

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 19082 BG

Thema

Nanopartikel-modifizierte Anodisierschichten mit erhöhter Alkalibeständigkeit

Berichtszeitraum

01.04.2016 - 31.05.2019

Forschungsvereinigung

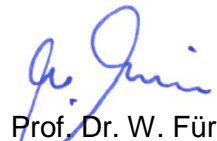
DECHEMA e.V.

Forschungsstelle(n)

Forschungsstelle 1: DECHEMA-Forschungsinstitut

Forschungsstelle 2: Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)

Frankfurt am Main, 31.08.2019


Prof. Dr. W. Fürbeth


Dr. Michael Schneider

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiter der
Forschungsstelle(n)

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Ziele

Es soll ein Anodisierverfahren auf Basis des Schwefelsäureanodisierens (SAA) für Aluminiumwerkstoffe entwickelt werden, welches sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit der gebildeten Anodisierschichten gegen alkalische Medien auszeichnet. Zu diesem Zweck soll das Porendesign auf die nachfolgende Behandlung abgestimmt werden. Dies erfordert eine Variation der Porengröße und -form, welche sich durch Anpassung des Strom-Spannungsregimes, der Temperatur und Badzusammensetzung einstellen lässt. Mit Hilfe einer Nachbehandlung auf Basis chemischer Nanotechnologie soll anstelle des üblichen hydrothermalen Verdichtens eine alkalibeständige Imprägnierung auf die Anodisierschicht aufgebracht werden, die den Korrosionsschutz auch unter alkalischen Bedingungen aufrechterhält. Hierbei sollen ZrO_2 -Nanopartikeln verwendet werden, die im Sinne einer Imprägnierung zu einem Porenverschluss und gegebenenfalls auch zu einer Versiegelung der Anodisierschicht führen und so die Korrosionsbeständigkeit auch unter alkalischen Bedingungen erhöhen. Gleichzeitig bietet dieses Verfahren jedoch auch die Möglichkeit, andere Funktionalitäten wie Hydrophobizität, Härte oder Verschleißfestigkeit gezielt einzustellen.

Ergebnisse

Die Variation des Porendurchmessers beim Anodisieren wurde umfangreich untersucht. Die Schwefelsäure bietet gegenüber anderen Säuren ein relativ kleines Prozessfenster bei der Variation des Porendurchmessers. Durch Absenken der Konzentration und durch Steigerung der Spannung beim Anodisieren können Poren mit konstantem Durchmesser bis ca. 40 nm realisiert werden. Durch Mischungen mit anderen Säuren können noch größere Durchmesser erzielt werden. In reiner Phosphorsäure können Porendurchmesser über 150 nm erreicht werden. Es konnten stabile Zirkonoxid-Dispersionen mit einer Partikelgröße von 40 nm aus einem Pulver unter Verwendung von Dolapix PC 75 hergestellt werden. Phosphorsäureanodisierschichten konnten erfolgreich mittels Tauchbeschichtung imprägniert werden, d.h. es konnte sowohl eine Oberflächenbeschichtung als auch Verfüllung der Poren realisiert werden. Für Schwefelsäureanodisierschichten wurde für die Tauchbeschichtung auf eine kommerzielle Zirkonoxid-Dispersion mit 5-10 nm Partikelgröße zurückgegriffen. Hier konnte eine Oberflächenbeschichtung jedoch keine Verfüllung der Poren realisiert werden. Durch die Zirkonoxid Nanopartikel konnte eine Steigerung der Alkalibeständigkeit gegenüber „klassischen“ Schwefelsäureanodisierschichten festgestellt werden.

Nachfolgend werden die Ergebnisse im Einzelnen ausführlich dargestellt.

Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminium
DLS	Dynamic light scattering
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
FIB	Focused Ion Beam
FST	Forschungsstelle
Gew. %	Gewichtsprozent
HSA	Hartanodisieren
M	Molar (mol/L)
min	Minute
mol	Stoffmenge
NHE	Normalwasserstoffelektrode
OCP	Open circuit potential
PAA	Phosphoric Acid Anodising
PEO	Plasmaelektrolytische Oxidation
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAA	Sulfuric Acid Anodising
Zn	Zink
Ω	Ohm

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	5
2	Stand der Forschung	5
2.1	Anodisieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen	5
2.2	Imprägnierung von Anodisierschichten	7
2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem IGF-Vorhaben 321 ZBG	9
3	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (DFI)	10
3.1	Entwicklung und Herstellung geeigneter Sole und Dispersionen	10
3.2	Schichtanalytik an Schichtoberflächen und Kryobrüchen	15
3.3	EIS an imprägnierten Anodisierschichten	18
4	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (IKTS)	20
4.1	Vorbemerkung	20
4.2	Anodisierung und elektrochemische Untersuchung des Anodisierprozesses	21
4.3	Untersuchungen zur gezielten Einstellung der Porenstruktur	27
4.4	Schichtanalytik an Schichtoberflächen und Kryobrüchen	32
4.5	EIS an (nicht)imprägnierten Proben	35
4.6	Beschleunigte Korrosionsprüfverfahren	38
4.7	Konventionelle elektrochemische Messungen	39
5	Zusammenfassung	42
6	Liste eigener Veröffentlichungen	43
7	Schutzrechte	43
8	Bezug zum Verwendungsnachweis	43
9	Förderhinweis	43
10	Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts	43
11	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	44
12	Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen	45
13	Literaturverzeichnis	45

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Aluminium und Al-Legierungen werden heutzutage nicht nur im Automobil- und Flugzeugbau, sondern auch im Bauwesen zur Verkleidung von Fassaden, Fenstern usw. verwendet. Um den Werkstoff vor Korrosion zu schützen, wird die Oberfläche häufig anodisiert, wodurch die native bzw. dünne Oxidschicht künstlich verdickt wird. Die dadurch erzeugte Oxidschicht ist mehrere Mikrometer dick und besitzt eine Porenstruktur. Die einzelnen Poren besitzen einen Durchmesser der im ein- bis dreistelligen Nanometerbereich liegt (abhängig vom Anodisierverfahren). Um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen werden die vorhandenen Poren in der Regel in einem weiteren Prozessschritt heiß (Wasserdampf) oder kalt (chemisch) verschlossen. Das so verdichtete Aluminiumoxid (Passivschicht) ist jedoch nur bis zu einem pH-Wert von ca. 8,5 stabil, wodurch wiederkehrende Reinigung mit stark basischen Reinigungschemikalien (bis zu pH 13.5) zu einem korrosiven Angriff der Oberfläche führt. Von Anwenderseite wird aber eine hinreichende Langzeitbeständigkeit von anodisiertem Aluminium und Al-Legierungen gegenüber alkalischen Medien gefordert.

Das Ziel des laufenden Projekts ist es, ein Anodisierverfahren auf Basis des Schwefelsäureanodisierens (SAA) zu entwickeln, welches eine anschließende Imprägnierung mittels chemischer Nanotechnologie zulässt, um die Beständigkeit gegenüber stark alkalischen Medien zu erhöhen. Durch die Modifizierung der Anodisierparameter (Strom-Spannungsregime, Temperatur und Badzusammensetzung) soll direkt Einfluss auf die Porenmorphologie genommen werden, so dass Porendurchmesser und -form für die nachfolgende Imprägnierung optimiert sind. Die Imprägnierung soll unter Verwendung von wässrigen nanopartikulären Zirkoniumdioxid-Dispersionen erfolgen, da Zirkoniumdioxid eine hohe Beständigkeit gegenüber starken Säuren und Basen besitzt.

In den folgenden Kapiteln sollen die theoretischen Grundlagen gelegt bzw. die Ergebnisse der beiden Forschungsstellen vorgestellt werden.

2 Stand der Forschung, Lösungsansätze

2.1 Anodisieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen

Es gibt eine Vielzahl von Anodisierverfahren für Aluminium und Aluminiumlegierungen. Die größte Verbreitung haben Verfahren auf Basis von Schwefelsäure (GS-, WS-, GSX-Verfahren), Oxalsäure (GX-, WX-, WGX-Verfahren), Phosphorsäure oder Chromsäure gefunden [Jeli97, Gaid96]. In der Luftfahrt werden heutzutage auch Verfahren auf Basis von Phosphor-Schwefelsäure sowie Weinsäure eingesetzt [Bene15].

Nach allgemein akzeptierter Auffassung besteht die Oxidschicht, die bei technischen Anodisierverfahren entsteht, aus einer amorphen, porenfreien Sperrschicht aus Al_2O_3 , die -

abhängig von der Anodisierspannung - nur wenige Nanometer (1,5 nm/V) dick ist. Darüber befindet sich eine offenporöse Deckschicht aus Al-hydroxiden und/oder -oxyhydroxiden, die üblicherweise eine Dicke zwischen 2-40 µm aufweist, vereinzelt auch eine Schichtdicke von bis zu 150 µm [AITb83, Jeli97, Gaid96]. Diese Oxide bilden häufig sehr geordnete Strukturen mit kolumnaren, senkrecht zur Al-Oberfläche wachsenden Zellen und Poren [Kell53]. Durch eine geeignete Variation der Bad- und/oder Anodisierparameter können diese Poren auf ihrer ganzen Länge oder partiell aufgeweitet werden [Shea97].

Diese Vorstellung ausschließlich kolumnarer Porenstrukturen trifft jedoch nicht in jedem Fall zu. So haben eigene Untersuchungen gezeigt, dass auf hochfesten AlCuMg-Legierungen sehr regellose Porenstrukturen entstehen können [Schn08]. In der Literatur wird beschrieben, dass sich insbesondere das Element Cu zunächst an der Phasengrenze Metall/Oxid anreichert [Solo80, Haba95, Paez96]. Während des Anodisierprozesses wandern Cu^{2+} -Ionen dann rascher durch das anodisch gebildete Oxid als Al^{3+} -Ionen. Dies führt zur Bildung sogenannter „flaws“, also Bereiche erhöhter Elektronenleitfähigkeit, über denen dann Sauerstoffentwicklung möglich ist [Shim96, Paez97]. Das könnte zu einer Störung der Oxidschicht führen und die Unterschiede bei der Strukturbildung auf technisch reinem Aluminium im Vergleich zu den heterogenen Gefügen hochfester Aluminiumwerkstoffe erklären. Diese „flaws“ sind auch für das Korrosionsverhalten von hoher Bedeutung, da an ihnen Elektronentransferreaktionen (z. B. Sauerstoffreduktion) ablaufen können und damit die Schutzwirkung sinkt.

Die Porendurchmesser der Oxidschichten sind immer nanoskalig, unterscheiden sich je nach Verfahren aber deutlich. So beobachtet man Porendurchmesser von 30-40 nm bei Phosphorsäureanodisierschichten, dagegen nur 10-20 nm bei Schwefelsäureanodisierschichten. Dieser Unterschied hat bereits erheblichen Einfluss beispielsweise auf die Adhäsions- und die Korrosionseigenschaften. Insbesondere wenn der Korrosionsschutz verbessert werden soll, muss deshalb eine Nachverdichtung der offenporigen Oxidschichten erfolgen. Damit kann eine deutliche Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung erreicht werden.

Im Laufe der Jahrzehnte haben sich die verschiedensten Verdichtungsverfahren entwickelt. Die wichtigsten Verfahren sind:

- Verdichten in Heißwasser
- Wasserdampfverdichten
- Verdichten mit Nickel- oder Kobaltacetat

Sie basieren auf einer Hydratation des Al_2O_3 , welche, verbunden mit einer Volumenvergrößerung, zum Verschließen der Poren führt. Die Eigenschaften so verdichteter

Schichten können durch die unterschiedlichen Verdichtungsbäder in bestimmten Grenzen variiert werden [Jeli97].

2.2 Imprägnierung von Anodisierschichten

Alternativen zu den bislang etablierten Verfahren bestehen in den sogenannten Imprägnierverfahren. Man macht sich dabei den Umstand zu Nutze, dass die Anodisierschichten aufgrund der bereits erwähnten Porigkeit und Mikrostruktur sehr saugfähig sind (Kapillarwirkung). Daher können Flüssigkeiten gut eindringen, die Oxidschicht versiegeln und ihr gleichzeitig neue Funktionalitäten verleihen. Da keine chemischen Reaktionen mit der Oxidschicht oder dem Grundmetall ablaufen, ist es möglich, die Poren nicht verdichtbarer Anodisierschichten (z. B. solche aus dem Phosphorsäureanodisieren) zu verschließen. Bekannt ist das Imprägnieren mit Lacken, insbesondere durch elektrophoretische Verfahren (z. B. Honnylite-Prozess) und einige Spezialverfahren für bestimmte Anwendungszwecke (z. B. mit Vaseline) [Jeli97]. Auch die Anwendung der Sol-Gel-Technik zur Funktionalisierung optischer Eigenschaften von Aluminiumoxidschichten kann unter diese Imprägnierverfahren gerechnet werden [Molc03].

In neueren Arbeiten wird die nanoporöse Struktur der Anodisierschichten als Template zur Erzeugung von Nanostrukturen [Masu03], als Träger für Katalysatoren mit großer spezifischer Oberfläche [Mats00] oder zur Erzeugung von Membranfiltern genutzt [Kyot02]. Hierbei spielt bereits die Einbringung von Nanopartikeln in die Porenstruktur eine große Rolle.

Die gezielte Modifikation von Anodisierschichten durch Nanopartikel bzw. mit Hilfe der Sol-Gel-Technik wurde in jüngster Zeit nur ansatzweise untersucht. Hirai et al. berichteten, dass die Poren einer Anodisierschicht auf Aluminium durch Tauchen mittels Zirkonoxid verschlossen werden können [Hira98+99]. Im Wesentlichen wurde hierbei allerdings eine oberflächliche Schicht ausgebildet, während nur eine geringe Belegung der Porenwände stattgefunden hat. Als Grund wurde die zu geringe Packungsdichte durch den Tauchprozess angeführt. In [Wata01] wurde vor der Anodisation auf Aluminiumproben mittels Sol-Gel-Technik eine dünne SiO_2 -Schicht auf der Oberfläche aufgebracht, wodurch dann ein Al-Si-Mischoxidfilm mit wesentlich größerer Defektfreiheit und um 20% größerer elektrochemischer Kapazität ausgebildet wurde. Um die Alkalibeständigkeit von anodisiertem Aluminium zu verbessern, tauchten Sato et al. Proben mehrfach in ein SiO_2 -Sol [Sato02]. Hierbei wurde sowohl SiO_2 in die Poren eingebaut, als auch eine Siliziumoxidschicht auf der Oberfläche ausgebildet, und es konnte eine signifikante Verbesserung der Beständigkeit gegenüber der Heißdampfverdichtung erzielt werden. Ein ähnlicher Ansatz findet sich bei [Zema03], wobei hier das Sol-Gel-Verfahren mit Al_2O_3 , also artgleich zur Anodisierschicht, durchgeführt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Beständigkeit gegen atmosphärische Korrosion im Vergleich zur

Heißdampfverdichtung erhöht wurde, allerdings blieb unklar, ob die Poren tatsächlich gefüllt wurden, oder ob nur eine zusätzliche Oxidschicht aufgebracht werden konnte.

Die Elektrophoretische Deposition (EPD) ist eine gängige Methode, um Partikel auf Oberflächen leitfähiger Substrate abzuscheiden und somit Schichten aus Polymeren, Keramiken oder Metallen zu erzeugen [Sark96]. Sie wurde in jüngerer Zeit auch bereits zur Abscheidung von Nanopartikeln verwendet [Kish94, Nish95, Hase99, Kusd14], so auch in früheren Arbeiten der Forschungsstelle 1 dieses Antrages [Fürb03+04a-c, Nguy02]. Als Vorteil hat sich hierbei die Erzielung einer besonders hohen Packungsdichte erwiesen, die es ermöglicht, rissfreie Schichten im Mikrometerbereich zu erzeugen. Mehrere Gruppen haben diese Methode verwendet, um in Eloxalschichten oder in porösen Membranen Metalloxid-Nanofasern zu erzeugen [Limm01+02, Wang02a+b, Lin03]. Auf der anderen Seite gibt es nur wenige Arbeiten, die sich der EPD zur Fixierung von Metalloxid-Nanopartikeln in porösen Oxidschichten bedienen. Kamada et al. untersuchten die elektrophoretische Abscheidung von SiO_2 -Nanopartikeln auf unterschiedlich anodisierten Aluminiumoberflächen [Kama04]. In die Poren von Phosphorsäure-Anodisierschichten konnten die Nanopartikel leicht eingebracht werden, während sie bei Schwefelsäure-Anodisation aufgrund der geringeren Porengröße nur auf der Oberfläche der Oxidschicht abgeschieden werden konnten. Die Eigenschaften der derart modifizierten Oxidschichten wurden allerdings nicht näher untersucht. Zur Entwicklung und Charakterisierung einer Methode zur Modifikation von Anodisierschichten durch Einbau von Nanopartikeln besteht also noch großer Forschungsbedarf.

Die Expertise hierzu ist im vorliegenden Projektverbund aufgrund früherer gemeinsamer Arbeiten im Rahmen der IGF gegeben (IGF-Vorhaben 195 ZN und 321 ZBG). In diesen Vorhaben ging es ebenfalls um die Einbringung von Nanopartikeln in die Porenstruktur von Anodisierschichten. Zielanwendung war damals der Flugzeugbau, so dass die Basis das Phosphorsäureanodisieren darstellte. Da hier neben dem Korrosionsschutz auch eine gute Verklebbarkeit gefordert ist, war es Ziel der Vorhaben, durch den Nanopartikeleinbau in die Poren eine Erhöhung der Barrierewirkung zu erzielen, ohne jedoch die Porenstruktur ganz zu verlieren. Hierzu ist es in den damaligen Arbeiten gelungen, das Anodisierverfahren so zu modifizieren, dass SiO_2 -Nanopartikel durch einen einfachen Tauchprozess in die Poren eingelagert werden konnten. Über die Parameter des Imprägnierverfahrens konnte dann die Füllhöhe der Poren so eingestellt werden, dass sowohl die Korrosionseigenschaften als auch die Klebfestigkeit zum Chromsäureanodisieren als Benchmark vergleichbar gestaltet werden konnten.

2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem IGF-Vorhaben 321 ZBG

Im Vorläuferprojekt (IGF-Vorhaben 321 ZBG) wurde ein modifizierter Phosphorsäureanodisierprozess (MPAA-Prozess) entwickelt und mit einer nachfolgenden Imprägnierung auf der Grundlage chemischer Nanotechnologie kombiniert, um einerseits einen erhöhten Korrosionsschutz zu gewährleisten andererseits eine Weiterverarbeitung mittels Verkleben zu ermöglichen. Das Verfahren konnte an einer Kleinanodisieranlage für industriennahe Versuche hinsichtlich Robustheit und Parameterfenster für die Al-Legierungen AA1050 und AA5005 optimiert werden.

Die im Labormaßstab gefundenen Zusammenhänge zwischen Feststoffgehalt und Ziehgeschwindigkeit beim Imprägnieren von anodisiertem AA1050 konnten auch auf der Kleinanodisieranlage reproduziert werden. Eine Verfüllung der Poren der Legierung AA5005 ist ebenfalls unter den gewählten Bedingungen möglich. Durch konventionelle Sealing-Verfahren konnten die Schichten nicht vollständig verschlossen werden.

Mit Hilfe der modifizierten Phosphorsäureanodisierschichten (MPAASchichten) ist es möglich, die Barrierschichtwirkung der Anodisierschichten zu verbessern und somit die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Desweiteren wurden die Poren durch die Imprägnierung nicht vollständig verfüllt, um gute Adhäsionseigenschaften für die Strukturklebung zu erhalten. Außerdem wurde eine elektrophoretische Abscheidung als Imprägnierverfahren untersucht.

