

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1. DECHEMA-Forschungsinstitut

2. Fraunhofer-IKTS

zu dem über die



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

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

geförderten Vorhaben **321 ZBG**

***Optimierung der Modifizierung von Anodierschichten auf Aluminiumwerkstoffen durch
chemische Nanotechnologie und industrielle Anpassung des Verfahrens***

(Bewilligungszeitraum: 01.05.2009-30.04.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Frankfurt am Main, 27.07.2012

Ort, Datum

PD Dr.-Ing. W. Fürbeth

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

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1. DECHEMA-Forschungsinstitut

2. Fraunhofer-IKTS

zu dem über die



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

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

geförderten Vorhaben **321 ZBG**

***Optimierung der Modifizierung von Anodisierschichten auf Aluminiumwerkstoffen durch
chemische Nanotechnologie und industrielle Anpassung des Verfahrens***

(Bewilligungszeitraum: 01.05.2009-30.04.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Dresden, 12.07.12

Ort, Datum

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

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung:

Es wurde ein modifizierter Phosphorsäureanodisierprozess (MPAA-Prozess) entwickelt, der eine geeignete Vorbehandlung für einen nachfolgenden Imprägnierschritt auf der Basis chemischer Nanotechnologie darstellt. Der Prozess wurde an technisch reinem Aluminium (1050) für industrielle Anwendungen angepasst und hinsichtlich Robustheit und Parameterfenster optimiert. Die AlMgSi-Legierung (5005) verhält sich ähnlich wie das technisch reine Aluminium. Erste Versuche in einer Kleinanodisieranlage für industrienaher Tests belegten, dass der Temperatur- und Potentialabfall während des Anodisierprozesses beim up-scaling keine Probleme bereitet. Es erfolgten Versuche zur Variation der Haltezeit für technisch reines Aluminium. Die Resultate entsprachen den schon im Labormaßstab erzielten Ergebnissen. Die Arbeiten an der Kleinanodisieranlage wurden mit einem kompletten Test/Durchlauf von Vorbehandlung-Anodisieren-Imprägnieren (nass in nass) abgerundet. Da im industriellen Einsatz hohe Standzeiten des Elektrolyten wünschenswert sind, wurden Untersuchungen zur Badalterung angestellt und ihr Einfluss auf das Anodisierergebnis abgeschätzt.

Es wurde ein Imprägnierverfahren für die MPAA-Schichten entwickelt, welches es ermöglicht, die Barrierschichtwirkung der Anodisierschichten zu verbessern, um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Gleichzeitig wurden die Poren durch die Imprägnierung nicht vollständig verschlossen, um gute Adhäsionseigenschaften für die Strukturklebung zu erhalten. Tauchbeschichtung und elektrophoretische Abscheidung wurden 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 eines Tauchbeschichtungsprozesses ist besonders geeignet, da sich mit dieser Imprägnierung der Porengrund deutlich 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.

Zum Verständnis der Einlagerung wurde eine Modellvorstellung erarbeitet. Diese wurde anhand von analytischen Modellrechnungen und den experimentellen Ergebnissen diskutiert. Durch den bisher erzielten Kenntnisstand kann die Einlagerung der Partikel im Porengrund gezielt beeinflusst werden.

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.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Ziele:

Ziel war die auf den Ergebnissen des IGF-Vorhabens Nr. 195 ZBG aufbauende Weiterentwicklung, Optimierung, Charakterisierung und industrielle Anpassung eines neuartigen Verfahrens zur Modifizierung von offenporigen Anodisierschichten auf Aluminiumlegierungen unter Einsatz der chemischen Nanotechnologie. Dabei sollte in erster Linie der Einsatz des MPAA-Verfahrens in großtechnischen Anlagen unterstützt und eine Prozessoptimierung für Lohnanodiseure erreicht werden.

Zur industriellen Anpassung des Verfahrens sollten in den Forschungsstellen außerdem Aussagen zur Nutzungsdauer der Anodisierbäder (Badalterung) und zur optimalen Übergangszeit zwischen den Teilschritten Anodisieren und Imprägnieren (Oxidschichtalterung) erarbeitet werden.

Darüber hinaus sollten zur Ermittlung der Eigenschaften der mit dem neuen Verfahren erzeugten Schichten in den Forschungsstellen Korrosionstests durchgeführt werden, welche die gute Performance aus den Labor- und Kurzzeitversuchen hinsichtlich Langzeitstabilität und Lebensdauerabschätzung verifizieren.

Ergebnisse:

Es wurde ein modifizierter Phosphorsäureanodisierprozess gekoppelt mit einem Imprägnierverfahren entwickelt und für industrielle Anwendungen angepasst.

Schichtdicke und Porengröße reagieren sehr empfindlich auf Veränderungen der Anodisierparameter und lassen sich über Variation der Haltezeit nur in einem kleinen Zeitfenster beeinflussen. Geringe Änderungen in der Badtemperatur hin zu höheren Werten verstärken das Rücklöseverhalten der Oxidschicht. Eine Variation des Anodisierpotentials beeinflusst ebenfalls Schichtdicke und Porengröße.

Die AlMgSi-Legierung (5005) reagiert analog mit Änderungen in der Schichtmorphologie auf Veränderungen der Haltezeit.

