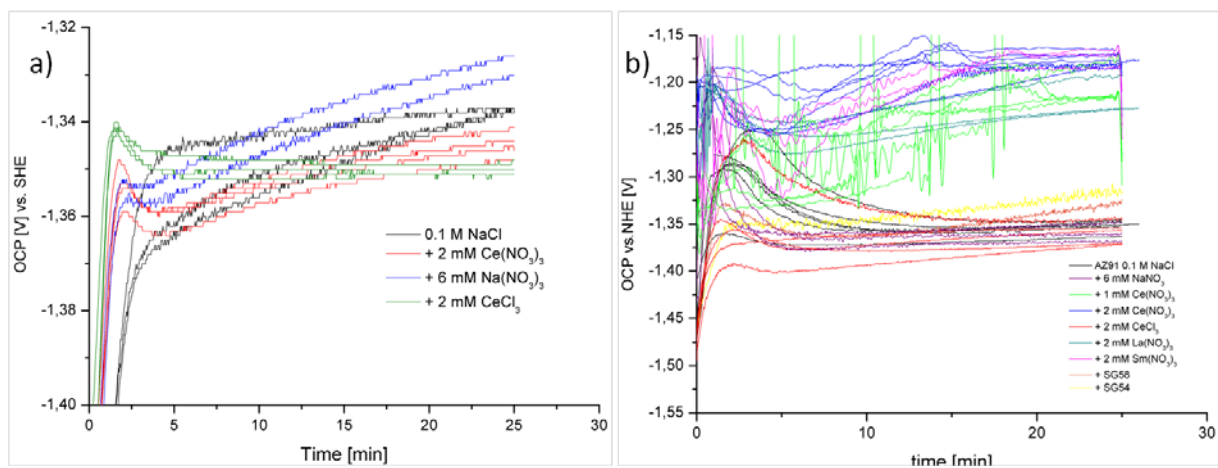
**Abb. 27:** EIS (Bode) in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  von kathodisch abgeschiedenem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  auf AZ91 (gesintert 350 °C/2h) versiegelt mit D41: a) Passivierung in 1 - 21 h; b) Re-Immersion in frischem Elektrolyt nach 24 h Trocknen; c) erneute Re-Immersion in frischem Elektrolyt nach 24 h Trocknen; d) Skizze eines möglichen Passivierungsmechanismus.

Daneben wurde auch versucht die Wirkung verschiedener Inhibitoren in Lösung elektrochemisch zu erfassen. Als Standard- und Referenzelektrolyt diente hierzu 0.1 M NaCl. Untersucht wurden 6 mM  $\text{NaNO}_3$ , 1 und 2 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{CeCl}_3$ , 2 mM  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$  und 2 mM  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , jeweils gelöst in 0.1 M NaCl. Als Substrat dienten zylindrische Proben aus AZ91 und reinem Magnesium mit einer Fläche von jeweils  $5.6 \text{ cm}^2$  (geschliffen bis SiC 2400 und aktiviert in Glykolbeize). Diese wurden in 300 ml des jeweiligen Elektrolyten in der 3-Elektrodenanordnung (SCE-Referenz, Pt-Gegenelektrode) unter Rühren (Magnetrührer) vermessen. Die Messroutine war 25 min OCP-Messung (Abb. 28), EIS-Messung (10 mHz -

10 KHz, Amplitude 10 mV, ca. 30 min, Abb. 29), gefolgt von einer Stromdichte-Potentialmessung (-1.75 V - 0.25 V vs. SHE; scan rate: 0.5 mV/s, Abb. 30). In jedem Elektrolyt wurden die Messungen mindestens zweimal reproduziert.

Das OCP steigt bei fast allen Magnesium Proben kontinuierlich an, ist aber außer mit  $\text{CeCl}_3$  nach 25 min noch nicht konstant. Nach 25 Minuten liegen alle Ruhepotentiale in der Reihenfolge  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  zwischen -1,35 und -1,33 V (vs. SHE). Genauere Angaben werden hier aufgrund der Streuung nicht gemacht. Der Anstieg des OCPs könnte auf die Bildung einer Deckschicht zurückzuführen sein. Auffallend ist, dass sich außer in reiner  $\text{NaCl}$ -Lösung, innerhalb der ersten 5 min das OCP stark ansteigt, dann aber wieder etwas abfällt. Auch dies könnte der Effekt einer Deckschichtbildung sein. Insgesamt ist der Effekt von  $\text{NaNO}_3$  auf das OCP am positivsten, wobei Cer-Verbindungen es sogar noch negativer machen.

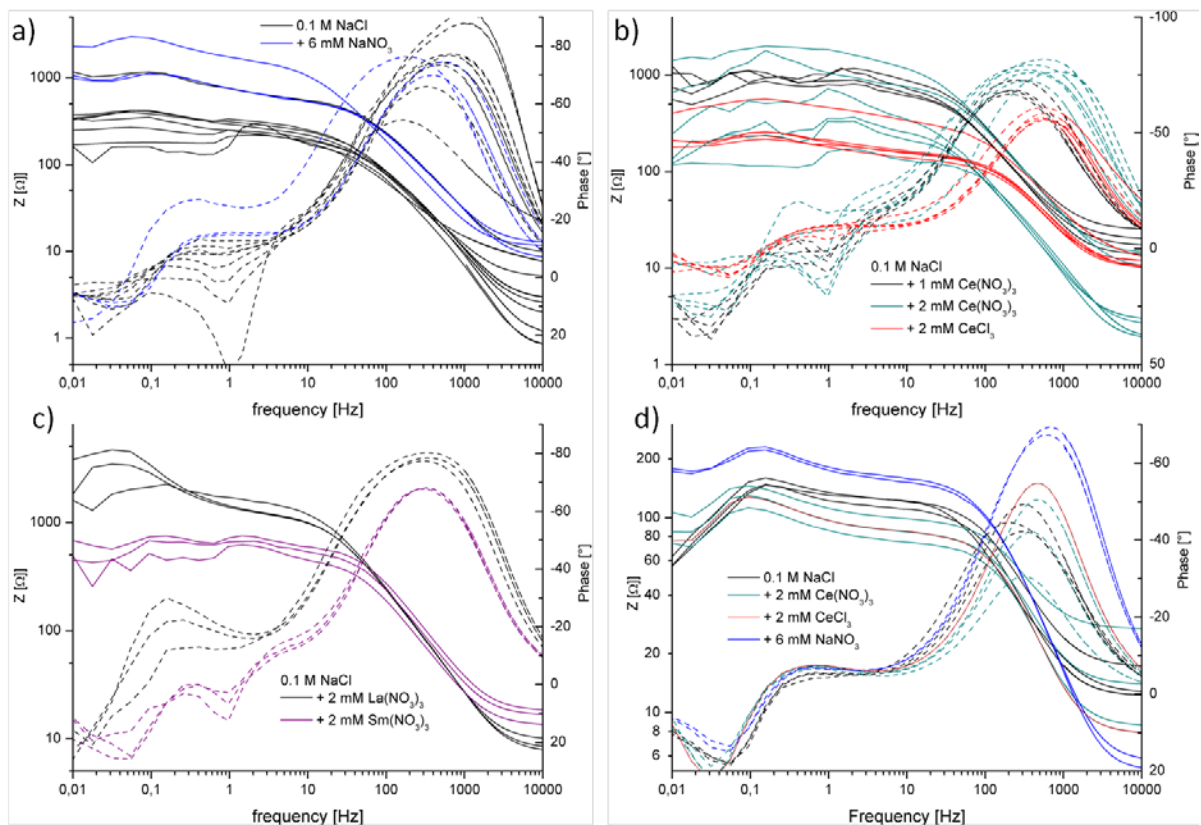
Die Schwankungsbreite zwischen einzelnen Messungen, sowohl in identischen, wie auch in unterschiedlichen Elektrolyten ist bei reinem AZ91 deutlich größer. Die uneinheitliche Struktur aus reaktiverer  $\alpha$ - und edlerer  $\beta$ -Phase könnte der Grund für die schlechtere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und teilweise starken Schwankungen sein. Die Werte liegen in der Reihenfolge  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{NaCl}/\text{NaNO}_3$ , 1 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/2$  mM  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/2$  mM  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ . Hier heben also die Seltenen Erden, v.a. Samarium und Cer, das OCP deutlich an, wobei höhere Konzentrationen zu helfen scheinen, allerdings auch hier nur als Nitratsalze. Der Grund hierfür könnte darin bestehen, dass sich hier durch den hohen Aluminiumanteil stabilere Mischoxiddeckschichten bilden können, als es auf reinem Magnesium der Fall ist.



**Abb. 28:** OCP-Messungen von reinem Magnesium (a) und AZ91 (b) mit verschiedenen Inhibitoren.

Die Impedanzspektren von reinem Magnesium sind alle sehr ähnlich: je eine kapazitive Zeitkonstante ( $C_f$  und  $R_f$ ) bei hohen und mittleren ( $C_{dl}$  und  $R_{ct}$ ) Frequenzen und induktive Anteile bei niedrigen Frequenzen. Es bilden sich in allen Fällen, mit und ohne Inhibitor, ähnlich isolierende Deckschichten, wobei die lokale, aktive Korrosion nicht gebremst werden kann. Einzig mit  $\text{NaNO}_3$  ist der Schichtwiderstand etwa doppelt so hoch. Durch  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  vor allem aber durch  $\text{CeCl}_3$  sinkt im Vergleich zu reiner  $\text{NaCl}$ -Lösung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der OCP-Messung der Polarisationswiderstand.

Das Erscheinungsbild der EIS von AZ91 Proben setzt sich aus den gleichen Komponenten zusammen, nur dass auch hier wieder die Schwankung zwischen gleichen Proben deutlich größer ist. Die lf-Induktivität (aktive Korrosion) und die mf-Kapazität (Dopelschicht) sind auch etwas zusammengerückt, was an der anderen Substratzusammensetzung liegen kann. Für NaCl und  $\text{CeCl}_3$  ergeben sich die kleinsten Polarisationswiderstände. Eine Zugabe von Lanthanoidnitraten und von  $\text{NaNO}_3$  steigert den Polarisationswiderstand. Die Konzentration von 1 mM bzw. 2 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  spielt in diesem Bereich keine Rolle. Cer und Lanthan schneiden hier besser ab als Samarium. Auch hier ist davon auszugehen, dass der Aluminiumanteil in der Legierung zu einer stabilen Deckschichtbildung beiträgt.

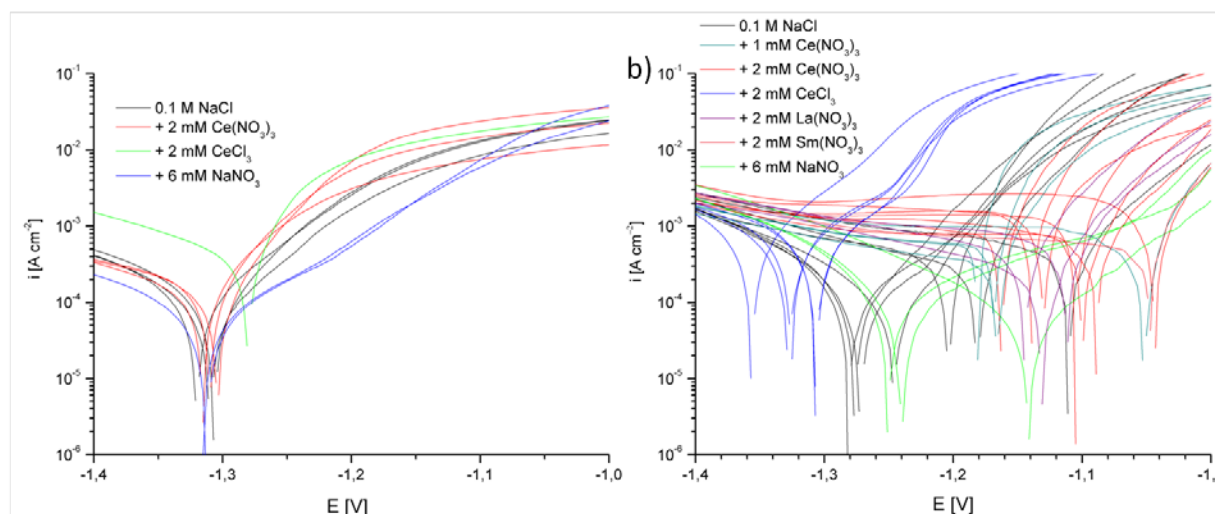


**Abb. 29:** EIS-Messungen von AZ91 (a-c) und reinem Magnesium (d) mit verschiedenen Inhibitoren.

*i*/*E*-Messungen von reinem Magnesium nach 60 min zeigen, dass hier das freie Korrosionspotential nicht mit der Reihenfolge aus den OCP-Messungen übereinstimmt. Alle Werte liegen hier zwischen -1.33 und -1.28 V sehr dicht beieinander und der Kurvenverlauf ist ähnlich, so dass hier wenige Schlüsse gezogen werden können. Die  $\text{CeCl}_3$ -Kurve hat zwar das höchste freie Korrosionspotential, dafür aber die höchste Stromdichte, was vorangehende Ergebnisse bestätigt. Die  $\text{NaNO}_3$ -Kurven zeigen eine deutliche Schulter am anodischen Zweig, was eine Deckschichtbildung bestätigen könnte.

Die *i*/*E*-Kurven der AZ91 Proben sind in der Reihenfolge  $\text{CeCl}_3$ , NaCl,  $\text{NaNO}_3$ /1 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 2 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ /2 mM  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ /2 mM  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  wieder über einen breiteren Potentialbereich von -1.35 bis -1.05 verteilt. Auch die Unterschiede in demselben Elektrolyten können um die 0.1 V betragen. Aber auch hier zeigt sich, dass die Zugabe von Lanthanoidnitraten das Korrosionspotential erhöhen, wobei 2 mM stärker wirken als 1 mM.

$\text{NaNO}_3$  verringert dafür deutlich die Stromdichte des anodischen Zweigs.  $\text{CeCl}_3$  zeigt im anodischen Zweig eine deutliche Schulter, wobei es trotzdem den geringsten Einfluß der untersuchten Inhibitoren zu haben scheint.



**Abb. 30:**  $i/E$ -Messungen von reinem Magnesium (a) und AZ91 (b) mit verschiedenen Inhibitoren.

Unter gleichen Versuchsbedingungen wurden für AZ91 auch Langzeitmessungen des OCP durchgeführt. Nach 24 h stabilisiert sich 2 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  bei -1.18 V, NaCl bei -1.27 und  $\text{CeCl}_3$  bei -1.33 (vgl. S. 46). Die gleichen Tendenzen sind also auch nach längeren Zeiten vorhanden.

Bei allen elektrochemischen Methoden sind die Ergebnisse mit reinem Magnesium gut reproduzierbar, wohingegen mit AZ91 die Werte sehr stark schwanken und nur Tendenzen erkennbar sind. Allgemein kann man sagen, dass die Anwesenheit von Lanthanoidnitraten das OCP leicht anheben, wohingegen  $\text{CeCl}_3$  das OCP eher absenkt. Ein reiner Effekt durch das Nitrat anion als Inhibitor kann im Vergleich mit  $\text{NaNO}_3$  ausgeschlossen werden. Für  $\text{NaNO}_3$  ist die Anhebung des OCP nicht so ausgeprägt, dafür hat es zusammen mit  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  den deutlichsten Einfluss aller untersuchten Inhibitoren auf den Polarisationswiderstand (aus EIS).

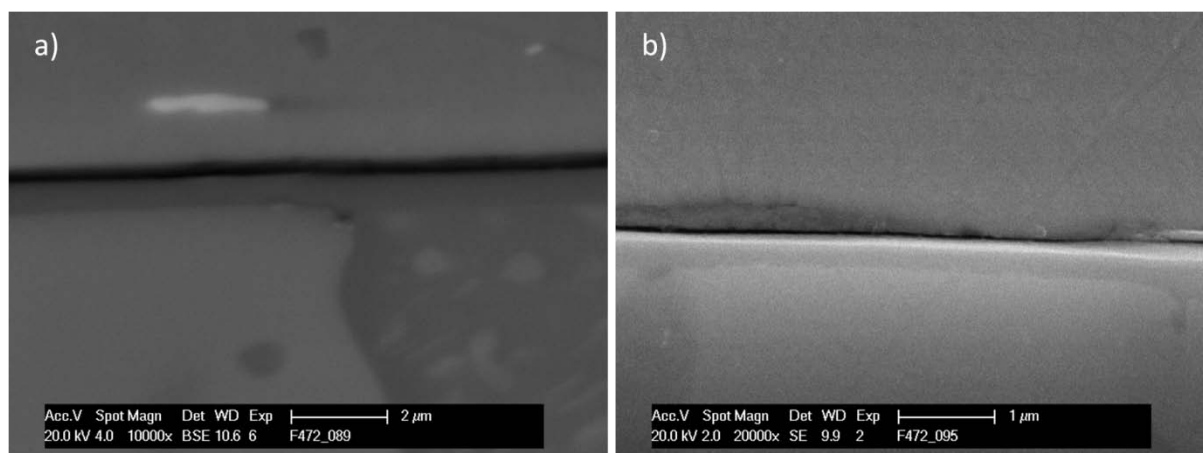
#### e) Dispersionsschichten als Grundierung für polymere Sole: $\text{SiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Es gibt verschiedene Ansätze Lanthanide im Sol-Gel-Verfahren einzusetzen.<sup>[79-91]</sup> Es wird sogar versucht, im Gel die reduktive Eigenschaft der Si-H Bindung auszunutzen, um durch Dehydrokondensation der Si-H Bindung (aus TRES) zu  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Ln(III)-Verbindungen zu Ln(II)-Verbindungen zu reduzieren.<sup>[63]</sup> Ein Vorteil bei der Sol-Gel-Synthese ist, dass hier überwiegend in sauren Lösungen gearbeitet wird und in diesem Milieu Lanthanidsalze relativ gut löslich sind. Daneben sollen im Gel Anteile von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  helfen, die chemische Beständigkeit der Schichten zu erhöhen und die Verdichtungstemperatur herabzusetzen und Netzwerkspannungen durch eine niedrigere bzw. flexiblere Koordinationszahl abzubauen.

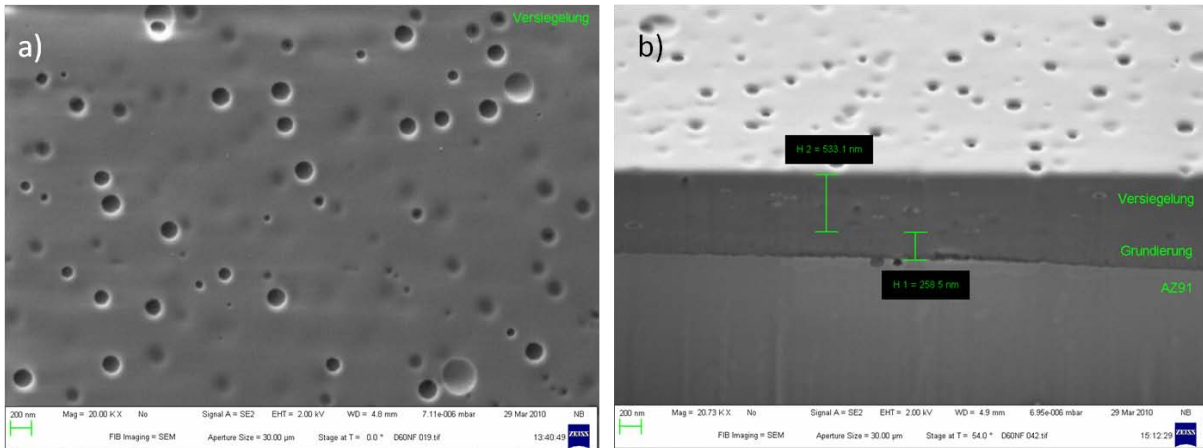
Folgendes Vorgehen hat sich bisher bewährt: Zunächst wird ein Ln(III)nitrat (1-5 Wt.% berechnet auf die geglähten Oxide) in Ethanol und Wasser gelöst und dann die Salpetersäure als Katalysator zugegeben. Zu dieser Mischung wird zügig unter Rühren

TEOS gegeben. Die Hydrolysegeschwindigkeit von TRES und vor allem Trialkylboraten ist deutlich schneller als die von TEOS.<sup>[92]</sup> Daher wird nach 30 min zunächst TRES, und nach weiteren 30 min das etwas reaktivere B(BuO)<sub>3</sub> zugegeben. Dabei ist darauf zu achten, zügig und evtl. unter wasserfreier Atmosphäre zu arbeiten, um die heterogene Abscheidung einer Borsäurephase zu vermeiden.<sup>[93]</sup> Nach weiteren 30 min wird die Mischung auf 60 °C erwärmt und unter starkem Rühren wird Al(<sup>iso</sup>PrO)<sub>3</sub> als Pulver zugegeben. Die Temperatur wird ca. 15 min gehalten. Danach wird das Sol gefiltert, da nach der Zugabe von Al(<sup>iso</sup>PrO)<sub>3</sub> eine leichte Trübung bestehen bleiben kann. Das resultierende, klare Sol, mit einem Feststoffgehalt von ca. 20%, sollte dann möglichst zügig für Beschichtungen eingesetzt werden. Nach längeren Alterungszeiten treten nach dem Trocknen und Sintern zunehmend Risse in den Schichten auf (Tabelle 6, Tabelle 7).

Mikroskopische und REM Untersuchungen zeigen, dass Proben die mit D60 grundiert wurden, nach der Tauchbeschichtung (40 mm/min) mit diesen Solen auch nach dem Sintern und Trocknen rissfrei bleiben (Abb. 21b und Abb. 24c). Im Querschliff sind weder Risse noch ein Übergang zwischen den unterschiedlichen Lagen zu erkennen (Abb. 31). Der Materialkontrast ist wegen der ähnlichen Schichtzusammensetzung und der relativ niedrigen und ähnlichen Ordnungszahl der meisten Elemente nicht ausreichend. Aufnahmen im Feldemissions-REM zeigen, dass die versiegelte Probenfläche von runden, großen Poren durchzogen ist (Abb. 32). Diese können mehrere hundert µm groß sein. Im Querschnitt (FIB) erkennt man deutlich, dass es sich um geschlossene Poren oder Blasen handelt. Diese sind wahrscheinlich auf eine Zersetzung der Si-H-Bindung und die Entstehung von H<sub>2</sub> während des Trocknens und Sintern zurückzuführen. Ansonsten sind die Schichten weitgehend defektfrei und relativ dick. Bis zu 600 nm dicke Versiegelungen auf einer ca. 300 nm dicken Grundierung sind in möglich. Dickere Schichten tendieren allerdings zu Rissbildung bis hin zur Schichtablösung Aufgrund der Porenstruktur kann man die beiden Schichten, trotz ähnlicher chemischer Zusammensetzung hier gut unterscheiden. Die Porenstruktur kann der Grund sein, dass Spannungen (ähnlich wie in Emaile) abgebaut werden und relativ dicke Schichten erzielt werden können.



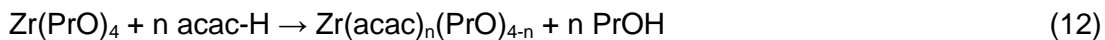
**Abb. 31:** REM-Aufnahmen (Querschliff) von a) SG21 auf mit D60 grundierter AZ91 (BSE) b) SG33 auf mit D60 grundierter AZ91 (SE; jeweils gesintert bei 300 °C/2h).



**Abb. 32:** Feldemissions-REM-Aufnahmen von SG21 auf mit D60 grundierter AZ91 a) Fläche b) focused ion beam präparierter Querschnitt (gesintert bei 250 °C/2h).