Als Imprägniermedien wurden partikuläre SiO_2 -Sole, polymere SiO_2 -Sole und eine kommerzielle SiO_2 -Dispersion verwendet. Die Imprägnierung mit der kommerziellen Dispersion mittels Tauchbeschichtung ist besonders geeignet, da sich mit dieser Imprägnierung der Porengrund dicht mit Partikeln verfüllen lässt und gleichzeitig die oberflächennahen Bereiche offen bleiben. Die Einflussparameter auf diesen Prozess wurden bestimmt. Durch Variation der Ziehgeschwindigkeit und des Feststoffgehaltes lässt sich die Höhe der Porenverfüllung gezielt steuern. In Abhängigkeit des pH-Wertes werden entweder nur Partikel im Porengrund eingelagert oder es werden zusätzlich in den oberflächennahen Porenbereichen Partikel an den Porenwänden abgeschieden, ohne dass in diesen Bereichen signifikante Anteile des Porenvolumens ausgefüllt sind. Moderate Temperatur- und Tauchzeitunterschiede beeinflussen dagegen die Einlagerung der Partikel nicht.

Die Schichteigenschaften wurden mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und Zug-Scher-Versuchen untersucht. Die Impedanzuntersuchungen zeigen, dass sich die Barrierschicht zwar nicht direkt durch die Einlagerung von SiO_2 -Partikeln verstärken lässt, aber die Partikel eine Ausheilung der Barrierschicht bewirken und somit eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung zu erwarten ist. Die Adhäsionseigenschaften des Schichtsystems sind vielversprechend, da der Grundwerkstoff vor Versagen der Klebeverbindung plastisch verformt wird und zudem das Versagen in einigen Fällen sogar im Grundwerkstoff erfolgt.

3 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (DFI)

3.1 Entwicklung und Herstellung geeigneter Sole und Dispersionen

Die durch FST2 hergestellten Anodisierschichten (SAA @ AA1050) sollen zur Erhöhung der Alkalistabilität mittels Tauchbeschichtung mit einer wässrigen ZrO_2 -Dispersion imprägniert werden. Zu diesem Zweck wurden kommerzielle erhältliche ZrO_2 -Nanopartikel (Xuan Cheng Jing Rui New Materials Co. Ltd, Primärpartikelgröße 5 nm) in Reinstwasser mittels Ultraschallfänger dispergiert und deren Zetapotential bzw. die Partikelgröße mittels Dynamic Light Scattering (DLS) gemessen. Alle Chemikalien wurden in p.a. Qualität bestellt und wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufbereitung verwendet. Da die Partikel noch saure Verunreinigungen enthielten (Edukt/Nebenprodukt von der Herstellung), musste vorher eine Aufreinigung durchgeführt werden (Dispergieren/Neutralisieren/Filtrieren). Die gereinigten Partikel wurden anschließend getrocknet und für die weiteren Versuche eingesetzt. Um eine höhere Stabilität der Dispersion zu erzielen, wurden zwei Additive (Dolapix CE 64, Dolapix PC 75 vgl. Abb. 3.1.1) getestet, die auch für die Herstellung von Schlickern in der Keramikindustrie Verwendung finden. Die Additive bestehen hauptsächlich aus einem Polyelektrolyt und sollen, sowohl das Reagglomerieren unterdrücken, als auch die Viskosität der Dispersion herabsetzen, so dass kleine Partikel stabilisiert werden und ein besseres Eindringen in die Poren der Anodisierschicht möglich ist.



Abb. 3.1.1: Dolapix CE 64 und Dolapix PC75 von Zschimmer & Schwarz.

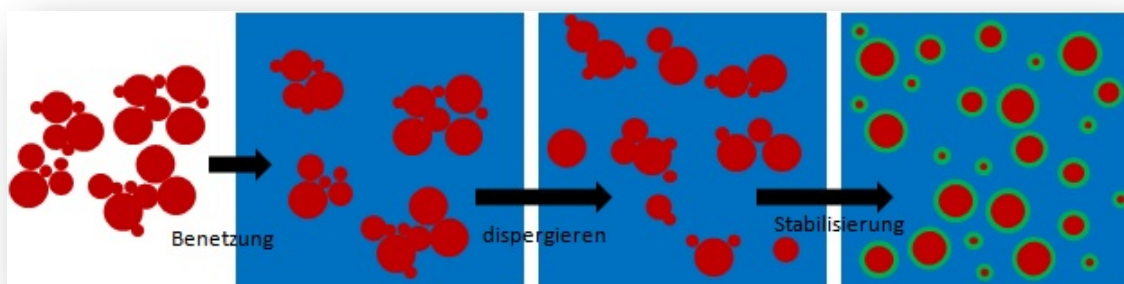


Abb. 3.1.2: Schematische Darstellung von der Herstellung einer Dispersion aus einem Pulver, einem flüssigen Medium und einem Stabilisator.

Abbildung 3.1.2 zeigt die Herstellung einer stabilisierten Dispersion aus einem Pulver. Hierfür werden die Partikel in der Regel in einem flüssigen Medium (z. B. Reinstwasser) mittels Ultraschall dispergiert. Es erfolgt zunächst eine Benetzung der Partikeloberfläche mit dem

flüssigen Medium, anschließend werden die Agglomerate durch die Energie des Ultraschalls aufgebrochen, so dass kleinere Agglomerate entstehen. Um eine Reagglomeration zu unterdrücken bzw. die Partikel weiter, bis hin zur Primärpartikelgröße, zu separieren kann ein Stabilisator (z. B. Dolapix) hinzugegeben werden, der sich auf die Partikeloberfläche legt und so die Abstoßung der Partikel untereinander erhöht. Durch die Messung des Zetapotentials kann die Stabilität der Dispersion bestimmt werden. Dispersionen mit einem Zetapotential > 130 mV gelten als stabil [Riddi68].

Die verwendeten ZrO_2 -Nanopartikel wurden in Reinstwasser mittels Ultraschall für 20 min. dispergiert (0.5 Gew.%). Anschließend wurden Zetapotential und Partikelgröße mittels DLS gemessen (vgl. Abb. 3.1.3). Außerdem wurden verschiedene Konzentrationen der beiden Dolapix Additive (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 und 1.0 Gew.% bezogen auf den ZrO_2 Feststoffgehalt) unter Variation des pH-Wertes untersucht. Für die hergestellten Dispersionen konnte im Maximum eine Partikelgröße von ~ 150 nm gemessen werden.

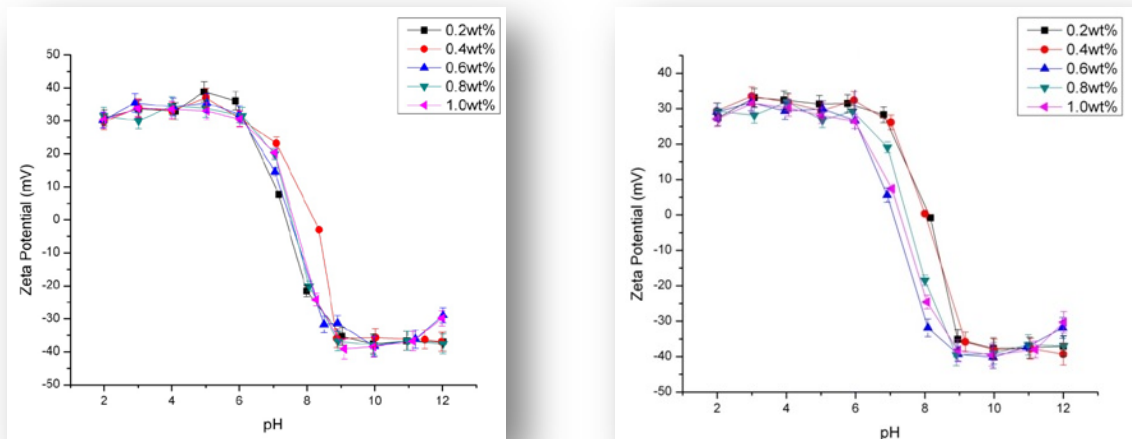


Abb. 3.1.3: Zetapotential-Messungen von ZrO_2 -Nanopartikeln (0.5 Gew.%, Xuan Cheng Jing Rui New Materials Co. Ltd) in Reinstwasser unter Variation des pH-Wertes bzw. der Dolapix Konzentration; links Dolapix CE 64 und rechts Dolapix PC 75.

Außerdem wurden die Partikel mittels FE-REM untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Partikel nicht den Spezifikationen (Partikelgröße 50-100 nm anstatt 5 nm) des Herstellers entsprachen (vgl. Abb. 3.1.4). Aus diesem Grund wurden die Partikel nicht weiter verwendet und auf einen anderen Hersteller zurückgegriffen.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurden für die Imprägnierung der offenporigen SAA-

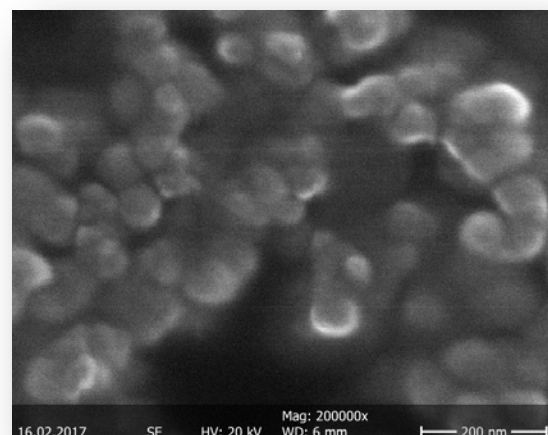


Abb. 3.1.4: FE-REM-Aufnahme der ZrO_2 -Partikel.

Anodisierschichten ZrO_2 -Nanopartikel der Firma PlasmaChem GmbH (Primärpartikelgröße 5-25 nm) verwendet. Diese wurden ebenso wie die zuvor verwendeten Nanopartikel in Reinstwasser (0.5 Gew.%) mittels Ultraschallfänger dispergiert und deren Zetapotential bzw. die Partikelgröße mittels DLS gemessen (vgl. Abb. 3.1.5 und 3.1.6).

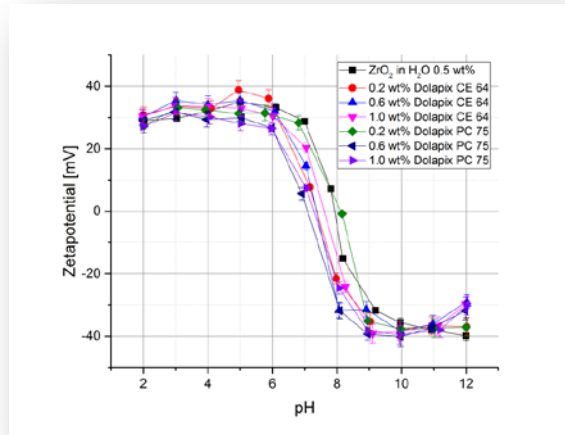


Abb. 3.1.5: Messung des Zetapotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Dolapix Konzentration.

Durch Zugabe von 0.8-1.0 Gew.% Dolapix PC 75 bei einem pH-Wert von 9 konnten die stabilsten Dispersionen (Zetapotential ~ -40 mV) erzeugt werden. Die Partikelgrößen liegen dabei im Maximum bei etwa 60 nm, es werden aber auch Partikelgrößen unterhalb von 40 nm gemessen.

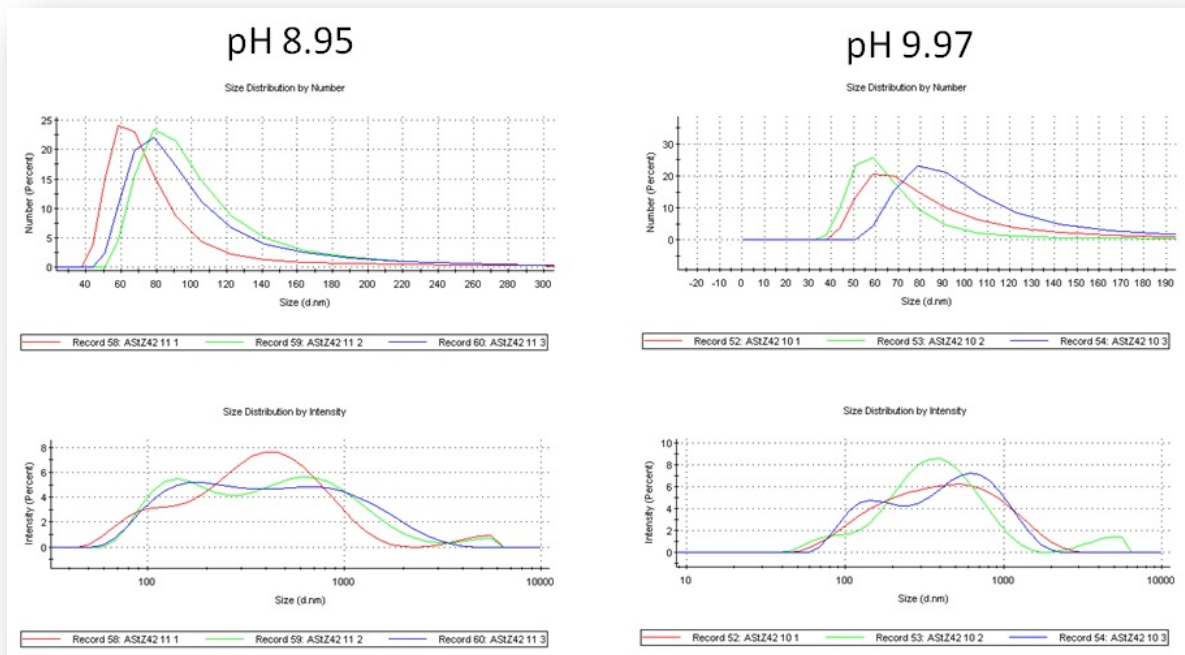


Abb. 3.1.6: DLS-Messung einer ZrO_2 -Dispersion mit 1.0 Gew.% Dolapix PC 75 bei einem pH-Wert von ~ 9 (links) und ~ 10 (rechts).

Desweiteren wurden die Nanopartikel mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, um die vom Hersteller angegebene Partikelgröße zu verifizieren. Die Größe der ZrO_2 -Nanopartikel stimmt mit den Herstellerangaben überein.

Dessen ungeachtet konnten die Nanopartikel durch Einwirkung des Ultraschallfingers nicht bis zur Primärpartikelgröße dispergiert werden. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die über den Ultraschall eingetragene Energie nicht für eine vollständige Separation der Partikel ausreicht. Um die noch in der Dispersion vorhandenen Agglomerate weiter aufzubrechen wurde ein Ultraschallfinger mit einem speziellen Reaktor verwendet, der es ermöglicht, unter Überdruck zu beschallen, so dass sehr hohe Ultraschalleistungen von bis zu 1.5 kV abgerufen werden können. Dadurch konnte die Partikelgröße zwar weiter reduziert (Maximum bei ~ 40 nm) werden, jedoch erfolgte danach eine rasche Reagglomeration.

Da für eine erfolgreiche Imprägnierung die Partikelgröße nur etwa $1/5$ des Porendurchmessers (SAA-Porendurchmesser 5-25 nm) betragen darf, damit sich die Partikel in die Pore einlagern, werden Dispersionen mit einer Partikelgröße von 1-5 nm benötigt. Größere Partikel werden auf Grund von sterischen bzw. elektrostatischen Effekten nicht in die Porenstruktur der Anodierschicht eingelagert.

Für die weiteren Untersuchungen wurde eine Test-Dispersion der Firma Alfa Aesar verwendet. Diese besitzt einen Feststoffanteil von 20 Gew.%, ist mittels Essigsäure stabilisiert und weist demzufolge einen pH-Wert von ca. 3.5 auf. Die Partikelgröße liegt laut Hersteller bei 5-10 nm. FE-REM-Untersuchungen zeigten allerdings, dass der Großteil der Partikel eine Größe von ca. 10 nm besitzt (vgl. Abb. 3.1.7). Dadurch wurden nur vereinzelt Nanopartikel in den Poren eingelagert (vgl. Kap. 3.2).

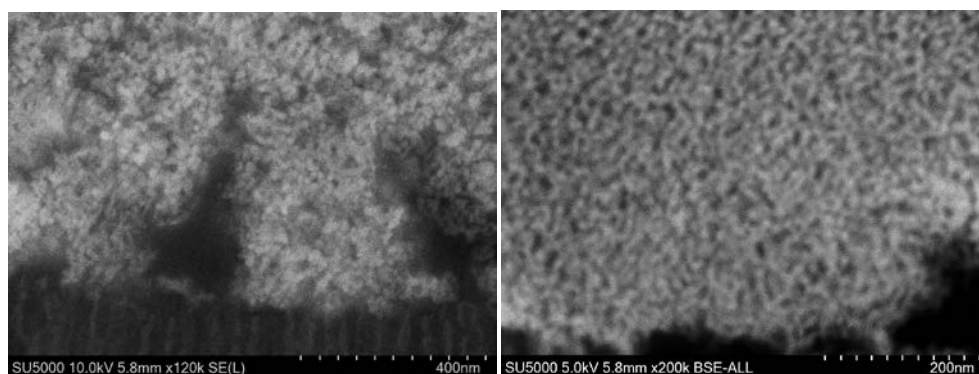


Abb. 3.1.7: FE-SEM Aufnahmen der verwendeten ZrO_2 -Nanopartikeldispersion (Alfa Aesar) auf der Anodierschicht nach Imprägnierung (links SE-Bild und rechts BSE-Bild).

Zusätzlich wurde untersucht, inwiefern ein Mahlen von ZrO_2 - μ m-Partikeln mittels Ultraschall möglich ist, um Kosten für die relativ teuren ZrO_2 -Nanopartikel einzusparen. Grundsätzlich ist ein Mahlen von ZrO_2 - μ m-Partikeln aus Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt (> 20 Gew.%)

möglich, jedoch wird eine breite Partikelgrößenverteilung bis in den zweistelligen nm-Bereich erhalten (vgl. Abb. 3.1.8).

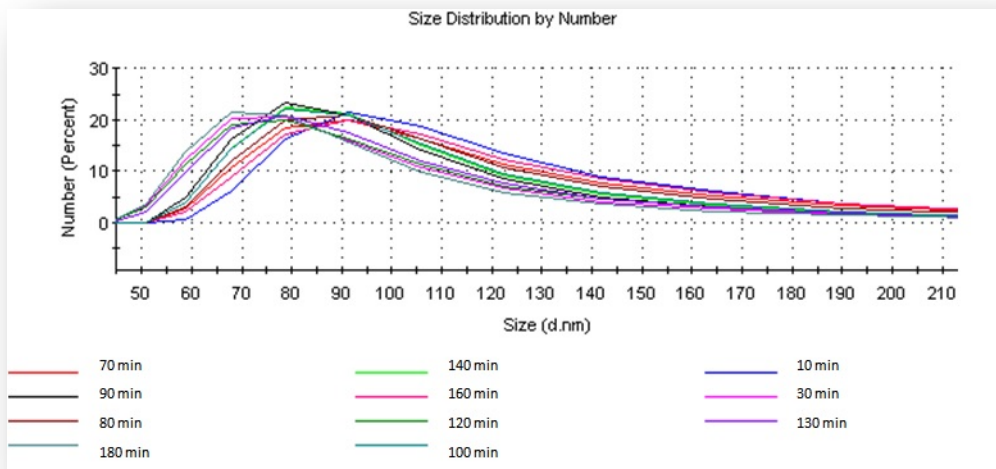


Abb. 3.1.8: Größenverteilung der ZrO₂ µm-Partikel (Sigma-Aldrich) nach dem Mahlen mittels Ultraschallfinger.