Die Kleinanodisieranlage für industriennahe Tests wurde erfolgreich angefahren. Versuche zur Variation der Haltezeit für technisch reines Aluminium entsprachen den schon im Labormaßstab erzielten Ergebnissen. Die Arbeiten an der Kleinanodisieranlage wurden mit einem kompletten Test/Durchlauf von Vorbehandlung-Anodisieren-Imprägnieren abgerundet. Im Labormaßstab gefundene Zusammenhänge zwischen Feststoffgehalt und Ziehgeschwindigkeit beim Imprägnieren konnten für AA1050 bestätigt werden. Der Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ziehgeschwindigkeit konnte nicht bestätigt werden. Die Poren der Legierung 5005 ließen sich unter Standardimprägnierbedingungen verfüllen.

Verdichtungsversuche nach dem Anodisieren mittels konventioneller Sealing-Verfahren führten nicht zu einer Versiegelung der Schicht.

Nach dem Ende des MPAA-Prozesses müssen die Schichten umgehend aus dem Anodisierbad genommen werden, da sonst eine vollständige Rücklösung der Schichten einsetzt.

Untersuchungen zur Badalterung zeigten, dass ab einem Eintrag von +8g/l Aluminiumionen in das Bad sich Veränderungen in der Schichtmorphologie zeigen. Schichtdicke und Porengröße nehmen ab. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten nimmt mit dem Eintrag an Al^{3+} Ionen ins Bad ab, der pH-Wert steigt. Wobei die Veränderung des pH-Wertes die Ursache für die Änderung in der Schichtmorphologie ist.

Tauchbeschichtung und elektrophoretische Abscheidung wurden 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 eines Tauchbeschichtungsprozesses ist besonders geeignet. 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.

Zum Verständnis der Einlagerung wurde eine Modellvorstellung erarbeitet. 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.

Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Es sollte ein Beitrag zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten offenporiger Anodisierschichten auf Phosphorsäurebasis durch „Oxid tailoring“ und der Imprägnierung durch den nachträglichen Eintrag oxidischer Nanopartikel in den Poren geleistet werden. Ein Anodisierverfahren, welches sowohl einen ausgezeichneten Korrosionsschutz bietet, wie auch ein ausreichendes Adhäsionsvermögen für Klebeverbindungen aufweist, dabei aber nicht auf umwelt- oder gesundheitsschädliche Chemikalien, wie z.B. Chromsäure, zurückgreift, existierte bisher nicht. Je nach überwiegender Anforderung des Kunden müssen die

zumeist kleinen und mittelständischen Anodisierbetriebe daher bislang eine Vielzahl von Bädern und Technologien vorhalten und zur Verfügung stellen können. Ein universelles Anodisierverfahren, welches eine breitere Palette industrieller Anforderungen abdeckt, zeichnet sich somit durch einen hohen Innovationsgrad aus und kann insbesondere den KMU aus der deutschen Oberflächentechnik-Branche deutliche Marktvorteile auch im europäischen Umfeld verschaffen.

Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)

Der voraussichtliche Nutzen erfolgt vor allem in den Fachgebieten Werkstoffe/Materialien, Oberflächentechnik und Nanotechnologie sowie den Wirtschaftszweigen Automobilindustrie, Luftfahrtindustrie, Raumfahrtindustrie, Oberflächenbehandlung, Herstellung von Metallerzeugnissen und Baugewerbe. Darüber hinaus ist eine Nutzung auch in der Elektroindustrie und im Maschinenbau denkbar.

Die Stückanodisation von konstruktiven Bauteilen wird von Großunternehmen in der Regel an KMU in Lohnarbeit ausgelagert. Diese müssen im Wettbewerb nachweisen, dass sie das technologische Know-how besitzen, um den Anforderungen der Großindustrie (z.B. Flugzeugbau, Automobilindustrie) gerecht zu werden und somit bei der Auftragsvergabe berücksichtigt zu werden. Anodisierverfahren, die ein breites Anwendungsfeld abdecken, und stromlose Imprägnierverfahren sind dabei kostengünstig und sehr flexibel. Unternehmen, die die zu entwickelnden neuen Verfahren anwenden, benötigen weniger Anodisierbäder und können ein kostengünstiges und universeller anwendbares Verfahren anbieten. Dies wird ihnen erhebliche Wettbewerbsvorteile auch im europäischen Umfeld verschaffen.

Transfer der Forschungsergebnisse

Einige sehr interessierte kleine und mittlere Unternehmen waren bereit, das Projekt zu begleiten und ihre Erfahrungen und Kenntnisse einzubringen. Überwiegend aus diesen Unternehmen wurde ein projektbegleitender Ausschuss gebildet, mit welchem in regelmäßigen Abständen über den Fortgang der Arbeiten und die Aspekte der industriellen Verwertbarkeit ausführlich diskutiert werden konnte. Gleiches gilt für den Arbeitskreis für Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium der GfKORR. Die begleitenden Unternehmen haben Interesse daran gezeigt, das entwickelte Anodisierverfahren verbunden mit chemischer Nanotechnologie für eine industrielle Anwendung zu nutzen und haben den Fortgang der Arbeiten durch Ihr Wissen und Ihre Erfahrung unterstützt. Industrielle Praxistests konnten allerdings nur in der Kleinanodisieranlage der ausführenden Forschungsstelle durchgeführt werden.

Daneben wurden die Ergebnisse durch Teilnahmen an wissenschaftlichen Tagungen sowie Publikationen einem breiteren Publikum vorgestellt.