### f) Dispersionsschichten als Grundierung für polymere Sole: $\text{SiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Polymere Sole die  $\text{ZrO}_2$  enthalten versprechen eine höhere mechanische<sup>[94]</sup> und chemische Stabilität, vor allem gegenüber Basen.<sup>[95, 96]</sup> Allerdings sind die meisten Zr-Precursor sehr reaktiv und reagieren leicht zu inhomogenen Gelen oder einem schwerlöslichen Niederschlag. Daher wird meist eine reaktive, lösliche Zr-Verbindung in einen reaktionsträgeren Chelatkomplex überführt.<sup>[97, 98]</sup> So bildet sich z.B. aus  $\text{Zr}(\text{PrO})_4$  mit Acetylaceton ( $\text{acac-H}$ ) das entsprechende Acetylacetonat ( $\text{acac}$ ):



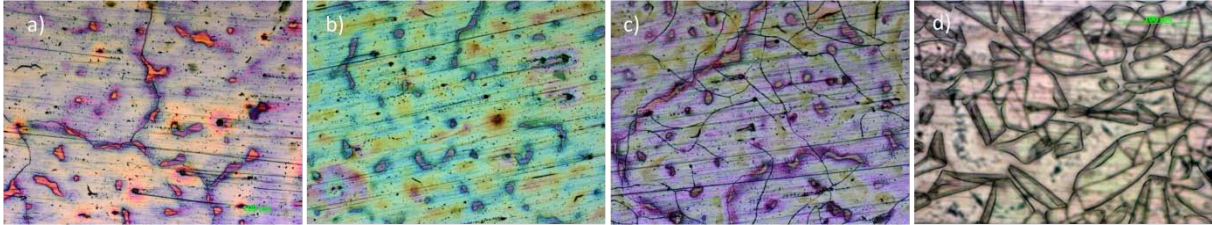
Diese stabileren Verbindungen können mit anderen Sol-Gel-Precursor zu homogenen Solen umgesetzt werden. TRES konnte hier bisher nicht als Si-Quelle eingesetzt werden, da vermutlich die vorhandenen Zr-Verbindungen als Lewis-Säure reagieren und so die Si-H Bindung zersetzen. Prinzipiell sollten entsprechende Umsetzungen aber möglich sein<sup>[63]</sup> und sind Gegenstand weiterer Untersuchungen. Daher bleibt hier TEOS als einzige verwendbare  $\text{SiO}_2$ -Quelle.

Zusammensetzungen von 40-50 Wt.%  $\text{SiO}_2$ , 40-50 Wt.%  $\text{ZrO}_2$ , 4-6 Wt.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  und bis zu 5 Wt.%  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  haben sich bewährt. Hierzu werden zuerst die entsprechenden Precursor (außer  $\text{B}(\text{BuO})_3$ ) getrennt in Isopropanol gelöst. Zur  $\text{ZrO}_2$ -Lösung wird ein Überschuss an  $\text{acac-H}$  gegeben und gerührt. Danach wird Wasser und  $\text{HNO}_3$  auf die TEOS- und die Lanthanid-Lösung verteilt. Nach 20 min Rühren wird  $\text{B}(\text{BuO})_3$  zu der TEOS-Lösung zügig zugetropft. Nach 15 min wird zu dieser Mischung die Ln-Lösung und nach weiteren 15 min schließlich die  $\text{ZrO}_2$ -Lösung zugegeben. Nach ca. 15 min Alterung kann mit der Beschichtung begonnen werden (Tabelle 6, Tabelle 7).

Die entstehenden Gele haben ein sehr starres Netzwerk. Daher müssen die resultierenden Schichten sehr dünn werden. Dies erreicht man durch einen niedrigen Vernetzungsgrad, bedingt durch die kurzen Alterungszeiten, und den relativ geringen Feststoffgehalt (ca. 7-9%). Durch Dip-Coating (40 mm/min) erhält man auf grundierten Proben defektfreie, ca. 100-150 nm dicke Schichten (Abb. 31b, Abb. 33b, Abb. 34). Wichtig ist, dass die grundierten Proben bei mindestens 250 °C gesintert werden. Niedrigere Sintertemperaturen führen hier zu schlechter Haftung der  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -basierten Sol-Gel-

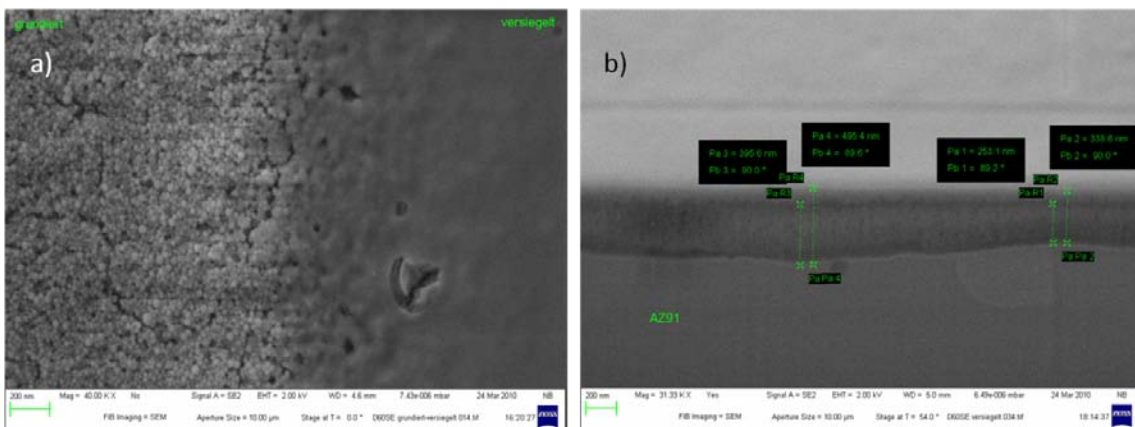


Schicht. Die Sol-Gel-Schicht kann nach dem Sintern sogar abblättern (Abb. 33d). Dies könnte an den höherem  $H_2O/OH$ -Gehalten der nicht ausreichend gesinterten Grundierung, oder an unterschiedlichem Schrumpfverhalten liegen. Bei  $ZrO_2$ -freien Solen auf TRES-Basis scheint dieses Problem weniger aufzutreten.



**Abb. 33:** optische Aufnahmen (20x); a) D60 auf AZ91; b) Probe a) versiegelt mit SG33; c) Probe a) zweimal versiegelt mit SG33 (gesintert jeweils bei 300 °C/2h); d) D60 auf AZ91, versiegelt mit SG54 (gesintert jeweils bei 200 °C/2h).

Aufnahmen an der Tauchkante einer Sol-Gel-Versiegelung auf einer nanopartikulären Grundierung im Feldemissions-REM (Abb. 34) zeigen deutlich die unterschiedlichen Oberflächentopografien. Die versiegelte Fläche wirkt dichter und einheitlicher. Im Querschnitt (FIB) kann die dichte, dünne (< 100 nm) Deckschicht sehr gut von der poröseren Grundierung unterschieden werden.



**Abb. 34:** Feldemissions-REM-Aufnahmen von SG33 auf mit D60 grundierter AZ91 a) Fläche an Tauchkante von Sol-Gel-Versiegelung auf Grundierung b) focused ion beam präparierter Querschnitt (gesintert bei 250 °C/2h).

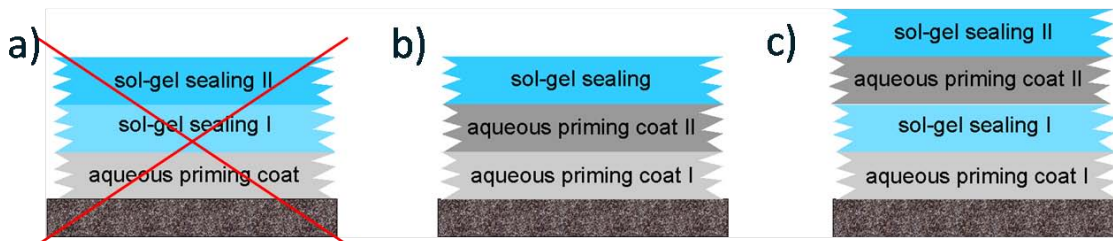
### g) Mehrlagige Schichtsysteme

Sol-Gel-Versiegelungen bilden ein eher starres Netzwerk und sind daher weniger flexibel als die Dispersionsschichten. Bei der direkte Aufbringung einer zweiten Versiegelung, sowohl  $SiO_2$ -, wie auch  $ZrO_2/SiO_2$ -basiert, reißen die Schichten nach Trocknen und Sintern (Abb. 33c).

Dickere Schichten sind möglich, wenn zuerst mehrere Lagen der wässrigen Dispersion aufgebracht werden, die abschließend mit einem polymeren Sol versiegelt werden. Hierbei werden aber die höhere Dichte und die bessere Schutzwirkung der polymeren Sole nicht

optimal ausgenutzt, da der Hauptbestandteil der Schicht auf dem poröseren Dispersionsmaterial basiert (Abb. 35b, a). Um mehrere Lagen der schützenderen Sol-Gel-Versiegelungen in einer Schicht zu kombinieren, ist es notwendig Spannungen, die in zu dicken Schichten entstehen abzubauen. Dies kann durch weniger dichte, flexiblere Zwischenschichten geschehen, die auf wässrigen Dispersionen basieren. Durch den alternierenden Auftrag von wässrigen Dispersionen und polymeren Solen ist es so möglich die bessere Flexibilität der partikulären Schichten mit der geringeren Porosität der Sol-Gel-Versiegelungen optimal zu kombinieren.

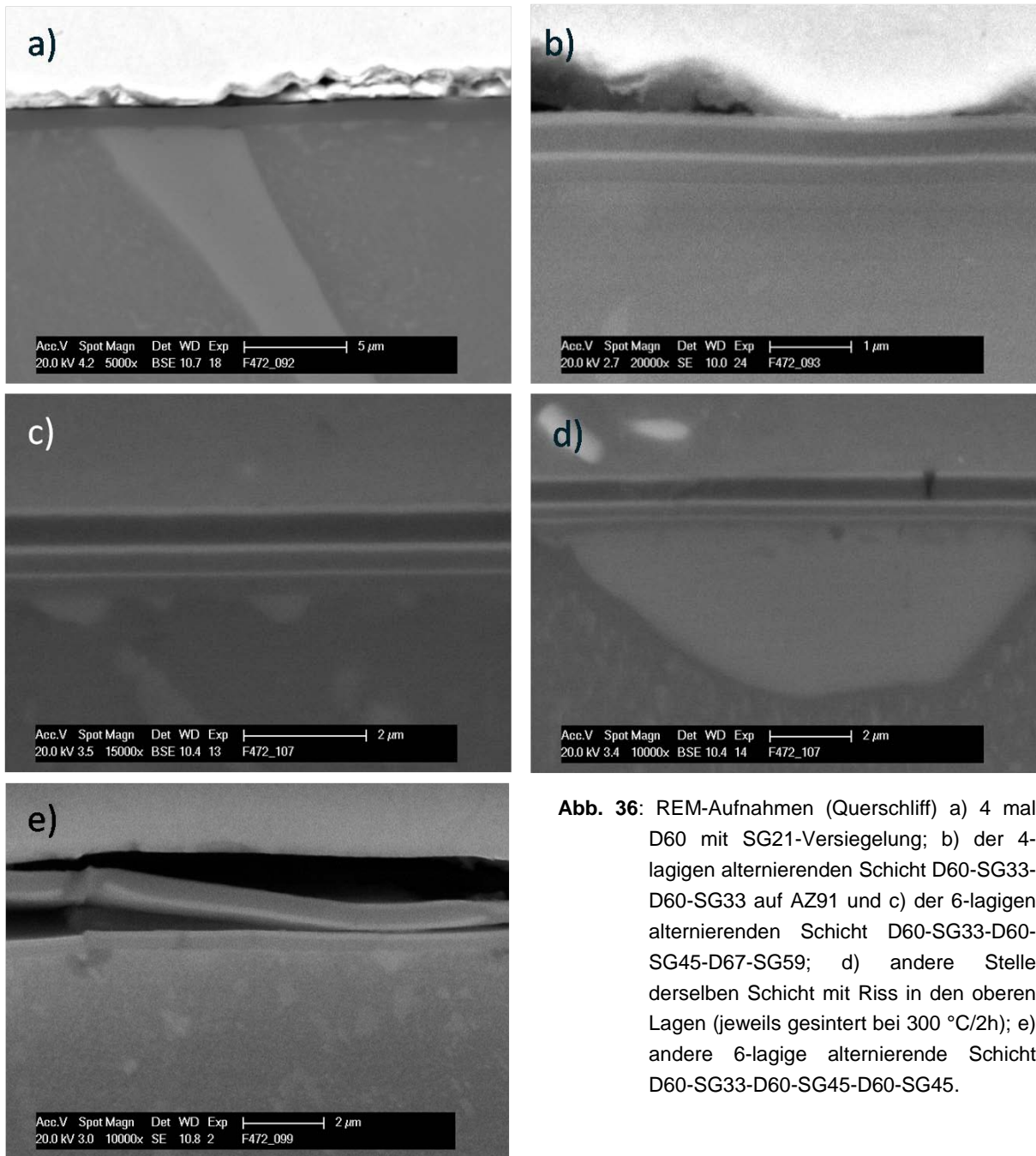
Sowohl die Benetzung und Haftung der wässrigen Dispersionen auf den Sol-Gel-Schichten und andersherum bereitet bei der Beschichtung keine Probleme, wenn die Schichten bei mindestens 250 °C gesintert werden. Bisher konnten bis zu vierlagige, rissfreie Schichten vom Aufbau D60-SG33-D60-SG33 erhalten werden (Abb. 36b). Dies entspricht einer Schichtdicke von ca. 800 nm (zwei Dispersionsschichten mit je 300 nm und zwei Versiegelungen mit je 100 nm). In REM BSE-Aufnahmen ist durch den  $ZrO_2$ -Anteil der Versiegelungen sehr gut der Materialkontrast zu den Dispersionsschichten zu erkennen. Bei sechslagigen Schichten treten derzeit noch vereinzelt Risse auf, die sich aber meist nur auf die Deckversiegelung und die oberste Dispersionsschicht begrenzen (Abb. 36d). Die Schichtdicke beträgt hier schon bis zu 1.5  $\mu\text{m}$ . Durch weitere Optimierung könnten aber noch dickere und rissfreie alternierende Schichten möglich sein. In Abb. 36e ist der Querschliff einer 6-lagigen, alternierenden Schicht dargestellt, bei der die mittlere D60 Lage fehlt oder zu dünn ist und SG45 direkt auf SG33 folgt. Auch wenn hier keine Risse auftreten, scheint es doch zu Haftproblemen zu kommen, auch wenn nicht alle Bereiche diese Ablösungen zeigen. Die Versiegelungen haften aber besser auf den wässrigen Grundierungen als aufeinander.



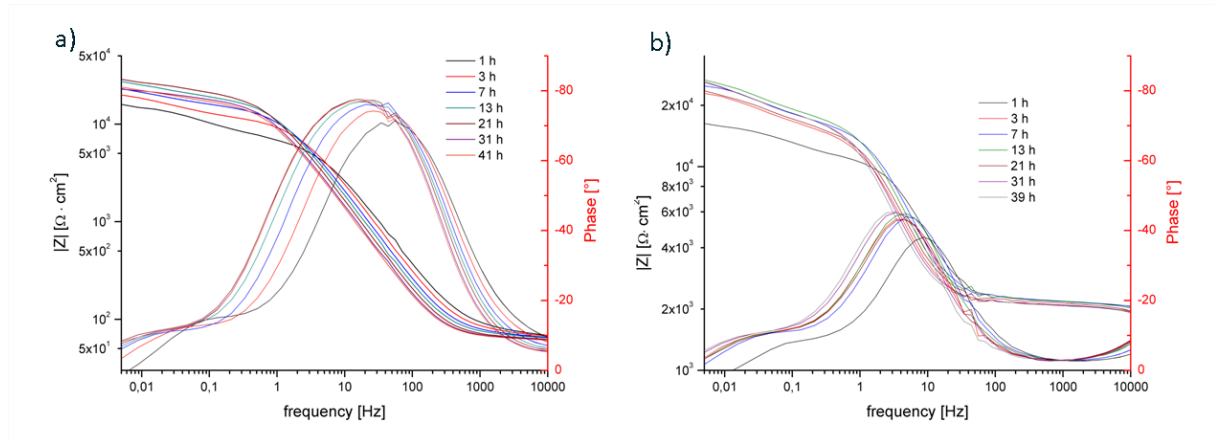
**Abb. 35:** Skizzen für mehrlagige Schichtsysteme: a) 2 Sol-Gel Versiegelungen auf einer Dispersions-Grundierung; b) eine mehrlagige Dispersions-Grundierung mit einer Sol-Gel-Versiegelung; c) alternierende wässrige Dispersions-Grundierungen mit Sol-Gel-Versiegelungen.

#### *h) Vergleich von verschiedenen EIS-Elektrolyten*

Zwei Stellen einer versiegelten Probe (D60-D60-D60-D60-SG21) wurden in 5 mM NaCl bzw. 0.1 M  $Na_2SO_4$  für jeweils ca. 40 h bei gleichen Bedingungen untersucht um den Elektrolyteinfluss auf die EIS zu bestimmen. Die Messungen wurden vor einem Durchbruch abgebrochen. Beide Elektrolyte werden in Korrosionsuntersuchungen von beschichteten und unbeschichteten Magnesiumlegierungen eingesetzt, da sie nicht zu korrosiv sind, und so auch kleinere Effekte untersucht werden können.<sup>[26, 99]</sup> Auf den ersten Blick wirken die aufgenommenen Spektren hier sehr unterschiedlich (Abb. 37), können aber mit dem gleichen Ersatzschaltbild (Abb. 38f) mit einem Gesamtfehler von 0.7-1.4% simuliert werden.



**Abb. 36:** REM-Aufnahmen (Querschliff) a) 4 mal D60 mit SG21-Versiegelung; b) der 4-lagigen alternierenden Schicht D60-SG33-D60-SG33 auf AZ91 und c) der 6-lagigen alternierenden Schicht D60-SG33-D60-SG45-D67-SG59; d) andere Stelle derselben Schicht mit Riss in den oberen Lagen (jeweils gesintert bei 300 °C/2h); e) andere 6-lagige alternierende Schicht D60-SG33-D60-SG45-D60-SG45.



**Abb. 37:** Impedanzspektren (RT, OCP; Amplitude: 10 mV; 100 kHz-5 mHz, vs. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Bode Darstellung) von D60-D60-D60-D60-SG21 auf AZ91 a) 1-41 h EIS in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und b) 1-39 h EIS in 5 mM NaCl (gesintert 300 °C/2h).

Sowohl für die Doppelschichtkapazität, wie auch für die Schichtkapazität müssen in beiden Fällen Constant Phase Elemente ( $Y_0$ ) mit dem Verlustfaktor  $\alpha$  für die Simulation verwendet werden. Die entsprechenden Kapazitäten können nach:

$$C = Y_0 \cdot (\omega_{\max})^{\alpha-1} \quad (13)^{[100]}$$

bzw.

$$C = \frac{(Y_0 \cdot R)^{\frac{1}{\alpha}}}{R} \quad (14)^{[101]}$$

berechnet werden. Aufgrund der aufwendigeren und ungenaueren Bestimmung von  $\omega_{\max}$  wurden die Berechnungen hier mit Formel 14 durchgeführt. Die berechneten Elemente sind für beide Elektrolyte in Abhängigkeit von der Zeit in Abb. 38 dargestellt. Sowohl  $C_{dl}$  als auch  $C_f$  haben für den NaCl-Elektrolyt einen Verlustfaktor nahe 0.9, was nahe einem echten Kondensator ( $\alpha=1$ ) liegt. Für den Sulfat-Elektrolyt liegt nur  $C_f$  über 0.9, während  $C_{dl}$  ca. bei 0.7 liegt. Mit einem Verlustfaktor von 0.9 gleicht ein CPE einer Warburgdiffusion. Es scheint hier eine teilweise Mischung von kapazitiven und diffusiven Einflüssen vorzuliegen.

Die Doppelschichtkapazität im Chlorid-Elektrolyt liegt bei ca. 200  $\mu\text{F}$  und im Sulfat-Elektrolyt bei ca. 20  $\mu\text{F}$  und ist damit relativ hoch (Abb. 38b). Dies kann daran liegen, dass Magnesium ein sehr aktives Metall ist. Da der Wert abhängig von der Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Metall ist, scheinen sich im Sulfat-Elektrolyt mehr Poren zu schließen als im rücklösenden Chlorid-Elektrolyt. Insgesamt bleibt  $C_{dl}$  während der Immersion relativ konstant, abgesehen von einem leichten Anstieg zu Beginn. Dies ist vermutlich auf die Wasseraufnahme der Deckschicht, und damit der gebremsten Bildung des Kontakts von Elektrolyt zum Metall, d.h. der Ausbildung der Doppelschicht, zurückzuführen.

Der zugehörige Charge Transfer- oder Polarisationswiderstand  $R_{ct}$  steigt im Sulfat-Elektrolyt auf 6-12 k $\Omega$  und in 5 mM NaCl-Lösung von 3-8 k $\Omega$  (Abb. 38a). Da  $R_{ct}$  nach

$$R_{ct} = \frac{RT}{zFi_0} \quad [15]$$

umgekehrt zur Austauschstromdichte  $i_0$  ist ( $T$ =absolute Temperatur;  $R$ =Gaskonstante;  $F$ =Faradaykonstante;  $z$ =Ladungszahl), zeigt dies, dass der Ladungsaustausch zwischen Metall und Elektrolyt, d.h. auch zwischen Ionen- und elektronischen Transport in NaCl-Lösung trotz der niedrigen Konzentration vor allem zu Beginn der Immersion leichter erfolgt. Allerdings sinkt in beiden Fällen die Geschwindigkeit leicht auf einen relativ konstanten Wert. Dies passt auch sehr gut mit der höheren Stromdichte der Chlorid-Lösung am OCP (Abb. 38h) zusammen, wohingegen die Stromdichte in der Sulfat-Lösung um null schwankt.

Die Kapazität der Schicht  $C_f$  steigt in NaCl von ca. 2 auf 3.5  $\mu\text{F}$  und in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  von ca. 2.5 auf 7.5  $\mu\text{F}$  (Abb. 38d). Diese Werte sind relativ hoch für intakte Schichten, aber aus den vorherigen Kapiteln ist bekannt, dass es sich hier um poröse Schichten handelt.