An Hand der FE-REM Bilder ist ersichtlich, dass durch die Einwirkung von Ultraschall eine Änderung der Partikelmorphologie bewirkt wird bzw. sich die Partikelgröße verringert (vgl. Abb. 3.1.9). Durch Mahlen mittels Ultraschall konnte jedoch nicht die erforderliche Partikelgröße erzeugt werden.

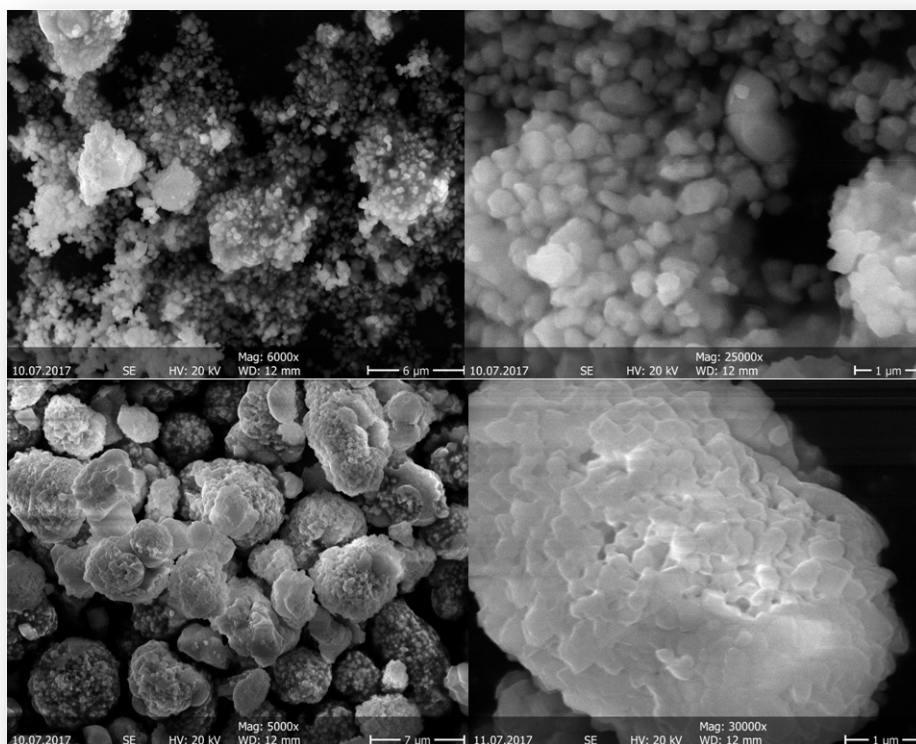


Abb. 3.1.9: FE-REM Bild von ZrO₂ µm-Partikeln (Sigma-Aldrich) nach dem Mahlen mittels Ultraschall.

3.2 Schichtanalytik an Schichtoberflächen und Kryobrüchen

Zu Beginn des Projekts wurden zunächst in Phosphorsäure anodisierte Proben (PAA @ AA1050) verwendet, da diese einen größeren Porendurchmesser (~ 100 nm) haben und somit auch mit größeren Partikeln imprägniert werden können (vgl. Abb. 3.2.1). Es wurden nanopartikuläre ZrO_2 Tauchbeschichtungen (PlasmaChem GmbH) mittels Dip-Coater auf die anodisierten Proben aufgebracht.

Da die Anodisierschichten auf den PAA Proben bereits getrocknet waren, wurden die Proben zuvor unter Vakuum mit einer wässrigen NaOH behandelt, um einerseits die Poren zu „entlüften“ und für eine bessere Benetzung der Porenstruktur zu sorgen, andererseits um die Anodisierschicht zu konditionieren. Die Konditionierung mit einer wässrigen NaOH mit in etwa gleichem pH-Wert, wie die für die Tauchbeschichtung verwendeten ZrO_2 -Nanopartikel-Dispersionen, sollte einem Agglomerieren der ZrO_2 -Nanopartikel (Isoelektrischer Punkt bei pH 7) bei Kontakt mit der Substratoberfläche entgegenwirken. Es wurden Tauchbeschichtungen mit 15 mm/min aus Dispersionen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (20, 10 und 5 Gew.%) aufgebracht (vgl. Abb. 3.2.2-4). Für die unterschiedlichen Feststoffgehalte wurde die Test-Dispersion mit Reinstwasser verdünnt. Anschließend wurden die Proben getrocknet und Kryobrüche hergestellt, die mittels SEM untersucht wurden.

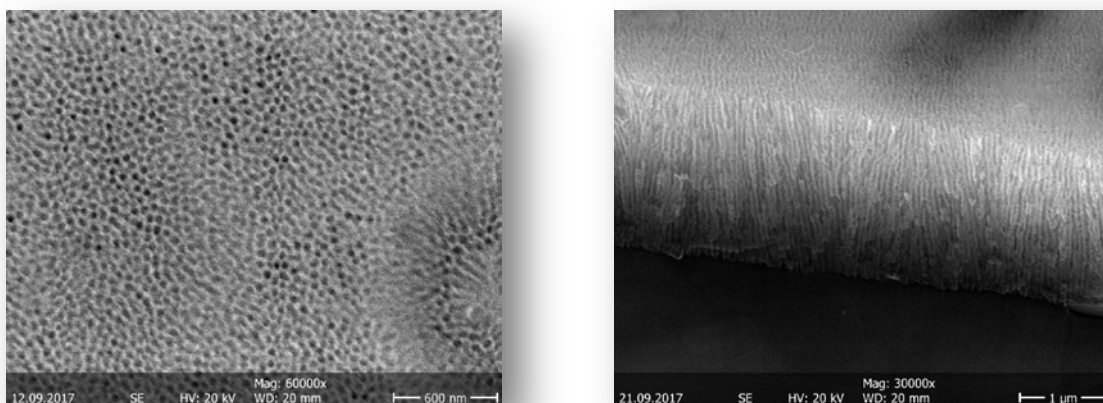


Abb. 3.2.1: PAA @ AA1050; links Porenstruktur von oben und rechts Porenstruktur nach Kryobruch.

Die bereits getrockneten Anodisierschichten lassen sich nur schlecht „entlüften“, so dass die Tauchbeschichtung direkt nach dem Anodisieren „nass-in-nass“ erfolgen sollte. Die Konditionierung der Anodisierschichten stellt einen entscheidenden Schritt dar, um die ZrO_2 -Nanopartikel in die Porenstruktur einlagern zu können und ein vorzeitiges Agglomerieren auf der Substratoberfläche zu unterdrücken. Bei Tauchbeschichtungen mit 20 und 10 Gew.% kommt es zu einer Deckschichtbildung (vgl. Abb. 3.2.5). Erfolgt die Tauchbeschichtung mit 5 Gew.% sind auf der Oberfläche nur einzelne Agglomerate zu erkennen. Die Kryobrüche der

mit 15 mm/min und 5 Gew.% getauchten Proben lassen eine Einlagerung der ZrO_2 -Nanopartikel in die Porenstruktur vermuten.

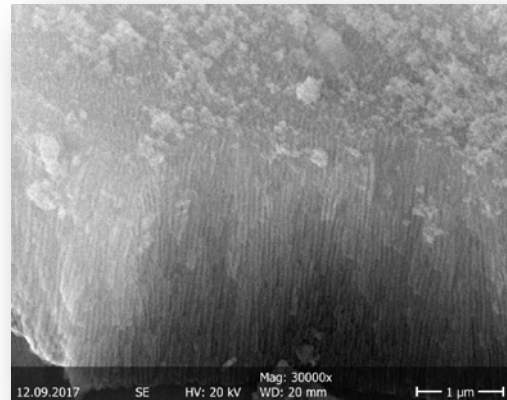
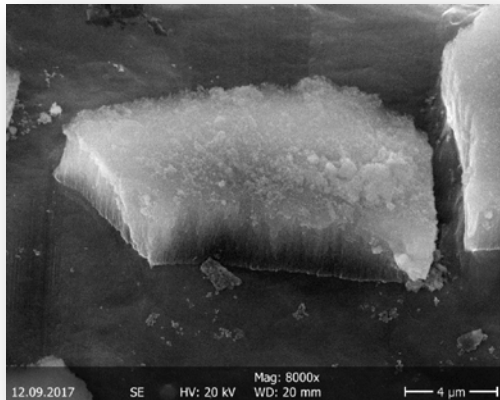


Abb. 3.2.2: ZrO_2 -Imprägnierung auf PAA @ AA1050 (pH 9.14, 20 Gew%, 15 mm/min).

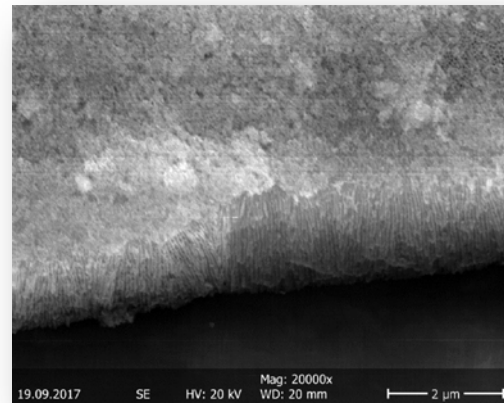
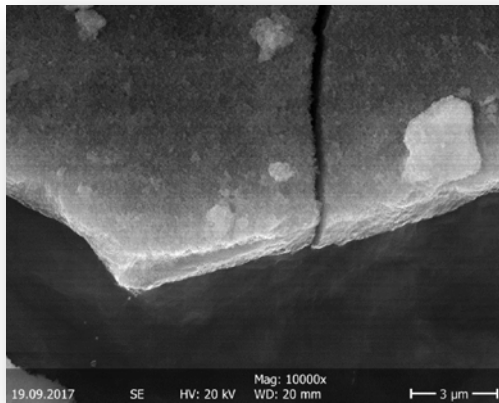


Abb. 3.2.3: ZrO_2 -Imprägnierung PAA @ AA1050 (pH 9.72, 10 Gew%, 15 mm/min).

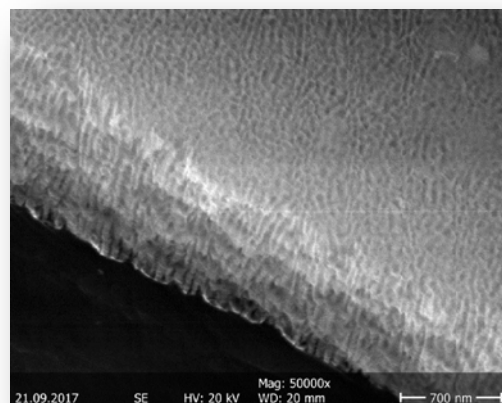
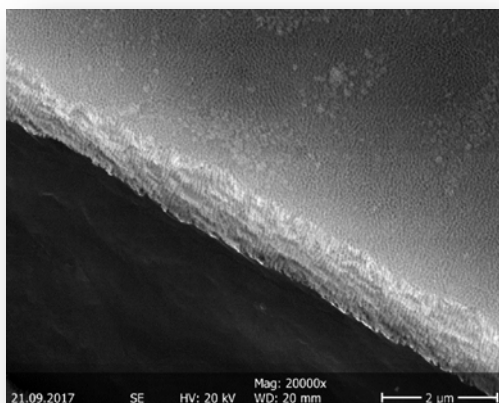


Abb. 3.2.4: ZrO_2 -Imprägnierung PAA @ AA1050 (pH 9.01, 5 Gew%, 15 mm/min).



Abb. 3.2.5: Makroskopische Aufnahme der tauchbeschichteten Proben; links (pH 9.14, 20 Gew%, 15 mm/min), mitte (pH 9.72, 10 Gew%, 15 mm/min) und rechts (pH 9.01, 5 Gew%, 15 mm/min).

Außerdem wurden mittels Ionenmühle die Porengänge freigelegt, um einen Eindruck von der Porenstruktur bzw. deren Verlauf zu gewinnen (vgl. Abb. 3.2.6). Durch die Verwendung einer Ionenmühle können sehr hochwertige Querschliffe erzeugt werden. Ferner wird der Eintrag von Partikeln in die Porenstruktur, wie er beim Schneiden, Schleifen und Polieren auftreten kann, vollkommen unterbunden. Die FE-REM Bilder zeigen, dass sich vereinzelt ZrO_2 -Nanopartikel in die Porenstruktur eingelagert haben, diese sind jedoch nur im oberen Teil der Anodisierschicht zu finden. Grund dafür ist einerseits die Größe der Partikel im Verhältnis zum Porendurchmesser, andererseits aber auch die Pore selbst.

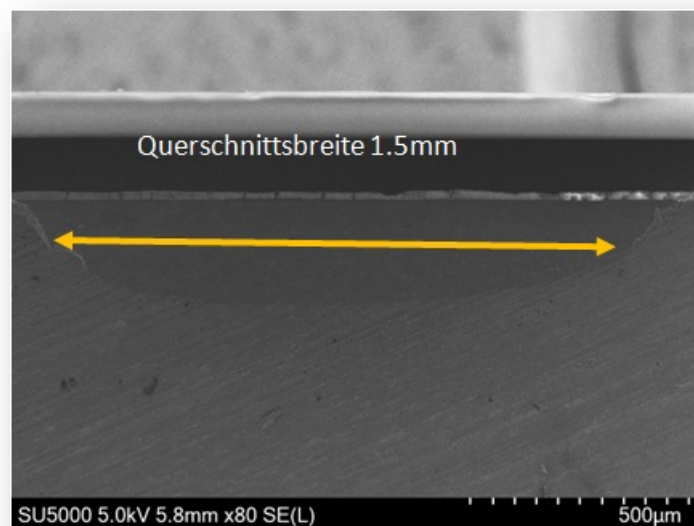


Abb. 3.2.6: Querschliff an PAA @ AA1050 nach Imprägnierung mit ZrO_2 -Nanopartikeln.

So zeigt sich im FE-REM Bild, dass die Poren Richtung Porengrund schmaler werden bzw. sich die Porenwände verdicken. Dadurch wird ein Einlagern von Nanopartikeln zusätzlich erschwert (vgl. Abb. 3.2.7-8).

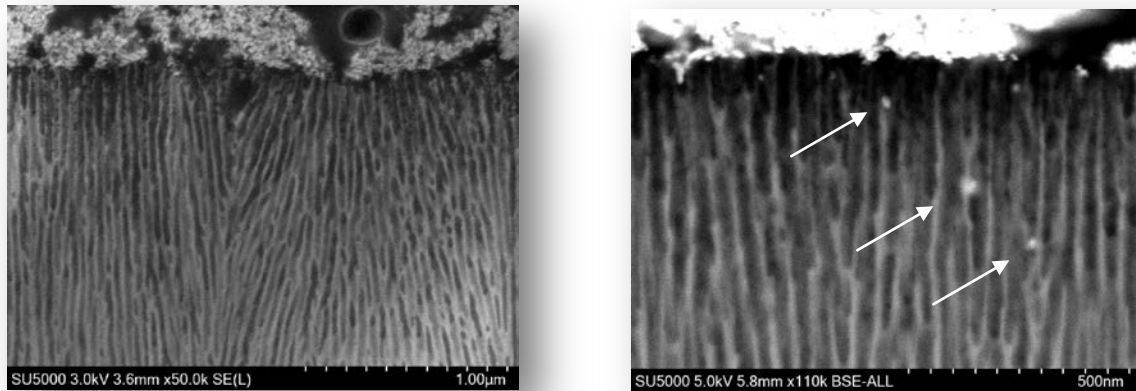


Abb. 3.2.7: FE-SEM Aufnahme der imprägnierten Anodisierschicht (links Kryobruch der Anodisierschicht, rechts vergrößerter Ausschnitt, die Pfeile markieren eingelagerte ZrO_2 -Nanopartikel).

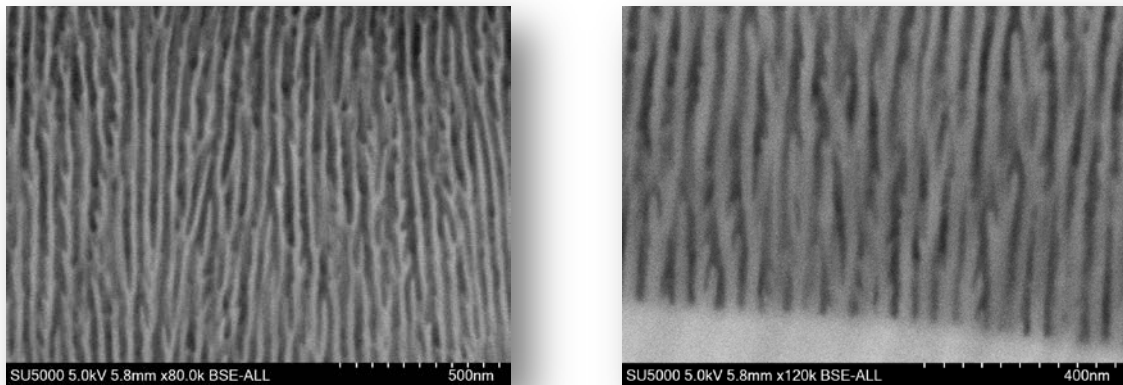


Abb. 3.2.8: Verlauf der Poren in der Anodisierschicht (links) und die Struktur der Poren am Porengrund (rechts).

3.3 EIS an imprägnierten Anodisierschichten

Für die Untersuchung der imprägnierten Anodisierschichten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wurde eine Aufsatzzelle mit drei Elektrodenanordnung (vgl. Abb. 3.3.1), bei der die Probe am Boden der Zelle horizontal angepresst wird, verwendet.

Die Impedanzmessungen wurden an einem IM6 oder ZENNIUM Potentiostat der Firma Zahner aufgenommen. Alle Messungen wurden zwischen 5 mHz und 50 kHz mit einer Amplitude von 10 mV durchgeführt. Als Elektrolyt wurde eine wässrige 1 M Essigsäure-Natriumacetat-Puffer verwendet, die Referenzelektrode war eine Kalomelektrode mit einem Potential von -245 mV gegen NHE. Die exponierte Probenfläche betrug 2 cm^2 . Vor der eigentlichen Messung wurde eine halbe Stunde das OCP aufgezeichnet.

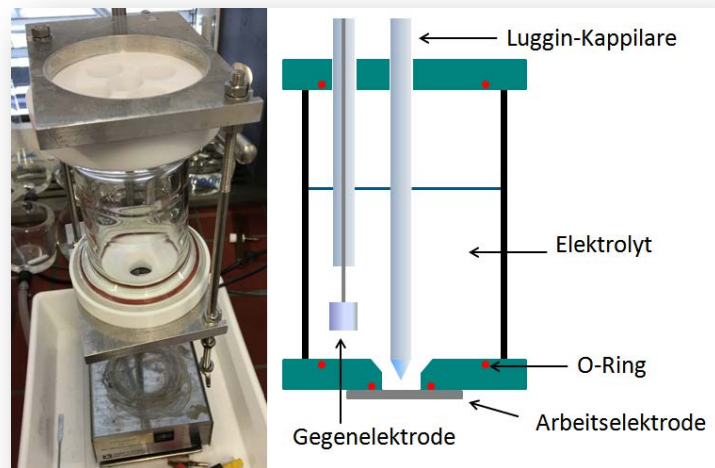


Abb. 3.3.1: Elektrochemische Aufsatzzelle.

Es wurden zunächst EIS-Messungen an imprägnierten PAA-Schichten durchgeführt, da sich diese auf Grund eines größeren Porendurchmessers leichter imprägnieren lassen. Hierbei wurde festgestellt, dass sich die Impedanzen sowohl im hochfrequenten als auch im niederfrequenten Bereich, bedingt durch die Imprägnierung, zu höheren Werten verschieben (vgl. Abb. 3.3.2).