Im Einzelnen wurden bzw. werden folgende Transfermaßnahmen durchgeführt:

	Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit	Beratungen des projektbegleitenden Ausschusses	Bericht, Diskussion, Abstimmung, Maßnahmen	09.06.09, 26.01.10, 25.01.11, 20.09.11
	Diverse Beiträge zu nationalen und internationalen Tagungen und Workshops (siehe eigene Aufstellung unten)	Präsentation der Ergebnisse	2009-2012
	Diverse Publikationen in Fachzeitschriften (siehe eigene Aufstellung unten)	Präsentation der Ergebnisse	2010-2012
	Berichte im Gfkorrr-Arbeitskreis für Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium in Hannover	Bericht, Diskussion	2010-2012
Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit	Bereitstellung der Ergebnisse zum Download auf den Internetseiten der Antragsteller	Zusammenstellung der Forschungsergebnisse	September 2012
	Verteilung des Abschlussberichtes an PA-Mitglieder durch FSt1 nach Erstellung	Präsentation der Ergebnisse	September 2012
	Einbindung in DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosionsschutz – Grundlagen und Anwendungen“	Bekanntmachung der Ergebnisse	Ende 2012
	Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	September 2012

Bezug zum Verwendungsnachweis

Es wurden im Berichtszeitraum ein Wissenschaftler an der Forschungsstelle 1 und ein Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Forschungsstelle 2 planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen. Leistungen Dritter waren nicht beantragt.

Veröffentlichungen

- [1] M. Schneider, K. Kremmer, W. Fürbeth, S. Weidmann, "What do we learn about anodized aluminium by using the electrochemical impedance spectroscopy", 6th International Workshop on Impedance Spectroscopy, 13.-15.10.2010, Chemnitz.
- [2] M. Schneider, K. Kremmer, S. Weidmann, W. Fürbeth, "Interplay between parameter variation and oxide structure of a modified PAA process", Proc. Aluminium Surface Science & Technology, May 2012, Sorrento, Italien.
- [3] S. Weidmann, K. Kremmer, M. Schneider, W. Fürbeth, "Nanochemical impregnation of Modified Phosphoric Acid Anodised (MPAA) layers- a promising replacement for Chromic Acid (CAA)", PROC. EUROCORR, .2011, Stockholm.
- [4] S. Weidmann, K. Kremmer, M. Schneider, W. Fürbeth, "Imprägnierung poröser Anodisierschichten durch Einbau oxidischer Nanopartikel", Proc. DGO Oberflächentage, 2010, Berlin.

Tagungsbeiträge

- [1] M. Schneider, U. Sydow, O. Yezerska, S. Weidmann, W. Fürbeth
Modifizierung von Anodisierschichten durch Nanopartikel
31. Ulmer Gespräch Nanomaterialien in der Oberflächentechnik – Chancen und Grenzen, Ulm, 08.05.2009
- [2] M. Schneider, S.K. Weidmann, U. Sydow, O. Yezerska, W. Fürbeth
Corrosion investigation on a modified PAA process completed by chemical nanotechnology
Vth Aluminium Surface Science and Technology ASST 2009, Leiden/NL, 13.05.2009
- [3] S.K. Weidmann, M. Schneider, U. Sydow, O. Yezerska, W. Fürbeth
Modification of anodic layers on aluminium alloys to improve corrosion resistance and adhesion properties
216th ECS Meeting, Wien/A, 05.10.2009
- [4] W. Fürbeth, B. Tigges, S.K. Weidmann
Nanopartikelbasierte Modifizierung von Anodisierschichten auf Aluminiumwerkstoffen
DFO/DGO-Tagung Leichtmetall-Anwendungen – Entwicklungen in der Oberflächentechnik in Theorie und Praxis, Rödermark, 17.03.2010

- [5] W. Fürbeth, D. Tabatabai, B. Tigges, S.K. Weidmann
Modified anodising processes for light metals based on the incorporation of nanoparticles or nanocapsules
EUROCORR 2010, Moskau/RU, 13.09.2010
- [6] S.K. Weidmann, K. Kremmer, M. Schneider, W. Fürbeth
Imprägnierung poröser Anodisierschichten auf Aluminiumlegierungen durch Einbau oxidischer Nanopartikel
Oberflächentage 2010, Berlin, 24.09.2010
- [7] S. K. Weidmann, K. Kremmer, M. Schneider, W. Fürbeth
“Modification of anodic layers on aluminium alloys using chemical nanotechnology“
GfKORR-Jahrestagung “Beschichtungssysteme zum Schutz elektronischer Baugruppen”, Frankfurt am Main, 09.11.2010
- [8] W. Fürbeth, F. Feil, D. Tabatabai, B. Tigges, S. Weidmann
Erzeugung und Modifizierung anorganischer Korrosionsschutzschichten für Leichtmetalle durch Einsatz von Nanopartikeln
ProcessNet-Arbeitsausschuss Elektrochemische Prozesse, Frankfurt am Main, 24.01.2011
- [9] S.K. Weidmann, K. Kremmer, M. Schneider, W. Fürbeth
Nanochemical impregnation of modified phosphoric acid anodised (MPAA) layers – a promising replacement for chromic acid anodising (CAA)
EUROCORR 2011, Stockholm/S, 07.09.2011
- [10] W. Fürbeth, S.K. Weidmann
GfKORR-Arbeitskreis Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium, Bremen, 25.04.2012

Schutzrechte

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Allianz Industrie Forschung e.V. (AiF) unter der Nr. 321 ZGB gefördert.