$C_f$  ist abhängig von Schichtzusammensetzung und Schichtdicke:

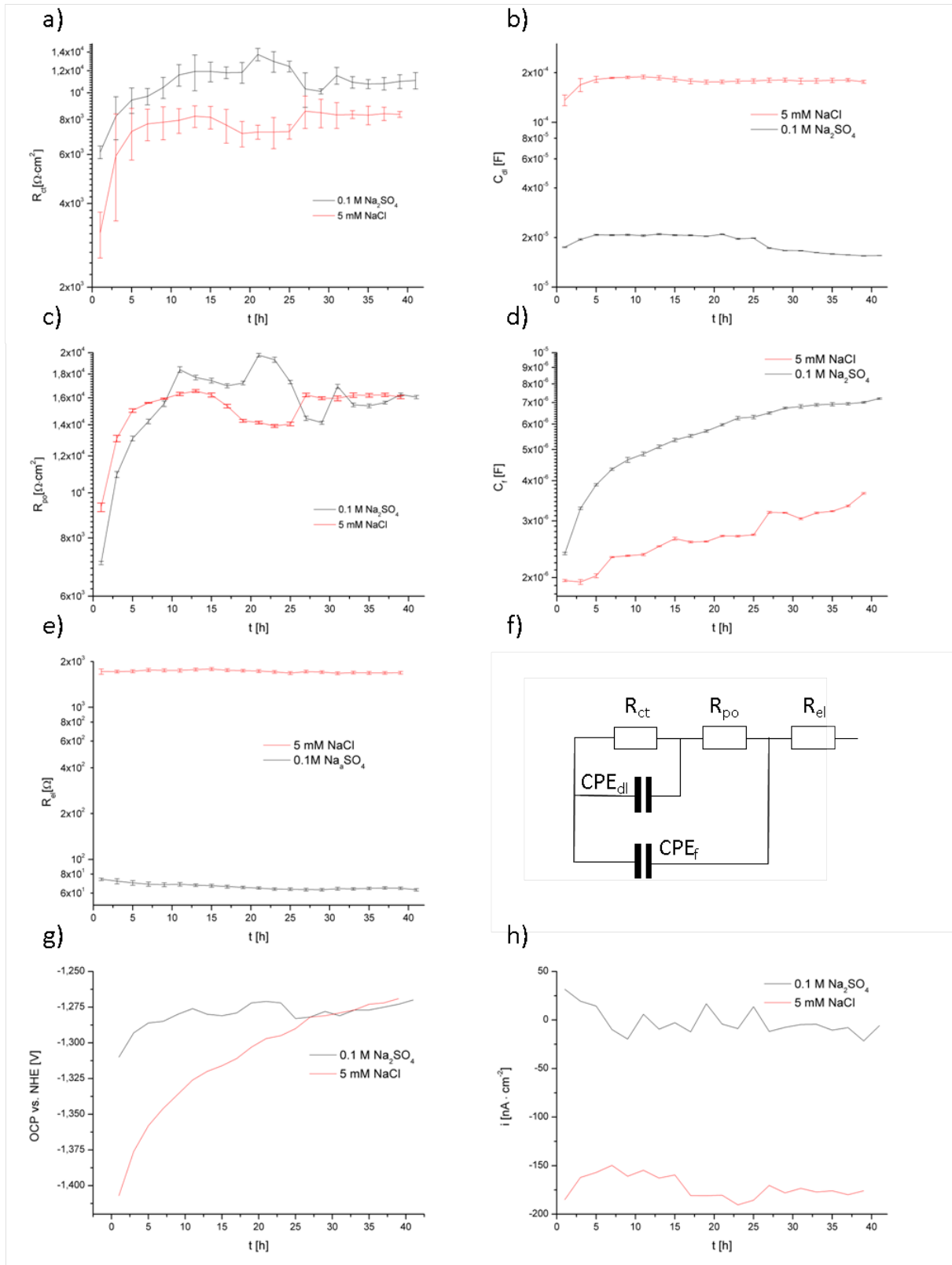
$$C_f = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad [16]$$

( $\epsilon_0$ =elektrische Feldkonstante;  $\epsilon_r$ =relative Dielektrizitätszahl;  $A$ =Plattenfläche;  $d$ =Schichtdicke). In beiden Fällen ist anzunehmen, dass die Schichtdicke durch Korrosionsprodukte eher steigt. Durch Wasseraufnahme erhöht sich allerdings die Dielektrizitätszahl, was den Anstieg von  $C_f$  erklären kann. Dieser Anstieg ist auch abhängig von den möglichen Korrosionsprodukten, die die Poren Verstopfen bzw. dickere Schichten bilden. Für den Chlorid-Elektrolyten setzen sich die Korrosionsprodukte überwiegend aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit  $\epsilon=2.2$  und  $\text{MgO}$  mit  $\epsilon=9.7$  (Al-Salze vermutlich in kleineren Mengen) zusammen. Für den Sulfatelektrolyten ist ein wesentlicher Bestandteil  $\text{MgSO}_4$  (s.u.) mit  $\epsilon=8.2$ . Dies könnte den stärkeren Anstieg in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsg. erklären. Daneben ist auch eine unterschiedliche Entwicklung von Schichtdicke und -dichte denkbar, hier aber nicht erkennbar.

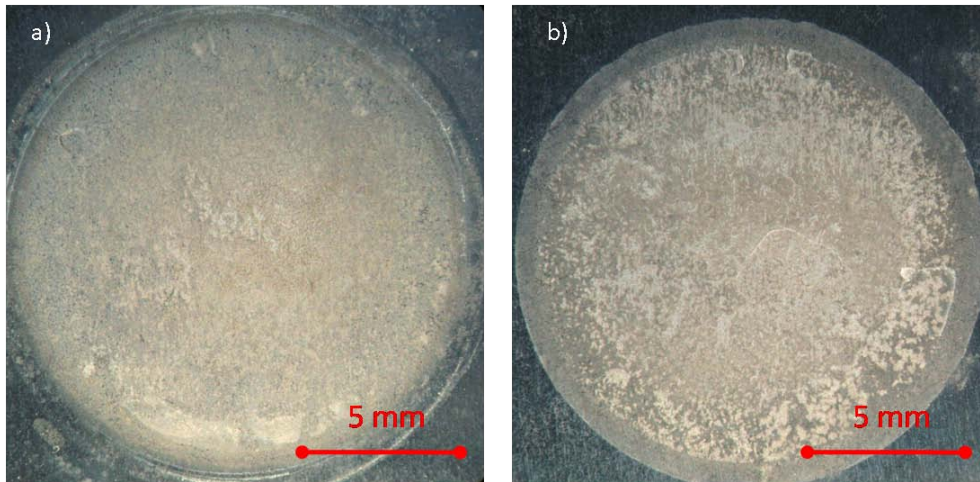
Im direkten Zusammenhang mit der Schichtkapazität ist auch der Schicht- oder Porenwiderstand  $R_{po}$ , der den Stromfluss durch die Schicht beschreibt:

$$R_{po} = \frac{d}{A\sigma}$$

( $\sigma$ =spezifische Leitfähigkeit;  $A$ =Fläche;  $d$ =Abstand).  $R_{po}$  unterscheidet sich kaum in beiden Elektrolyten. Zu Beginn der Aufzeichnung liegt er bei 7.5 (NaCl) bzw. 8.5  $\text{k}\Omega$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), steigt aber dann auf 16-18  $\text{k}\Omega$  und pendelt sich da ein (Abb. 38c). In beiden Fällen scheint durch die Ablagerung der Korrosionsprodukte in den Poren und unter der Schicht eine Passivierung stattzufinden, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Abscheidung von Korrosionsprodukten und deren Auflösung einstellt. Von den hier beobachteten Elementen scheint der Schichtwiderstand und seine Entwicklung am wenigsten von dem verwendeten Elektrolyten abhängig zu sein.



**Abb. 38:** Entwicklung verschiedener Elemente in EI-Spektren von D60-D60-D60-D60-SG21 auf AZ91 in 5 mM NaCl und 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: a)  $R_{ct}$ ; b)  $C_{dl}$ ; c)  $R_{po}$ ; d)  $C_f$ ; e)  $R_{el}$ ; f) zugehöriges Ersatzschaltbild; g) OCP; h)  $i$ .



**Abb. 39:** Fotos der Reaktionsbereiche von D60-D60-D60-D60-SG21 auf AZ91 a) nach 41 h EIS in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und b) nach 39 h EIS in 0.005 M  $\text{NaCl}$ .

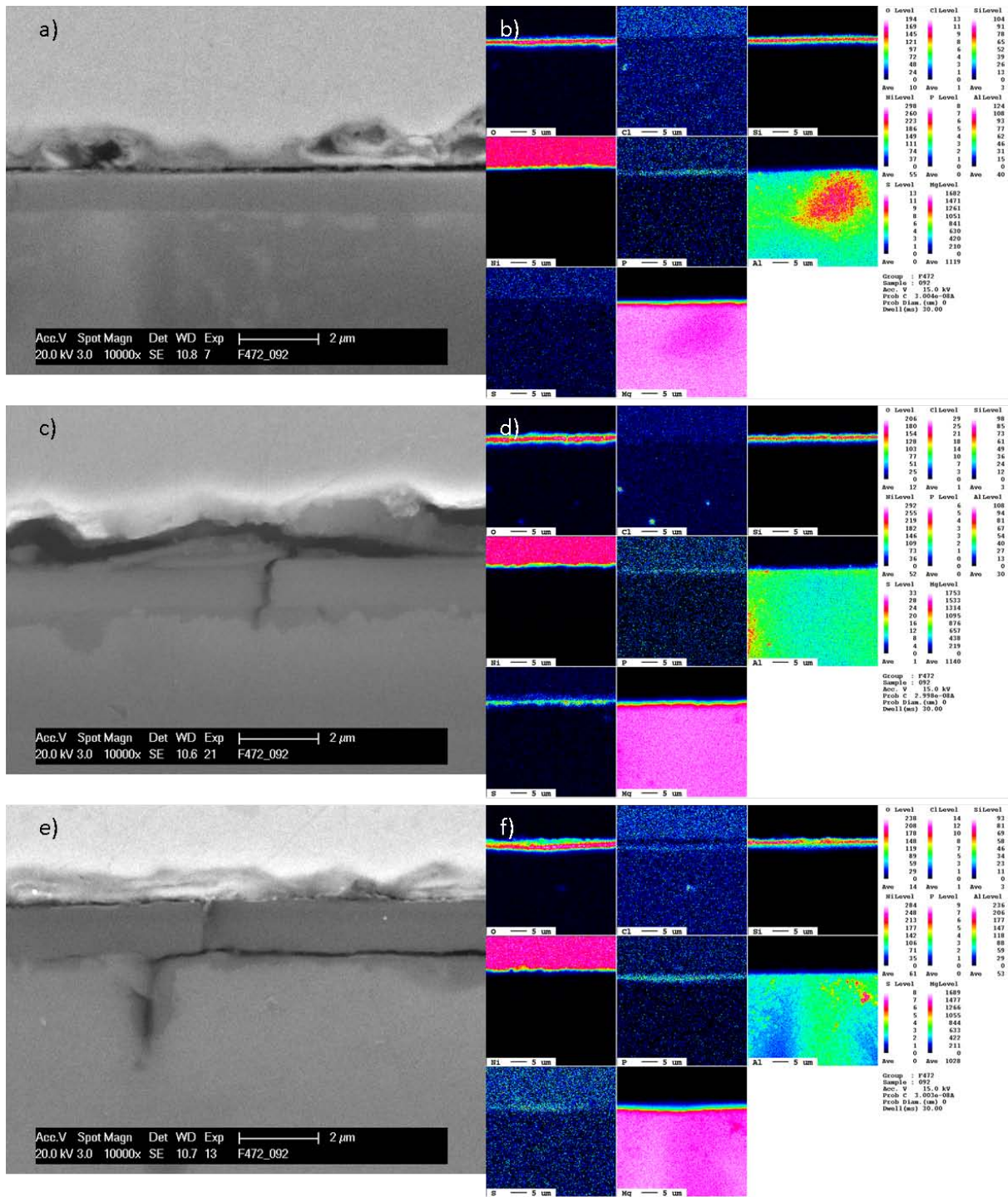
Der Reaktionsbereich nach der EIS-Messung in der Sulfat-Lösung erscheint einheitlich getrübt (Abb. 39a). Dies spricht für einen gleichmäßigen Angriff und eine gleichmäßige Abscheidung von Korrosionsprodukten. Im Chlorid-Elektrolyt, scheint zwar auch die gesamte Fläche angegriffen, hier sind aber auch verschiedene Bereiche mit einer verstärkten Abscheidung von Korrosionsprodukten zu erkennen (Abb. 39b). Dies spricht für eine ungleichmäßigere Deckschichtbildung, wobei lokale Korrosion noch nicht auftritt.

Querschliffe der Reaktionsbereiche wurden auch im Rasterelektronenmikroskop und der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht (Abb. 40a). Neben den Reaktionsbereichen erscheint die Schicht gleichmäßig, ca.  $1 \mu\text{m}$  dick. Die ortsaufgelöste, quantitative EDX-Analyse (Abb. 40b) zeigt hier, dass die Schicht überwiegend aus Si, O und etwas P besteht. Cl und S können hier nicht nachgewiesen werden.

Im Reaktionsbereich der EIS-Messung mit Sulfat sind einzelne Risse zu erkennen (Abb. 40c,d). Diese könnten allerdings auch nach der Untersuchung durch Trocknung entstanden sein, da hier keine verstärkte Korrosion auftritt. Die EDX-Analyse zeigt hier, dass sich eine gleichmäßige Sulfatschicht vor allem unter der Silikatschicht gebildet hat. Die gleichmäßige flächige Korrosion scheint hier zu überwiegen und Korrosionsprodukte scheiden sich in und unter der Schicht ab.

Im Reaktionsbereich der EIS-Messung mit Chlorid sind ebenfalls einzelne Risse zu erkennen (Abb. 40e,f). Hier treten aber Korrosionsprodukte nicht nur gleichmäßig unter der Silikatschicht, sondern auch an den Rissen verstärkt auf, d.h. lokale Angriffe scheinen während der EIS-Messung schon aufzutreten. Da kaum Cl nachgewiesen werden kann, scheinen die Korrosionsprodukte überwiegend aus  $\text{MgO}$  bzw.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu bestehen. Eine Erhöhung des Sulfatanteils in den Korrosionsprodukten ist vermutlich auf die Diffusion des Brückenelektrolyts  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zurückzuführen (s.u.).

Insgesamt scheinen sowohl 5 mM  $\text{NaCl}$  als auch 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  für die Untersuchung der beschichteten Proben geeignet. Vor allem der Schichtwiderstand, als für unsere Untersuchungen wesentliches Element verhält sich ähnlich. Allerdings scheint um eine verstärkte Deckschichtbildung zu vermeiden  $\text{NaCl}$  der geeignetere Elektrolyt zu sein, um die Schutzwirkung der Schicht möglichst wenig zu verfälschen.



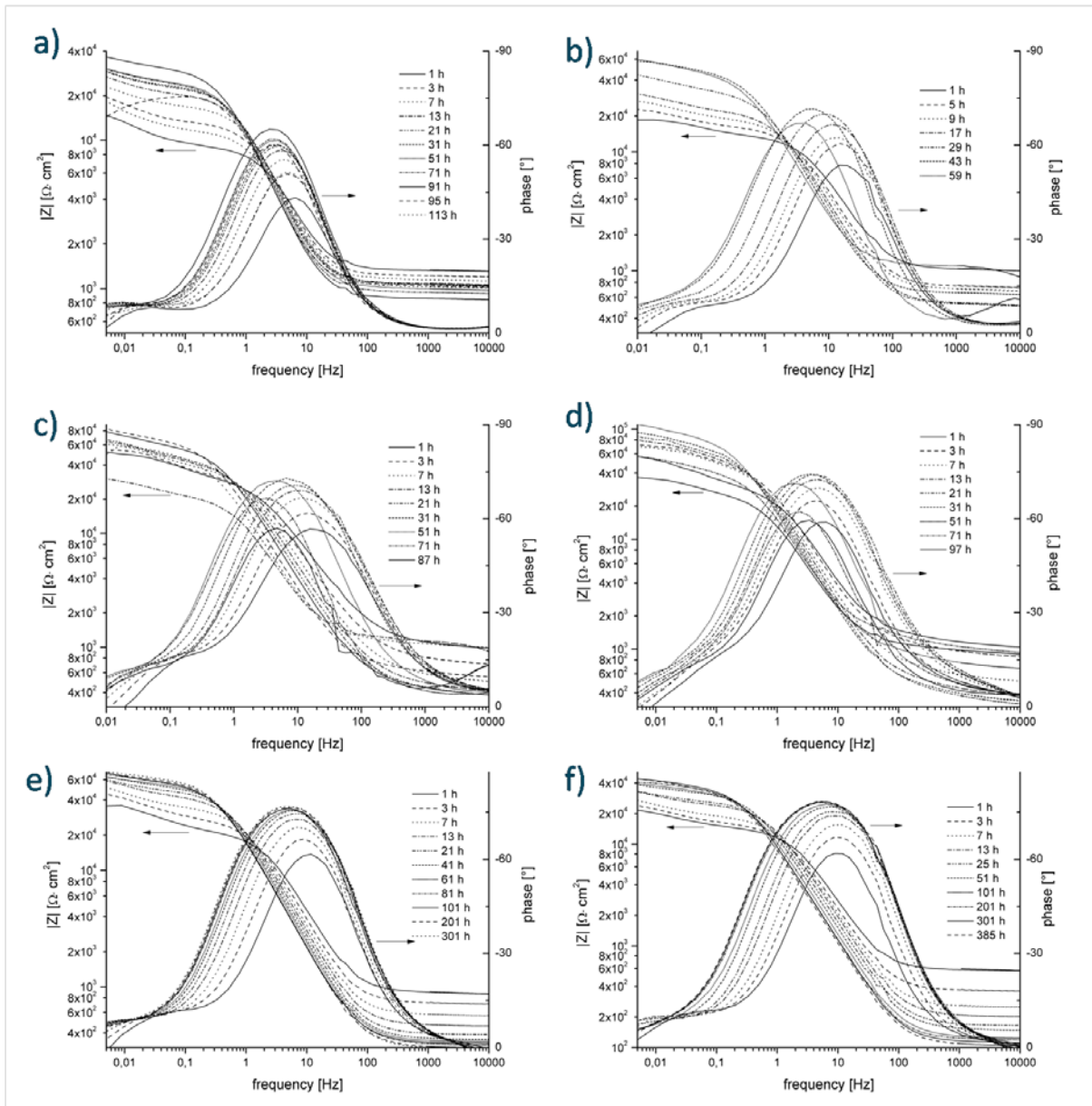
**Abb. 40:** REM- und ESMA-Aufnahmen (Querschliff) von D60-D60-D60-D60-SG21 auf AZ91 a),b) neben Reaktionsbereich; c),d) Reaktionsbereich der EIS-Messung in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; e),f) Reaktionsbereich der EIS-Messung in 5 mM NaCl.

### i) Impedanzuntersuchung einfach versiegelter Schichten

Versiegelungen auf SiO<sub>2</sub>-Basis mit TREOS, ohne (Abb. 41b) und mit Lanthanidzusatz (Abb. 41a), und auf SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Basis mit Lanthanidzusatz (Abb. 41c), von mit D60 grundierten Proben wurden mittels EIS untersucht. Um die Bildung einer schwerlöslichen Sulfatschicht (s.u.) zu vermeiden diente 5 mM NaCl als Elektrolyt.



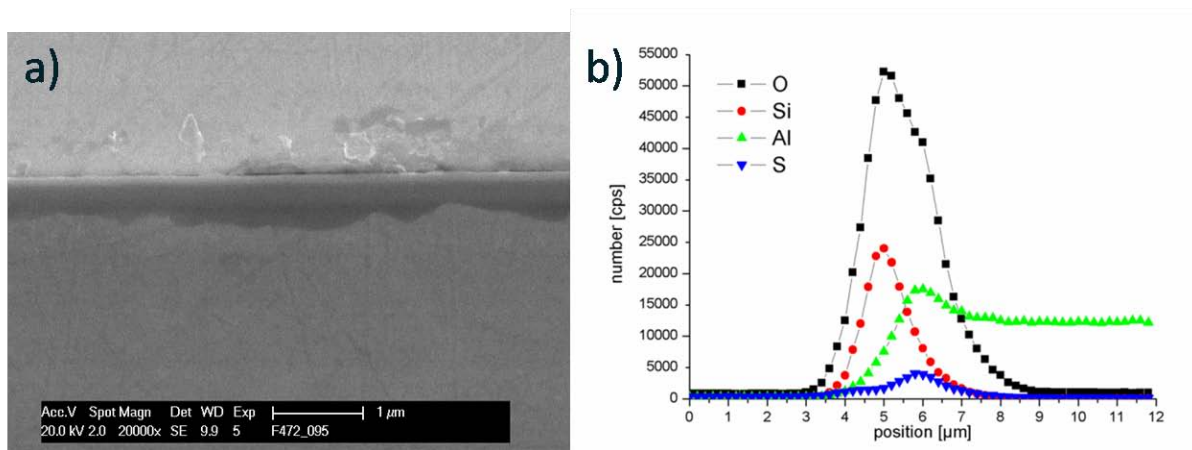
Zum Vergleich wurden verschiedene Versiegelungen auf  $\text{SiO}_2$ -Basis mit TREOS, ohne (SG25) und mit Lanthanoidzusatz (SG21, Sm), sowie auf  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Basis mit Lanthanoidzusatz (SG33, Eu; SG33Cer und SG40, Ce) auf mit D60 grundierten Proben mittels EIS untersucht (Abb. 41). Auch die versiegelten Schichten sind nicht absolut isolierend und passivieren während der EIS-Messung. Allerdings sind sowohl die Startwerte, als auch die meist erst nach 2-3 Tagen erreichten Maximalwerte deutlich höher als bei nur grundierten Proben und die Langzeitstabilität ist in der Regel deutlich besser. Es kann bis zu 15 Tage dauern bis die Schutzwirkung einbricht.



**Abb. 41:** Impedanzspektren (Bode) von AZ91 in 5 mM NaCl: a) D60 (gesintert 300 °C/2 h) nach 1-113 h; b) D60-SG25 (ohne Lanthanidsalz, gesintert 300 °C/2h) nach 1-59 h; c) D60-SG21 (mit  $\text{Sm}^{3+}$ ; gesintert 300°C/2h) nach 1-87 h; d) D60-SG33 (mit  $\text{Eu}^{3+}$ ; gesintert 250 °C/2h) nach 1-301 h; e) D60-SG33Cer (mit  $\text{Ce}^{3+}$ ; gesintert 250 °C/2h) nach 1-301 h; f) D60-SG40 (mit  $\text{Ce}^{3+}$ ; gesintert 250 °C/2h) nach 1-385 h.

Induktive Anteile, die sonst beim Schichtdurchbruch auftreten, können bei diesen Schichten fast vollständig vermieden werden. Dafür ist hin und wieder die Entstehung einer neuen kapazitiven Einheit bei hohen Frequenzen zu beobachten. Diese kann der Entstehung eines Al-/Mg-Hydroxidfilms in Schichtdefekten zugeordnet werden, der gleichzeitig als Schutzfilm dient (Abb. 41b).<sup>[99, 102]</sup> Dieses Element tritt bei machen Proben vor und/oder nach dem Durchbruch auf, kann aber auch wieder verschwinden. Das Warburg-Impedanz-Element, das benötigt wird, um die Dispersionsschichten zu simulieren, ist hier kein wesentliches Element. Die Diffusionskontrolle scheint hier auch bei niedrigen Frequenzen nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein.

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Querschliffs von versiegelten Proben nach der Impedanzmessung in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigen, dass unterhalb der intakten Schichten eine gleichmäßige, flächige Korrosion auftritt (Abb 5a). Dies wird noch deutlicher in semi-quantitativen Aufnahmen (Line-Scans) mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (Abb. 5b; Einbettmaterial: hier Nickelfolie bei 0 µm über die Schicht bis hin zum Substrat AZ91 bei 12 µm). Hier ist deutlich zu erkennen, dass das Maximum der Schwefelverteilung (aus dem Elektrolyt) unter dem Maximum der Siliziumverteilung liegt. Die Sauerstoffverteilung hat zwar ihr Maximum an der gleichen Stelle, aber eine deutliche Schulter beim Maximum der Schwefelverteilung. Dies zeigt, dass unterhalb der Schicht nicht nur Korrosion stattfindet, sondern auch Korrosionsprodukte deponiert werden. Dies bedeutet, dass der Elektrolyt durch die Schicht diffundieren kann. Auch wenn die Schichten durchlässig für aggressive Anionen sind, führt dieser Prozess doch zu einer Art Passivierung und über längere Zeit zur Unterdrückung von lokaler Korrosion.