Desweiteren wurden auch Messungen an imprägnierten SAA-Schichten durchgeführt, dabei konnte jedoch kein signifikanter Unterschied im niederfrequenten Bereich festgestellt werden (vgl. Abb. 3.3.3), was auch mit den FE-REM Aufnahmen korreliert, die keine ZrO_2 -Nanopartikel in den Poren zeigen. Für den hochfrequenten Bereich konnte eine Erhöhung der Impedanz festgestellt werden, was vermutlich auf die gebildete Deckschicht zurückzuführen ist.

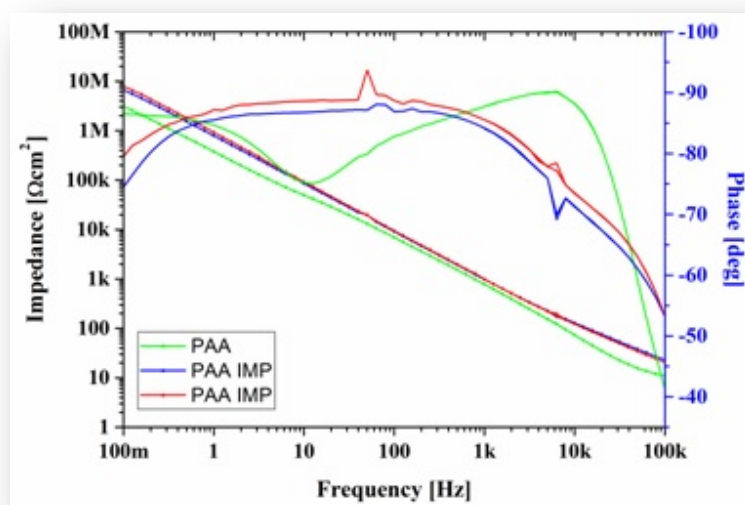


Abb. 3.3.2: EIS-Spektrum einer imprägnierten PAA-Schicht gemessen in 1 M Essigsäure-Natriumacetat-Puffer.

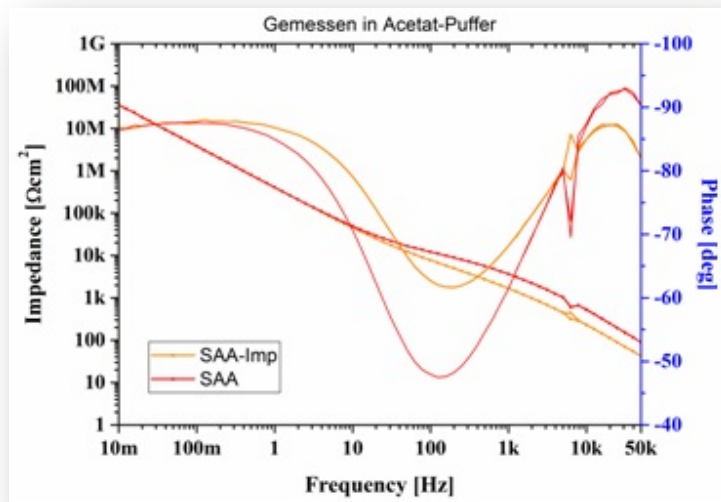


Abb. 3.3.3: EIS-Spektrum einer imprägnierten SAA-Schicht gemessen in 1 M Essigsäure-Natriumacetat-Puffer.

4 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (IKTS)

4.1 Vorbemerkung

Das Anodisieren in Schwefelsäure ist ein im Allgemeinen gut untersuchtes Verfahren welches eine große Verbreitung aufweist. Neben dem Hartanodisieren (HSA) ist das milde / „normale“ / „klassische“ Schwefelsäureanodisieren (SAA) weit verbreitet. Dabei wird typischerweise Schwefelsäure mit einer Konzentration von $180\text{-}280\text{ gL}^{-1}$ verwendet. Häufig wird die Spannung rampenförmig auf $11\text{-}15\text{ V}$ gesteigert und dann gehalten. Dabei wird meistens eine Stromdichte von $5\text{-}20\text{ mA cm}^{-2}$ nicht überschritten. Bei Temperaturen von $15\text{-}25\text{ °C}$ entstehen so porige Oxidschichten mit einer Dicke von $5\text{ }\mu\text{m}$ bis $25\text{ }\mu\text{m}$. Die Porengröße der so erzeugten Oxidschichten liegt bei ca. 20 nm . Die Herausforderung besteht darin, Partikel zur Verfüllung der Porigen Schicht einzubringen. Das kann zum einen durch die Entwicklung von Suspensionen mit Partikeln, die kleiner als der Porendurchmesser sind, geschehen. Zum anderen können die Poren durch Anpassung der Bedingungen beim Anodisieren vergrößert werden. Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass die Einbringung von Partikeln nur dann zuverlässig realisiert werden kann, wenn der Äquivalentdurchmesser der Partikel 4-5-mal kleiner ist als der Porendurchmesser. Für die SAA-Schicht würde das Partikel mit einer Größe von $4\text{-}5\text{ nm}$ bedeuten. Partikel in dieser Größenordnung lassen sich nur mit hohem Aufwand herstellen und die Stabilisierung einer Suspension stellt eine nicht unerhebliche Herausforderung dar. Deshalb wurde zum einen versucht, die Partikel so klein wie möglich zu realisieren und zum anderen die Porengröße so weit wie möglich zu expandieren.

4.2 Anodisierung und elektrochemische Untersuchung des Anodisierprozesses

Die elektrochemische Oxidation wurde überwiegend an technisch reinem Aluminium EN AW-1050 durchgeführt. Des Weiteren wurden auch Versuche mit EN AW-5505 und EN AW-6060 realisiert. Es handelte sich hauptsächlich um Blechproben mit 30 mm x 80 mm x 1 mm, für die Salzsprühtests wurden Proben mit 50 mm x 100 mm x 1 mm genutzt. Die Proben wurden 90 s in 25 gL⁻¹ Beize (Alfinal© 204, Fa. Alunish) bei 45 °C gebeizt und anschließend mit entionisiertem Wasser gespült. Die Experimente wurden in einem temperierbaren Doppelwandbecherglas mit 500ml und einem Magnetrührer (C-MAGHS 7, Fa. IKA) durchgeführt. Die Einstellung der Temperatur erfolgte unter Verwendung eines Kryostaten (Ecoline Staredition RE207, Fa. Lauda). Das Aluminium wurde entweder durch eine Halterung aus Kunststoff und eine O-Ring-Dichtung maskiert (siehe Abb. 4.2.1) oder unmaskiert mittels einer Titanklemme in das Becherglas eingetaucht. Die anodisierten Flächen lagen zwischen 6 cm² und 100 cm². Als Gegenelektrode diente ein Netz aus platinisiertem Titan. Die Versuche wurden in Zweielektrodenanordnung durchgeführt. Als Spannungsquelle diente ein programmierbares Netzteil (BOP-MG 100-10, Fa. Kepco). Der größte Teil der Anodisation wurde Spannungsgesteuert von 15 V bis zu 150 V, teilweise gepulst durchgeführt. Als Elektrolyt wurde hauptsächlich Schwefelsäure in unterschiedlichen Konzentrationen verwendet, außerdem Oxalsäure und Phosphorsäure als Zusatz in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.

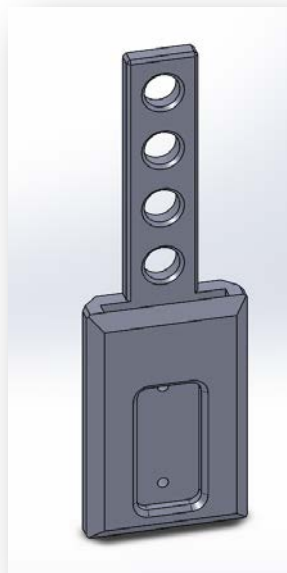


Abb. 4.2.1: 3D-Modell der Kunststoffhalterung zum Anodisieren.

Abgesehen von der eingesetzten Aluminiumlegierung kann der Anodisierprozess im Wesentlichen durch folgende Parameter beeinflusst bzw. variiert werden:

- Spannung / Stromdichte
- Elektrolyttemperatur
- Elektrolytkonzentration
- Prozessdauer

Es ist bekannt, dass eine Vergrößerung der Poren vor allem durch die Steigerung der Spannung beim Anodisieren realisiert werden kann. Genau genommen wird dadurch der Zelldurchmesser, also der mittlere Abstand der Poren des Oxids vergrößert (siehe Abb. 4.2.2). Durch die Vergrößerung des Zelldurchmessers steigt in der Regel auch der Porendurchmesser. Außerdem ist durch die Steigerung der Säurekonzentration bei gleicher Spannung eine Aufweitung der Poren durch stärkere chemische Auflösung der Oxidschicht zu erwarten. Typische Zelldurchmesser liegen bei ca. 40 nm. Eine Porenvergrößerung nur über die Konzentration ist so nur eingeschränkt möglich, auch um die strukturelle Integrität des Oxides nicht zu gefährden.

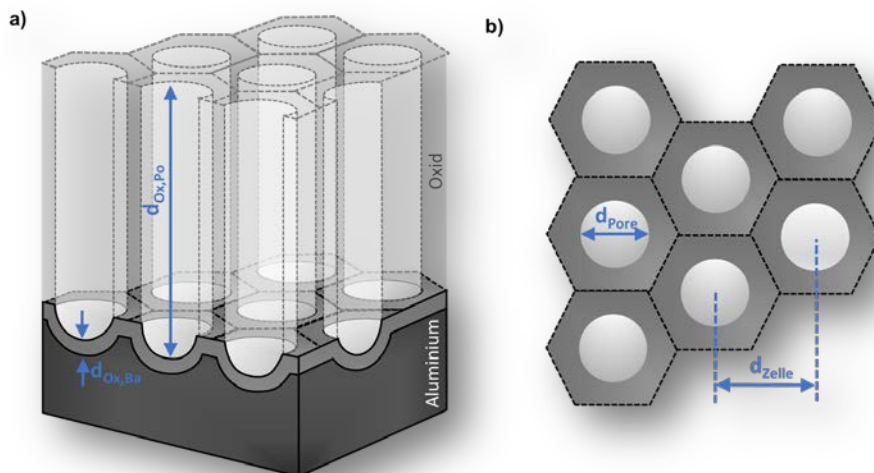


Abb. 4.2.2: Schema einer porigen Oxidschicht a) Querschnitt und b) Draufsicht.

Eine Vergrößerung der Prozessdauer resultiert in der Regel in einer dickeren Oxidschicht allerdings kaum in größeren Poren. Die Erhöhung der Elektrolyttemperatur bewirkt ebenfalls eine stärkere chemische Auflösung der Oxidschicht und führt ebenfalls zu einer Vergrößerung der Poren. Praktisch wird die Spannung beim SAA-Verfahren durch die sogenannte Durchbruchsspannung begrenzt. In der Abb. 4.2.3 sind Stromdichtepotentialkurven bei linearer Steigerung der Spannung mit 1 Vs^{-1} für unterschiedliche Elektrolyttemperaturen dargestellt. Im Wesentlichen können die Verläufe in zwei Phasen (I, II) eingeteilt werden. Während in Phase I mit vergleichsweise moderatem Anstieg kleine Ströme fließen, ist die Phase II durch einen sehr steilen Anstieg der Stromdichte gekennzeichnet. Der Übergang von Phase I zu Phase II wird

mit dem Durchbruch der Oxidschicht in Verbindung gebracht. Die Experimente wurden bei 150 mA cm^{-2} abgebrochen da die weitere Steigerung der Spannung in der Regel zu Anodenbrand führte. Es zeigt sich, dass der Durchbruch mit steigender Temperatur bei niedrigeren Spannungen einsetzt. Damit ist eine Steigerung der Temperatur kaum geeignet eine Vergrößerung der Poren herbeizuführen da gleichzeitig der Maximalwert Spannung, bevor der Durchbruch einsetzt, sinkt. Eine weitere Verringerung der Elektrolyttemperatur könnte eine Steigerung der maximalen Spannung hervorrufen, da der Elektrolyt, je nach Konzentration, unter 0°C seinen Erstarrungspunkt erreicht, sind tiefere Temperaturen kaum möglich.

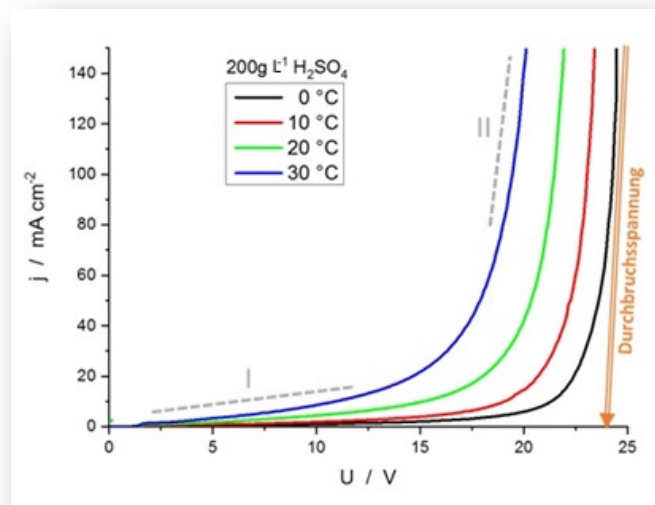


Abb. 4.2.3: Stromdichtepotentialkurven mit einer Vorschubrate von 1 Vs^{-1} für verschiedene Elektrolyttemperaturen.

In der Abb. 4.2.4 sind Stromdichtepotentialkurven mit unterschiedlichen Konzentrationen der Schwefelsäure bei linearer Steigerung der Spannung mit 1 Vs^{-1} dargestellt. Auch diese Verläufe können in die zwei beschriebenen Phasen eingeteilt werden. Von 0.3 M bis 6 M gilt, dass für steigende Konzentrationen der Schwefelsäure die mögliche Maximalspannung im Anodisierprozess sinkt. Lediglich bei 8 M Schwefelsäure tritt eine Anomalie auf, die nicht dem Trend entspricht. Dennoch kann auch hier festgestellt werden, dass wegen der Verringerung der maximalen Spannung eine Erhöhung der Konzentration kaum geeignet ist, die Porengröße zu steigern.

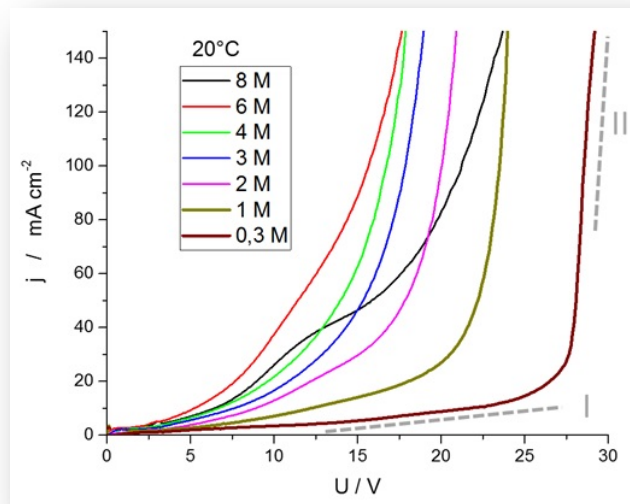


Abb. 4.2.4: Stromdichtepotentialkurven mit einer Vorschubrate von 1 Vs^{-1} für verschiedene Elektrolytkonzentrationen.

Im direkten Vergleich der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit in Abb. 4.2.5 zeigt sich, dass die beschriebenen Abhängigkeiten auch für andere Temperaturen und Konzentrationen zu finden sind. Eine Erhöhung der Temperatur und/oder der Konzentration bringt damit nicht den gewünschten Effekt, da sie gleichzeitig eine unter Umständen erhebliche Reduktion der Durchbruchsspannung bewirken. Insofern erscheint es sinnvoll, eine vergleichsweise niedrige Konzentration und eine niedrige Elektrolyttemperatur zu wählen, um möglichst hohe Durchbruchsspannungen und damit höhere Zelldurchmesser zu erreichen. Es wird aber auch deutlich, dass der Bereich einer möglichen Spannungserhöhung relativ klein ist.

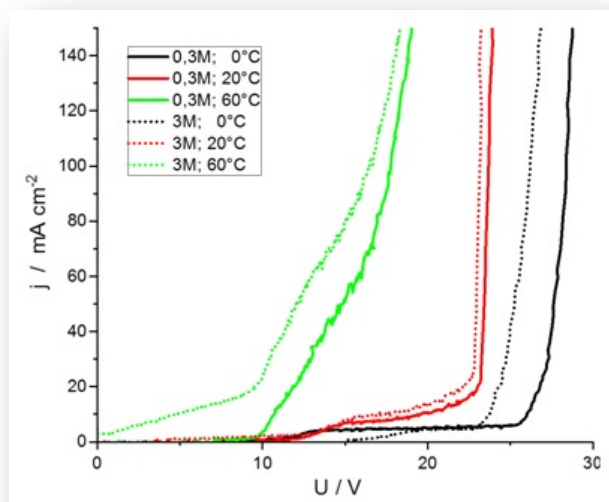


Abb. 4.2.5: Stromdichtepotentialkurven mit einer Vorschubrate von 1 Vs^{-1} für verschiedene Elektrolytkonzentrationen und Temperaturen.

Die bisherigen Untersuchungen wurden alle an EN AW 1050 durchgeführt. In der Abb. 4.2.6 sind Stromdichtepotentialkurven für EN AW 5505 und EN AW 6060 dargestellt. Im Vergleich zum technischen reinen Aluminium ist die Durchbruchsspannung leicht verringert. Deutlich größere Poren sind demnach auch bei den Legierungen kaum realisierbar.

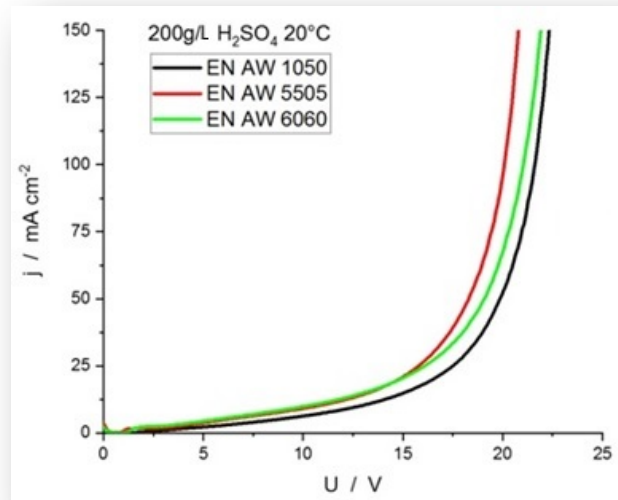


Abb. 4.2.6: Stromdichtepotentialkurven mit einer Vorschubrate von 1 Vs⁻¹ für verschiedene Aluminiumlegierungen.

Unter gewissen Umständen sind auch Spannungen oberhalb der Durchbruchsspannung realisierbar. So werden z.B. beim HSA-Verfahren Spannungen im Bereich von 50 V erreicht. Ursächlich dafür ist unter anderem die häufig verwendete niedrige Elektrolyttemperatur von ca. 0 °C und ein stromkontrolliertes Anodisierregime. Dabei steigt die Spannung innerhalb der Anodisierungsdauer durch die zunehmende Oxidschichtdicke weitestgehend linear an. Während dafür typischerweise Stromdichten von ca. 50 mA cm⁻² verwendet werden, kann durch eine Steigerung der Stromdichte eine noch höhere Spannung erzielt werden. In vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch stromkontrollierte Pulsregime Spannungen bis 100 V erreicht werden können. Die Abb. 4.2.7 zeigt REM-Aufnahmen einer Aluminiumoxidschicht die mit einem stromkontrolliertem Pulsregime anodisiert wurde. Dabei wurde am Ende des Experiments eine Spannung von 105 V erreicht. Das Oxid erreicht dabei eine Schichtdicke von 340 µm. In der Draufsicht ist eine vergleichsweise stark zerklüftete Oxidschicht zu sehen. Der Querschnitt im oberen Bereich der Oxidschicht zeigt eine terrassenartige Struktur, die vom Pulsregime herrührt und Poren, die im Bereich von 30 nm liegen. Im unteren Bereich sind deutlich größere Oxidzellen zu sehen. Während im oberen Bereich ein intrazellulärer Bruch der Oxidschicht austritt, handelt es sich im unteren Bereich um einen extrazellulären Bruch. Nur an einer Stelle zeigt sich eine abgerissene Oxidzelle, die einen Porendurchmesser von ca. 100 nm hat. Die deutlichen Unterschiede hängen mit der Veränderung der Spannung während des Anodisierens zusammen. Der obere Teil der Schicht

wurde bei deutlich geringeren Spannungen gebildet als der untere Teil. Während die 100 nm im unteren Teil sehr gut geeignet wären, größere Partikel einzulagern, ist das aufgrund der deutlich kleineren Poren im oberen Bereich der Oxidschicht nicht möglich.