**Optimierung der Modifizierung von
Anodisierschichten auf Aluminiumwerkstoffen durch
chemische Nanotechnologie und industrielle
Anpassung des Verfahrens**

Stefanie Weidmann, Wolfram Fürbeth

DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main

Kerstin Kremmer, Michael Schneider

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme,
IKTS Dresden

Abschlussbericht zu dem IGF-Vorhaben 321 ZBG

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	vi
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	4
2.1 Aluminium und Aluminiumlegierungen	4
2.2 Grundlagen der Korrosion von Metallen	4
2.3 Passivierung von Metallen	6
2.4 Korrosion von Aluminium und Aluminiumlegierungen	6
2.5 Anodisierschichten auf Aluminiumlegierungen	7
2.5.1 Grundidee und –prinzip des Anodisierens	7
2.5.2 Theorien zur Oxidschichtbildung	9
2.5.3 Einfluss der Anodisierparameter	11
2.5.4 Anodisierverfahren für gute Adhäsions- und Korrosionseigenschaften von Aluminiumlegierungen	15
2.6 Imprägnierung durch nanopartikuläre Systeme: Grundlagen und Stand der Forschung	17
2.6.1 Stabilität von Dispersionen, Wechselwirkungen nanoskaliger Partikel, Zeta-Potential	18
2.6.2 Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses	21
2.6.3 Synthese nanoskaliger Partikel mittels Sol-Gel-Prozess	22
2.6.4 Tauchbeschichtung	24
2.6.5 Elektrophoretische Abscheidung (Electrophoretic Deposition = EPD)	25
2.6.6 Korrosionsschutz mittels Sol-Gel-Schichten und Nanopartikeln	26
2.6.7 Modifizierung von Anodisierschichten mittels chemischer Nanotechnologie	27
3 Experimentelles	29
3.1 Entwicklung eines Modifizierten Phosphorsäureanodisierprozesses (MPAA- Prozess)	29
3.1.1 Werkstoffe	29
3.1.2 Vorbehandlung	29
3.1.3 Anodisierung	29
3.1.4 Schichtcharakterisierung	30
3.2 Chromsäureanodisierte Proben für Vergleichsmessungen	30
3.3 Imprägniermedien	30
3.3.1 Verwendete Substanzen und Chemikalien	30
3.3.2 Herstellung partikulärer Sole	31
3.3.3 Herstellung polymerer Sole	31
3.3.4 Modifizierung kommerziell erhältlicher Dispersionen	31

3.4	Charakterisierung der Imprägniermedien	32
3.4.1	Partikelgrößenmessung	32
3.4.2	Zeta-Potential-Messungen	33
3.4.3	Viskositätsmessungen	34
3.4.4	pH-Messungen	34
3.4.5	Dichte-Messungen	35
3.4.6	Leitfähigkeits-Messungen	35
3.5	Anodisierung vor der Imprägnierung	35
3.5.1	Werkstoffe	35
3.5.2	Probengeometrie	36
3.5.3	Vorbehandlung vor der Anodisierung	36
3.5.4	Anodisierung	37
3.6	Vorbehandlung vor der Imprägnierung	37
3.7	Imprägnierverfahren	38
3.7.1	Elektrophoretische Abscheidung (Electrophoretic Deposition = EPD)	38
3.7.2	Tauchen (Dip Coating)	39
3.8	Trocknen und thermische Verdichtung	40
3.9	Schichtcharakterisierung	41
3.9.1	Übersichtsaufnahmen	41
3.9.2	Oberflächenuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie	41
3.9.3	Präparation und Untersuchung der Kryobrüche und Querschliffe	41
3.9.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	41
3.9.5	Zug-Scher-Versuche	43
4	Entwicklung eines Modifizierten Phosphorsäureanodisierprozesses	44
4.1	Untersuchungen zur Charakterisierung der Parametermatrix / des Prozessfensters beim Anodisieren	46
4.1.1	Variation der Badtemperatur und der Haltezeit	46
4.1.2	Variation des Potentials und der Haltezeit	51
4.1.3	Variation der Haltezeit für die alternative Legierung 5005	54
4.2	Adaption des Anodisierprozesses auf eine Kleingalvanikanlage	57
4.3	Verdichtungsversuche nach dem Anodisieren	64
4.4	Verweildauer im Bad nach dem Anodisieren	65
4.5	Untersuchungen zur Badalterung	67
5	Untersuchungen zur Imprägnierung der MPAA-Schichten durch Nanopartikel	70
5.1	Untersuchung verschiedener Imprägniermedien	70
5.1.1	Partikuläre Sole	70
5.1.2	Polymere Sole	72
5.1.3	Kommerziell erhältliche Dispersionen	74
5.1.4	Vergleichende Betrachtung der Imprägniermedien	75
5.2	Untersuchung der Elektrophoretischen Abscheidung als alternatives Imprägnierverfahren	75