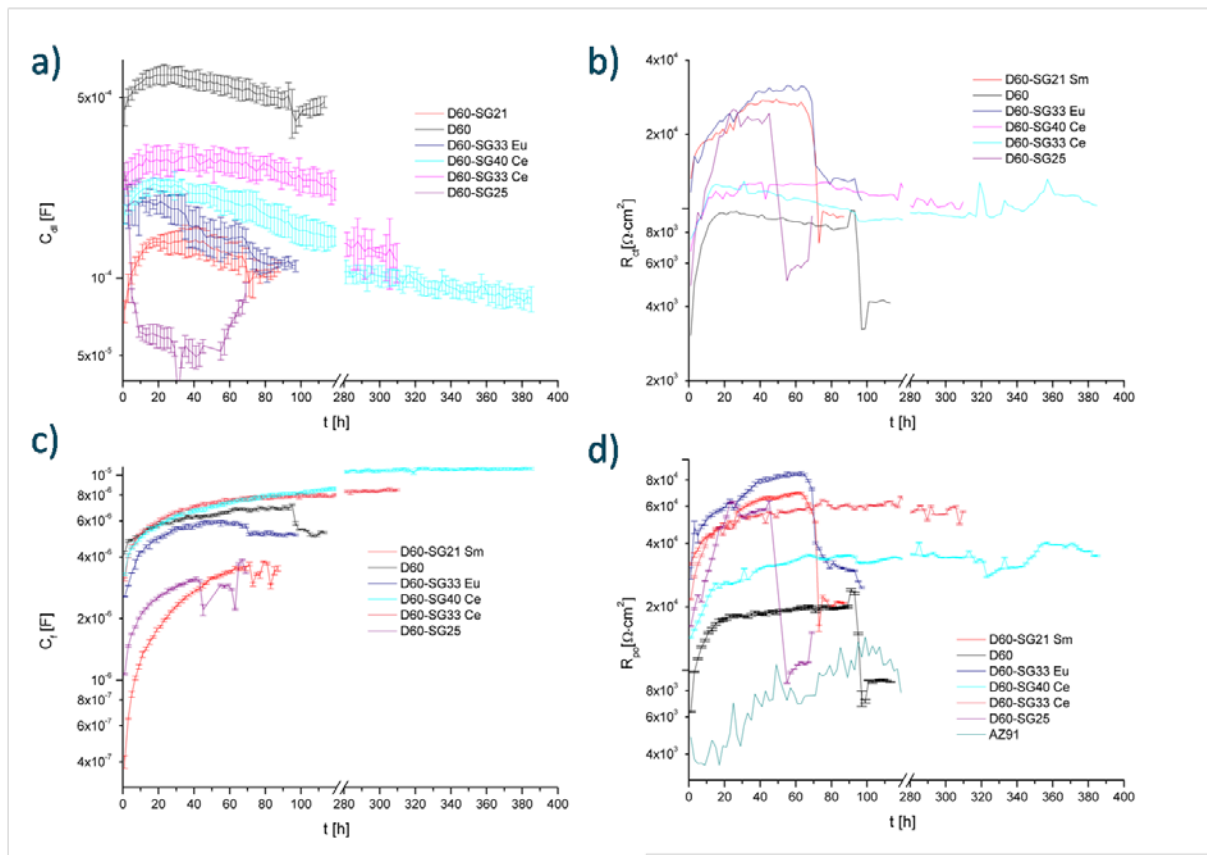
**Abb. 42:** REM-Aufnahme (Querschliff) von SG33 auf mit D60 grundierter AZ91 (SE; jeweils gesintert bei 250 °C/2h) nach EIS in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b) ESMA (Linescan des Querschliffs) von Ausgehend von der Einbettung (0 µm), über die Schicht zur Legierung.

Für die Simulation der Impedanzspektren wurde ein einfaches Ersatzschaltbild für nicht vollständig isolierende Schichten auf aktiven Metallen verwendet (Abb. 38f).<sup>†</sup> Diese

<sup>†</sup> Der Gesamtfehler der Anpassung beträgt meist unter 1%. Die Hilbert-Transformation zeigt, dass das System nach spätestens 3-5 Stunden stabil ist.<sup>[38]</sup>

Ersatzschaltbild besteht aus dem Elektrolytwiderstand  $R_{el}^{\ddagger}$ , dem Widerstand der Schicht  $R_{po}$ , der Kapazität der Schicht  $C_f$ , dem *charge-transfer*- oder Polarisationswiderstand  $R_{ct}$  und der Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  an der Phasengrenze Elektrolyt-Elektrode. Wegen der Heterogenität realer Oberflächen, werden die Kapazitäten mit sogenannten *constant-phase*-Elementen (Y) besser beschrieben.

Zum Vergleich wurde auch eine nur mit einer wässrigen Grundierung beschichtete Probe in die Diskussion mit einbezogen (D60, Abb. 41a). Zur besseren Vergleichbarkeit der zeitabhängigen Entwicklung der Impedanzelemente, wurde hier eine Vergleichsprobe mit überdurchschnittlicher Langzeitstabilität gewählt.



**Abb. 43:** Entwicklung verschiedener Elemente in EIS-Spektren von D60 und D60-SG21/-SG25/-SG33/-SG33Cer/-SG40 auf AZ91: a)  $C_{dl}$ ; b)  $R_{ct}$  c)  $C_{dl}$ ; d)  $R_{po}$  (mit AZ91 unbeschichtet, Fehler für AZ91 und  $R_{ct}$  wg. Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Deutliche Tendenzen können vor allem für den Schicht- oder Porenwiderstand  $R_{po}$  und dessen zeitliche Entwicklung beobachtet werden. In Abb. 43d ist die Entwicklung verschiedener beschichteter AZ91-Proben dargestellt. Der  $R_{po}$  der Probe D3 (nur Grundierung) steigt innerhalb der ersten 20 Stunden von ca. 6 auf  $18 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  an, bleibt dann relativ stabil, bis er nach 90 Stunden stark abfällt. Die versiegelte Probe D3-S1 hat einen deutlich höheren Startwiderstand ( $18 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , nach 1 h) und passiviert innerhalb der ersten

<sup>‡</sup>  $R_{el}$  sinkt im Verlauf der Messung, da der Brückenelektrolyt der Referenzelektrode, 3 M KCl, langsam durch die Fritte der Brücke in den niedriger konzentrierten Elektrolyt diffundiert

20 Stunden auf  $60 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , bevor nach 48 Stunden der Widerstand stark abfällt. Proben, die Lanthanoide in der Versiegelung beinhalten (SG21, SG33, SG33Cer, SG40) zeigen zu Beginn der Messung (nach 1 Stunde Immersion) einen noch höheren Startwiderstand ( $25\text{-}35 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) und einen gleichmäßigen Anstieg innerhalb der ersten 40-70 Stunden auf  $60\text{-}80 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Unterschiede zwischen dickeren  $\text{SiO}_2$ -Versiegelungen und dünneren  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Versiegelungen werden hier aber nicht deutlich.

Der Einfluss der verschiedenen Lanthanoidverbindungen (Sm, Ce, Eu) im Vergleich zueinander scheint in Bezug auf den maximalen Schichtwiderstand gering zu sein. Dieser stellt sich aber deutlich schneller ein als ohne Inhibitor. Vor allem die Langzeitstabilität ist bei Proben mit Lanthanoidzusatz deutlich besser. Die besten Ergebnisse konnten mit Cer erzielt werden (S4). Cer ist von den untersuchten Lanthanoiden am besten löslich.<sup>[12]</sup> Daher könnte die Inhibitorwirkung darauf beruhen, dass es während der Immersion aus der Schicht am leichtesten herausgelöst wird und dann an kathodischen Bereichen wieder ausfällt und diese blockiert. Die Proben bleiben hier meist über 300 Stunden im Elektrolyten stabil.

Auch in der Anwesenheit von Lanthanoidsalzen kann der Schichtwiderstand nach gewisser Zeit wieder fallen und lokale Korrosion tritt auf. Allerdings bleibt mit Lanthanoidzusatz (SG21, SG33) der Schichtwiderstand deutlich höher als ohne (SG25), wo die Werte nach dem Schichtdurchbruch in der Größenordnung von korrodierender, unbeschichteter AZ91 liegen.

Weitere Interessante Informationen können sich aus der Schichtkapazität  $C_f$  ergeben.  $C_f$  kann aus dem *constant-phase*-Element berechnet werden (Gleichung 13 und 24). Hierbei liegt der Verlustfaktor  $\alpha$  jedoch meist zwischen 0,85 und 0,95 was für ein fast ideales kapazitives Verhalten der Schichten spricht.  $C_f$  ist abhängig von Schichtzusammensetzung und Schichtdicke (siehe Gleichung 16). Die Entwicklung von  $C_f$  für die besprochenen Proben ist in Abb. 7b dargestellt. In allen Fällen ist ein kontinuierlicher, langsam flacher werdender Anstieg von  $C_f$  zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass die Schichtdicke durch Korrosionsprodukte eher steigt was  $C_f$  normalerweise verkleinern würde. Absolute Werte können hier aber für die Schichtdicke aufgrund der komplexen Schichtzusammensetzung nicht berechnet werden. Durch Wasseraufnahme erhöht sich die Dielektrizitätszahl der Schicht, was den beobachteten Anstieg von  $C_f$  erklären kann. Dieser Anstieg ist auch abhängig von den möglichen Korrosionsprodukten, die die Poren verstopfen bzw. dickere Schichten bilden. Für den Chlorid-Elektrolyten setzen sich die Korrosionsprodukte überwiegend aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit  $\epsilon=2.2$  und  $\text{MgO}$  mit  $\epsilon=9.7$  (Al-Salze vermutlich in kleineren Mengen) zusammen. Sollte dies eine Rolle spielen, sollten hier wegen des höheren  $\epsilon$  überwiegend  $\text{MgO}$  vorliegen (im Vergleich zu  $\epsilon(\text{SiO}_2)=6$  für technische Gläser). Zusammengefasst kann hieraus geschlossen werden, dass sich die Schichtzusammensetzung durch Wasseraufnahme und/oder die Ablagerung von Korrosionsprodukten ändert, und daher die Dielektrizitätszahl steigt.

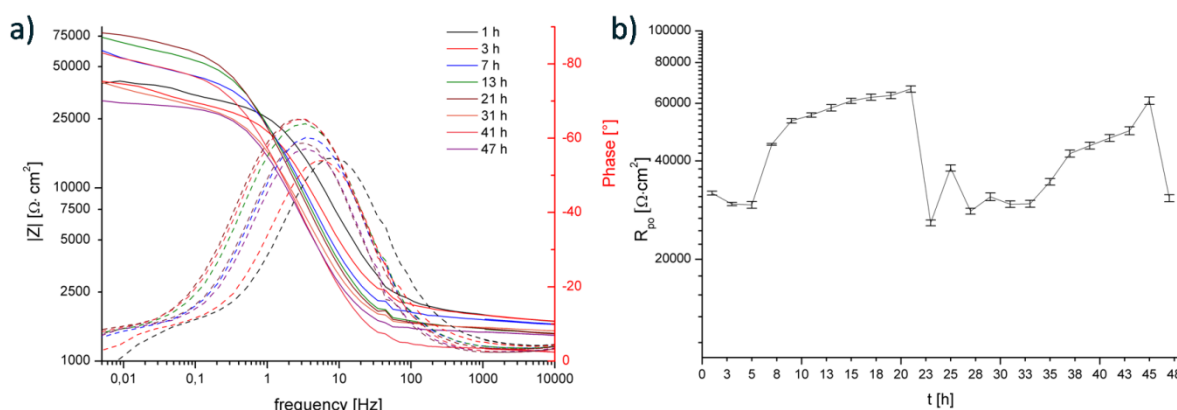
Im Vergleich der Proben untereinander zeigt sich, dass die dickeren  $\text{SiO}_2$ -versiegelten Proben (SG25 und SG23, beide ca. 600 nm Gesamtschichtdicke) niedrigere Kapazitäten haben, was sehr gut mit Gleichung 16 zusammenpasst. Die dünneren unversiegelten (D60, ca. 300 nm dick) und  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -versiegelten Proben (SG33, SG40 und SG33Cer, ca. 400 nm dick) haben entsprechend höhere Kapazitäten. Die gleiche Tendenz ergibt sich auch

durch die höhere Dielektrizitätskonstante von  $\text{ZrO}_2$  ( $\epsilon=22\pm 3$ ),<sup>[103]</sup> im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$ , was ebenfalls die hohen Werte der versiegelten Proben SG33, SG33CEr und SG40 erklären kann.

Ähnliche Tendenzen zeigen  $R_{ct}$  und  $C_{dl}$ . Als hervorstechendstes Resultat ist hier zu erkennen, dass die nur grundierte Probe D60 eine deutlich höhere Doppelschichtkapazität hat als alle versiegelten Proben. Dies zeigt, dass hier die Doppelschicht am dünnsten und wenigsten diffus ist und damit den größten metallischen Charakter hat. Hier sind aber noch weitere Auswertungen nötig um definitive Aussagen zu machen.

### j) Impedanzuntersuchung mehrlagiger versiegelter Schichten

Eine Verbesserung der Schutzeigenschaften ist wie bei reinen Dispersionsschichten (s.o.) durch eine Zunahme der Schichtdicke zu erreichen. Durch mehrlagige, dickere Dispersionsschichten mit einer einmaligen Versiegelung (vgl. Abb. 35b, Abb. 36a) ist zwar teilweise eine kurzfristige Verbesserung zu beobachten, der langfristigen Stabilität tut das allerdings eher einen Abbruch (Abb. 44). Wahrscheinlich wird die Verbesserung durch die höhere Schichtdicke durch eine Zunahme an Defekten überlagert.



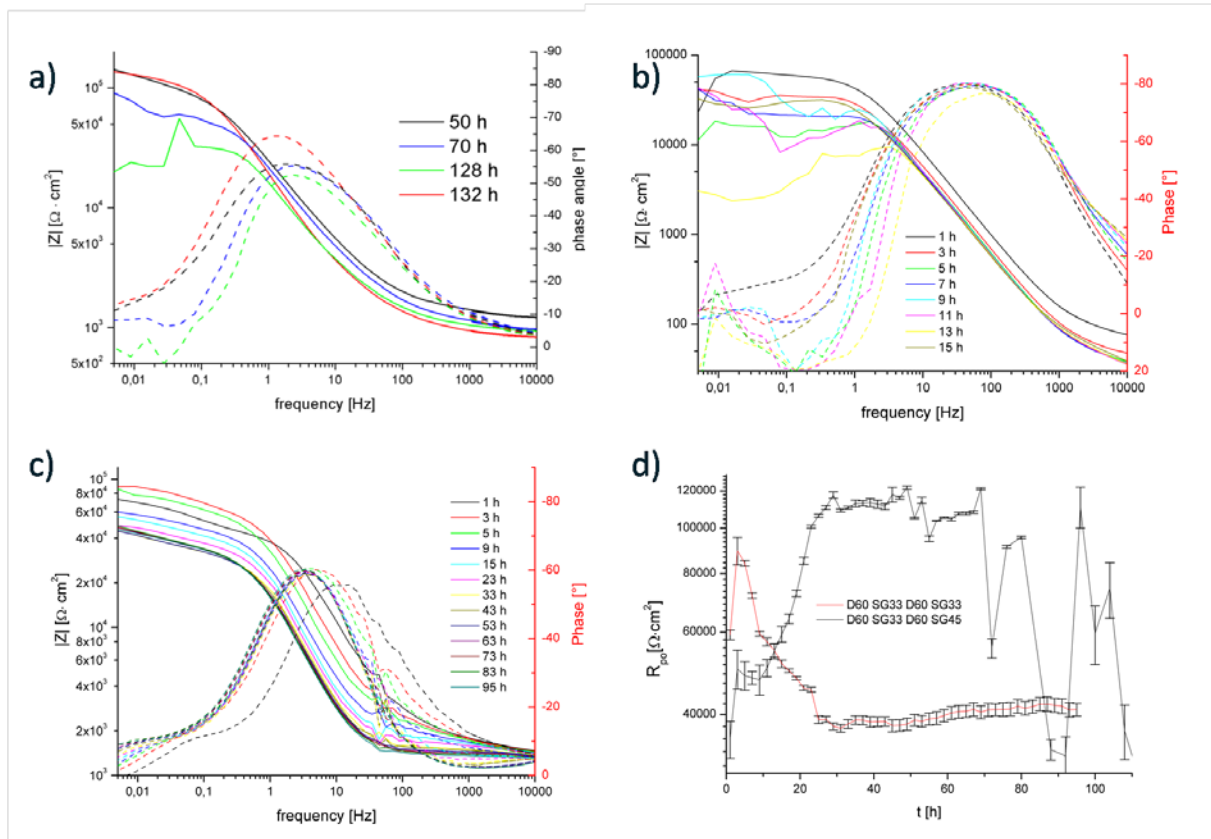
**Abb. 44:** a) Impedanzspektren nach 1-48 h (Bode Darstellung) in 5 mM NaCl von SG33 auf 2 x mit D60 grundierter AZ91 (gesintert 300 °C/2h); b)  $R_{p0}$  der Probe.

Ein deutlicherer Effekt ist durch die Verwendung alternierender Schichten zu erzielen. Eine vierfach beschichtete Probe (D60-SG33-D60-SG33, Abb. 45a) hat eine deutlich höhere Startimpedanz und der Schichtwiderstand passiviert während der Immersion bis fast zu 200 K $\Omega$ . Auffallend bei der hier gezeigten Probe ist, dass nach ca. 70 h die Schutzwirkung nachlässt und der Schichtwiderstand auf unter 50 K $\Omega$  sinkt. Dieser Vorgang ist begleitet von der Ausbildung eines induktiven Elements. Allerdings verschwindet dieses induktive Element wieder und die Probe passiviert wieder zu ihrem Ausgangswert. Zwischen 70 und 140 Stunden tritt dieser Effekt immer wieder auf. Hier scheinen sich lokale Defekte in der Schicht zu bilden, die aber nicht allzu sehr wachsen, sondern sich immer wieder durch Korrosionsprodukte verschließen lassen. Dieser Effekt, man könnte quasi von Repassivierung sprechen könnte mit den zugesetzten Lanthanidsalzen in Verbindung stehen. Es ist zu beachten, dass auch beim Auftreten der lokalen Korrosion der

Porenwiderstand relativ hoch bleibt. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Schicht abseits des lokalen Angriffs weitgehend intakt bleibt.

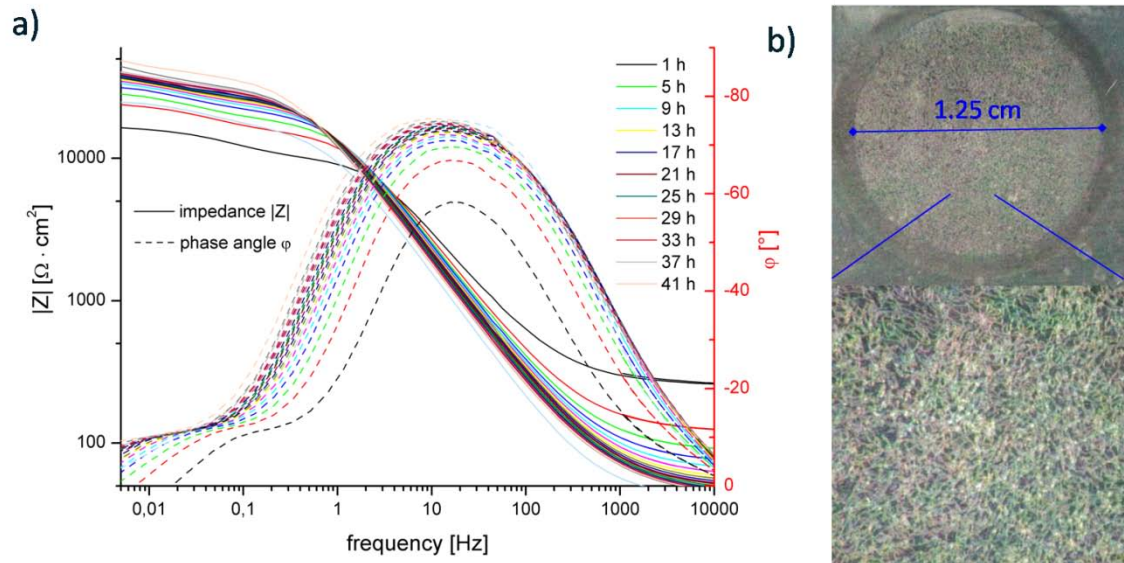
Es kann auch vorkommen, dass sich in diesen alternierenden Schichten recht schnell ein guter Schutz ausbildet, der dann aber auch schnell wieder nachlässt. In Abb. 45c zeigen die Spektren der 4-fach Schicht D60-SG33-D60-SG33, dass hier trotzdem induktive Anteile nicht auftreten. Der Porenwiderstand fällt auf einen stabilen, relativ hohen Wert (Abb. 45c). Hier scheint nur die oberste Lage ihre Schutzwirkung zu verlieren. Die untere Versiegelung scheint intakt zu bleiben und das Substrat ausreichend schützen zu können.

Auch in den alternierenden Schichten wurde versucht dickere Dispersionsschichten als Grundierung zu verwenden (D60-D60-D60-SG33-D60-SG33, Abb. 45b). Die Proben zeigen bei Immersion einen sehr hohen Startwiderstand, der aber recht schnell abfällt. Auch hier schienen dickere, poröse Schichten das System eher zu destabilisieren.



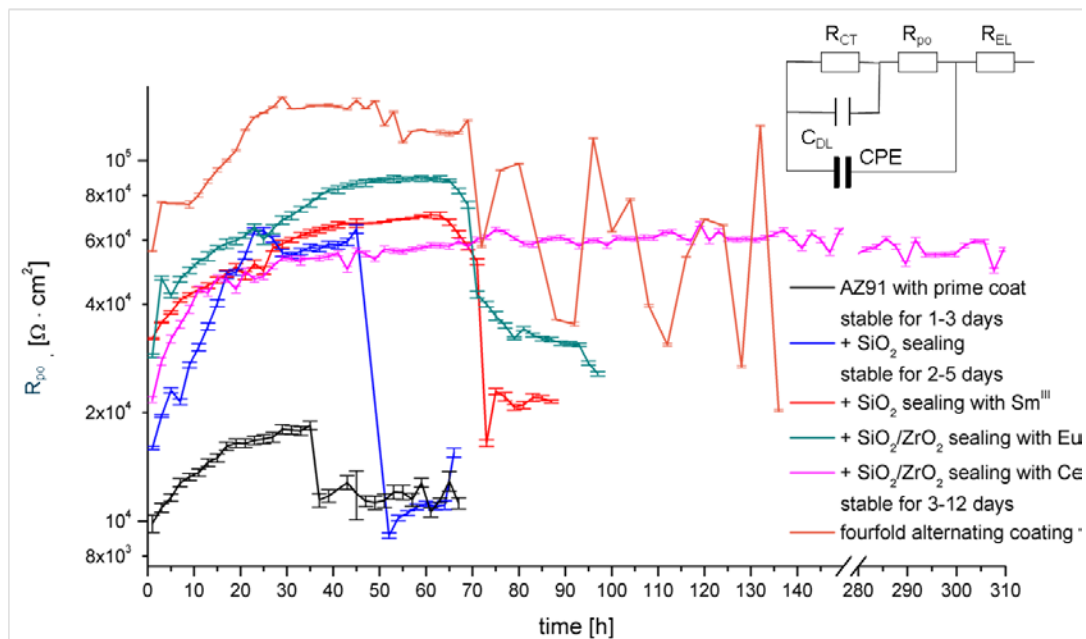
**Abb. 45:** Impedanzspektren von AZ91 (Bode) in 5 mM NaCl a) der vierlagigen Schicht D60-SG33-D60-SG45 nach 1-132 h; b) der sechslagigen Schicht D60-D60-D60-SG33-D60-SG33 nach 1-15 h; c) der vierlagigen Schicht D60-SG33-D60-SG33 nach 1-95 h Stunden; d) Vergleich der Porenwiderstände von a) + c).