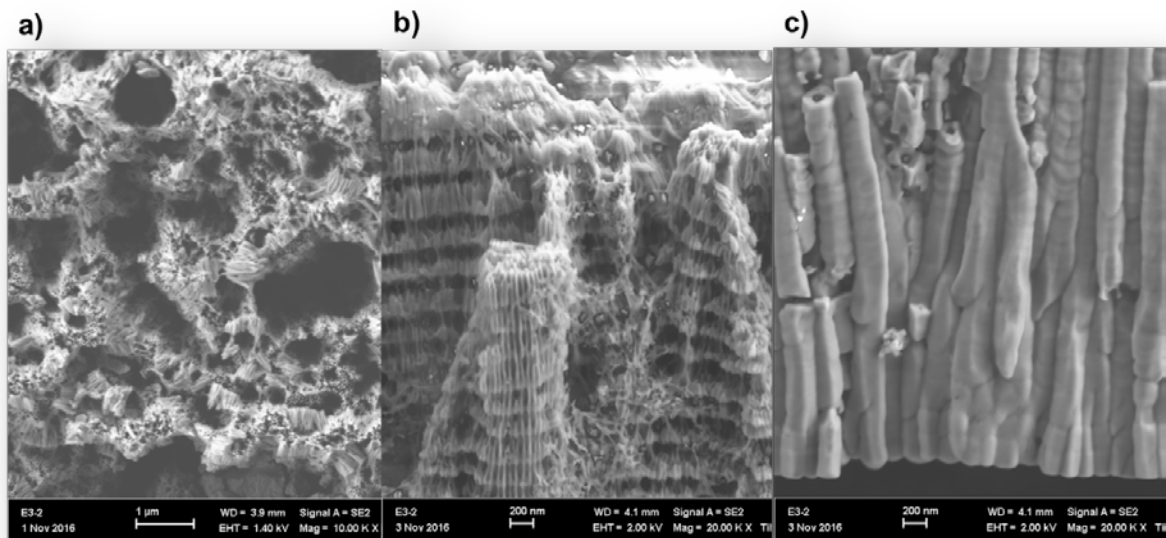


Abb. 4.2.7: REM-Aufnahmen einer Oxidschicht, die mittels Pulsstrom ($T_{El} = 0\text{ °C}$; Rechteckpuls, $i_1 = 1200\text{ mA cm}^{-2}$; $i_2 = 0\text{ mA cm}^{-2}$; $t_1 = 0.1\text{ s}$; $t_2 = 0.9\text{ s}$; $t_{ges} = 1000\text{ s}$) anodisiert wurde a) Draufsicht, b) partieller Querschnitt an der Oberfläche und c) partieller Querschnitt in der Nähe des Aluminiumsubstrats.

Durch Erhöhung der Elektrolyttemperatur sinkt, wie bereits gezeigt, die Durchbruchsspannung. Mit einem stromkontrollierten Regime lässt sich möglicherweise auch hier eine höhere Spannung erreichen. Deshalb wurde der vorherige Versuch für eine Elektrolyttemperatur von 60 °C wiederholt. In der Abb. 4.2.8 sind REM-Aufnahmen der Probe zu sehen. Das Oberflächenbild zeigt eine auffällige Veränderung gegenüber klassischen Oxidschichten. Durch die erhöhte chemische Rücklösung hat der obere Teil der Oxidschicht seine strukturelle Integrität verloren. Dieser Teil des Oxides liegt als Filament ohne definierte Ausrichtung an der Oberfläche vor, was auch im Querschnittsbild deutlich wird. Darunter befindet sich eine für das Schwefelsäureanodisieren typische Oxidschicht. Am Ende des Anodisiervorgangs werden 24 V erreicht und damit deutlich weniger als im vorherigen Versuch. Dementsprechend ist auch der Porendurchmesser geringer und liegt bei ca. 35 nm . Prinzipiell wäre damit der Einbau von Partikeln begünstigt, die nicht geordneten Filamente an der Oberfläche verhindern hier allerdings ebenfalls eine Inkorporation.

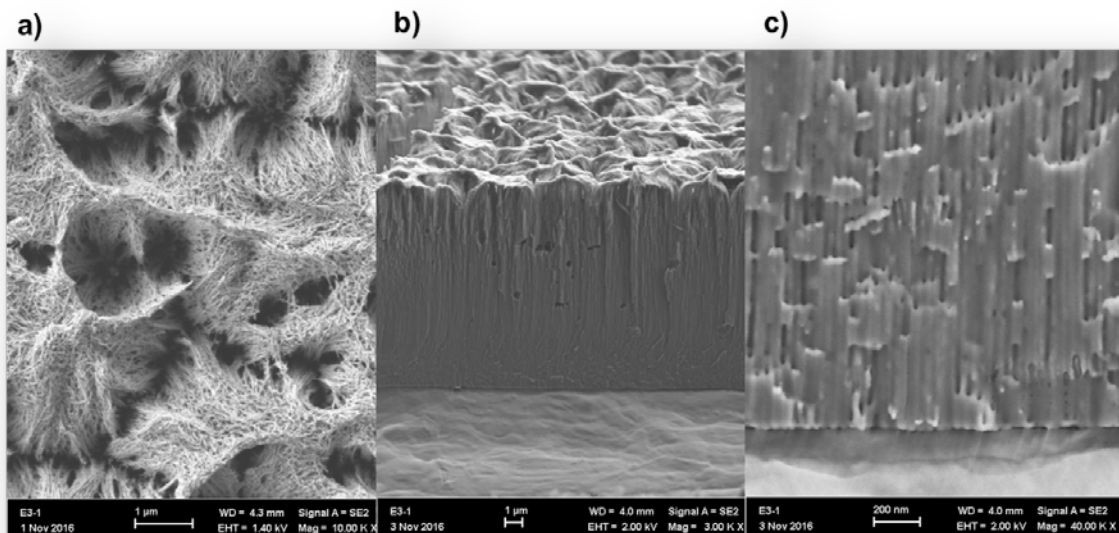


Abb. 4.2.8: REM-Aufnahmen einer Oxidschicht, die mittels Pulsstrom ($T_{\text{El}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; Rechteckpuls, $i_1 = 1200 \text{ mA cm}^{-2}$; $i_2 = 0 \text{ mA cm}^{-2}$; $t_1 = 0.1 \text{ s}$; $t_2 = 0.9 \text{ s}$; $t_{\text{ges}} = 1000 \text{ s}$) anodisiert wurde a) Draufsicht, b) Querschnitt und c) partieller Querschnitt in der Nähe des Aluminiumsubstrats.

4.3 Untersuchungen zur gezielten Einstellung der Porenstruktur

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von Schwefelsäure die Möglichkeit einer Porenvergrößerung nur eingeschränkt möglich ist. Eine deutliche Vergrößerung ist prinzipiell möglich aber nur am Porenboden nahe dem Aluminiumsubstrat. Für die Einbringung von Partikeln ist ein größerer Durchmesser über die gesamte Länge der Pore erforderlich. Eine Möglichkeit, diese vergleichsweise engen Grenzen zu erweitern, ist der Einsatz einer anderen Säure oder Mischungen von Säuren. So können zum Beispiel beim Anodisieren in Phosphorsäure unter Spannungskontrolle Werte über 200 V erreicht werden [Xu15]. Aus diesem Grund wurde für verschiedene Säuren bei unterschiedlichen Elektrolyttemperaturen die Durchbruchsspannung bestimmt. In der Abb. 4.3.1 sind die Ergebnisse dargestellt. Bei den untersuchten Säuren weist die Phosphorsäure zumindest für Temperaturen von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ die höchsten Durchbruchsspannungen auf, bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sinkt die Durchbruchsspannung deutlich ab. Die Malonsäure und die Oxalsäure weisen bei der Durchbruchsspannung eine weniger stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf. Wie für Schwefelsäure gilt auch für die anderen Säuren, dass die Durchbruchsspannung durch Steigerung der Konzentration absinkt. Die Schwefelsäure weist die niedrigsten Werte für die Spannung auf.

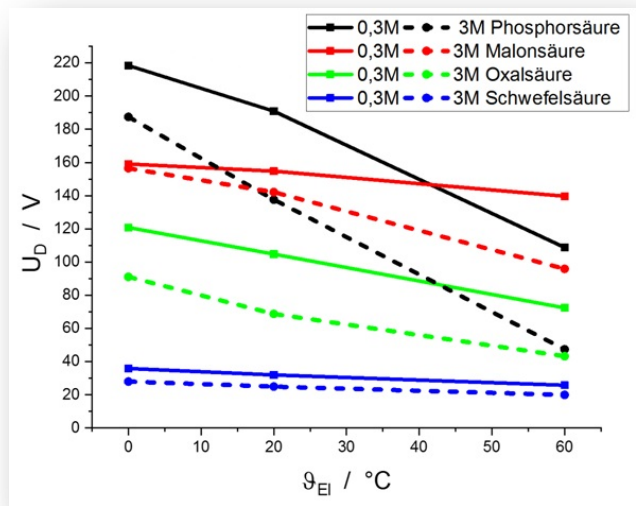


Abb. 4.3.1: Durchbruchspannung ermittelt aus potentiodynamischen Messungen in Abhängigkeit der Elektrolyttemperaturen für unterschiedliche Säuren und Konzentrationen.

Zum Vergleich der resultierenden Oxidschichten wurden Proben in verschiedenen Säuren bei unterschiedlichen Konzentrationen, Elektrolyttemperaturen und Konstantspannungen anodisiert. Die Abb. 4.3.2 zeigt den Stromdichteverlauf für 3 exemplarische Proben. Die Spannung wurde jeweils so gewählt, dass die Durchbruchspannung nicht überschritten wird und somit keine unzulässig hohen Ströme auftreten. Trotz der teils deutlichen Unterschiede bei der Spannung liegen die Stromdichten relativ nah beieinander. Zu Beginn bildet sich bei allen Proben ein lokales Maximum aus, welches anschließend in eine weitestgehend stationäre Stromdichte übergeht.

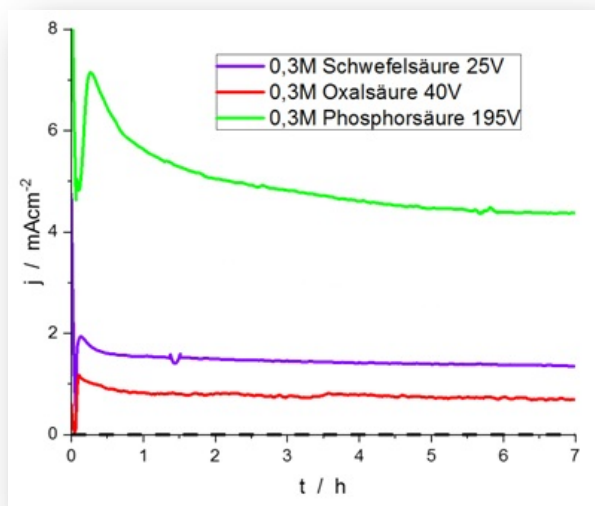


Abb. 4.3.2: Stromdichteverlauf beim potentiostatischen Anodisieren in verschiedenen Säuren bei unterschiedlichen Spannungen mit einer Elektrolyttemperatur von 0 °C.

In der Abb. 4.3.3 sind REM-Aufnahmen von Querschnitten der Oxidschichten abgebildet, welche aus den vorherigen Versuchen resultieren. Die einzelnen Poren sind gut zu erkennen, der Porendurchmesser und der Zellabstand steigen mit der Spannung an. Bei 25 V in Schwefelsäure liegt der Porendurchmesser bei ca. 25 nm, für die Oxalsäure bei ca. 30 nm. In der Phosphorsäure wird erwartungsgemäß der größte Porendurchmesser von ca. 130 nm erreicht. Der Porendurchmesser ist über die Dicke der Oxidschicht weitestgehend konstant. An der Oberfläche sind offene Poren zu erkennen. Die so hergestellten Oxidschichten sind somit prinzipiell für die Inkorporation von Partikeln geeignet.

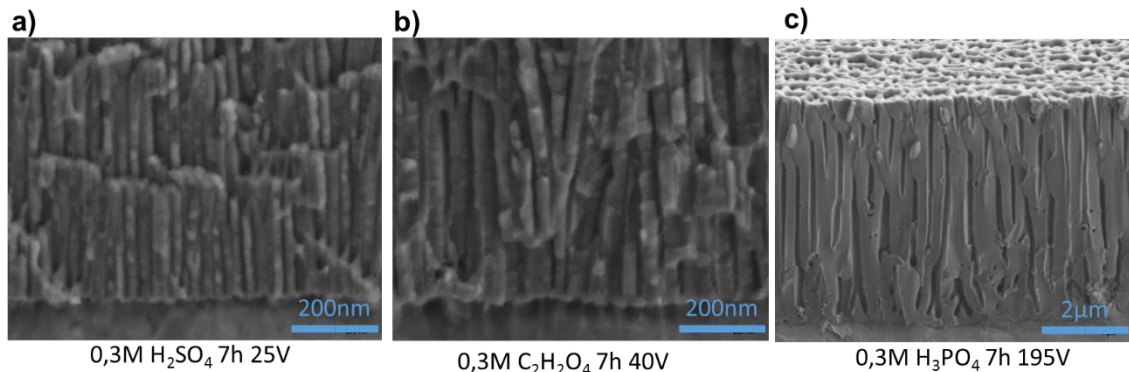


Abb. 4.3.3: REM-Aufnahmen von Querschnitten der Oxidschichten a) Schwefelsäure, b) Oxalsäure und c) Phosphorsäure.

Die vorangegangenen Untersuchungen wurden für eine Reihe weiterer Konzentrationen, Elektrolyttemperaturen und Spannungen durchgeführt. Abbildung 4.3.4 zeigt den Porendurchmesser in Abhängigkeit von der Spannung beim Anodisieren. Es ergibt sich ein weitestgehend linearer Zusammenhang. Mit einer Konzentration von 0.05 M können bei 20 °C Porendurchmesser von bis zu 150 nm erzielt werden. Dieser Porendurchmesser ist geeignet Partikel in der Größe von 30-40 nm aufzunehmen.

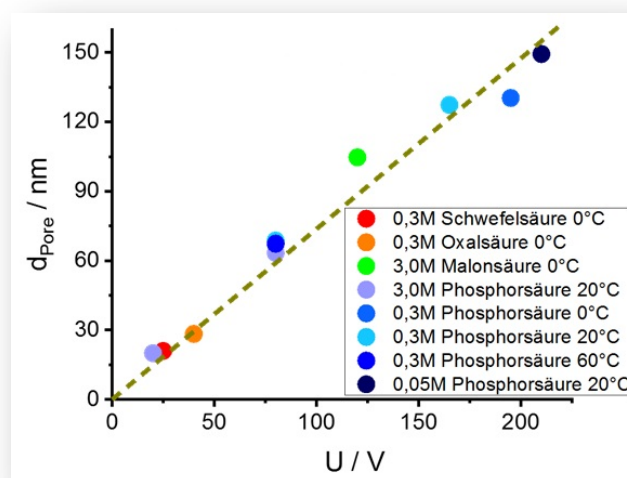


Abb. 4.3.4: Porendurchmesser in Abhängigkeit der Spannung beim Anodisieren für verschiedene Säuren bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen.

Um einen adäquaten, den Anforderungen entsprechenden Porendurchmesser zu realisieren, sind andere Säuren als die Schwefelsäure vorteilhafter. Dabei ist interessant, ob nicht möglicherweise eine Mischung von Schwefelsäure mit anderen Säuren eine deutliche Steigerung der Durchbruchspannung bewirken kann. In der Abbildung Abb. 4.3.5 sind Stromdichtepotentialkurven potentiodynamischer Versuche mit reinen Säuren und Mischungen dargestellt. Die Mischung von Schwefelsäure und Oxalsäure unter a) zeigt, dass bei gleicher Konzentration der Säuren, die Durchbruchspannung nicht den Mittelwert der beiden Säuren darstellt sondern stärker zur Schwefelsäure hin verschoben ist. Ein Grund dafür ist, dass die Schwefelsäure die stärkere Säure mit einem kleineren pK_s -Wert ist. Ein ähnliches Bild ergibt sich für Mischungen mit der Phosphorsäure unter b). Mit einer 10fach höheren Konzentration der Phosphorsäure ist eine deutlichere Steigerung der Durchbruchspannung zu erkennen. Der Wert wird dennoch stärker von der Schwefelsäure beeinflusst als von der Phosphorsäure. Die Mischungen mit Phosphorsäure im Verhältnis 1:3 bei einer insgesamt höheren Konzentration unter c) zeigen ebenfalls die Dominanz der Schwefelsäure. Eine leichte Steigerung ist jedoch auch hier möglich.

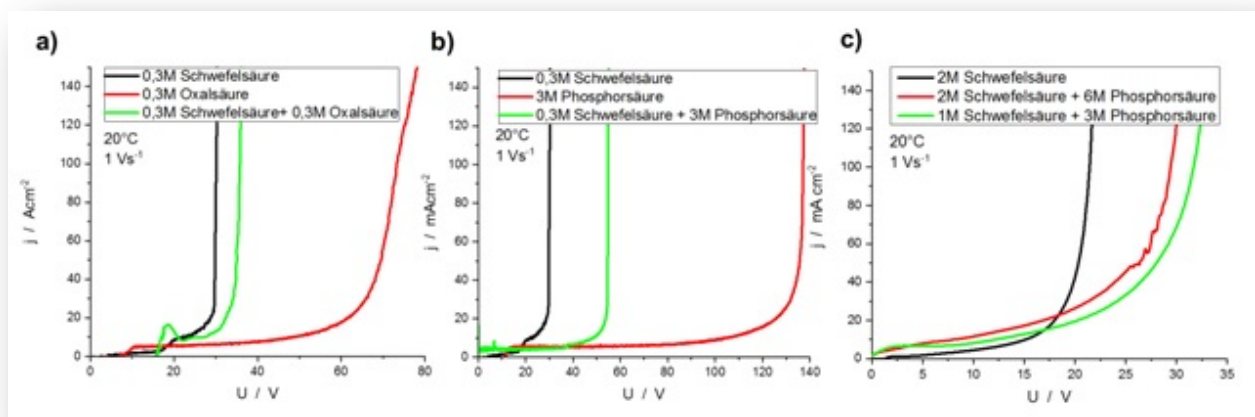


Abb. 4.3.5: Stromdichtepotentialkurven mit einer Vorschubrate von 1 Vs^{-1} für verschiedenen Säuren und Mischungen der Säuren.