5.2.1	Partikuläre Sole	75
5.2.2	Kommerziell erhältliche Dispersion	76
5.2.3	Vergleichende Bewertung der EPD	78
5.3	Charakterisierung der kommerziell erhältlichen SiO ₂ -Dispersion	78
5.3.1	pH-Wert und Zeta-Potential in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes	79
5.3.2	Viskosität und Dichte in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes	79
5.3.3	Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur	80
5.3.4	pH-Wert von LEVASIL [®] 300/30% unter Säurezugabe	82
5.3.5	Zeta-Potential in Abhängigkeit des pH-Wertes	83
5.3.6	Viskosität und Dichte in Abhängigkeit des pH-Wertes	84
5.3.7	Zusammenfassende Betrachtung der Charakterisierung der Dispersion LEVASIL [®] 300/30%	86
5.4	Untersuchung der Parameter bei der Imprägnierung von MPAA-Schichten mit der kommerziell erhältlichen SiO ₂ -Dispersion	86
5.4.1	Einfluss der Ziehgeschwindigkeit	86
5.4.2	Einfluss der Tauchzeit	91
5.4.3	Einfluss des Feststoffgehaltes der Dispersion	93
5.4.4	Einfluss der Temperatur der Dispersion	95
5.4.5	Einfluss des pH-Wertes der Dispersion	96
5.4.6	Versuche mit reduzierter Schichtdicke/Porengröße	98
5.4.7	Zusammenfassende Betrachtung der Einflussparameter	102
5.5	Abschließende Diskussion und Modellentwicklung zur Partikeleinlagerung	103
5.5.1	Abschätzung der Kräfte und Energien im System Nanopartikel/Oxidpore	103
5.5.2	Vorgeschlagene Modellvorstellung	114
5.5.3	Weitere Kräfte und Einschränkungen bei der Abschätzung der Wechselwirkungsenergien	117
5.5.4	Zeta-Potential der Anodisierschicht in der Abhängigkeit vom pH-Wert	118
5.5.5	Diskussion der Versuchsergebnisse anhand der Modellvorstellung	120
5.5.6	Zusammenfassende abschließende Bewertung der Modellvorstellung	131
6	Untersuchung der Schichteigenschaften mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS).....	132
6.1	Ergebnisse der EIS dargestellt als Bode-Diagramm	132
6.1.1	Chromsäureanodisierschichten	132
6.1.2	MPAA-Schichten (Anodisierzeit 420 s) ohne Imprägnierung (MPAA1a)	133
6.1.3	MPAA-Schichten (Anodisierzeit 420 s) mit Imprägnierung (MPAA1b)	135
6.1.4	Impedanzspektren in Natriumsulfatlösung für nicht imprägnierte und imprägnierte Systemen	137
6.2	Entwicklung von passenden Ersatzschaltbildern für CAA- und MPAA-Schichten ..	138
6.2.1	Ersatzschaltbilder für Anodisierschichten auf Aluminiumlegierungen	138
6.2.2	Ersatzschaltbild für CAA-Schichten	141
6.2.3	Ersatzschaltbild für MPAA-Schichten	143
6.3	Diskussion der EIS-Elemente	145

6.3.1 CAA-Schichten.....	145
6.3.2 MPAA-Schichten.....	149
6.4 Zusammenfassende Bewertung der EIS-Untersuchungen	158
7 Adhäsionseigenschaften der Schichtsysteme	159
8 Zusammenfassung	164
9 Ausblick.....	166
Literaturverzeichnis	167

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

A_{123}	Hamaker-Konstante für die Wechselwirkung von Material 1 mit Material 2 getrennt durch das Medium 3
c	Ionenkonzentration
d	Abstand Partikeloberfläche - Festkörperoberfläche
E	elektrische Feldstärke
E	Elastizitätsmodul
$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
E_0	Gleichgewichtselektrodenpotential
E_{Korr}	freies Korrosionspotential
E_{NHE}	Elektrodenpotential bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode
E_{VDW}	Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie
F_{Auftrieb}	Auftriebskraft
F_G	Gewichtskraft
F_K	Kapillarkraft
$g = 9,81 \text{ m/s}^2$	Erdbeschleunigung
h	Füllhöhe
$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	Planksches Wirkungsquantum
i	Stromdichte
i_a	anodische Teilstromdichte
i_k	kathodische Stromdichte
i_{korr}	Korrosionsstromdichte
$k_B = 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmann-Konstante
M	Metallisches Element
n	Brechungsindex
R	Ohmscher Widerstand
R	Alkylgruppe
R	Partikelradius
R_{es}	Streckgrenze
R_m	Zugfestigkeit
T	Temperatur
T_S	Schmelzpunkt
U_E	elektrophoretische Beweglichkeit
V	Wechselwirkungsenergie
v	Ziehgeschwindigkeit
v_E	Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld
W	Warburg Impedanz
W	Arbeit

Z	Impedanz
z	Valenz der Ionen
ε	Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität
ρ	Dichte/Ladungsdichte
$1/\kappa$	Debye-Länge
$\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$	elektrische Feldkonstante
γ	Oberflächenspannung
κ	inverse Debylänge
κ	inverse Debye-Länge
$\nu_e = 3 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$	Plasmafrequenz
θ	Kontaktwinkel
σ	Zug-Scher-Spannung
ψ	elektrisches Potential
ζ	Zeta-Potential
CAA	Chromic Acid Anodising
CC-Näherung	Constant Charge Näherung
CCA	Constant Charge Approximation
CPA	Constant Potential Approximation
CPE	konstantes Phasenelement (constant phase element)
CP-Näherung	Constant Potential Näherung
CV	Cyclovoltammogramm
DLVO-Theorie	Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeck
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EPD	Electrophoretic Deposition
FEREM	Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie
kfz	kubisch flächenzentriert
LSA	Linear Superposition Approximation
LS-Näherung	Lineare Superpositions Näherung
NHE	Normal Hydrogen Elektrode
MPAA	Modified Phosphoric Acid Anodising
PAA	Phosphoric Acid Anodising
PSA	Phosphoric Acid - Sulfuric Acid Anodising
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TSA	Tartaric Acid – Sulfuric Acid Anodising
IFAM, Fraunhofer IFAM	Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung (Bremen)
IKTS, Fraunhofer IKTS	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (Dresden)