In 6-fach, alternierend beschichteten Proben traten schon vor der Immersion vereinzelt Risse auf (s.o.) Eine gewisse Schutzwirkung ist dennoch vorhanden und induktive Elemente können über einen längeren Zeitraum vermieden werden (Abb. 46a). Auch nach 2 Tagen Immersion scheint die Schicht kaum angegriffen (Abb. 46b). Auch wenn die oberste Schicht hier rissig ist, scheinen die intakten, inneren Schichten das Substrat noch ausreichend zu schützen.



**Abb. 46:** a) Impedanzspektren (Nyquist Darstellung) in 5 mM NaCl der sechslagigen Schicht D60-SG33-D60-SG45-D67-SG59 auf AZ91 nach 1-41 Stunden; b) Fotos des Reaktionsbereichs.

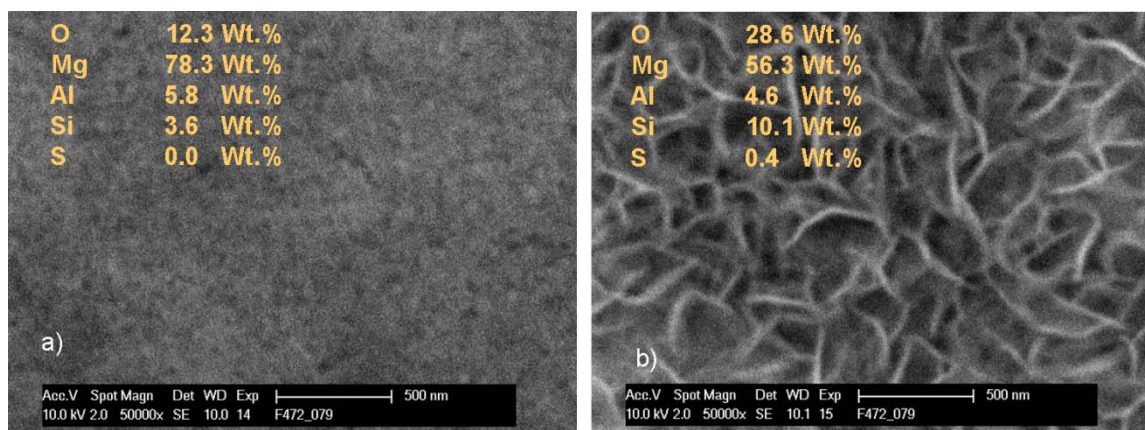
Elektrochemische Untersuchungen der alternierenden Schichten sind schon sehr viel versprechend. Auch hier steigt mit der Zahl der Schichten die Schutzwirkung. Wobei es für eine gute Langzeitstabilität vor allem wichtig scheint, dass die Schichten möglichst defektfrei sind. Aber auch Schichten mit vereinzelt Rissen, die nicht durch alle Schichten gehen zeigen noch eine gewisse Schutzwirkung. Im Aufbau dickerer defektfreier alternierenden Schichten scheinen hier die vielversprechendsten Möglichkeiten zu liegen.



**Abb. 47:** Vergleich der Entwicklung von  $R_{po}$  von verschiedenen Schichtsystemen in 5 mM NaCl.

### k) Gegenüberstellung von EIS mit anderen Methoden

Verschiedene versiegelte Proben wurden wie die grundierten Proben (Seite 15, Kapitel 4.1d) nach den EIS-Untersuchung auch mittels REM und Elektronenstrahlmikrosonde untersucht. Während den elektrochemischen Impedanzuntersuchungen (hier in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) werden die Schichtoberflächen angegriffen. EDX-Spektren der exponierten Bereiche zeigen, dass der S- und O-Gehalt der Schichten steigt. Auch die Morphologie der Schichten ändert sich und aus der gleichmäßigen Sol-Gel Oberfläche wird eine verästelte Oberfläche (Abb. 48).



**Abb. 48:** REM Aufnahme: Oberflächen von mit D21 beschichteten AZ91-Proben vor (a) und nach 48 h impedanzspektroskopischer Untersuchung in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b).

Auch der Elektrolyt (5 mM NaCl) vor und nach EIS-Messungen charakterisiert. Der pH-Wert bleibt auch bei Messungen die bis zu 5 Tage dauern relativ konstant. Deutlicher ist ein Anstieg der Leitfähigkeit um 12-55% Prozent zu beobachten (je nach Beschichtung und Dauer). Der Chloridgehalt (Ionenchromatographie) steigt leicht an. Dies liegt an der Diffusion des Brückenelektrolyts (3 M KCl) der Kalomel-Referenzelektrode durch die Fritte in die niedriger konzentrierte Elektrolytlösung. Dies wird durch die Bestimmung des Kaliumgehalts (AAS), der ebenfalls mit der Zeit steigt, bestätigt. Dies erklärt den Abfall des Elektrolytwiderstands wie er in den meisten Langzeit-EIS-Messungen beobachtet wird. Mit einer Sulfatelektrode als Referenz tritt dieser Effekt aber weder in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch in NaCl Elektrolyten auf. Der Natriumgehalt bleibt hier nahezu konstant.

Daneben kann auch Magnesium im Elektrolyt nachgewiesen werden (AAS). In einer Probe mit zwei wässrigen Grundierungen finden sich nach 14 h 13 µm/l im Elektrolyt und einer Probe mit Grundierung und Sol-Gel-Versiegelung nach 72 h 19 µm/l. Dies zeigt, dass auch durch die flächige Korrosion Magnesium korrodiert und durch die porösen Schichten in Lösung geht. Umgerechnet auf die Zeit scheint aber bei der versiegelten Probe deutlich weniger Mg gelöst werden. Dies zeigt dass sie wesentlich weniger porös ist. Genauer Zusammenhänge müssen hier aber in weiteren Untersuchungen geklärt werden.



Tabelle 2: Untersuchung der Elektrolytzusammensetzung (5 mM NaCl) vor und nach EIS-Untersuchungen.

Probe	Elektrolyt	D66AK	D60XA	D60VB		Einheit
Schicht		D66-D67	D60-SG45	D60-D60-D60-D65-D65		
t	-	14	72	26	120	h
pH	6.8	7.0	6.8	6.8	6.9	
$\sigma$	600	853	933	672	725	$\mu\text{S cm}^{-1}$
[Cl <sup>-</sup> ]	155.4	218.9	237.2	168.8	-	mg/l
[Na <sup>+</sup> ]	115.8	113.9	115.9	-	-	mg/l
[K <sup>+</sup> ]	-	64.9	93.1	-	-	mg/l
[Mg <sup>2+</sup> ]	-	0.32	0.45	-	-	mg/l
[Cl <sup>-</sup> ]	4.383	6.174	6.691	4.76	-	mmol/l
[Na <sup>+</sup> ]	5.037	4.954	5.041	-	-	mmol/l
[K <sup>+</sup> ]	-	1.660	2.381	-	-	mmol/l
[Mg <sup>2+</sup> ]	-	0.013	0.019	-	-	mmol/l
diffundiertes KCl aus [Cl <sup>-</sup> ]	-	63.5	81.1	-	-	mg/l
diffundiertes KCl aus [K <sup>+</sup> ]	-	64.9	93.1	-	-	mg/l

### l) Repassivierung von Schichten nach Trockenphasen

Auffallend ist, dass die Sol-Gel-Schichten in Anwesenheit von Lanthanidverbindungen nach dem Austrocknen deutlich passivieren. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt als bei kathodisch abgeschiedenen Oxiden (s.o.). Auf diese Weise ist bei zyklischem Wechsel von Trocken (mind. 24 h) und Re-Immersion im Elektrolyt (sowohl Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als auch NaCl) eine Passivierung bis über 1 M $\Omega$  möglich (Abb. 49). Der Schichtwiderstand sinkt langsamer als bei kathodisch abgeschiedenen Lanthanidverbindungen innerhalb mehrerer Stunden auf seinen ursprünglichen Wert. Auch hier ist der Prozess wiederholbar. Die Ursache für diesen Effekt liegt vermutlich in den beigefügten Lanthanidsalzen und soll der Inhalt weiterer Untersuchungen sein

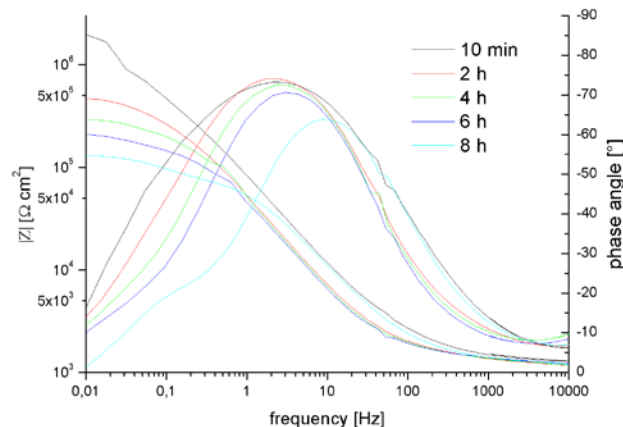
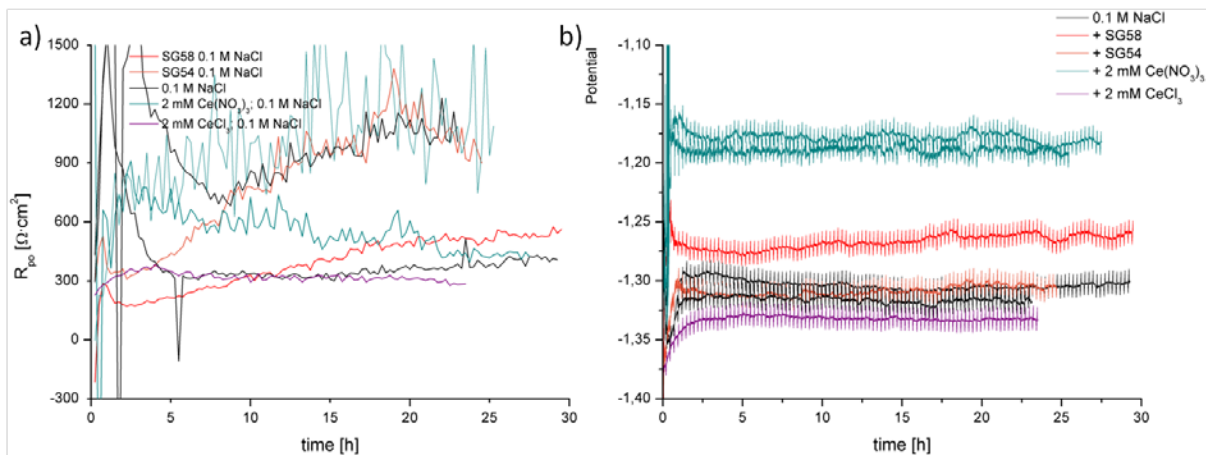


Abb. 49: Impedanzspektren (Bode Darstellung) einer Schicht von SG21 auf mit D60 grundierter AZ91 in 5 mM NaCl (gesintert 300 °C/2h); Reimmersion nach 24 h Trocken.

### m) Release-Verhalten getrockneter und gesinteter Gele

Gele aus SG54 und SG58 wurden, getrocknet, im Mörser pulverisiert und bei 250 °C getrocknet. Danach wurden sie im Elektrolyt (0.1 M NaCl) aufgeschlämmt. Die Gelmenge

wurde aus der Trockenmasse auf eine Konzentration von 1 mM [Cer] berechnet. In diesem Elektrolyt wurden zylindrische Proben aus AZ91 ( $5.6 \text{ cm}^2$ , geschliffen bis SiC2400 und aktiviert in Glykolbeize) in der 3-Elektrodenanordnung (SCE-Referenz, Pt-Gegenelektrode) unter Rühren (Magnetrührer) vermessen. Ruhepotentialmessungen (Abb. 28b) zeigen hier einen schwachen Anstieg des OCP von  $-1.37$  auf  $-1.33 \text{ V}$  innerhalb der ersten 25 min Immersion. Langfristige (bis 30 h) OCP-Messungen wurden ebenfalls durchgeführt. Diese OCP Messungen wurden alle 10 min mit einer schwachen Polarisation (Amplitude 10 mV) unterbrochen um nach der GFC-Methode (Voltalab) den Polarisationswiderstand zu bestimmen. Das OCP pendelt sich bei der Probe mit dem geringeren Cer-Gehalt (SG54, 3.6%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) bei  $-1.31 \text{ V}$  ein, was ungefähr reiner NaCl entspricht, bei der Probe mit dem höheren Cer-Gehalt (SG58, 5.1%) bei  $-1.27 \text{ V}$ , also deutlich positiver. Die berechneten Polarisationswiderstände verhalten sich eher andersrum, d.h. diese sind bei SG54 höher als bei SG58. Auffallend ist, dass in beiden Proben der Polarisationswiderstand langsam zunimmt. Allerdings schwanken auch hier die Messungen der Vergleichslösungen stark, so dass für eine definite Aussage weitere Untersuchungen notwendig sind.

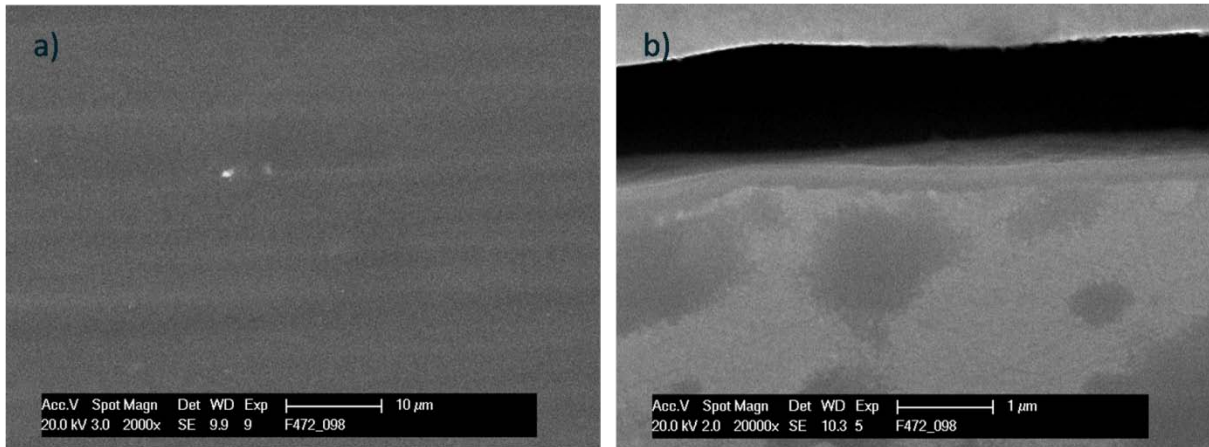


**Abb. 50:** Elektrochemische Untersuchung von 0.1 M NaCl mit 2 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  bzw.  $\text{CeCl}_3$  oder redispersierte Gele SG54 und SG58 jeweils berechnet auf 1 mM [Ce]: a)  $R_{po}$ , b) OCP.

### n) EPD-Schichten als Grundierung für polymere Sole

Sol-Gel-Versiegelungen wurden auch auf mit elektrophoretischer Abscheidung beschichteten Proben durchgeführt. Dieses Verfahren bietet sich vor allem für AZ31 an, da hier keine Phasen mit unterschiedlichen Potentialen im Material vorhanden sind und es hier leichter zu ungewünschten Reaktionen zwischen Dispersion und Basismaterial kommt als mit AZ91. Um dichte Schichten zu erreichen wurde die EPD mit kleinen Partikeln (MP65, 15-20 nm; 90.89%  $\text{SiO}_2$ , 5.02%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4.98%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Diese ergeben nur sehr dünne Schichten. Die Versiegelung erfolgte mit SG45. Eine Reaktion des sauren Beschichtungssol kann durch die Grundierung verhindert werden. Man erhält eine weitgehend gleichmäßige, rissfreie Beschichtung. In REM-Aufnahmen ist eine leichte Strukturierung der Oberfläche zu erkennen (Abb. 51 a). Im Querschliff erkennt man, dass sowohl die EPD-Schicht als auch die Versiegelung ca. 100 nm dick sind. Ein Übergang zwischen den Schichten ist nur zu erahnen.

Auch wenn die Proben im Rasterelektronenmikroskop weitgehend homogen und einheitlich erscheinen, traten bisher vereinzelte makroskopische Defekte auf, die elektrochemische Untersuchungen verhinderten. Eine hohe Schutzwirkung ist aufgrund der Dicke nicht zu erwarten. Eventuell sind auch hier Dispersions-basierte Zwischenschichten vonnöten um eine ausreichende Schichtdicke aufzubauen.



**Abb. 51:** REM Aufnahmen von mit EPD (MP65) grundierten und mit SG45 versiegelten AZ31 Probe: a) Oberfläche 2000fach; b) Querschliff 20000fach.

### *o) Optimierung der nanopartikulären Schichten durch chemische Konversion*

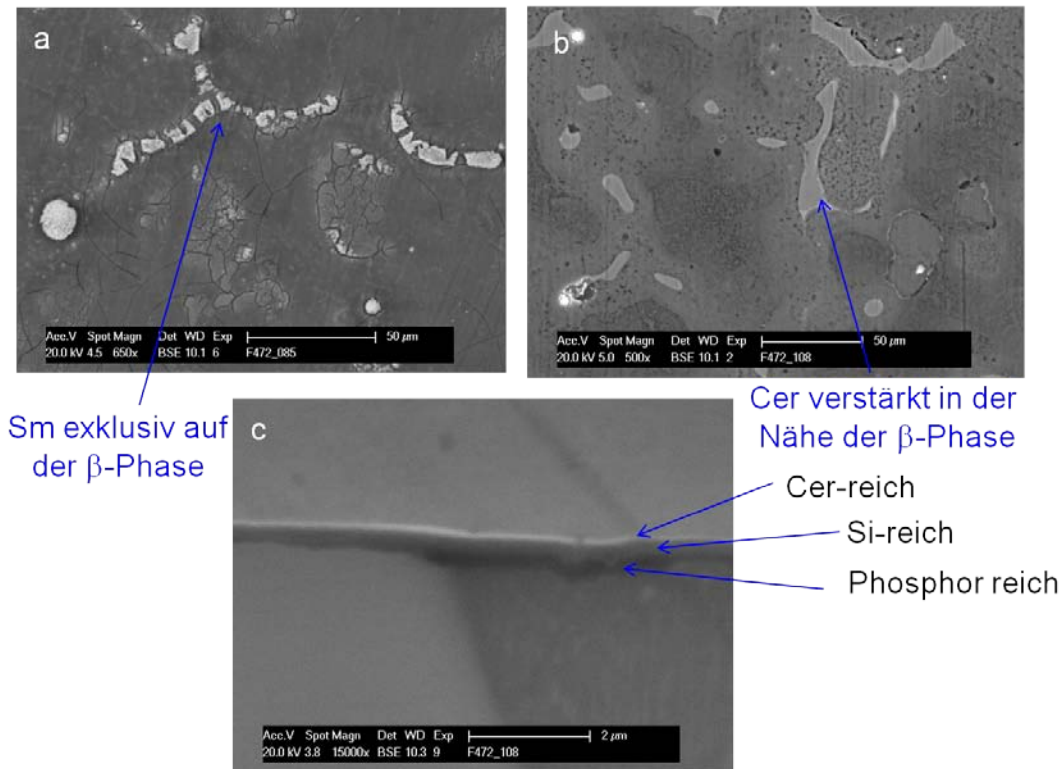
Korrosionsuntersuchungen (EIS) an porösen Dispersionsschichten haben gezeigt, dass durch Diffusion des Elektrolyten Korrosion unterhalb der intakten Schicht stattfindet und die gebildeten Korrosionsprodukte zu einem Anstieg des Schichtwiderstands führen. Magnesiumionen können durch die Schicht in den Elektrolyten diffundieren, was zu einer Anreicherung von Aluminiumsalzen unter der Schicht führt. Dieser Prozess könnte genutzt werden, um mit geeigneten Elektrolyten gezielt stabile Schichten aufzubringen.

Der Vorteil wäre hier, dass die Metallauflösung durch die Schicht reguliert wird und die entstehende Konversionsschicht von der porösen Nanopartikelschicht unterstützt wird.



**Abb. 52:** Skizze für die Konversion von Magnesiumlegierungen durch eine poröse Nanopartikelschicht; Diffusion des Elektrolyten durch die Schicht zum Substrat bei gleichzeitiger Diffusion von Magnesiumionen in den Elektrolyt.

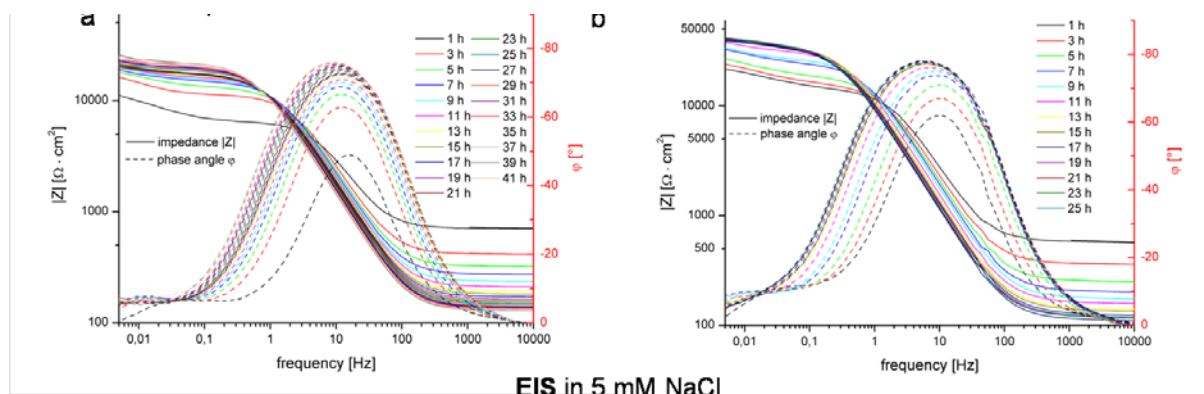
Die kathodische Abscheidung aus Ceratlösungen auf AZ91 erfolgt überwiegend auf der edleren  $\beta$ -Phase (Abb. 53a). Abb. 53b zeigt die Oberfläche und Abb. 53c den Querschliff einer AZ91 Probe, die in Voruntersuchungen mit einer wässrigen Dispersionsschicht beschichtet wurde, und zunächst in einer Cerat- (pH 5, 30 min) und dann in einer Phosphatlösung (pH 3, 30 min) konvertiert wurde. Die unterschiedlichen Potentiale der Substratoberfläche scheinen hier eine geringere Rolle zu spielen und die Konversion wird verstärkt durch die Diffusion durch die Schicht kontrolliert. Obwohl die Ceratschicht überwiegend (vermutlich aufgrund des pH-Gradienten) auf der Partikelschicht abgeschieden wird, ist diese doch relativ gleichmäßig und im Bereich der  $\beta$ -Phase nur etwas verstärkt. Die folgende Phosphatkonversion führt zur Bildung einer Phosphatschicht unterhalb der Partikelschicht (nachgewiesen mit EDX). Auf der unedleren  $\alpha$ -Phase ist die Metallauflösung stärker und es bildet sich eine dickere Phosphatschicht. Aber auch auf der  $\beta$ -Phase ist eine Phosphatschicht zu finden. Ein Effekt einer verstärkten Phosphatabscheidung auf den kathodischen Bereichen ist hier nicht zu finden.



**Abb. 53:** REM Aufnahmen: a) kathodisch auf AZ91 abgeschiedenes  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; b) AZ91 Probe die zunächst mit einer Dispersionsschicht, dann 30 min mit einem Cer-haltigen Elektrolyt (pH 5) und dann 30 min mit einem Phosphat-haltigen Elektrolyt (pH 3) konvertiert wurde; c) Querschliff der Schicht.