Wie sich die Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäure im Vergleich zu reiner Schwefelsäure auf die Morphologie der Oxidschicht auswirkt ist in der Abb. 4.3.6 dargestellt. Mit der Mischung kann die Spannung und damit auch die Porengröße gesteigert werden. Mit rund 50 nm Porendurchmesser wären allerdings immer noch Partikeldurchmesser im Bereich von 10 nm erforderlich, die zu diesem Zeitpunkt nicht zur Verfügung standen.

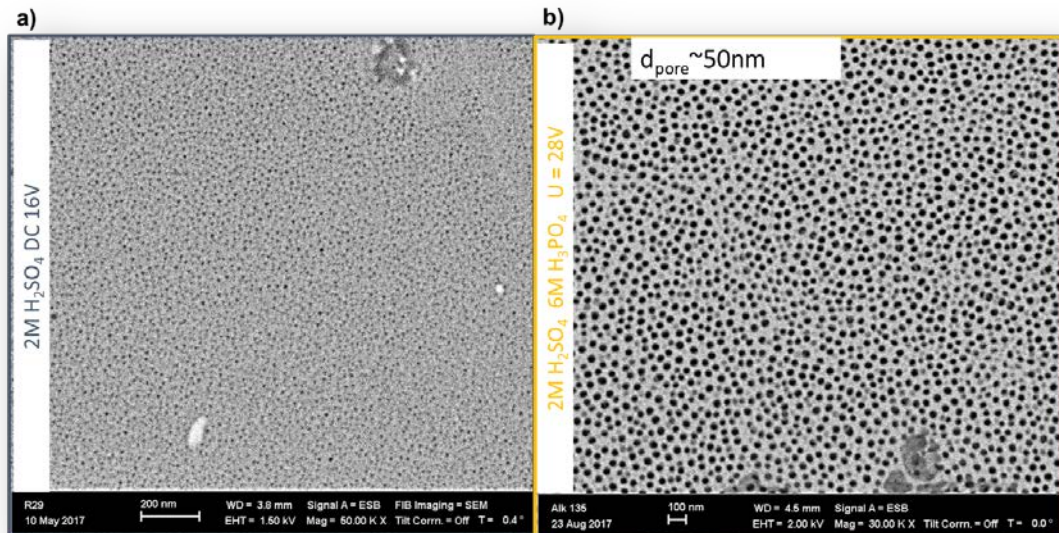


Abb. 4.3.6: REM-Aufnahmen von der Oberfläche der Oxidschicht anodisiert a) „klassisch“ in Schwefelsäure und b) in einer Mischung aus Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Um die Inkorporation von Partikeln zu erproben, wurde zunächst auf Phosphorsäureschichten zurückgegriffen, da sich ausreichend große Porendurchmesser leicht realisieren lassen. Die Abb. 4.3.7 zeigt einen Vergleich von zwei Phosphorsäure-Oxidschichten im Querschnitt. Wie bei der Schwefelsäure kommt es hier auch bei höheren Elektrolyttemperaturen zur Destabilisierung und Filamentbildung des oberen Teils der Oxidschicht. Somit ist die Oxidschicht unter a) trotz der durchgängig großen Poren im Bereich von ca. 80 nm nur bedingt geeignet. Durch Verringerung der Temperatur und Erhöhung der Spannung in b), können Oxidschichten erzeugt werden die sich aufgrund der Porengröße, der Durchgängigkeit und der Öffnung der Poren gut für die Einbringung von Partikeln eignen.

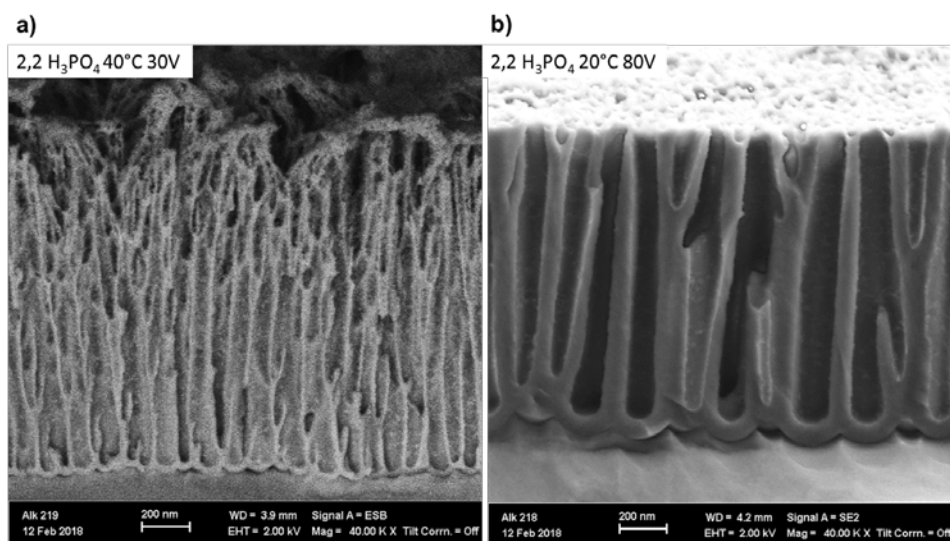


Abb. 4.3.7: REM-Aufnahmen von Querschnitten der Oxidschicht in Phosphorsäure anodisiert.

4.4 Schichtanalytik an Schichtoberflächen und Kryobrüchen

Von ausgewählten Proben wurden je nach Fragestellung von der Oberfläche oder dem Querschnitt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einem Crossbeam NVISION 40 (Fa. Carl Zeiss SMT Germany) angefertigt. Die Querschnittsaufnahmen der Proben erfolgte an Kryobrüchen, die mit flüssigem Stickstoff (-195 °C) hergestellt wurden, oder an Schnitten, die mittels Ionenstrahlpräparation erstellt wurden.

Für die Versuche zur Tauschbeschichtung wurden Proben ausgewählt, die in 2.2 M Phosphorsäure mit 50 V bei 30 °C anodisiert wurden. In der Abb. 4.4.1 sind REM-Aufnahmen von der Oberfläche der getauchten Proben zu sehen. Für alle Proben wurde eine Suspension mit 20 % Zirkonoxid (FS1) verwendet. Der Unterschied besteht in der Geschwindigkeit, mit der die Proben aus der Suspension herausgezogen wurden. Unter a) und b) sind nahezu identische Oberflächen zu erkennen, die eine offenporige Aluminiumoxidschicht zeigen, Zirkonoxidpartikel sind keine zu erkennen. Bei einer Geschwindigkeit von 30 mm min⁻¹ unter c) zeigt sich ein völlig anderes Bild. Es ist keine offenporige Oxidschicht zu erkennen. Stattdessen sind größere, glatte Bereiche zu erkennen, die durch Gräben oder Risse voneinander getrennt sind. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine Zirkonoxidschicht, die sich auf der Oberfläche des Oxids befindet. Die Trennungslinien könnten bei der Trocknung der Suspension entstanden sein. Einzelne Zirkonoxidpartikel sind bei dieser Auflösung nicht zu erkennen.

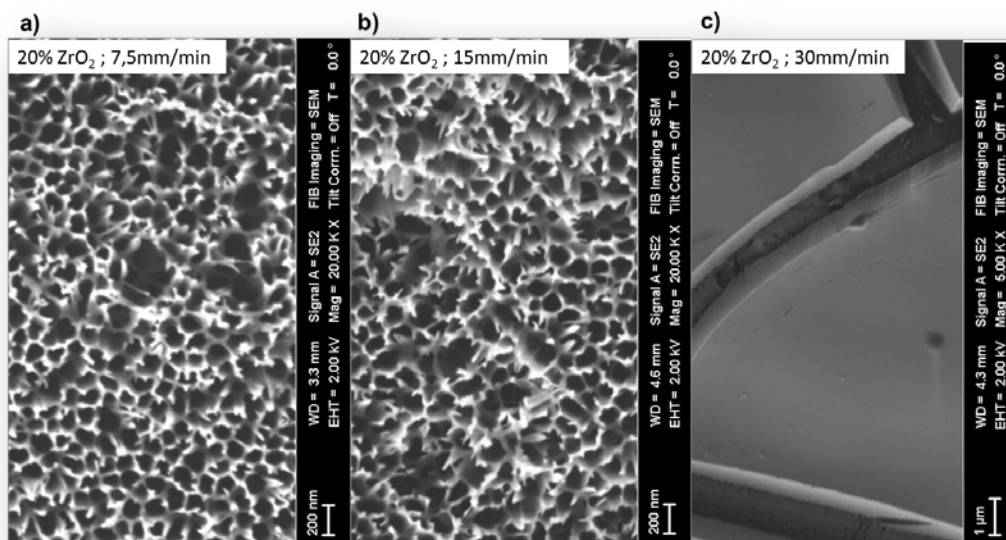


Abb. 4.4.1: REM-Aufnahmen von der Oberfläche von Phosphorsäureoxidschichten nach Tauschbeschichtung in einer Dispersion mit 20 % Zirkonoxid bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten.

Zur Aufklärung der Zusammensetzung des partiell glatten, von Rissen durchzogenen Oberflächenbelags wurden EDX-Aufnahmen angefertigt. In der Abb. 4.4.2 ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche und die zwei EDX-Spektren der gekennzeichneten Messstellen

dargestellt. In beiden Spektren sind deutliche Anteile von Zirkon zu finden, wobei im Spektrum 1 unter b) ein höherer Anteil an Zirkon gemessen wurde als unter c). Der höhere Anteil im Spektrum 1 lässt darauf schließen, dass es sich bei dem Oberflächenbelag um Zirkonoxid handelt. Das REM-Bild zeigt, dass die Probe nicht vollständig mit dem Belag bedeckt ist. Im Spektrum 2, ein Bereich ohne sichtbaren Belag, ist auch Zirkon messbar. Entweder es existiert auch hier ein Oberflächenbelag, der nur weniger gut sichtbar ist, oder es befinden sich Zirkonoxidpartikel in den Poren der Oxidschicht.

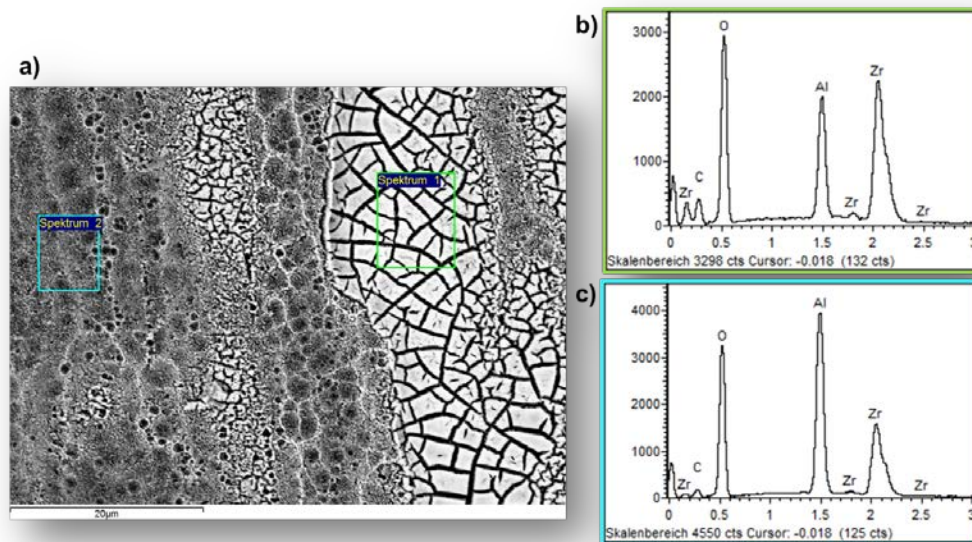


Abb. 4.4.2: a) REM-Aufnahmen von der Oberfläche einer Phosphorsäureoxidschicht nach Tauchbeschichtung in einer Dispersion mit 20 % Zirkonoxid und einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm min^{-1} und b),c) EDX-Spektren von zwei Stellen an der Oberfläche der Probe.

Da die vorangegangenen EDX-Analysen Hinweise auf eine Inkorporation von Zirkonoxid in die Oxidschicht erbracht haben, wurden von den drei Proben aus Abb. 4.4.1 auch REM-Aufnahmen vom Querschnitt der Proben abgefertigt, die in Abb. 4.4.3 zu sehen sind. In allen Bildern ist zu erkennen, dass eine Verfüllung der Poren, zumindest in Teilen stattgefunden hat. Die türkise Linie zeigt den Grad der Verfüllung an. Das Aluminiumsubstrat befindet sich jeweils auf der rechten Seite. Mit zunehmender Geschwindigkeit beim Herausziehen der Probe aus der Suspension steigt die Höhe der Befüllung an. Unter c) ist über die gesamte Oxidschicht, bis hin zur Oberflächen, Zirkon zu finden. Ein Oberflächenbelag ist im Bereich des Querschnitts nicht zu finden. Insgesamt fällt auf, dass es sich nicht um eine vollständige Verfüllung der Poren handelt. Die Hohlräume zwischen den einzelnen Anhäufungen von Zirkonoxid entstehen mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der Trocknung der Suspension.

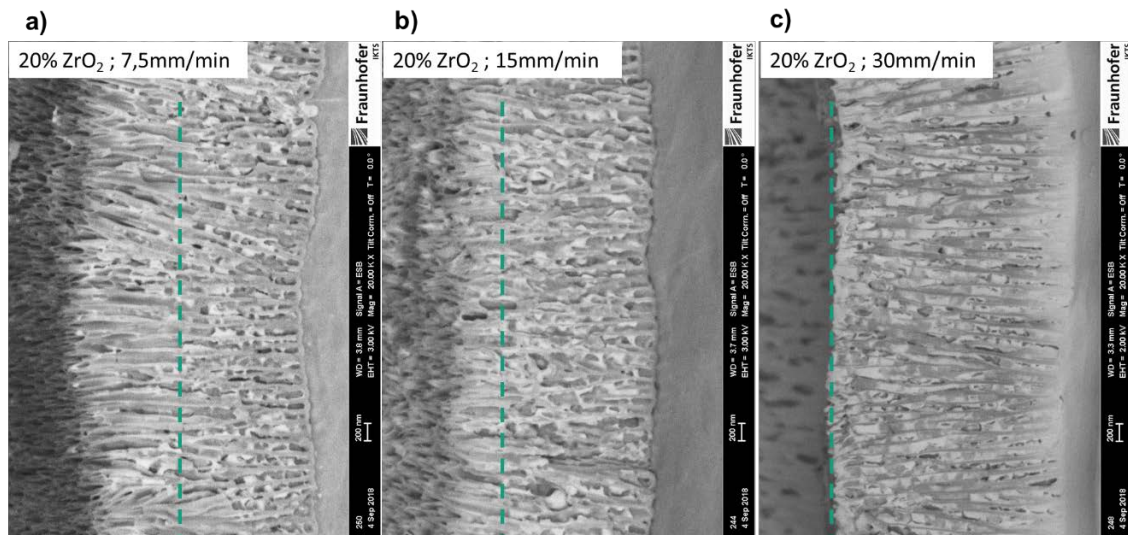


Abb. 4.4.3: a) REM-Aufnahmen von Querschnitten von Phosphorsäureoxidschichten nach Tauschbeschichtung in einer Dispersion mit 20 % Zirkonoxid für unterschiedliche Ziehgeschwindigkeiten.

Zum Vergleich wurden auch Proben mit Schwefelsäureanodisierschicht tauchbeschichtet. In der Abb. 4.4.4 ist exemplarisch eine solche beschichtete Probe im Querschnitt gezeigt. Die beiden Aufnahmen unterscheiden sich lediglich in der Vergrößerung. Die einzelnen Oxidzellen sind gut zu erkennen. Des weiteren fällt die glatte Oberfläche der Probe unter a) auf. Unter b) ist gut zu erkennen, dass es sich dabei wie bei der Phosphorsäure um einen Oberflächenbelag handelt.

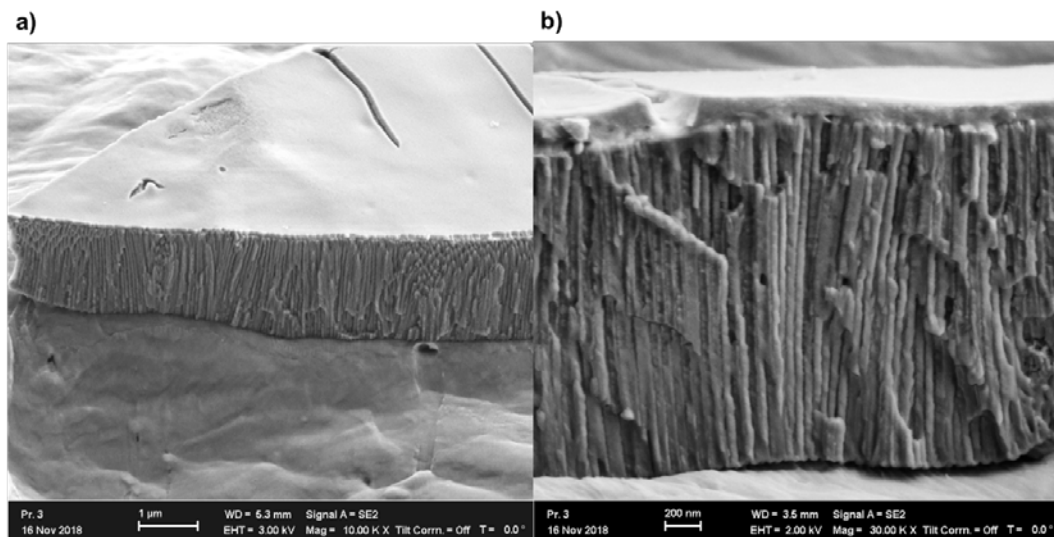


Abb. 4.4.4: REM-Aufnahmen von Querschnitten einer Oxidschicht, die in 0.3 M Schwefelsäure, bei 28 V und 18 °C anodisiert wurde, nach Tauschbeschichtung in einer Dispersion mit 20 % Zirkonoxid und einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm min⁻¹.

Da die Poren der Schwefelsäureoxidschicht nicht ausreichend vergrößert werden können, um eine Inkorporation von Partikeln zuzulassen, wurden am Querschnitt mehrere EDX-Analysen durchgeführt, die in der Abb. 4.4.5 dargestellt sind. Das REM-Bild zeigt ausgehend von der

Oberfläche mit Spektrum 1 und 2, mehrere Messpunkte, die immer tiefer in Oxidschicht hinein gehen, bis sie mit Spektrum 6 das Aluminiumsubstrat erreichen. In Spektrum 1 und 2 sind deutlich Anteile von Zirkon zu erkennen. Bereits im Spektrum 3, welches sich in der oberen Hälfte der Oxidschicht befindet, wird kein Zirkon mehr gemessen. Auch in den restlichen Spektren ist kein Zirkon zu finden. Es muss also davon ausgegangen werden, dass keine Zirkonoxidpartikel in die Poren des Oxids eindringen konnten, oder wenn nur in nicht relevanten Mengen, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

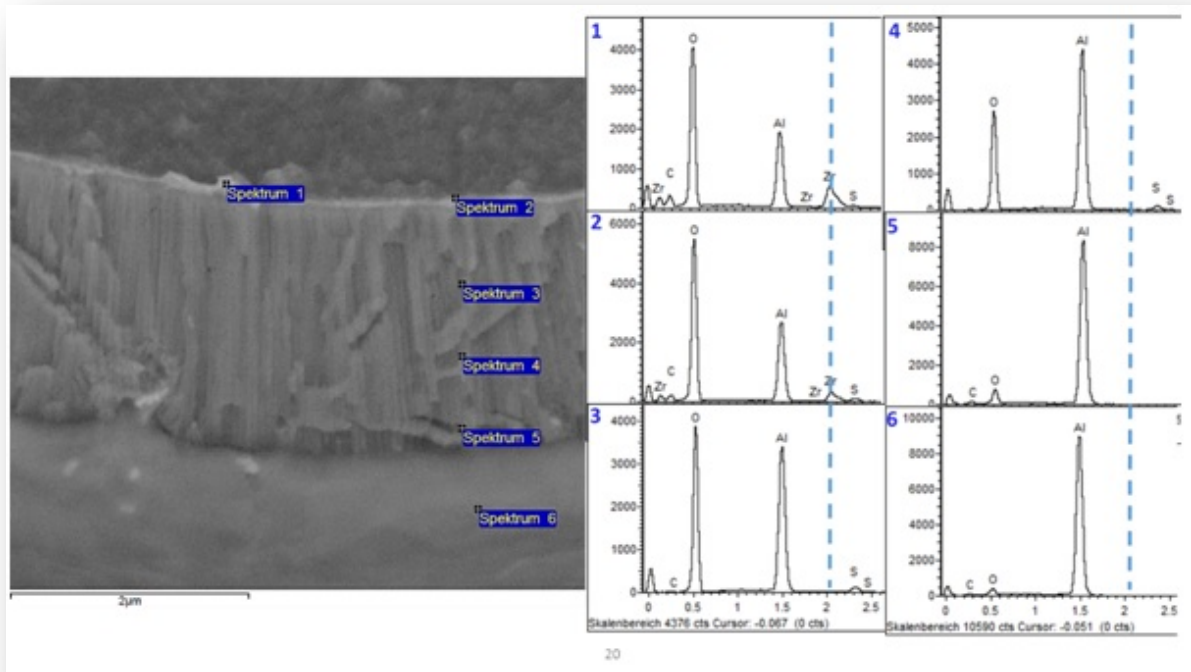


Abb. 4.4.5: a) REM-Aufnahme vom Querschnitt einer Schwefelsäureoxidschicht nach Tauschbeschichtung in einer Dispersion mit 20 % Zirkonoxid und einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm min^{-1} und zugehörige EDX-Spektren.