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Aluminiumwerkstoffe sind heute aufgrund ihrer geringen Dichte von $2,6-2,8 \text{ kg/dm}^3$ als Strukturwerkstoffe für den Leichtbau, zum Beispiel in der Automobilindustrie sowie in der Luft- und Raumfahrt, von großer Bedeutung. Die Streckgrenze (34,5 MPa) und die Zugfestigkeit (90 MPa) von reinem Aluminium sind relativ niedrig, jedoch lassen sich durch Legieren Streckgrenzen bis etwa 500 MPa und Zugfestigkeiten bis etwa 530 MPa erreichen [1-3]. Voraussetzung für den Einsatz von Aluminiumwerkstoffen ist eine hinreichende Korrosionsbeständigkeit. Reines Aluminium weist durch Bildung einer schützenden 1,5-5 nm dicken Passivschicht im Allgemeinen eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit auf [1-4]. Aluminium ist jedoch nur im pH-Bereich zwischen ca. 4,5 und 8,5 passiv, da außerhalb dieses Bereiches die schützende Aluminiumoxidschicht aufgelöst wird und in Folge dessen das Aluminium in Lösung geht [1, 5]. Zudem kann Legieren die Korrosionsbeständigkeit verringern, wenn die Oxidschichtbildung durch die Legierungselemente gestört ist [6, 7]. Des Weiteren kann die Korrosionsresistenz von Legierungen auch durch die Entstehung von Lokalelementen infolge von Ausscheidungsbildung reduziert sein [3, 6]. Insbesondere Zulegieren von Kupfer vermindert die Korrosionsbeständigkeit deutlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Korrosion von Al-Cu und Al-Cu-Mg-Legierungen Kupferionen frei werden, die an der Werkstoffoberfläche zu Kupfer reduziert werden und dort zu fein verteilten Kupferabscheidungen führen. So entstehen kathodische Bereiche mit sehr großer Oberfläche, die lokal hohe Korrosionsraten bedingen [3, 8, 9]. Kupferhaltige Aluminiumlegierungen sind aufgrund ihrer hohen Festigkeit jedoch für zahlreiche Anwendungen von Bedeutung [9].

Um die Korrosionsbeständigkeit von Aluminiumwerkstoffen zu erhöhen, ist eine Vielzahl von Verfahren zur Oberflächenbehandlung bekannt. Ein häufig angewandter Prozess, der auf der Verstärkung der natürlichen Oxidschicht beruht, ist die anodische Oxidation (Anodisieren). Dabei entstehen offenporige Oxidschichten, die meist versiegelt werden müssen, um eine ausreichende Korrosionsschutzwirkung zu erreichen. Weit verbreitet sind Verfahren, bei denen die Porenstruktur durch Hydratation in heißem Wasser oder Metallsalzbädern verschlossen wird [2]. Es lassen sich jedoch nicht alle Anodisierschichten durch Hydratation verdichten. So wird bei der Anodisation in Phosphorsäure das Phosphation partiell in die Oxidschicht eingebaut [10, 11] und wirkt als Hydratationshindernis [12, 13]. Ein entscheidender Nachteil der Verdichtung der Porenstruktur ist, dass verdichtete Anodisierschichten keine ausreichende Haftung für Klebeverbindungen aufweisen. Kleben ist aber insbesondere in der Luftfahrtindustrie ein wichtiges Fügeverfahren [3]. Ein vor allem im europäischen Flugzeugbau eingesetztes Vorbehandlungsverfahren für Aluminiumlegierungen, mit dem sich offenporige Anodisierschichten mit guten Korrosionsschutz- und Adhäsionseigenschaften erzielen lassen, ist das Anodisieren in Chromsäure (Chromic Acid Anodising = CAA) [2, 3]. Die so erzielten Anodisierschichten weisen auch im unverdichteten Zustand eine hohe Korrosionsschutzwirkung auf, da im Anodisierbad enthaltene Cr(VI)-Ionen während der Anodisation in die Schichten eingebaut werden [14, 15] und als Korrosionsinhibitoren wirken [16, 17].

Dieses Verfahren muss jedoch aufgrund der Toxizität von Chrom(VI) ersetzt werden [18]. In den USA ist anstelle des Chromsäureanodisierens ein Phosphorsäureanodisierprozess (Phosphoric Acid Anodising = PAA) für die Vorbehandlung von Aluminiumbauteilen für die Strukturklebung verbreitet, obwohl die Beständigkeit von Klebeverbindungen auf CAA-Schichten in korrosiven Atmosphären besser ist als die von PAA-Schichten [18]. Zudem ist der Gesamtprozess ebenfalls nicht chromatfrei, da zur Vorbehandlung in Schwefelsäure/Natriumdichromat-Lösung gebeizt wird [3]. In Europa werden zwar mittlerweile anstelle des CAA-Verfahrens das TSA-Verfahren (Tartaric Acid - Sulfuric Acid Anodising) und das PSA-Verfahren (Phosphoric Acid - Sulfuric Acid Anodising) angewandt [19, 20], jedoch stellt keines der beiden Verfahren einen universellen Ersatz für den CAA-Prozess dar. Die TSA-Schichten zeichnen sich durch eine gute Korrosionsschutzwirkung aus, sind aber nicht für Klebeverbindungen geeignet [19]. Dagegen eignen sich PSA-Schichten für Klebungen und Lackierungen, aber der Korrosionsschutz reicht nicht aus [21].