In EIS-Untersuchungen zeigen die Partikelschichten mit anschließender Konversion bereits zu Beginn der Immersion einen deutlich höheren Schichtwiderstand als ohne. In 5 mM NaCl findet auch eine Passivierung statt. Nach 25 h Stunden ist der Schichtwiderstand ungefähr dreimal so hoch. Diese Voruntersuchungen zeigen bereits, dass sich die Schutzwirkung der Partikelschichten relativ einfach steigern lässt. Im Rahmen systematischer Untersuchungen

sollte durch die Anpassung des Konversionsbads eine deutliche Optimierung der Schutzwirkung möglich sein.



**Abb. 54:** a) EIS-Spektren einer Dispersionsschicht auf AZ31 und b) einer kombinierten Dispersionsschicht mit anschließender Konversion (vgl. Abb. 53 b + c).

Die bessere Schutzwirkung ist damit zu erklären, dass trotz der partikulären Beschichtung noch eine chemische Konversion der Schichtoberfläche stattfindet und sich die Gesamtschutzschicht verdickt. Die Zusammensetzung der Partikelschicht ist hier hinsichtlich der besten Schutzwirkung der reinen Partikelschicht optimiert. Eine Erhöhung der Porosität könnte zu einer leichteren Diffusion und damit einem verstärkten Schichtwachstum bei der Konversion führen. Auch die Zusammensetzung der Konversionslösung bietet noch viele Möglichkeiten zu Optimierung ( $\text{Al}^{3+}$ , Phosphate, Cerate, Konversionsbeschleuniger etc.) Durch die direkte Konversion des Magnesiumsubstrats unterhalb der Partikelschicht ist eine gute Haftung zu erwarten. Da hier bedingt durch die limitierende Diffusion vermutlich dünnere Schichten zu erwarten sind als bei der direkten Konversion in Nanopartikeldispersionen, ist dieser Prozess vor allem für Legierungen interessant, bei denen die Phasenstruktur bei der direkten Konversion für Probleme sorgen kann. Desweiteren sind durch die Schutzwirkung der Partikelschicht und die damit verbundene verlangsamte Metallauflösung mehr Freiheiten in Bezug auf die Badzusammensetzung, vor allem des pH-Werts, gegeben.

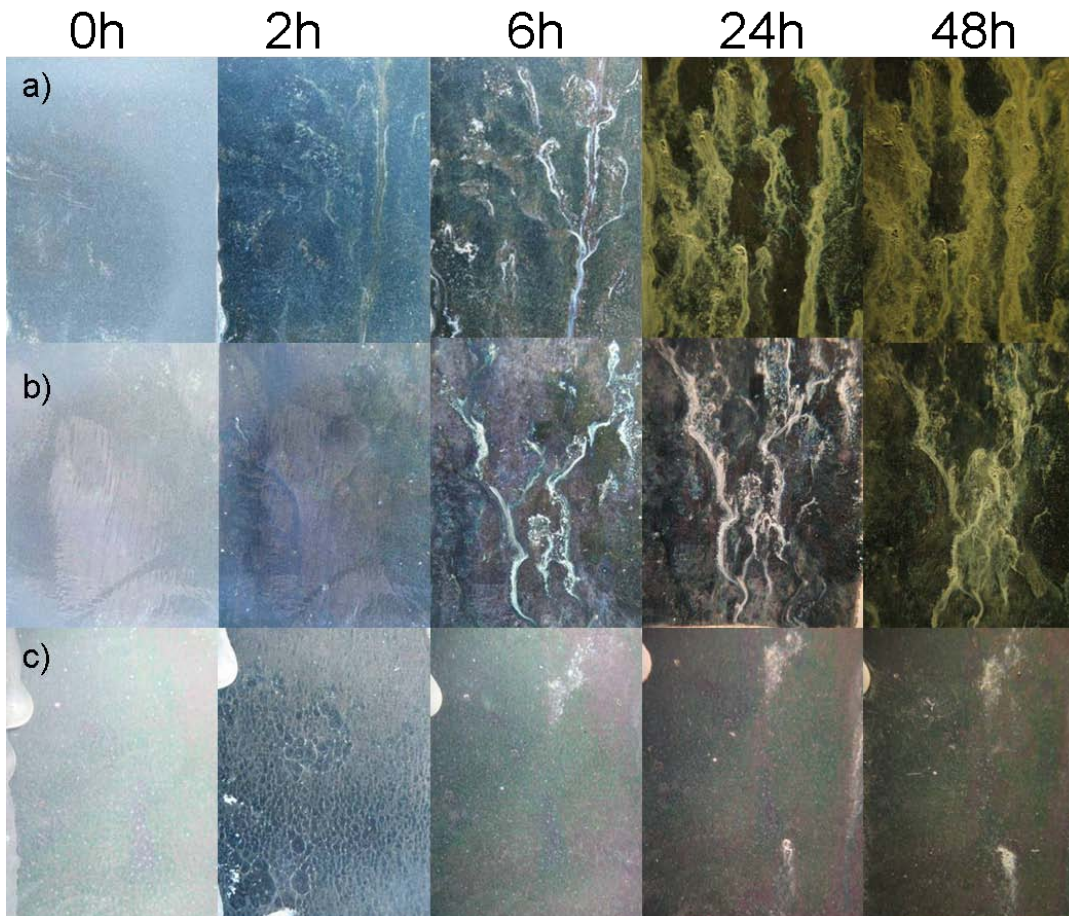
#### p) Salzsprühtests

Salzsprühtests nach Norm (ISO 9227, in 5% NaCl bei 35 °C) sind eigentlich für reaktionsträgere Materialien als Magnesiumlegierungen entwickelt worden. Trotzdem zeigt sich in diesen Untersuchungen die Schutzwirkung der grundierten und versiegelten Schichten besonders deutlich.

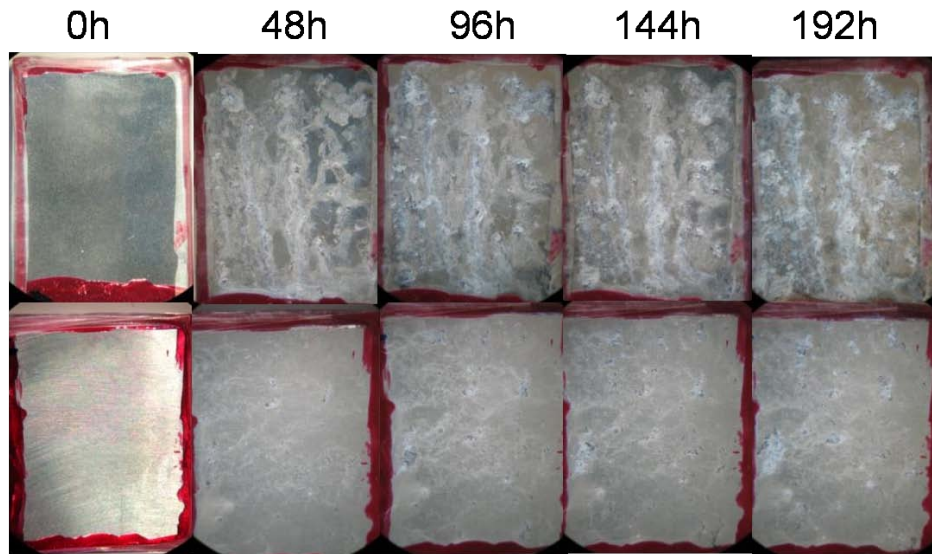
Eine Quantifizierung der Ergebnisse ist schwer. Bei Magnesiumlegierungen werden teilweise die Korrosionsprodukte mit Chromsäure entfernt und dann die Korrosionsrate gravimetrisch bestimmt.<sup>[104]</sup> Auch wenn Chromsäure Magnesiumlegierungen nicht angreifen soll, ist anzunehmen dass dadurch auch die Schutzschichten ausgelaugt werden und so das Ergebnis verfälscht wird. Die meisten anderen Verfahren zur Quantifizierung der Ergebnisse aus dem Salzsprühtest beruhen auf optischen Methoden. Gerade bei Schutzschichten ist der Zeitpunkt des Auftretens von Defekten, sowie deren Anzahl und Ausbreitung das deutlichste

Kriterium.<sup>[105-111]</sup> Eine Auswertung kann auch über die Ausbreitung des Korrosionsbereiches im Verhältnis zur Gesamtfläche erfolgen.<sup>[112]</sup> Daher wurden beschichtete und unbeschichtete Proben (die Kanten wurden mit Abdecklack bzw. Epoxidharz versiegelt) in einer Salzsprühkammer bewittert und in regelmäßigen Abständen herausgenommen und fotografiert.

Unbeschichtete Proben zeigen schon nach 2 h die ersten Anzeichen von Korrosion. Nach 24-48 h ist fast die gesamte Fläche korrodiert (Abb. 55a). Eine Probe mit D60 als Grundierung zeigt nach 6 h deutliche Korrosion (Abb. 55b). Die gesamte Schicht erscheint leicht trüb. Der Angriff wird auch hier nach 24-48 h stärker, breitet sich aber nicht so aus wie bei der unbeschichteten Probe. Eine Probe mit wässriger Grundierung und Sol-Gel-Verriegelung zeigt nach 6 h nur einen schwachen Korrosionsangriff (Abb. 55c). Der Angriff ist allerdings nur punktuell und breitet sich auch nach 24-48 h nicht aus, so dass man hier von einem guten Schutzsystem sprechen kann. Die Schicht selber scheint kaum angegriffen zu werden, so dass man davon ausgehen kann, dass die Korrosion an kleinen Schichtdefekten einsetzt. Auch Schichten mit mehreren Sol-Gel-Lagen (hier D60-SG33-D60-SG33 auf AZ91) wurden untersucht. Hier scheinen Bedingt durch vereinzelte Defekte in den Schichten zwar lokale Durchbrüche stattzufinden, aber auch nach 8 Tagen ist die Performance der beschichteten Proben insgesamt wesentlich besser als der unbeschichteten Referenzproben.

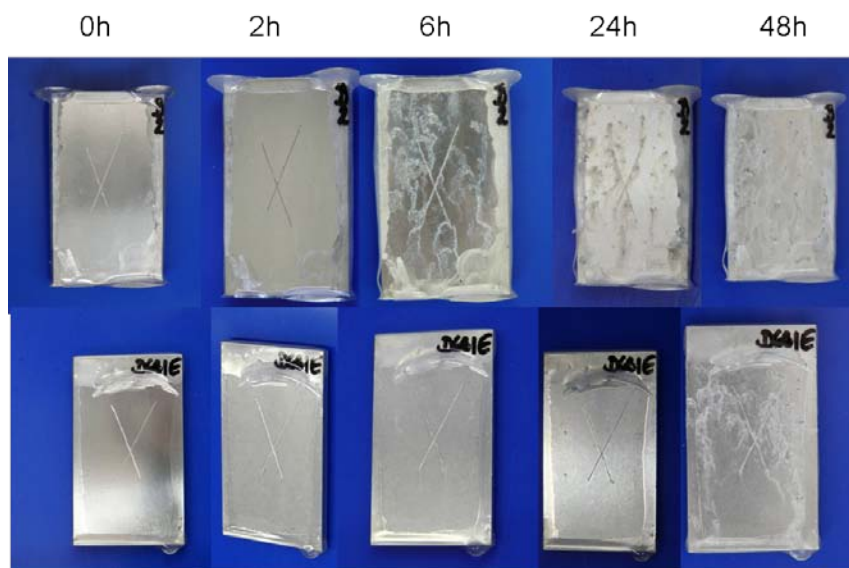


**Abb. 55:** Aufnahmen verschiedener Proben während des Salzsprühtestes: a) AZ91; b) AZ91 mit D60; c) AZ91 mit D60 und SG21.



**Abb. 56:** Aufnahmen verschiedener Proben während des Salzsprühtestes; oben: AZ91; unten: D60-SG33-D60-SG33 auf AZ91 (gesintert 250 °C/2 h).

Daneben wurden auch geritzte Proben untersucht (Abb. 57). Hier zeigt sich, dass bei unbeschichteten Proben die Korrosion auf der gesamten Fläche einsetzt. Bei einer dreifach beschichteten Probe, ohne Versiegelung, ist nach 24 Stunden nur eine leichte Trübung der Schicht, aber keine Korrosion zu erkennen. Die anodische Metallauflösung scheint überwiegend auf den Ritz beschränkt zu sein. Dadurch scheint die Fläche kathodisch geschützt zu sein. Allerdings sind auch hier nach 48 Stunden Angriffe auf der gesamten Fläche vorhanden, so dass man davon ausgehen kann, dass die Schutzwirkung der Schicht mit der Zeit verloren geht. Weitere Untersuchungen sollen an geritzten versiegelten Proben, mehrlagigen Schichten und Schichten mit  $ZrO_2$ -Anteil durchgeführt werden.



**Abb. 57:** Aufnahmen verschiedener Proben während des Salzsprühtestes: oben AZ91 unbeschichtet; unten AZ91 dreifach mit D60 beschichtet.

### q) Korrosionsuntersuchungen an Proben mit KT-Lackierung

Für den Einsatz von Magnesiumflachblechen in der Automobilindustrie und dort speziell im Bereich der Außenhaut, sind AZ31 Bleche mit kathodischer Tauchlackierung interessant. Die Eignung von Nanopartikelschichten als Grundierung wurde für diesen Einsatz untersucht. Bei der DECHEMA wurden AZ31 Bleche (200x100x1,1 mm, teilweise geschliffen) mit einer Aluminiumnitratbeize (300 g/l  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 50 g/l Zitronensäure, 100 ml/l 70% Glycolsäure) gereinigt, getrocknet und durch Tauchen mit einer wässrigen Dispersion D74 beschichtet. Nach dem Sintern bei 200 °C wurden die Proben teilweise mit SG60 versiegelt und erneut gesintert. Es folgte eine automobiltypischer Volllackaufbau mit KT-Lackierung, Füller, Basislack (schwarz) und Klarlack am DOC. Im Gegensatz zu dort bisher untersuchten Sol-Gel-Beschichtungen ließen sich die Bleche mit einem Elektrotauchlack beschichten und lieferten eine fehlerfreie Oberfläche. Anschließend erfolgten der Korrosionsuntersuchungen nach Steinschlagbelastung (DIN EN ISO 20567-1C, Beschuss 500g/2bar/10s – Korrosionsbelastung – erneuter Beschuss) im Salzsprühnebel-Test (DIN EN ISO 9227) und VDA-Wechseltest (VDA 621-415, Tabelle 3). Bei allen Proben trat zum Teil schon nach 168 h Blasenbildungen auf und nach 408h wurden alle Proben aus dem Test genommen.

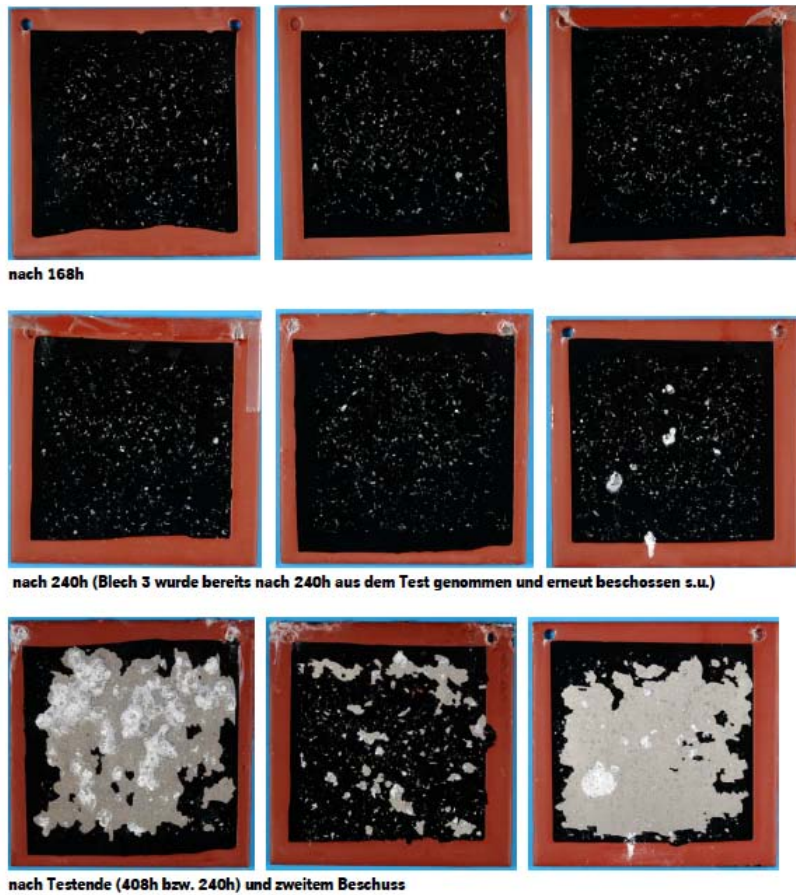
**Tabelle 3:** Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen.

Beschichtung	Mg AZ31	Korrosionstest	Ergebnis
SolGel Beschichtung	ungeschliffen	Salzsprühnebeltest	- nach 168h bereits punktuelle Ausblühungen - nach 408h Testende
SolGel Beschichtung	ungeschliffen	VDA-Wechseltest	- Testende nach 4. Zyklus
SolGel Beschichtung	geschliffen	Salzsprühnebeltest	- nach 168h bereits punktuelle Ausblühungen - nach 408h Testende
SolGel Beschichtung	geschliffen	VDA-Wechseltest	- Testende nach 4. Zyklus

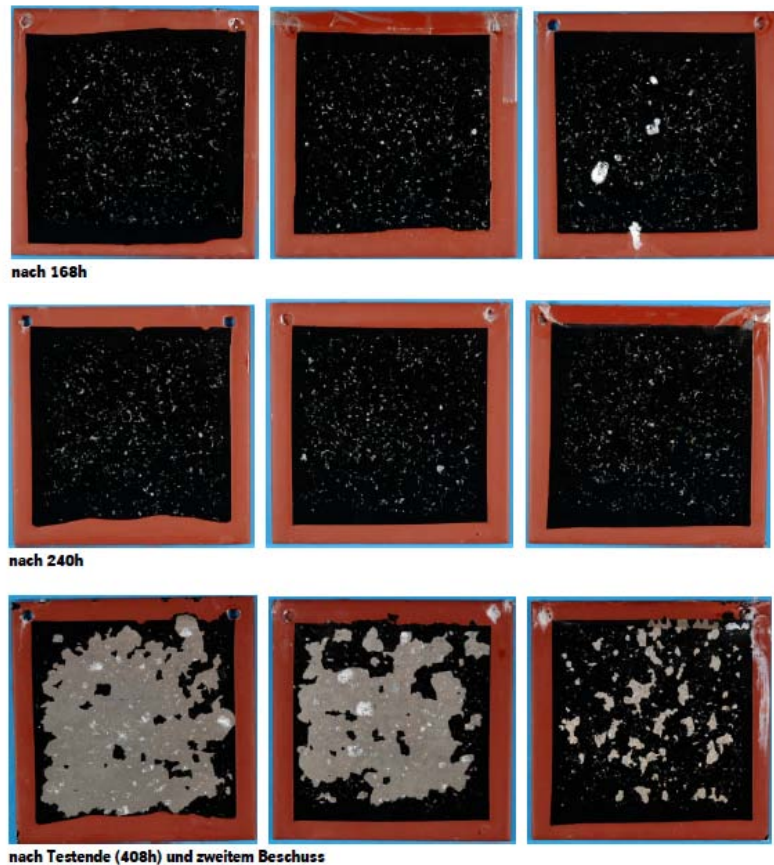
Nach 240h sieht man auf den Blechen nur einige Bläschen. Nach dem zweiten Beschuss löst sich auf der kompletten Steinschlagfläche der Lack und die bereits stattgefundenene Korrosion wird offenkundig. Bei geschliffenen und ungeschliffenen Proben ist nach dem zweiten Beschuss deutlich zu erkennen wie weit fortgeschritten die Lackunterwanderung und die Substratkorrosion ist. Gerade bei dem ersten Blech der ungeschliffenen Variante ist dieser Effekt markant (Abb. 58, links).

Keines der untersuchten Bleche konnte überzeugende Ergebnisse in den Korrosionstests liefern. Jeder Durchschlag bis zum Magnesiumblech führt im Korrosionstest schnell zur Durchrostung und ggf. zum Bauteilversagen und muss deshalb unbedingt vermieden werden. Die getesteten Beschichtungen bieten daher keinen geeigneten Korrosionsschutz von automobiltypisch lackierten Magnesiumflachblechen für einen Einsatz als Automobil-Außenhautblech.





**Abb. 58:** Fotos der Korrosionstests: Salzsprühnebeltest, SolGel-Beschichtung auf ungeschliffenen Blechen



**Abb. 59:** Fotos der Korrosionstests: Salzsprühnebeltest, SolGel-Beschichtung auf geschliffenen Blechen.

## 5 Zusammenfassung

Auf Grundlage der Ergebnisse des AiF-Vorhabens Nr. IgF 14385 N wurden für Magnesiumlegierungen (AZ31 und AZ91) nanopartikuläre, anorganische Beschichtungen entwickelt. Da die Zusammensetzung der auf wässrigen Dispersionen basierenden Schichten bereits weitgehend optimiert war, wurden diese nur noch wenig, vor allem in Bezug auf bessere Verarbeitbarkeit und höhere Schichtdicken weiterentwickelt. Vor allem ein höherer Feststoffgehalt ermöglicht dickere Schichten, wobei hierzu der Magnesiumgehalt der Dispersionen verringert werden muss. Die mittlere Schichtdicke konnte so bei einem Feststoffgehalt von ca. 166 g/L auf ca. 600 nm verdoppelt werden.

Um praxisnähere Vorbehandlung zu untersuchen wurden auch raue, geätzte Proben untersucht. Auch wenn die Dispersionen einen gewissen Grad an Oberflächenunebenheiten ausgleichen können, sind die hier untersuchten Proben doch zu rau um einheitliche Schichten zu erhalten. Um eine homogene Schichtverteilung zu gewährleisten, dürfen die Oberflächen nicht zu rau sein.

Elektrochemische Untersuchungen ergaben, dass durch die Schichten ein deutlicher Schutz und eine Stabilisierung der Legierungen erzielt wird. Auffallend ist, dass die Schutzwirkung zunächst über Stunden und Tage steigt, später aber zusammenbricht. Untersuchungen mit Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde ergaben, dass es sich um poröse Schichten handelt. Von einer tatsächlichen Isolierung des Substrats kann daher nicht gesprochen werden. Die Poren werden nach und nach mit Korrosionsprodukten verstopft und erhöhen so die Schutzwirkung bis es an Schwachstellen der Schicht zum Durchbruch kommt.

Dichtere Schichten sind durch die Verwendung polymerer Sole möglich. Allerdings sind diese sauer stabilisiert und können nicht direkt auf Magnesiumlegierungen aufgebracht werden. Es wurde daher ein Verfahren entwickelt, bei dem die wässrigen Dispersionen als Grundierung dienen und im Anschluss mit polymeren Solen auf  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Basis versiegelt werden. Benetzung und Haftung bereiten hierbei keine Probleme. Durch die Verwendung von Triethoxysilan als  $\text{SiO}_2$ -Quelle ist es möglich, Spannungen in der Versiegelung abzubauen, so dass auch nach Trocknen und Sintern bei 200-300 °C rissfrei Versiegelungen erhalten werden können. Durch die alternierende Beschichtung mit wässrigen Dispersionen und Sol-Gel-Schichten auf  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -Basis können bis zu 6 lagige, etwa 2  $\mu\text{m}$  dicke Schichten erzeugt werden. Die poröseren Dispersionsschichten helfen hier Spannungen der starren Sol-Gel-schichten abzubauen.

Diese rein anorganischen, versiegelten Schichten zeigen eine verbesserte Schutzwirkung (Schichtwiderstand und Langzeitstabilität) in elektrochemischen Untersuchungen und in Salzsprühtests. Die Schutzwirkung steigt mit der Zahl der Lagen. Darüber hinaus ist in der Versiegelung ein Anteil von bis zu 5% seltenen Erden (Sm, Eu, Ce) möglich. Vor allem in zyklischen Untersuchungen mit Trockenphasen führen diese anorganischen Korrosionsinhibitoren zu einer Art Repassivierung und helfen die Langzeitstabilität der Schichten zu verbessern.