4.5 EIS an (nicht)imprägnierten Proben

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde ebenfalls an einem Potentiostat (Reference 300, Fa. Gamry) durchgeführt. Als Elektrolyt wurde auch ein Natriumacetatpuffer mit einer Konzentration von 1 M (pH 5.9) verwendet. Zur Überprüfung der Alkalibeständigkeit wurde außerdem ein wässriger Elektrolyt mit 2 gL^{-1} Natriumhydroxid (pH 12) verwendet. Die Referenzelektrode war auch hier eine Chlorid-freie Quecksilbersulfat Elektrode (RE-2CP, Fa. Gamry) mit Kaliumsulfat-Füllung. Die Messungen wurden in einer Aufsatzzelle aus Teflon mit O-Ring-Dichtung und einem Volumen von ca. 20 ml durchgeführt. Die exponierte Probenfläche betrug 0.71 cm^2 . Die Messungen wurden zwischen 1 mHz und 1 Mhz bei einer Amplitude von 10 mV am Ruhepotential durchgeführt. Das Ruhepotential wurde 60 s lang vor jeder EIS-Messung bestimmt. Für die Messungen mit Natriumhydroxid wurden die EIS-Messungen in

regelmäßigen Abständen wiederholt, um eine Korrelation zwischen Expositionszeit und Degradation herzustellen.

Die Abb. 4.5.1 zeigt Impedanzspektren mit zunehmender Dauer der Beaufschlagung und den zeitabhängigen Verlauf des Schicht- und Elektrolytwiderstands für eine „klassisch“ bei 14 V in H_2SO_4 anodisierte Schicht. Zum Vergleich ist das Spektrum im Natriumacetatpuffer mit aufgetragen. Für die Spektren bei pH 12 wurde ein kleinerer Frequenzbereich gewählt, um die Veränderungen der Schicht innerhalb der Messzeit so gering wie möglich zu halten. Das initiale Spektrum, also kurz nach der Beaufschlagung mit Natriumhydroxid und das Spektrum nach 0.5 h liegt sehr nahe an dem, welches im Puffer gemessen wurde. Nach einer Stunde ist eine deutliche Veränderung des Spektrums feststellbar, bei niedrigen Frequenzen bildet sich ein Plateau aus. Das Plateau sinkt mit der Zeit immer weiter ab. Nach 2.8 h ist von hohen zu niedrigen Frequenzen nur noch ein sehr kleiner Anstieg zu verzeichnen. Das heißt, dass nur noch ein sehr kleiner Schichtwiderstand vorhanden ist. Das zeigt sich auch in der Darstellung des Zeitabhängigen Widerstandes unter b) ab ca. 1 h sinkt der Schichtwiderstand ab und erreicht nach ca. 2 h einen Endwert der etwas über dem des Elektrolytwiderstands liegt. Das Oxid verliert durch den korrosiven Angriff nach ca. 2 h nahezu vollständig seine Korrosionsschutzeigenschaften.

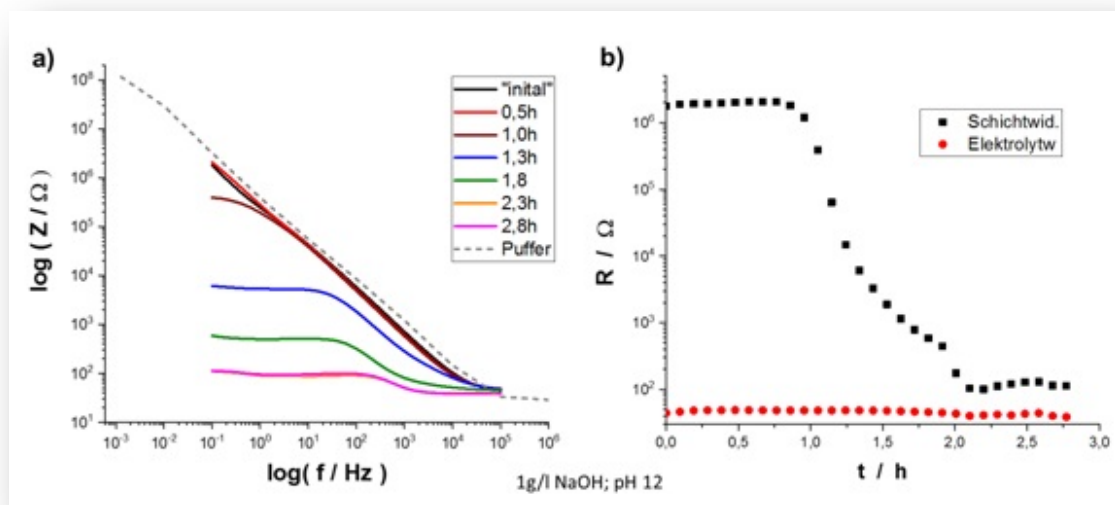


Abb. 4.5.1: Korrosionsmessung in Natriumhydroxid bei pH12 für eine „klassisch“ bei 14 V in H_2SO_4 anodisierte Schicht a) Impedanzspektren mit zunehmender Dauer der Exposition und b) aus dem Impedanzspektrum bestimmter zeitabhängiger Verlauf des Schicht- und Elektrolytwiderstands.

Im weiteren Verlauf wurden die Tests mit Natriumhydroxid für die Proben ohne und mit Zirkonoxid wiederholt. Die Abb. 4.5.2 zeigt die Ergebnisse für die H_3PO_4 -Oxidschichten. Auch hier sind jeweils die Impedanzspektren im Natriumacetatpuffer zum Vergleich mit dargestellt. Für die Oxidschichten ohne Zirkonoxid setzt direkt mit der Exposition von Natriumhydroxid eine Verringerung der Impedanz ein. Bereits nach 18 Minuten und damit deutlich schneller als bei

der „klassischen“ H_2SO_4 hat sich der Schichtwiderstand erheblich verringert. Die offenen Poren beschleunigen die Auflösung des Oxids offensichtlich erheblich. Die Probe mit Zirkonoxid zeigt ein sehr ähnliches Verhalten. Auch hier nimmt der Schichtwiderstand schnell ab. Bereits in der initialen Messung ist eine Stufe im Verlauf der Impedanz für niedrige Frequenzen sichtbar. Dabei handelt es sich nicht um einen Messfehler sondern um eine Verringerung der Impedanz während der Messzeit des Spektrums. Nach ca. 25 Minuten ist kaum noch ein Schichtwiderstand messbar. Eine Steigerung der Alkalibeständigkeit kann nicht festgestellt werden. Es ist davon auszugehen, dass die Natriumhydroxidlösung relativ schnell durch die nur partiell verfüllten Poren bis zum Porenboden vordringen kann und dort die Barrierschicht auflöst.

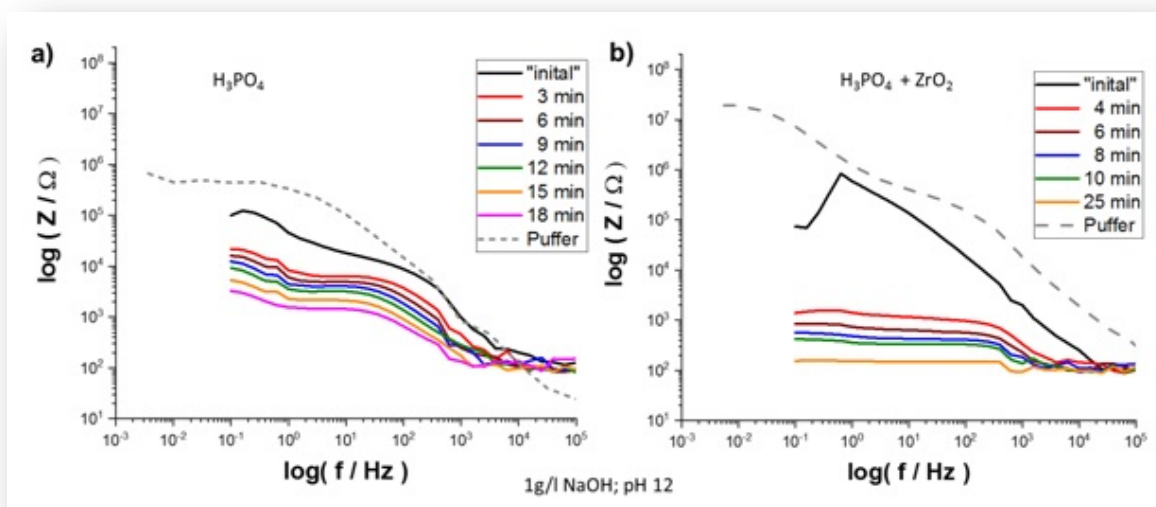


Abb. 4.5.2: Impedanzspektren mit zunehmender Dauer der Exposition in Natriumhydroxid bei pH12 für H_3PO_4 -Oxidschichten a) ohne und b) mit Zirkonoxid.

Die Abb. 4.5.3 zeigt die Ergebnisse für die H_2SO_4 -Oxidschichten. Ohne Zirkonoxid setzte bereits initial eine erhebliche Verringerung des Schichtwiderstands ein. Nach 12 Minuten ist das Minimum des Schichtwiderstands weitestgehend erreicht. Das Verhalten ist mit Zirkonoxid sehr ähnlich. Eine kleine Verzögerung scheint jedoch einzutreten, da die initiale Impedanz noch etwas höher ist. Eine Steigerung der Alkalibeständigkeit kann ebenfalls nicht festgestellt werden. Die EDX Untersuchungen hatten hier gezeigt, dass sich keine Zirkonoxid-Partikel in der Oxidschicht befinden. In den REM-Aufnahmen war eine geschlossene Schicht aus Zirkonoxid auf der Oberfläche erkennbar. Diese scheint allerdings nicht geeignet zu sein, eine signifikante Schutzwirkung gegenüber dem Einfluss der Lauge aufzubauen.

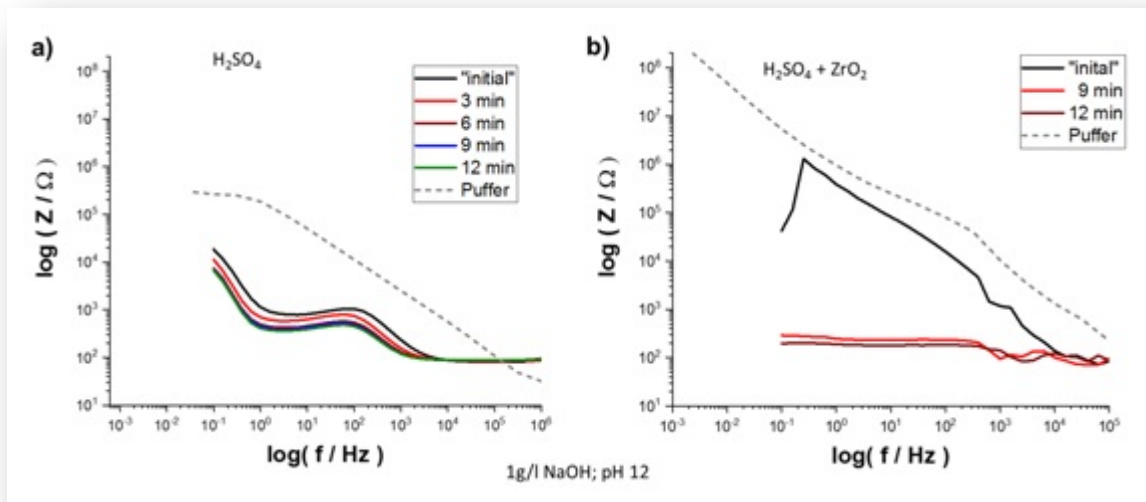


Abb. 4.5.3: Impedanzspektren mit zunehmender Dauer der Exposition in Natriumhydroxid bei pH12 für H_2SO_4 -Oxidschichten a) ohne und b) mit Zirkonoxid.

4.6 Beschleunigte Korrosionsprüfverfahren

In einem Ringversuch wurden bei 3 Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses insgesamt 36 Proben (jeweils 12 pro Partner) einem neutralen Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227 NSS 240 h unterzogen und anschließend optisch begutachtet. Die jeweils 12 Proben wurden wie folgt anodisiert:

- 4 x 2.2 M H_3PO_4 ; 35 °C; 50 V; 240 s
- 4 x 0.3 M H_2SO_4 ; 18 °C; 25 V; 1000 s
- 4 x 40 gL⁻¹ H_2SO_4 + 80 gL⁻¹ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$; 37 °C; 14 V; 1200 s

Die Proben wurden nicht tauchbeschichtet, um den Einfluss der Porenvergrößerung auf das Korrosionsverhalten zu untersuchen.

In der Abb. 4.6.1 sind die 36 Proben nach 240 h Salzsprühtest zu sehen. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass alle Proben einen starken Korrosionsangriff aufweisen. Aufgrund der offenporigen Oxidschicht war das zu erwarten. Nichtsdestotrotz gibt es deutliche Unterschiede. Den stärksten Korrosionsangriff, der durch eine deutliche Verfärbung zu erkennen ist, zeigen die Proben, die in Phosphorsäure anodisiert wurden. Das sind gleichzeitig auch die Proben, die bei der höchsten Spannung anodisiert wurden und damit den größten Porendurchmesser aufweisen. Dabei zeigen sich bei den jeweils 4 identischen Proben eines Partners keine gravierenden Unterschiede. Beim Partner b) und c) gibt es jeweils eine Probe, die etwas stärkere Abweichungen zeigt. Beim Vergleich der Phosphorsäure fällt auf, dass sich bei Partner

c) ein anderes Bild des korrosiven Angriffs ergibt. Während bei a) und b) die Schlieren auf der Probe verlaufen, sind sie bei c) horizontal. Das bedeutet, dass die Proben in unterschiedlicher Ausrichtung in die Prüfkammer eingebracht wurden. Sowohl bei der Schwefelsäure als auch bei der Mischung aus Schwefelsäure und Weinsäure fällt der korrosive Angriff geringer aus. Größere Unterschiede sind weder zwischen den beiden Bedingungen noch zwischen den Partnern zu erkennen. Die unterschiedliche Spannung beim Anodisieren mit einer Differenz von 11 V drückt sich nicht in einer signifikanten Änderung des korrosiven Angriffs aus. Der Porendurchmesser sollte insgesamt immer nur so weit erhöht werden wie unbedingt erforderlich, da die Erhöhung mit einer deutlich gesteigerten Korrosion einhergeht. Im Idealfall wird die Verschlechterung vollständig durch die Verfüllung mit den Partikeln kompensiert. Da die bisherigen Ergebnisse eine teils unvollständige Verfüllung zeigen, muss dies zumindest hinterfragt werden.

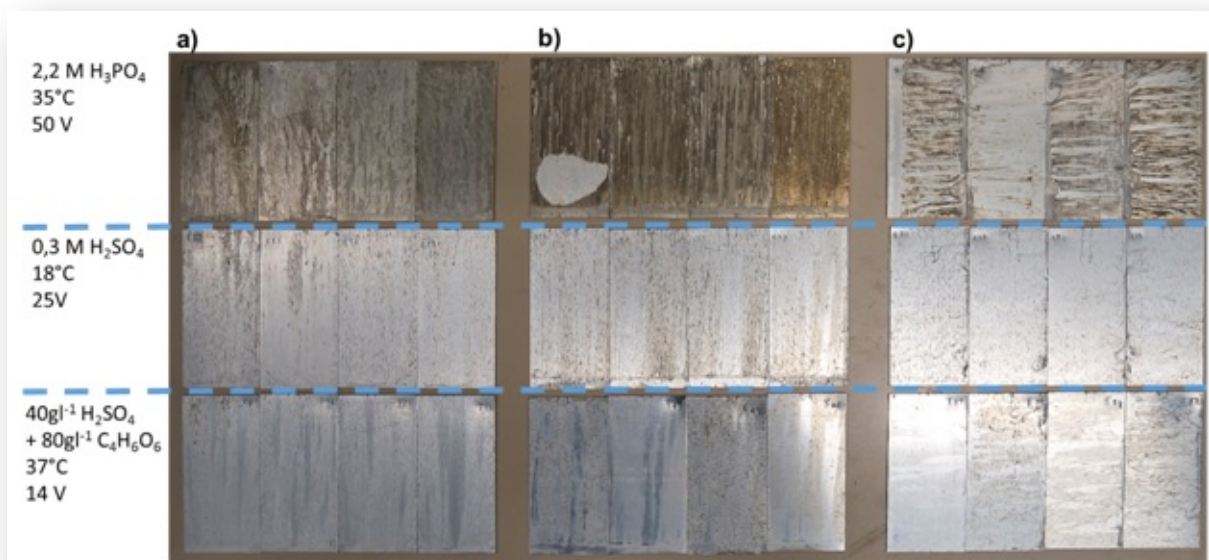


Abb.4.6.1: Oberflächenbilder der Proben mit 3 unterschiedlichen Anodisierbedingungen nach Salzsprühtest durchgeführt bei 3 unterschiedlichen Partnern a)-c).

4.7 Konventionelle elektrochemische Messungen

Die Stromdichte Potentialmessungen wurden an einem Potentiostat (Reference 300, Fa. Gamry) durchgeführt. Als Elektrolyt wurde ein Natriumacetatpuffer mit einer Konzentration von 1M (pH5.9) verwendet. Die Referenzelektrode war eine Chlorid-freie Quecksilbersulfat Elektrode (RE-2CP, Fa. Gamry) mit Kaliumsulfat-Füllung. Es wurde zwischen -1000 mV und +1000 mV gemessen, wobei die Vorschubgeschwindigkeit 1 mV/s betrug. Die Messungen wurden in einer Aufsatzzelle aus Teflon mit O-Ring-Dichtung und einem Volumen von ca. 20 ml durchgeführt. Die exponierte Probenfläche betrug 0.71 cm².