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer neuen Methode zur Imprägnierung von Phosphorsäureanodisierschichten, die es ermöglicht eine hohe Korrosionsbeständigkeit durch Verstärkung der Barrierschicht zu erreichen und gleichzeitig die Poren nicht vollständig zu verschließen, um gute Adhäsionseigenschaften für die Strukturklebung zu bewahren. Mögliche angestrebte Porenstrukturen nach der Imprägnierung sind in Bild 1.1 gezeigt.

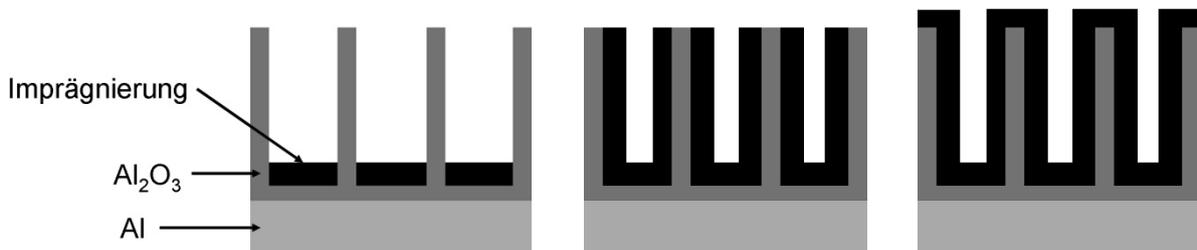


Bild 1.1: Mögliche angestrebte Porenstruktur nach der Imprägnierung

Zur Imprägnierung werden das Sol-Gel-Verfahren und kommerziell erhältliche nanopartikuläre Dispersionen eingesetzt. Als Imprägniermethoden bieten sich verschiedene Verfahren an. Für die industrielle Anwendung ist Tauchbeschichtung insbesondere mit kommerziell erhältlichen Dispersionen bezüglich Handhabung und Wirtschaftlichkeit interessant. Zunächst scheint aber die elektrophoretische Abscheidung (Electrophoretic Deposition = EPD) am ehesten geeignet, die Poren zu versiegeln ohne sie vollständig zu verschließen, da erwartet wird, dass sich so am besten Partikel bevorzugt in den Porengrund einlagern lassen. Auch diese Methode ist ein relativ einfacher und preisgünstiger Prozess, der ebenso wie die Tauchbeschichtung als zusätzlicher Verfahrensschritt an die Anodisierung angeschlossen werden kann. Zum Verständnis und zur gezielten Einstellung der Imprägnierung wird eine Modellvorstellung zur Einlagerung der Partikel entwickelt. Die Korrosionsschutzwirkung des neuen Schichtsystems wird mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. Anhand von Zug-Scher-Versuchen werden die Adhäsionseigenschaften für die Verklebung bewertet.

Um eine der in Bild 1.1 gezeigten angestrebten imprägnierten Porenstrukturen zu erzielen, sind für die Imprägnierung geeignete Anodisierschichten erforderlich. Die Herstellung der

Anodisierschichten soll zudem in vorhandenen industriellen Anlagen ohne großen Aufwand für eine Umrüstung durchführbar sein. So wird es dem Anwender ermöglicht, ein etabliertes Verfahren einzusetzen, in dem lediglich die Anodisierparameter angepasst werden müssen und die gebräuchlichen Versiegelungsprozesse durch die neue Imprägnierung ersetzt werden. Folglich war die Entwicklung eines Modifizierten Phosphorsäureanodisierprozesses (MPAA-Prozess), der diese Anforderungen erfüllt, unabdingbar, um ein erfolgreiches neues Schichtkonzept zu erzielen. Daher werden die entscheidenden Ergebnisse zum MPAA-Prozess mit in diese Arbeit aufgenommen, obwohl diese im Rahmen eines Kooperationsprojektes durch das Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (Fraunhofer IKTS) in Dresden erzielt wurden. Dies ist an den entsprechenden Stellen gekennzeichnet.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Aluminium und Aluminiumlegierungen

Aufgrund der geringen Dichte von 2,6-2,8 kg/dm³ sind Aluminiumwerkstoffe als Strukturwerkstoff für den Leichtbau von Bedeutung. Die Streckgrenze und die Zugfestigkeit von reinem Aluminium sind zwar für viele Anwendungen zu niedrig (vgl. Tabelle 2.1), jedoch lassen sich durch Legieren Streckgrenzen bis etwa 500 MPa und Zugfestigkeiten bis etwa 530 MPa erzielen [1-3].