## **6 Ausblick**

Die Kombination von porösen Nanopartikelschichten auf Basis wässriger Dispersionen und Sol-Gel-Schichten bietet eine einmalige Möglichkeit rein anorganische Schutzschichten unter milden Bedingungen auf Magnesiumlegierungen aufzutragen. Trotzdem es gelingt bei mehrlagigen, alternierenden Schichtsystemen die Gesamtdicke auf bis zu 2  $\mu\text{m}$  zu steigern, sind die Schichten doch nicht dick und dicht genug um das Substrat vor vollständig vor Umwelteinflüssen zu isolieren. In diesem Dickenbereich scheint die Flexibilität der Schichten an eine Grenze zu kommen, so dass es nur schwer möglich ist die Schichtdicke noch weiter zu steigern. Eine weitere Verdichtung ist nur bei höheren Temperaturen möglich, was durch das Substrat verhindert wird. Dieses Schichtsystem eignet sich daher nicht für einen Einsatz unter stark korrosiven Bedingungen. Eine Einsatzmöglichkeit findet sich vielleicht im mäßig korrosiven Umfeld, etwa als Gehäuse für fest installierte elektronische Geräte. Bei mit isolierenden Schichten versehenen Magnesiumbauteilen führen Defekte zu lokaler Korrosion und damit zum Bauteilversagen. Durch den porösen Charakter der Dispersions- und Sol-Gel-schichten könnte eine gleichmäßige Flächenkorrosion vor einer lokalen Korrosion bevorzugt werden, was die Lebensdauer nicht nur verlängern, sondern auch besser abschätzbar machen kann. Im Gegensatz zu organischen Beschichtungen werden die hier Entwickelten Nanopartikelschichten nicht durch Hitze zerstört, was bei Überhitzung von den elektrischen Geräten oder durch Abwärme der Fall sein kann. Dies ist ein weiterer Vorteil dieses Schichtsystems.

Was bisher noch nicht untersucht wurde ist die Kombination von Nanopartikelschichten mit Hybrid-Sol-Gel-Schichten. Auch wenn hier der rein anorganische Charakter verloren geht, bieten sich durch den erweiterten möglichen pH-Bereich der Hybrid-Sole ganz neue Möglichkeiten, was deren Zusammensetzung und Bestandteile angeht. Daneben ist auch hier eine Zunahme der maximalen Schichtdicke von dichten Sol-Gel-Schichten durch die Kombination mit porösen Nanopartikelschichten zu erwarten.

Bei der Auslagerung beschichteter Proben in korrosiven Medien bilden sich Korrosionsprodukte in und unter der Schicht, die zu einer Zunahme des Schichtwiderstands führen. Dieser Effekt konnte in Vorversuchen gezielt dazu genutzt werden um die Schutzwirkung der Nanopartikelschichten zu verbessern ohne den rein anorganischen Habitus der Schichten zu zerstören. Die Kombination von porösen Nanopartikelschichten mit der Chemischen Konversion könnte daher relativ aussichtsreich einen Zugang zu rein anorganischen Schutzschichten bieten. Dieser Ansatz ist am aussichtsreichsten für eine mögliche Weiterführung des Forschungsthemas.

## **7 Experimentelles**

### **7.1 Verwendete Magnesiumlegierungen und deren Vorbehandlung:**

Für die Untersuchungen stehen folgende Magnesiumlegierungen zur Verfügung:

- AZ31 (bis 2007 Salzgitter; ab 2008 Alcan)  
typische Knet-/Walzlegierung in Form von Blechen (ca. 2 mm dick)

- AZ91 (Norsk Hydro) typische Gusslegierung in Form von Barren, so genannten Masseln

Die gelieferten Legierungen wurden von der hauseigenen Werkstatt der DECHEMA e.V. auf die benötigte Größe zugeschnitten. Für Standardversuche werden Plättchen der Größe 20 x 18 mm eingesetzt (Dicke für AZ91 ca. 2.5 mm). Für Tauchbeschichtungen werden 40 x 20 mm Platten verwendet.

Um die ursprüngliche Oxidschicht der Plättchen zu entfernen und um eine einheitliche Oberflächenrauheit zu erhalten, werden die zu beschichtenden Flächen nass mit SiC-Papier geschliffen. Je nach Ausgangszustand wird beginnend mit P 400 oder P 1000 bis zu einer Feinheit von P 4000 geschliffen. Danach werden die Proben mit NaOH (5% in H<sub>2</sub>O) und anschließend in Aceton je 5 min im Ultraschallbad entfettet. Es folgt eine Aktivierung der Oberfläche in verdünnten Säuren. Hierbei werden die Plättchen für 5 Sekunden in 2%ige wässrige HNO<sub>3</sub>, 2%ige ethanolische HNO<sub>3</sub> (Nital), 1.5%ige HNO<sub>3</sub> in Ethylenglycol/H<sub>2</sub>O (3.5:1) oder eine auf Essigsäure basierende Beize (19% Eisessig, 5% NaNO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O) eingetaucht. Anschließend wird gut mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült. Nach dem Trocknen (5-10 Minuten) werden die Proben sofort verwendet.

## 7.2 Verwendete Substanzen und Chemikalien

Alle eingesetzten Chemikalien werden in den gebräuchlichen Qualitäten (meist p.a.) von den gängigen Firmen (Sigma-Aldrich, Riedel, Fluka...) bezogen und soweit nicht anders vermerkt ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zur Herstellung der polymeren Sole und der Mischpartikel werden die jeweiligen Ethanolate eingesetzt (Si(OEt)<sub>4</sub>, B(OEt)<sub>3</sub>, PO(OEt)<sub>3</sub>, NaOEt, LiOEt...). Als Phosphorquelle wurde auch in Ethanol gelöstes P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verwendet. Da B(OEt)<sub>3</sub> sehr reaktiv ist, wird vor allem in Sommermonaten bei hoher Luftfeuchtigkeit das langsamer reagierende B(OBu)<sub>3</sub> eingesetzt. SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel werden als fertige Dispersionen bezogen und eingesetzt. Mit einer wässrigen ammoniakstabilisierten Versuchsdispersion von Degussa (VP W7615; 15% SiO<sub>2</sub>, Ø ca. 100 nm) und mit der NaOH stabilisierten Levasil 200 (40% SiO<sub>2</sub>, 0,4% Na<sub>2</sub>O, Ø ca. 15 nm) wurden bisher die meisten Untersuchungen durchgeführt. Als ZrO<sub>2</sub>-Quelle diente ebenfalls eine Dispersion von Degussa (VP Disp W 2650 X, 50% ZrO<sub>2</sub>, Primärteilchen ca. Ø 20 nm, teilweise agglomeriert).

## 7.3 Beschichtungsmethoden

### a) Tauchbeschichtung (Dip-Coating)

Bei der Dip-Coating-Technik wird das Substrat in das Beschichtungsmedium eingetaucht und mit konstanter Geschwindigkeit herausgezogen. Das Beschichtungsmedium bleibt am Substrat haften. Durch langsames, kontinuierliches Herausziehen des Substrats aus dem Beschichtungsmedium können dünne, gleichmäßige Schichten erzeugt werden. Mit einem Dip-Coater (LotOriol KSV-DC) lässt sich die Ziehgeschwindigkeit zwischen 0,8 und 8 cm/min genau einstellen. Die sich ergebende Schichtdicke verhält sich hierbei proportional zur Ziehgeschwindigkeit.<sup>[113]</sup>

### *b) Elektrophoretische Abscheidung (electrophoretic deposition, EPD)*

Elektrophoretische Abscheidungen werden mit einer von der Werkstatt der DECHEMA e.V. hergestellten Elektrodenhalterung durchgeführt. Das Substrat dient als Anode und wird beidseitig beschichtet. Der elektrische Kontakt wird über eine Kupferschraube hergestellt. Als Kathode dienen 2 Platten (20 x 20 mm) aus Streckmetall, die auf beiden Seiten der Anode im Abstand 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 cm befestigt werden können. Wegen Gasbildung an den Elektroden können Abscheidungen nicht in rein wässrigen Dispersionen durchgeführt werden. Daher wird Ethanol mit einem Anteil von maximal 10% Wasser mit  $\text{NH}_3$  als Elektrolyt als Dispergiermedium verwendet. Bei einem Wassergehalt von 10 % beträgt die maximale Spannung 10 V und bei 5% Wassergehalt 15 V bevor Hydrolyse auftritt. Der Oxidgehalt der Dispersionen beträgt zwischen 1 und 2% bei einem pH-Wert von 8-10. Die Schichtdicke lässt sich neben der Konzentration der Dispersion auch durch die angelegte Gleichspannung (1-20 V) und die Abscheidungszeit (1-30 min) beeinflussen. Nach der elektrophoretischen Abscheidung wird die Probe mit oben erwähnter Ziehapparatur aus der Dispersion gezogen.

### *c) Trocknung und Thermische Behandlung*

Die beschichteten Substrate werden mindestens 12 Stunden bei Raumtemperatur und dann bei 90 °C getrocknet. Danach werden sie in einem Ofen (Carbolite CWF11) unter einer Atmosphäre aus synthetischer Luft gesintert. Die Aufheizrampe beträgt standardmäßig 5 K/min. Die Sintertemperatur beträgt zwischen 200 und 400 °C, bei einer Haltezeit von 120 min. Die Abkühlung erfolgt frei im ausgeschalteten Ofen (deutlich langsamer als 5 K/min).

## **7.4 Messmethoden**

### *a) Kontaktwinkelmessung:*

Kontaktwinkelmessungen werden mit einem DataPhysics OCA 15+ Gerät durchgeführt. Hierbei wird ein Tropfen einer Flüssigkeit (hier 5  $\mu\text{l}$  bidestilliertes Wasser) auf die zu untersuchende Oberfläche aufgesetzt und dann an der Seitenansicht des ruhenden Tropfens der Kontaktwinkel optisch gemessen (Sessile Drop Methode).

### *b) Partikelcharakterisierung:*

Größe und Größenverteilung von Nanopartikeln können durch dynamische Lichtstreuung bestimmt werden (Malvern Zetasizer 3000 HS<sub>A</sub>). Hierbei wird die winkelabhängige Streuung von Laserlicht in Dispersionen gemessen. Eine Autokorrelationsfunktion berechnet, aus der durch die Brownsche Bewegung hervorgerufenen Intensitätsfluktuation, die Teilchendurchmesser (nm- bis unterer  $\mu\text{m}$ -Bereich). Aufgrund von möglicher Mehrfachstreuung, kann mit der Messanordnung von diesem Gerät nur in stark verdünnten Dispersionen gemessen werden. Standardmäßig wurden die Teilchen in 1 mM KCl-Lösung dispergiert.

Einzelne, repräsentative Teilchen können mit einem Transmissionselektronenmikroskop (Phillips EM 420) direkt abgebildet und charakterisiert werden (nm- bis  $\mu\text{m}$ -

Bereich). Man erhält daneben auch Aussagen über das Agglomerationsverhalten. Dazu wird eine verdünnte Dispersion, bevorzugt in Ethanol, auf ein Target aus einem dünnen, graphitbeschichteten Kupfernetz aufgebracht, getrocknet und unter Vakuum in den Elektronenstrahl gebracht. Die durchstrahlenden Elektronen bilden die Teilchen auf einem Schirm oder auf einer Photoplatte ab. Bei kristallinen Teilchen kann man durch eine Änderung des Projektiv-Linsensystems ein Elektronenbeugungsbild erhalten und mit dessen Hilfe Rückschlüsse auf die Kristallstruktur der Probe ziehen. Mit einem EDAX-Detektor kann die elementare Zusammensetzung der Teilchen bestimmt werden.

### *c) Dispersionscharakterisierung*

Die Viskosität der Dispersionen wird mit einem Brookfield Rotationsrheometer (DV-III Ultra, Low Viscosity Drehmomentbereich) mit Kleinprobenadapter (Kammer 13R, Spindel Typ SC4-18) untersucht. Die Messungen werden bei 23 °C und 50 Umdrehungen/Minute durchgeführt. Eine frisch angesetzte Dispersion (SiO<sub>2</sub>-Dispersion und Additive) wird im Becherglas gut gemischt. Nach 5 min wird eine Probe (6.5 ml) entnommen, in die Probenkammer gefüllt und weiter 5 min temperiert. Danach wird der Verlauf der Viskosität dieser Probe alle 10 min aufgezeichnet. Zum Vergleich können auch kontinuierlich Proben aus dem im Becherglas gerührten Ansatz entnommen werden und ebenfalls die Viskosität nach jeweils 5 min temperieren bestimmt werden.

### *d) Schichtcharakterisierung:*

Lichtmikroskopische Untersuchungen der beschichteten Substrate wurden mit einem Leica DMRM Mikroskop (25-1000fache Vergrößerung) und einem Zeiss Axio Imager Z1m Mikroskop durchgeführt. Hierbei kann vor allem die Oberflächenstruktur im µm-Bereich untersucht werden. Diese Methode dient auch zur permanenten Qualitätskontrolle der Schichten.

Höhere Auflösungen (bis zu 0.5 nm) erhält man mit Rasterelektronenmikroskopie, (REM, Philips XL40). Hierbei wird die Oberfläche mit einem Elektronenstrahl abgetastet und Elektronen aus der Schicht angeregt (in höher gelegenen Bereichen mehr und in tiefer gelegenen weniger Elektronen). Durch Detektion dieser Sekundärelektronen erhält man Informationen über das Oberflächenprofil. Da die Auflösung von leitfähigen Oberflächen besser ist, können die Oberflächen mit Gold oder Graphit bedampft werden, wobei Graphit vorzuziehen ist, da Goldschichten im relevanten Größenbereich strukturiert sein können. Daneben ist es auch möglich, die zurückgestreuten Elektronen zu messen und mit einem EDAX-Detektor die chemische Zusammensetzung der Schichten zu bestimmen, da die Rückstreuintensität auch von der Ordnungszahl der Elemente abhängt. Mit denselben Methoden können auch Querschliffe der Proben untersucht werden. Neben der Schichtdicke kann man im Querschliff auch Hinweise auf den Schichtaufbau und die Schichthaftung erhalten.

Hochaufgelöste Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscop, AFM, Nanoscope III, Fa. Digital Instruments) geben Aufschluss über die Oberflächen-topografie der Schichten. Im Tapping-Mode wird eine schwingende Messspitze (*Tip*), auf einem biegsamen Hebelarm (Cantilever) in geringem Abstand über die Probenoberfläche

geführt. Ein piezoelektrischer Scanner bewegt hierfür die Probe unter der feststehenden Spitze. Ein auf den Tip gerichteter Laserstrahl wird reflektiert und mit einem Photodetektor aufgefangen. Abweichungen durch die Wechselwirkung des Tips mit der Oberfläche geben Aufschluss über die Oberflächeneigenschaften der Probe. Die Methode erlaubt sowohl die dreidimensionale Darstellung der Oberfläche im nm-Bereich, sowie die Bestimmung der Schichtdicke durch das Höhenprofil von gezielten Kratzern in der Schicht.

Ein DUALSCOPE® MP40 (Fa. Fischer) mit einer ED10-Sonde dient zur Bestimmung der Schichtdicke. Im Wirbelstromverfahren kann die Dicke der Schichten auf nicht-ferromagnetischen Grundwerkstoffen im Bereich von 0 – 2000 µm bestimmt werden.

#### *e) Abriebs- und Ritzhärteprüfung*

Die Auswirkung der Schutzschichten auf die mechanische Belastbarkeit der Substrate wird mit einem Abriebstestgerät (Taber® Linear Abraser, Modell 364, Erichsen Testing Equipment) bestimmt. Bei der Abriebsbestimmung werden Standardreibrollenmaterialien (Wearaser™ CS-10, elastisch, weich und CS-17, elastisch, grob) in den Prüfkopf eingebaut und in beliebig vielen Zyklen linear über die zu prüfenden Flächen geführt. Hierbei sind die Hublänge (12.7 – 101.6 mm) und -geschwindigkeit (2 – 60 Zyklen/Min.) einstellbar und die Belastung (350 – 1600 g in 150 g- und 250 g Schritten) variabel. Aufgrund der meist kleinen Probengröße und der Materialeigenschaften haben sich eine Hublänge von 12.7 mm, eine Geschwindigkeit von 15 Zyklen/Min. (entspricht 20.07 mm/sec) und eine Belastung von 350 - 1000 g für die meisten Untersuchungen bewährt. Da der Abrieb bei den Untersuchungen sehr gering ausfällt, ist die Messung des Gewichtsverlusts trotz genauer Wage sehr ungenau. Die Auswertung erfolgt daher zumeist visuell über eine Stereolupe und ein optisches Mikroskop (Zeiss Axio Imager.Z1m; 5- und 20-fache Vergrößerung). Als Anhaltspunkte für die Schutzwirkung der Schichten dienen das Auftreten von Kratzern, das Durchbrechen bis hin zur vollständigen Entfernung der Schichten in Abhängigkeit der eingestellten Parameter.

Mit einem entsprechenden Probenkopf können mit demselben Gerät auch Ritzhärteuntersuchungen durchgeführt werden. Hierbei wird ein Diamantritzwerkzeug mit einem Spitzenradius von 80 oder 90 µm bei einer Hublänge von 12.7 mm, einer Geschwindigkeit von 2 Zyklen/Min. (entspricht 1.27 mm/sec) und einer Belastung von 350 g bis 1100 g einmal (entspricht einem halben Zyklus) über die Oberfläche geführt. Auch hier erfolgt die Auswertung visuell. Als Messgröße dient die Breite und Tiefe der Ritzlinien. Vor allem im Vergleich mit anderen Materialien und Schichten erhält man Informationen über die Empfindlichkeit der Flächen.

#### *f) IR-Spektroskopie:*

IR-spektroskopische Untersuchungen der Dispersionen und Mischpartikel werden mit einem Nicolet 5 PC FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Die zu untersuchenden Substanzen werden fein gemahlen und mit einem ca. 100fachen Überschuss KBr zu Presslingen verarbeitet. Im Reflexionsmodus ist auch die Untersuchung von Schichten möglich. Die IR-Spektroskopie dient hier vor allem zur qualitativen Bestimmung der Netzwerkpartner (wobei auch quantitative Rückschlüsse gezogen werden können) und des Netzwerks.

### *g) Dilatometermessungen*

Das Sinterverhalten sowie der Ausdehnungskoeffizient von Formkörpern aus getrockneten Gelen kann mit einem Hochtemperatur-Dilatometer (L75/1550, Fa. Linseis) bestimmt werden. Die Längenänderung einer eingespannten Probe wird in einem beheizbaren Messsystem, aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bis 1550 °C) mit einem Abtaststempel bestimmt. Die Prüfparameter können wie bei der Ofensinterung programmiert werden. (Aufheizrate: 5 K/min;  $T_{\text{max}}$ : 200-900 °C; Haltezeit: 0-120 min; Atmosphäre: Luft; Abkühlung: Ofencharakteristik). In einem ersten Heizzyklus können die Sinterkurven und damit der Sinterpunkt der Probe bestimmt werden. Die gleichen Heizzyklen müssen solange wiederholt werden bis die Längenänderung von Zyklus zu Zyklus gleich bleibt. Aus der letzten Dilatometerkurve kann der Ausdehnungskoeffizient des Materials bestimmt werden, welches durch Sintern bei  $T_{\text{max}}$  erhalten wird.

### *h) Impedanzspektroskopie*

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde zur Korrosionsuntersuchung in 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung im Frequenzbereich  $10^5$  bis  $10^{-1}$  bzw.  $10^{-2}$  Hz mit einer Amplitude von 10 mV verwendet (Abb. 19). Gemessen werden die frequenzabhängige Funktion der Impedanz und damit der Ladungstransfer an der Grenzfläche Schicht/Elektrolyt. Durch ein Ersatzschaltbild erhält man eine charakteristische Kapazität und einen charakteristischen Wechselstromwiderstand der Schicht und damit wichtige Aussagen über ihre Barriereigenschaften und Korrosionsschutzwirkung. Die beschichteten Oberflächen werden als Arbeitselektrode mit einem O-Ring auf eine kreisförmige Öffnung in der Messkammer mit dem Elektrolyt in Kontakt gebracht. Die Gegenelektrode ist aus Platin und als Referenz dient eine Ag/AgCl-Bezugselektrode. Wichtig ist, dass immer die gleiche Fläche untersucht wird. Mehrere Messungen hintereinander geben auch Hinweise auf die zeitabhängige Beständigkeit der Schichten in dem jeweiligen Elektrolyt als korrosivem Medium.

### *i) Salzsprühtests (salt-spray tests)*

In Salzsprühtests werden in einer 400 Liter Bewitterungskammer (Erichsen Testing Equipment, Corrotherm 610) werden verschiedene beschichtete und unbeschichtete Proben nach ISO 9227 (ehemals DIN 50021 und DIN 53167) auf ihre Beständigkeit im Salznebel geprüft. Dazu werden die Kanten beschichteter und unbeschichteter Proben mit einem Harz versiegelt, um nur gerade Flächen auszulagern.

Die Proben werden in einem Winkel von 65° in einer Haltung in der Mitte der Kammer bei 35 °C mit einer 5%igen NaCl-Lösung bis zu 168 h lang bewittert. In regelmäßigen Abständen (anfangs alle 2 h, später täglich) werden die Proben herausgenommen, fotografiert und bewertet, bis sie wieder zurück in die Kammer kommen. Die Bewertung der Proben erfolgt optisch. Unter anderem wurde beurteilt wie die Fläche angegriffen wird, wann Defekte auftreten und wie diese sich ausbreiten.

Daneben wurden auch geritzte Proben im Salznebeltest untersucht. Die Ritzung erfolgte mit der 80 µm Diamantspitze am Taber Abraser mit einer Belastung von 1000 g.



*j) pH und Leitfähigkeitsbestimmung*

Der pH-Wert (pH Elektrode SenTix 81) und die Leitfähigkeit (WTW TetraCon®325 ) der Elektrolyten, vor und nach elektrochemischen Messungen, wurde mit einem InoLab Multi 740 durchgeführt.

*k) Ionenaustauschchromatographie*

Um die Chloridmenge zu bestimmen wird 1 ml des Elektrolyt (vor und nach elektrochemischen Untersuchungen) auf 20 ml verdünnt und mit einem Ionenchromatograph (ICS-900, Dionex) bestimmt. Im DCR-Modus (Displacement Chemical Regeneration) der chemischen Suppression wird mit dem neutralisierten Eluenten der Regenerent verdrängt, sodass die Regeneration des Suppressors mit einer der Eluenten entsprechenden Flussrate erfolgt.