Für die Untersuchungen der Korrosionseigenschaften der Oxidschichten wurden sowohl Schichten mit Zirkonoxid als auch ohne untersucht. Die Messungen erfolgten in einem 1 M Natriumacetatpuffer (pH 5.9) und einer Lösung mit 1 gL^{-1} Natriumhydroxid (pH 12). In der Abb. 4.7.1 sind Stromdichtepotentialkurven und Impedanzspektren in Natriumacetatpuffer dargestellt. Bei den 5 exemplarischen Proben handelt es sich um H_2SO_4 - und H_3PO_4 -Anodierschichten, jeweils mit und ohne Zirkonoxid. Die „klassisch“ bei 14 V in H_2SO_4 anodisierte Schicht dient zum Vergleich. Die Oxidschichten bei höherer Spannung (20 V und 26 V) ohne Zirkonoxid weisen die höchsten Korrosionsstromdichten auf. Die H_3PO_4 -Schicht ist im direkten Vergleich noch etwas besser. Das ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die dickere Barrierschicht, die durch die höhere Spannung beim Anodisieren entsteht, zurückzuführen. Die niedrigste Korrosionsstromdichte weist die „klassisch“ bei 14 V in H_2SO_4 anodisierte Schicht auf. Der Unterschied zu den Schichten ohne Zirkonoxid ist erheblich. Das deckt sich weitestgehend mit den Ergebnissen der beschleunigten Korrosionsprüfung, die einen starken Korrosionsangriff aufgezeigt hat. Auf Basis des Korrosionsstroms müsste die H_2SO_4 -Schicht einen leicht erhöhten Angriff zeigen. Durch die Tauschbeschichtung mit Zirkonoxid kann sowohl für die H_2SO_4 - als auch H_3PO_4 -Schichten eine deutliche Reduzierung der Korrosionsstromdichte festgestellt werden. Für die H_3PO_4 -Schichten mit Zirkonoxid werden ähnliche Werte wie für die „klassisch“ bei 14 V in H_2SO_4 anodisierte Schicht erreicht. Die H_2SO_4 -Schicht mit Zirkonoxid weist wiederum einen etwas höheren Wert auf. Die Ergebnisse spiegeln sich auch im Impedanzspektrum wieder. Bei niedrigen Frequenzen, beim Übergang aus dem Anstieg in ein Plateau, kann hier der Schichtwiderstand bestimmt werden. Ein niedrigerer Korrosionsstrom sollte mit einem höheren Schichtwiderstand einhergehen. Die H_2SO_4 - und H_3PO_4 -Schichten ohne Zirkonoxid weisen den geringsten Schichtwiderstand auf. Durch die Tauchbeschichtung mit Zirkonoxid kann auch eine deutliche Steigerung des Schichtwiderstandes festgestellt werden. Für die „klassisch“ bei 14 V in H_2SO_4 anodisierte Schicht und die H_3PO_4 -Schichten mit Zirkonoxid ist kein im gemessenen Frequenzbereich kein Übergang zum Plateau feststellbar. Das heißt, der Schichtwiderstand ist noch höher als das bei der niedrigsten Frequenz der Fall ist. Zusammenfassend kann durch die Tauschbeschichtung mit Zirkonoxid eine deutliche Verringerung der Korrosionsneigung in einem pH-neutralen Elektrolyt festgestellt werden. Damit ist es möglich, bei offenporigen H_3PO_4 -Schichten durch Verfüllung eine ähnlich niedrige Korrosionsstromdichte zu erreichen wie mit einer „klassischen“ H_2SO_4 -Schicht.

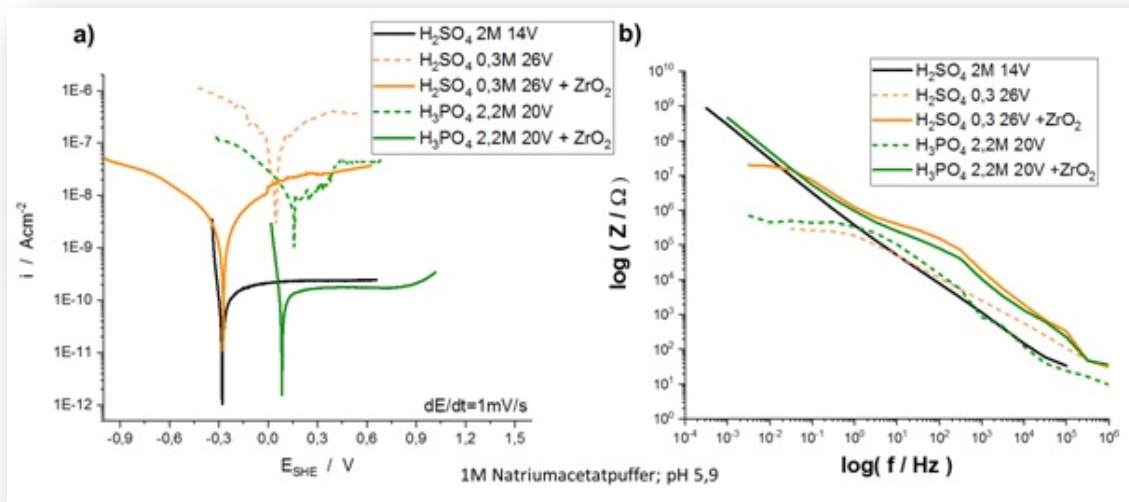


Abb. 4.7.1: Korrosionsmessungen an Proben mit und ohne Zirkonoxid a) Stromdichtepotentialkurven in Tafel-Auftragung und b) Impedanzspektrum in Bode-Darstellung.

Neben dem Verhalten im pH-neutralen Bereich ist vor allem die Beständigkeit in alkalischen Medien von Interesse. Dazu wurden Proben mit Natriumhydroxid bei pH 12 beaufschlagt und in regelmäßigen Abständen Impedanzspektren gemessen. In der Abb. 4.7.2 sind exemplarisch Oberflächenbilder zweier Proben während der Beaufschlagung mit Natriumhydroxid zu sehen. Für die klassische H_2SO_4 -Schicht ist nach 45 Minuten eine deutliche Verfärbung der Oberfläche und Gasblasen erkennbar. Am linken oberen Rand bildet sich ein grauer Bereich aus. Nach 90 Minuten ist dieser Randbereich etwas dunkler geworden, weitere signifikante Änderungen treten nicht auf. Die Größe und die Anzahl der Gasblasen sind weitestgehend stabil. Die H_2SO_4 -Schicht mit Zirkonoxid zeigt bereits nach 4 Minuten eine höhere Anzahl von Gasblasen. Nach 8 Minuten ist noch einmal eine Steigerung der Anzahl und der Größe festzustellen. Die Schicht mit Zirkonoxid zeigt damit einen deutlich beschleunigten Korrosionsangriff.

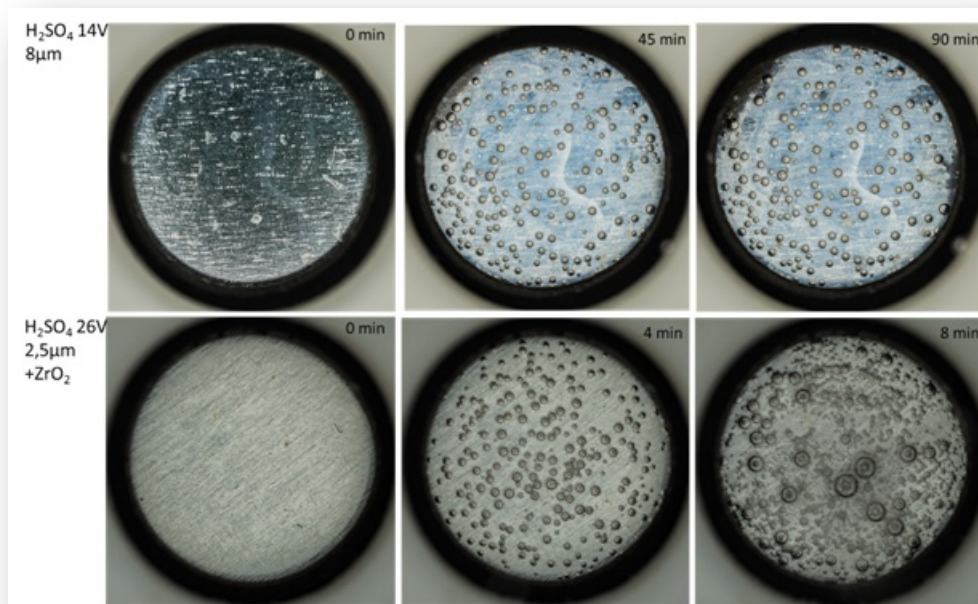


Abb. 4.7.2: Oberflächenbilder während Korrosionsmessungen in Natriumhydroxid pH 12 mit einer „klassischen“ H₂SO₄-Schicht und einer tauchbeschichteten H₂SO₄-Schicht bei unterschiedlichen Zeiten.

5 Zusammenfassung

Die Variation des Porendurchmessers beim Anodisieren wurde umfangreich untersucht. Die Schwefelsäure bietet gegenüber anderen Säuren ein relativ kleines Prozessfenster bei der Variation des Porendurchmessers. Wesentlich für die Variation des Porendurchmessers ist die Spannung beim Anodisieren. Diese wird durch die Durchbruchspannung begrenzt. Durch Absenken der Konzentration und durch Steigerung der Spannung beim Anodisieren können Poren mit konstantem Durchmesser bis ca. 40 nm realisiert werden. In Mischungen mit anderen Säuren können je nach Mischungsverhältnis größere Porendurchmesser erzielt werden. Bei der Verwendung reiner Phosphorsäure können Porendurchmesser über 150 nm erreicht werden. Bei den tauchbeschichteten Schwefelsäureanodisierschichten konnte eine Oberflächenbeschichtung, jedoch keine Verfüllung der Poren realisiert werden. Bei den tauchbeschichteten Phosphorsäureanodisierschichten konnte sowohl eine Oberflächenbeschichtung als auch Verfüllung der Poren realisiert werden. Durch das Zirkonoxid konnte keine Steigerung der Alkalibeständigkeit gegenüber „klassischen“ Schwefelsäureanodisierschichten festgestellt werden.

6 Liste eigener Veröffentlichungen

Vortrag

- A. Anthes, W. Fürbeth, C. Lämmel, M. Schneider, Vortrag „Sealing of anodized aluminium by ZrO₂ nanoparticles for increased alkali resistance“, ASSt 2018, Helsingør, 30.05.2018.

7 Schutzrechte

Gewerbliche Schutzrechte wurden bislang nicht angemeldet.

8 Bezug zum Verwendungsnachweis

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 1 wurde im Umfang von 34.87 Personenmonaten eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen bzw. für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich. Für das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 2 wurden 33.94 Personenmonate verwendet. Die durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen bzw. für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

9 Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 19082 BG gefördert.

10 Einschätzung zur Realisierbarkeit des aktualisierten Transferkonzepts

Im Projektverlauf wurden SAA-Schichten mit größeren Porendurchmessern (5-25 nm vs 40 nm) hergestellt, allerdings konnten die größten Porendurchmesser nur in Gemischen mit anderen Säuren (Phosphorsäure, Oxalsäure usw.) hergestellt werden. Durch die Verwendung einer kommerziellen ZrO₂-Dispersion (5-10 nm Partikelgröße) war eine Verfüllung der in reiner Schwefelsäure hergestellten Anodierschichten bzw. Poren nicht möglich, stattdessen konnten mittels Tauchbeschichtung Deckschichten auf dem Substrat aufgebracht werden.

Die Herstellung von Partikeln bzw. stabilen Dispersionen im einstelligen Nanometerbereich ist nach wie vor eine sehr große Herausforderung, so dass noch weitere Forschung nötig ist. Auch zeigte sich im Laufe des Projekts, dass sehr kleine Poren einen höheren Korrosionsschutz bieten, als aufgeweitete und nachträglich mit Nanopartikeln verfüllte Poren. Aus diesem Grund kann von den erzielten Ergebnissen indirekt profitiert werden und der Fokus auf Verfahren gelegt werden, die möglichst kleine Poren erzeugen. Die Beständigkeit gegenüber basischen

Reinigen ist nach wie vor ein Problem, das jedoch durch die erzielten Ergebnisse weiter eingegrenzt werden kann, um in Zukunft eine wirtschaftlich sinnvolle spezifische Lösung zu erschließen.

11 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Bereits durchgeführte spezifische Transfermaßnahmen	Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	laufend
	Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	10.11.2016 26.09.2017 27.02.2018
	Berichte im Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V.	Breitere Diskussion der Resultate und Einbindung weiterer KMU	05.04.2017 26.09.2017 26.09.2018
	Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	DFI-Stiftungstage, ASST 2018	07.12.2016 06.12.2017 30.05.2018
Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit	Schlussbericht im Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V.	Breitere Diskussion der Resultate und Einbindung KMU	24.09.2019
	Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	EUROCORR 2019
	Publikationen in Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	2019/2020
	Verteilung des Schlussberichtes an den PA	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Oktober 2019
	Angebot zum Download des Schlussberichtes	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Oktober 2019
	Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre	Schulung des industriellen Nachwuchses	WS 2019/20
	Übernahme von Ergebnissen in den DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosion“	Weiterbildung industrieller und behördlicher Mitarbeiter	Herbst 2019

12 Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen

Die im IGF-Vorhaben 19082 BG erzielten Ergebnisse sind für kleine und mittelständische Unternehmen von Nutzen. Es konnten die für die Porengröße der SAA-Schichten relevanten Parameter so verändert werden, dass eine Aufweitung der Poren möglich war. Mit diesem Wissen ist es relativ problemlos möglich, auch andere Porengeometrien zu realisieren. Außerdem könnten die gewonnenen Erkenntnisse auch auf andere Anodisierverfahren übertragen werden oder zumindest einen Ausgangspunkt darstellen. Das entwickelte Verfahren zeichnet sich zusätzlich durch eine einfache Anwendung aus, so dass es relativ unkompliziert auf kommerzielle Anodisieranlagen übertragen werden kann. Der Schwerpunkt sollte hierbei allerdings auf einer weiteren Reduktion des Porendurchmessers liegen, da sich dieser als vorteilhaft gegenüber korrosiven Einflüssen gezeigt hat.

KMUs werden unmittelbar bis langfristig einen hohen Nutzen von den gewonnenen Ergebnissen haben.

14 Literaturverzeichnis

- [AITb83] "Aluminium-Taschenbuch" (Herausgeber: Aluminium-Zentrale, Bearbeiter: W. Hufnagel et al.), Aluminium-Verlag, 14. Auflage, Düsseldorf 1983.
- [Bene15] M. Benecke, Plenarvortrag 7th ASST- Aluminium Surface Science and Technology, 17.-21.05.2015 Madeira.
- [Fürb03] W. Fürbeth, H.Q. Nguyen, M. Schütze, Proc. Oberflächentage 2003, DGO, Düsseldorf (2003) 71-76.
- [Fürb04a] W. Fürbeth, H.Q. Nguyen, M. Schütze, Metalloberfläche 58(6) (2004) 31-36.
- [Fürb04b] W. Fürbeth, H.Q. Nguyen, M. Schütze, in: Leichtmetallanwendungen – Neue Entwicklungen in der Oberflächentechnik, Berichtsband Nr. 57 der DFO, Düsseldorf (2004).
- [Fürb04c] W. Fürbeth, U. Harm, K. Jüttner, K.-M. Mangold, H.Q. Nguyen, M. Schütze, in: K. Jüttner, J. Russow (Hrsg.), GDCh-Monographie Bd. 29, Elektrochemie und Materialforschung, GDCh, Frankfurt am Main (2004) 145-153.
- [Gaid96] B. Gaida, K. Aßmann, „Technologie der Galvanotechnik“ Eugen G. Leuze Verlag Saugau/Württ. 1996, S. 407-430.
- [Haba95] H. Habazaki et al., Surf.Interface Anal. 23 (1995) 892.
- [Hase99] K. Hasegawa et al., J. Sol-Gel Sci. Technol. 15 (1999) 243.
- [Hira98] S. Hirai et al., J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 3087.
- [Hira99] S. Hirai et al., J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2011.
- [Hitz84] J. Hitzig, K. Jüttner et al., Corr. Sci. 24 (1984) 945.
- [Jeli97] T.W. Jelinek, "Oberflächenbehandlung von Aluminium" Eugen G. Leuze Verlag Saugau/Württ. 1997, S.190-295.
- [Jiam09] Jiaming Ye et al., Thin Solid Films 517 (2009) 6012.
- [Kama04] K. Kamada et al., Electrochemical and Solid-State Letters 7(8) (2004) B25-B28.
- [Kell53] F. Keller et al., J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 411.
- [Kess97] R.W. Kessler et al., ATB Metallurgie 37 (1997) 221.
- [Kish94] K. Kishida, M. Tatsumisago, T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn. 102 (1994) 336.
- [Kyot02] T. Kyotani et al., J. Membr. Sci. 196 (2002) 231.
- [Kusd14] K. Kusdianto et al., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 459 (2014) 142.

- [Lang13] U. Langklotz, Dissertation, TU Dresden 2013.
- [Lämm14] C. Lämmel, M. Schneider, IKTS Dresden unveröffentlichte Ergebnisse.
- [Limm01] S.J. Limmer et al., Adv. Mater. 13 (2001) 1269.
- [Limm02] S.J. Limmer et al., Adv. Funct. Mater. 12 (2002) 59.
- [Lin03] Y. Lin et al., J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) 2917.
- [Mans82] F. Mansfeld et al., Corrosion 38 (1982) 478.
- [Masu03] H. Masuda et al., Adv. Mater. 15 (2003) 161.
- [Mats00] Y. Matsumoto et al., J. Phys. Chem. B 104 (2000) 4204.
- [Molc03] I.S. Molchan et al., ATB Metallurgie 43 (2003) 315.
- [Nguy02] H.Q. Nguyen, W. Fürbeth, M. Schütze, Materials and Corrosion 53 (2002) 772-782.
- [Nish95] H. Nishimori, M. Tatsumisago, T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn. 103 (1995) 78.
- [Paez96] M.A. Paez et al., Corros. Sci. 38 (1996) 59.
- [Paez97] M.A. Paez et al., ATB Metallurgie 37 (1997) 179.
- [Riddi68] T. M. Riddick, *Control of Colloidal Stability through Zeta Potential*, Livingston Publ. Co, Wynnewood PA, 1968.
- [Sark96] P. Sarkar, P.S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1987.
- [Sato02] H. Sato et al., J. Japan Inst. Metals 66 (2002) 1362.
- [Schn00] M. Schneider et al., Werkstoffe & Korrosion 51 (2000) 545).
- [Schn08] M. Schneider et al., Corr. Eng. Sci. Technol. 43 (2008) 304.
- [Schn09] M. Schneider et al. Praktische Metallographie 46 (2009) 236.
- [Schn13] M. Schneider et al., Surface and Interface Analysis (2013) 5248.
- [Shea97] P.G. Sheasby, ATB Metallurgie 37 (1997) 169.
- [Shim96] K.Shimizu et al., Corr. Sci. 38 (1996) 59.
- [Solo80] J.S. Solomon, D.E. Handlin, Appl. Surf. Sci. 4 (1980) 307.
- [VDI15] VDI Zentrum Ressourceneffizienz GmbH, Bestandsaufnahme Leichtbau in Deutschland, Berlin, 19.05.2015.
- [Wang02a] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, J. Mater. Chem., 12 (2002) 2439.
- [Wang02b] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, Electrochem. Solid-State Lett. 5 (2002) C53.
- [Wata01] K. Watanabe et al., J. Electrochem. Soc. 148 (2001) B473.
- [Xu15] Y.-f. Xu, H. Liu, X.-j. Li, W.-m. Kang, B.-W. Cheng, X.-j. Li, Materials Letters 151 (2015) 79–81.
- [Zema03] M. Zemanova, M. Chovancova, Metal Finishing 101(12) (2003) 14.