*l) Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)*

Der Mg-, Na- und K-Gehalt des Elektrolyten, vor und nach der elektrochemischen Untersuchung, wurde mit einem Perkin Elmer 1100B durchgeführt. Dazu wurden die Proben entsprechend verdünnt (**Mg**: Lampe: Ca/Al/Mg;  $I_{\text{Lampe}}$  [mA].7;  $\lambda$  [nm]:285,2; Spalt [nm]:0,7; Oxidansr.: 8.5 l/min; Acetylen: 2 l/min; UGG-Korr.: nein; Energie: 63; Kolben 20 ml; Zugabe: 0,04 ml HNO<sub>3</sub> (65%), 2 ml LaCl<sub>3</sub>-Lsg. (5%); **Na**: Lampe: Na/K;  $I_{\text{Lampe}}$  [mA].6;  $\lambda$  [nm]:589,1; Spalt [nm]:0,2H; Oxidansr.: 8.5 l/min; Acetylen: 2 l/min; UGG-Korr.: nein; Energie: 57; Kolben 20 ml; **K**: Lampe: Na/K;  $I_{\text{Lampe}}$  [mA].6;  $\lambda$  [nm]:766,7; Spalt [nm]:0,7; Oxidansr.: 8.5 l/min; Acetylen: 2 l/min; UGG-Korr.: nein; Energie: 66; Kolben 20 ml; Zugabe: 0,01 ml NaCl-Standard-Lsg. (1000 mg/l))

## Anhänge

Sol Nr.	Zusammensetzung der Sole (g, Edukte)								
	SiO <sub>2</sub> -Disp. A:W 7615 B:Levasil	A: H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> B: Borax	A:KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> B:NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	LiOH	KOH (NaOH)	Al(OH) <sub>3</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	gesamt
D18	4,80 <sup>A</sup>	0,29 <sup>B</sup>	0,09 <sup>A</sup>	0,02	0,02	0,03		14,75	20,00
D21	4,40 <sup>B</sup>	0,13 <sup>A</sup>	0,12 <sup>B</sup>	0,03 <sup>A</sup>	0,06 (0,05)	0,03		15,17	20,00
D37	4,70 <sup>B</sup>	0,10 <sup>A</sup>	0,06 <sup>B</sup>	0,03	0,06	0,04		14,96	20,00
D41	4,50 <sup>B</sup>	0,12 <sup>A</sup>	0,09 <sup>B</sup>	0,03	0,05			15,28	20,10
D56	4,50 <sup>B</sup>	0,47 <sup>A</sup>	0,12 <sup>B</sup>	0,04	0,04			14,84	20,00
D56Mg	4,50 <sup>B</sup>	0,47 <sup>A</sup>	0,12 <sup>B</sup>	0,04	0,04		0,12	14,72	20,00
D59	4,60 <sup>B</sup>	0,51 <sup>A</sup>	0,13 <sup>B</sup>	0,04	0,04			14,67	20,00
D60	5,00 <sup>B</sup>	0,45 <sup>A</sup>	0,12 <sup>B</sup>	0,04	0,04		0,14	14,35	20,00
D65	10,40	0,87 <sup>A</sup>	0,21 <sup>B</sup>	0,08	0,08		0,14	25,56	37,20
D66	15,40	0,87 <sup>A</sup>	0,21 <sup>B</sup>	0,08	0,08		0,14	25,56	42,20
D67	15,40	0,87 <sup>A</sup>	0,21 <sup>B</sup>	0,08	0,10		0,14	25,54	42,20
D74	50,00	4,80 <sup>A</sup>	1,20 <sup>B</sup>	0,40	0,0			153,2	160,0
F14	12,50 <sup>§</sup>	0,10 <sup>A</sup> , 0,10 <sup>B</sup>	0,25 <sup>A</sup>					7,05	20,00

Tabelle 4: Zusammensetzung der Dispersionen aus den Edukten (verwendete Chemikalien: Levasil 200 40%, NaH<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O sonst wasserfreie p.a. Chemikalien).

Sol Nr.	Anteile im Gel (Wt.-%)							Feststoffgehalt	
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	g/L
D18	86,04	4,81	2,15	3,00	2,00	1,00	1,00		111,58
D21	76,26	12,82	2,74	3,34	2,24	1,78	0,81		115,39
D37	86,94	2,66	1,46	3,88	2,38	1,62	1,08		108,12
D41	86,69	3,17	2,32	4,06	1,89	1,87			117,71
D56	80,99	11,78	2,69	1,98	1,46	1,09			111,12
D56Mg	80,29	11,68	2,67	1,97	1,45	1,08		0,98	112,09
D59	79,83	12,54	2,86	2,05	1,56	1,16			115,24
D60	82,22	10,41	2,38	1,86	1,29	0,96		0,97	121,63
D65	83,53	9,86	2,13	1,77	1,30	0,96		0,45	133,88
D66	88,00	7,01	1,52	1,54	0,92	0,68		0,32	165,88
D67	87,74	6,99	1,51	1,54	1,22	0,68		0,32	166,37
D74	82,94	10,51	2,40	1,88	1,31	0,97		0,32	120,57
F14	93,00	1,73	2,43	1,24	1,61				201,61

Tabelle 5: Zusammensetzung der Sole und Gele (Berechnet auf die geglähten Oxide).

<sup>§</sup> Levasil 300/30%;

Sol Nr.	Zusammensetzung der Sole (g, Edukte)									
	TEOS	TRES	F-/M-TEOS	B(OBu) <sub>3</sub>	Al(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	Zr(OiPr) <sub>4</sub> **	LnX <sub>3</sub> <sup>††</sup>	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	EtOH
SG08	20,00	-	-	2,00	2,25	-	0,50 (Sm)	3,00	1,00	17,00
SG09	10,75	-	9,25 (M)	2,00	2,25	3,00 <sup>††</sup>	0,50 (Sm)	3,00	0,25	17,00
SG13	6,00	2,00	3,00 (M)	1,00	1,00	1,00 <sup>††</sup>	0,25 (Sm)	1,00	0,20	8,50
SG14	7,00	-	4,00 (F)	1,00	0,40	-	0,25 (Sm)	1,00	0,20	10,50
SG21	4,00	8,00	-	1,00	0,40	-	0,20 (Sm)	1,00	0,10	10,00
SG25	4,00	8,00	-	1,00	0,40	-	-	1,00	0,10	10,00
SG26	4,00	8,00	-	1,00	0,40	-	0,20 (Eu)	1,00	0,10	10,00
SG33	2,08	-	-	0,40	-	3,28	0,20 (Eu)	0,45	0,20	20,00/1,00 <sup>§§</sup>
SG33Cer	2,08	-	-	0,40	-	3,28	0,20 (Ce)	0,45	0,20	20,00/1,00 <sup>***</sup>
SG40 <sup>†††</sup>	0,75	-	-	0,15	0,05	1,50	0,15 (Ce)	0,20	0,15	10,00/0,20 <sup>†††</sup>
SG43	7,80	-	-	1,50	-	13,00	-	1,50	0,75	75,00/3,75 <sup>§§</sup>
SG45	7,90	1,50	-	1,50	-	13,50	0,63 (Ce)	1,50	0,55	75,00/3,20 <sup>§§</sup>
SG54	1,50	-	-	0,25	-	4,00	0,90 (Ce)	1,00	0,35	25,00/1,00 <sup>§§</sup>
SG56	2,00	1,25	-	0,50	-	4,00	0,20 (Ce)	0,25	0,25	25,00/1,00 <sup>§§</sup>
SG57	5,00	-	-	0,50	-	4,00	0,25 (Ce)	0,25	0,25	25,00/1,00 <sup>§§</sup>
SG58	4,00	-	-	0,80	-	6,00	0,40 (Ce)	0,90	0,40	40,00/2,00 <sup>§§</sup>
SG59	4,00	-	-	0,80	-	6,00	0,40 [Eu]	0,90	0,40	40,00/2,00 <sup>§§</sup>
SG60	5,00	-	-	0,75	-	5,00	0,25 [Ce]	0,75	0,25	40,00/1,50 <sup>§§</sup>

Tabelle 6: Zusammensetzung der Solen aus den Edukten.

Sol Nr.	Anteile im Gel (Wt.-%)						Feststoffgehalt	
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	g/L	
SG08	81,32	6,72	7,91	-	2,76 (Sm)	-	146,52	
SG09	80,49	6,17	7,26	-	2,53 (Sm)	-	151,78	
SG13	83,69	5,75	6,01	-	2,36 (Sm)	2,20	166,82	
SG14	85,07	6,08	6,36	-	2,49 (Sm)	-	153,40	
SG21	90,74	5,30	2,22	-	1,74 (Sm)	-	178,79	
SG25	92,34	5,40	2,26	-	-	-	177,26	
SG26	90,72	5,30	2,22	-	1,76 (Eu)	-	178,82	
SG33	36,69	5,82	-	52,67	4,82 (Eu)	-	61,49	
SG33Cer	36,76	5,84	-	52,78	4,62 (Ce)	-	61,48	
SG40 <sup>†††</sup>	41,39	5,26	1,38	43,57	6,25 (Ce)	-	66,66	
SG43	37,30	5,93	-	56,70	-	-	60,59	
SG45	35,43	5,56	-	55,30	3,70 (Ce)	-	63,90	
SG54	42,81	2,87	-	50,69	3,64 (Ce)	-	75,11	
SG56	45,30	5,22	-	46,16	3,31 (Ce)	-	68,23	
SG57	53,23	4,40	-	38,88	3,49 (Ce)	-	76,39	
SG58	37,51	6,20	-	51,38	4,92 (Ce)	-	58,49	
SG59	37,43	6,19	-	51,26	5,12 (Eu)	-	58,62	
SG60	47,56	5,90	-	43,43	3,12 (Ce)	-	58,09	

Tabelle 7: Zusammensetzung der Sole und Gele (Berechnet auf die geglähten Oxide).

\*\* 70% in Isopropanol

†† Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O

†† NaOEt in EtOH (20%)

§§ Isopropanol/acac-H

\*\*\* Isopropanol/acac-H

††† mit 0,05 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entspricht xx% im Gel

††† Isopropanol/acac-H

## Literaturverzeichnis

- [1] L. L. Shreir. *Corrosion: Volume 1: Metal/Environment Reactions*, Newnes-Butterworths, **1965**, pp. 86-100.
- [2] A. Scharf. *Design Report* **2001**, 12.
- [3] H. Friedrich, S. Schumann. *Materialwissenschaft. und Werkstofftechnik* **2001**, 32, 6-12.
- [4] S. K. Wu, S. C. Yen, T. S. Chou. *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 2769-2774.
- [5] M. Koppers, K. Weber, V. Dehnke, J. Fuhrmann. *Mat. -wiss. u. Werkstofftech.* **2001**, 32, 88-96.
- [6] G. L. Song, A. Atrens. *Adv. Engin. Mater.* **1999**, 1(1), 11-33.
- [7] T. Ebert, B. L. Mordike. *Mat. -wiss. u. Werkstofftech.* **2001**, 32, 36-38.
- [8] D.-M. Liu. *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, 17(6), 467-469.
- [9] H. Q. Nguyen, W. Fürbeth, M. Schütze. *Materials and Corrosion* **2002**, 53, 772-782.
- [10] S. P. Rodtsevich, S. Yu, V. V. Tavgen. *Glass and ceramics* **2003**, 60(1-2), 23-25.
- [11] T. K. Pavlushkina, O. A. Gladushko. *Glass and ceramics* **2000**, 57, 310-313.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1995**.
- [13] S. G. Croll. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 23, 847-858.
- [14] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, C. G. Frye, C. S. Ashley. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 147/148, 424-436.
- [15] L. Besra, M. Liu. *Progress in Materials Science* **2007**, 52, 1-61.
- [16] R. N. Basu, C. A. Randall, M. J. Mayo. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 33-40.
- [17] H. C. Hamaker, J. W. Verwey. *Trans. Faraday Soc.* **1940**, 35, 180-185.
- [18] Z. S. Rak. *CFI* **2000**, 77(6), 6-16.
- [19] M. Guglielmi, A. Licciulli, S. Mazzarelli. *Ceramica Acta* **1994**, 6(2-3), 19-25.
- [20] Y. Castro, A. Durán, R. Moreno, B. Ferrari. *Adv. Mater.* **2002**, 14(7), 505-508.
- [21] M. Dauscher, H. von Both, J. Haußelt. *Keram. Z.* **2004**, 56(5), 298-303.
- [22] H. von Both, J. Haußelt. Ceramic microstructures by electrophoretic deposition of colloidal suspensions, In: (Ed.: A. R. Boccaccini), *International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications*, Pennington, NJ, Electrochemical Society, **2002**, pp. 78-85.
- [23] G. Baril, N. Pébère. *Corrosion Science* **2001**, 43, 471-484.
- [24] N. Pebere, C. Riera, F. Dabosi. *Electrochimica Acta* **1990**, 35(2), 555-561.
- [25] J. Chen, J. Dong, J. Wang, E. Han, W. Ke. *Corrosion Science* **2008**, 50(12), 3610-3614.
- [26] J. Chen, J. Wang, E. Han, J. Dong, W. Ke. *Electrochimica Acta* **2007**, 52(9), 3299-3309.
- [27] J. Chen, J. Wang, E. Han, J. Dong, W. Ke. *Materials and Corrosion* **2005**, 57(10), 789-894.
- [28] G. Baril, C. Blanc, N. Pébère. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148(12), B489-B496.
- [29] G. Song, A. Atrens, D. St John, X. Wu, J. Nairn. *Corrosion Science* **1997**, 39(10-11), 1981-2004.
- [30] J. Chen, J. Wang, E. Han, J. Dong, W. Ke. *Corrosion Science* **2008**, 50(5), 1292-1305.
- [31] M. Anik, G. Celikten. *Corrosion Science* **2007**, 49, 1878-1894.
- [32] L. Kouisni, M. Azzi, F. Dalard, S. Maximovitch. *Surface and Coatings Technology* **2005**, 192, 239-246.
- [33] G. Goeminne, H. Terryn, J. Vereecken. *Electrochimica Acta* **1995**, 40(4), 479-486.
- [34] S. Mathieu, C. Rapin, J. Hazan, P. Steinmetz. *Corrosion Science* **2002**, 44, 2737-2756.
- [35] C. M. A. Brett, L. Dias, B. Trindade, R. Fischer, S. Mies. *Electrochimica Acta* **2006**, 51(8-9), 1752-1760.
- [36] G. Song, A. L. Bowles, D. H. StJohn. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, 366(1), 74-86.
- [37] K. Jüttner, W. J. Lorenz, W. Paatsch, M. Kendig, F. Mansfeld. *Materials and Corrosion* **1985**, 36, 120-130.

- [38] W. Ehm, H. Göhr, R. Kaus, B. Röseler, C. A. Schiller. *Acta Chim. Hung.* **2000**, *137*, 145-158.
- [39] J. E. B. Randles. *Discussions of the Faraday Society* **1947**, *1*(1), 11-19.
- [40] D. D. Macdonald. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*(8-9), 1376-1388.
- [41] C. Deslouis, M. Duprat, C. Tulet-Tournillon. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *181*, 119-136.
- [42] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200*, 3084-3094.
- [43] S. Bender, J. Göllner, A. Heyn, M. Heilmaier, J. Schmidt. Basic Examinations of Pre-Treatment and Coating of Magnesium Alloys, In: (Ed.: K.-U. Kainer), *Magnesium - 8th International Conference on Magnesium Alloys and their Application*, Weinheim, Wiley-VCH, **2009**, pp. 1323-1330.
- [44] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Boston, Academic Press Inc., **1990**.
- [45] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley. *Thin solid films* **1991**, *201*(1), 97-108.
- [46] M. M. Collinson, N. Moore, P. N. Deepa, M. Kanungo. *Langmuir* **2003**, *19*(18), 7669-7672.
- [47] H. Böttcher. *Mat. -wiss. u. Werkstofftech.* **2001**, *32*(10), 759-766.
- [48] P. Galliano, J. J. de Damborenea, M. J. Pascual, A. Durán. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *13*, 723-727.
- [49] M. Mennig, C. Schelle, A. Durán, J. J. de Damborenea, M. Guglielmi, G. Brusatin. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1998**, *13*(1), 717-722.
- [50] J. A. Roepsch, B. P. Gorman, D. W. Mueller, R. F. Reidy. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *336*(1), 53-58.
- [51] B. P. Gorman, R. A. Orozco-Teran, J. A. Roepsch, H. Dong, R. F. Reidy, D. W. Mueller. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*(24), 4010-4012.
- [52] A. Baraldi, E. Buffagni, R. Capelletti, M. Mazzerà, S. Brovelli, N. Chiodini, A. Lauria, F. Moretti, A. Paleari, A. Vedda. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*(5-7), 564-567.
- [53] R. A. Orozco-Teran, B. P. Gorman, D. W. Mueller, M. R. Baklanov, R. F. Reidy. *Thin solid films* **2005**, *471*(1-2), 145-153.
- [54] R. Campostrini, M. Ischia, G. Carturan, L. Armelao. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2002**, *23*, 107-117.
- [55] C. Chaneac, E. Tronc, J. P. Jolivet. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1905-1911.
- [56] V. D. Khavryuchenko, I. Natkaniec, Y. O. Tarasenko, O. V. Khavryuchenko, S. A. Alekseev, V. V. Lisnyak. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *108*(1), 24-28.
- [57] A. Fontana, E. Moser, F. Rossi, R. Campostrini, G. Carturan. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *212*(2-3), 292-298.
- [58] A. Bartolotta, G. Carini, G. D'Angelo, A. Fontana, F. Rossi, G. Tripodo. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *245*(1-3), 9-14.
- [59] E. Franchina, C. Corbari, P. G. Kazansky, N. Chiodini, A. Lauria, A. Paleari. *Solid State Communications* **2005**, *136*(5), 300-303.
- [60] L. Inama, S. Diré, G. Carturan, A. Cavazza. *Journal of Biotechnology* **1993**, *30*(2), 197-210.
- [61] F. Babonneau, J. Maquet. *Polyhedron* **2000**, *19*(3), 315-322.
- [62] V. Gualandris, F. Babonneau, M. T. Janicke, B. F. Chmelka. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1998**, *13*(1), 75-80.
- [63] E. Cordoncillo, F. J. Guaita, P. Escribano, C. Philippe, B. Viana, C. Sanchez. *Optical Materials* **2001**, *18*(3), 309-320.
- [64] M. Pauthe, J. Phalippou, R. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux. *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *113*(1), 21-30.
- [65] A. R. Trueman, A. E. Hughes, G. McAdam, B. R. W. Hinton. Corrosion protection performance and EIS characterisation of a thickened oxide conversion coating containing cerium ions formed on AA2024, In: *Proceedings of the 2nd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, Manchester, ASST 2000*, Manchester, Institute of Science and Technology, **2000**, pp. 270-276.

- [66] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan. *Corr.* **1989**, *45*(1), 12-18.
- [67] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan. *Journal of Materials Engineering and Performance* **1987**, *8*, 42.
- [68] F. Mansfeld, C. B. Breslin, A. Pardo, F. J. Pérez. *Surface and Coatings Technology* **1997**, *90*, 224-228.
- [69] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, H. Shih. *Electrochimica Acta* **1989**, *34*(8), 1123-1132.
- [70] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, J. A. Pérez-Omil, H. Vidal. *J. Alloys and Comp.* **1995**, *225*, 638-641.
- [71] M. A. Arenas, M. Bethencourt, F. J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos. *Corrosion Science* **2001**, *43*(1), 157-170.
- [72] M. Bethencourt, F. J. Botana, M. J. Cano, M. Marcos. *Applied Surface Science* **2002**, *189*, 162-173.
- [73] B. Y. Johnson, J. Edington, M. J. O'Keefe. *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, *361*, 225-231.
- [74] C. S. Lin, S. K. Fang. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, B54-B59.
- [75] M. Dabala, K. Brunelli, M. Napolitani. *Surface and Coatings Technology* **2003**, *172*, 227-232.
- [76] E. J. Ruiz, R. Ortega-Borges, L. A. Godinez, T. W. Chapman, Y. Meas-Vong. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 914-920.
- [77] S. Böhm, R. Greef, H. N. McMurray, S. M. Powell, D. A. Worsley. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 3286.
- [78] J. E. Gray, B. Luan. *J. Alloys and Comp.* **2002**, *336*, 88-113.
- [79] K. Tonooka, O. Nishimura. *Journal of Luminescence* **2000**, *87-89*, 679-681.
- [80] A. Chiasera, M. Montagna, R. Rolli, S. Ronchin, S. Pelli, G. C. Righini, R. R. Gon, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, C. Armellini, M. Ferrari, L. Zampedri. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2003**, *26*, 943-946.
- [81] G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, A. Rammal, S. Chaussedent, A. Monteil, H. Portales, A. Chiasera, M. Ferrari. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 1754-1758.
- [82] M. Schem, M. Bredol. *Thin solid films* **2005**, *474*, 31-35.
- [83] V. C. Costa, Y. Shen, A. M. M. Santos, K. L. Bray. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *304*(1-3), 238-243.
- [84] H. You, T. Hayakawa, M. Nogami. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*(26-27), 2778-2782.
- [85] D.-H. Cho, K. Hirao, N. Soga, M. Nogami. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *215*(2-3), 192-200.
- [86] V. V. Semenov, N. F. Cherepennikova, L. G. Klapshina, I. S. Grigoriev, B. A. Bushuk, S. B. Bushuk, Y. A. Kalvinkovskaya, W. E. Douglas. *Mendeleev Communications* **2006**, *16*(4), 239-241.
- [87] T. Hirao, K. Fujita, S. Murai, K. Nakanishi, K. Hirao. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*(23-25), 2553-2557.
- [88] D. Wang, G. P. Bierwagen. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *64*(4), 327-338.
- [89] S. Fujihara, T. Kato, T. Kimura. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 2716-2718.
- [90] K. Tonooka, O. Nishimura. *Journal of Materials Science* **1999**, *34*, 5039-5044.
- [91] S. K. Lam, D. Lo. *Chemical Physics Letters* **1998**, *297*, 329-334.
- [92] N. Pellegrini, O. de Sanctis, A. Durán. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1994**, *2*(1), 519-523.
- [93] M. A. Villegas, M. Aparicio, A. Durán. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *218*, 146-150.
- [94] M. Nogami, M. Tomozawa. *J. Am. Ceram. Soc.* **1986**, *69*(2), 99-102.
- [95] K. IZUMI, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. TOHGE, T. Minami. *Journal of the American Ceramic Society* **1989**, *72*, 1465-1468.
- [96] A. C. Lopez, J. Gallardo, A. Durán. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **2001**, *40*, 431-436.
- [97] Y. Castro, M. Aparicio, R. Moreno, A. Durán. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2005**, *35*, 41-50.
- [98] W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y. L. Lam, S. D. Cheng, Y. C. Chan, C. H. Kam. *Mater. Lett.* **2000**, *42*, 326-330.
- [99] S. V. Lamaka, M. F. Montemor, A. F. Galio, M. L. Zheludkevich, C. Trindade, L. F. Dick, M. G. S. Ferreira. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*(14), 4773-4783.
- [100] C. H. Hsu, F. Mansfeld. *Corr.* **2001**, *57*(9), 747-748.
- [101] M. E. Orazem, P. Shukla, M. A. Membrino. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*(13-14),

- 2027-2034.
- [102] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira. *Electrochimica Acta* **2007**, 52(27), 7486-7495.
  - [103] P. J. Harrop, J. N. Wanklyn. *British Journal of Applied Physics* **1967**, 18(6), 739-742.
  - [104] G. Ballerini, U. Bardi, R. Bignucolo, G. Ceraolo. *Corrosion Science* **2005**, 47(9), 2173-2184.
  - [105] H. Hoche, D. Allebrandt, H. Scheerer, E. Broszeit, C. Berger. *Mat. -wiss. u. Werkstofftech.* **2007**, 38(5), 365-370.
  - [106] E. Angelini, S. Grassini, S. Plano, E. Micucci, F. Fracassi, F. Palumbo. *La metallurgia italiana* **2006**, (4), 15-20.
  - [107] L. Zhu, G. Song. *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 2834-2840.
  - [108] A. Nowak, R. Seidel. *Galvanotechnik* **2004**, 102(7), 1724-1730.
  - [109] L. Yuangang, Z. Wei, L. Jiuqing. *Surface Engineering* **2003**, 19, 345-350.
  - [110] A. R. Phani, F. J. Gammel, T. Hack. *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 3299-3306.
  - [111] A. R. Phani, F. J. Gammel, T. Hack, H. Haefke. *Materials and Corrosion* **2005**, 56(2), 77-82.
  - [112] F. H. Cao, J. L. Cao, Z. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao. *Materials and Corrosion* **2007**, 58(9), 696-703.
  - [113] L. Landau, B. Levich. *Acta Physicochimica U. R. S. S.* **1942**, XVII(1-2), 42-54.