Tabelle 2.1: Wichtige Eigenschaften von Reinaluminium [1, 2]

Kristallstruktur	Kfz
Dichte ρ / kg/dm ³	2,7
Zugfestigkeit R_m / MPa	90
Streckgrenze R_{es} / MPa	34,5
Elastizitätsmodul / GPa	70
Schmelzpunkt T_s / °C	660,24

Aluminiumlegierungen werden nach dem Herstellungsverfahren in Guss- und Knetlegierungen unterteilt, die jeweils in aushärtbare und nicht aushärtbare Aluminiumlegierungen unterschieden werden können [3]. Die Aushärtung ist ein wichtiger Mechanismus zur Festigkeitssteigerung von Aluminiumlegierungen. Diese beruht auf der Bildung von Ausscheidungen, die Hindernisse für die Versetzungsbewegung darstellen. Voraussetzung für die Ausscheidungsbildung und die damit verbundene Aushärtung ist, dass mindestens ein Legierungselement im Aluminiummischkristall bei erhöhten Temperaturen eine höhere Löslichkeit aufweist als bei niedrigen Temperaturen. Von besonderer Bedeutung für die technische Anwendung sind die aushärtbaren Knetlegierungen AlCuMg, AlMgSi, AlZnMg und die aushärtbaren Gusslegierungen AlSiMg und AlSiCu. Zudem führt Legieren über Mischkristallverfestigung sowohl bei aushärtbaren als auch bei nicht aushärtbaren Legierungen zu einer Festigkeitssteigerung. Des Weiteren kann Kaltverformung zur Erhöhung der Festigkeit eingesetzt werden (allgemeine Lehrbücher der Werkstoffkunde, z.B. [22-25]).

2.2 Grundlagen der Korrosion von Metallen

Die Grundlagen zur Korrosion der Metalle, werden in verschiedenen Lehrbüchern [26-28] dargestellt und im Folgenden kurz zusammenfassend erläutert. Allgemein bezeichnet man als Korrosion die Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung der Werkstoffeigenschaften bewirkt. Diese kann zu einem Korrosionsschaden führen, wenn die Materialeigenschaften oder die Eigenschaften des umgebenden Mediums

durch die Reaktion verschlechtert werden. Es sind zahlreiche Erscheinungsformen der Korrosion, wie z.B. Lochkorrosion, Flächenkorrosion und Spaltkorrosion, bekannt.

Außer den werkstoffbedingten Parametern, wie z.B. Korngrenzen, beeinflussen die Eigenschaften des Mediums, wie Konzentration und pH-Wert, die Korrosionsreaktion. Daher reicht es bei der Untersuchung der Korrosion nicht aus, den Werkstoff alleine zu betrachten, sondern das gesamte Korrosionssystem, bestehend aus den Werkstoffen und dem Medium, muss berücksichtigt werden. Zudem wirken sich Parameter wie Temperatur und Druck, die das gesamte Korrosionssystem betreffen, auf die Reaktion aus.

Metallische Werkstoffe können durch rein elektrochemische, chemische und metallphysikalische Reaktionen korrodieren. Für diese Arbeit ist die elektrochemische Korrosion von Bedeutung, die ablaufen kann, wenn ein metallischer Werkstoff (Elektronenleiter) in Kontakt mit einem Ionenleiter steht. Häufig ist der Ionenleiter dabei ein wässriger Elektrolyt.

Vor der Betrachtung der Korrosion soll zunächst der Fall einer Metallelektrode im Gleichgewicht diskutiert werden. Dabei treten zwei elektrochemische Reaktionsteilschritte auf. Eine Teilreaktion ist die Oxidation des Metalls, bei der das Metall M Elektronen e^- nach folgender Gleichung abgibt:



Da bei dieser Reaktion Metallkationen vom Metall in die Lösung übergehen, fließt ein anodischer Strom. Daher spricht man auch von anodischer Teilreaktion und die Bereiche, in denen diese Reaktion stattfindet, werden als anodische Bereiche bezeichnet.

Gleichzeitig läuft die Reduktion der Metallkationen in der Lösung nach Gleichung (2.2) ab.



Diese Reaktion führt durch die Aufnahme von Elektronen durch das Oxidationsmittel zu einem kathodischen Strom. Daher wird diese Reaktion als kathodische Teilreaktion bezeichnet.

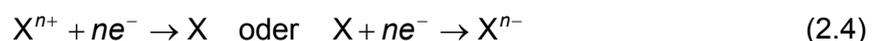
Ohne von außen angelegte Spannung sind anodische und kathodische Ströme dem Betrage nach gleich groß und entgegengesetzt gerichtet. Darum gilt:

$$\sum I_a = -\sum I_k \quad (2.3)$$

I_a : anodische Teilströme I_k : kathodische Teilströme

Die Austauschstromdichte $i_0 = i_a = -i_k$ ist die maximal mögliche Stromdichte im Gleichgewichtszustand. Das sich dabei einstellende Potential wird als Gleichgewichts-Elektrodenpotential E_0 bezeichnet.

Bei einer Korrosionsreaktion liegt im Gegensatz zu dem bisher betrachteten Fall eine Mischelektrode vor. Dies bedeutet, dass anodische und kathodische Teilreaktion verschieden sind. Die anodische Teilreaktion ist bei der Korrosion die Oxidation des Metalls wie in Gleichung (2.2) beschrieben. Die kathodische Teilreaktion ist die Reduktion des Oxidationsmittels X nach Gleichung (2.4).



Bei der Korrosion von Metallen tritt als kathodische Teilreaktion häufig die Reduktion von H^+ zu Wasserstoff (Säurekorrosion) oder die Reduktion von Sauerstoff aus der Luft (Sauerstoffkorrosion) auf.

Auch im Falle der Mischelektrode sind ohne von außen angelegte Spannung anodische und kathodische Ströme dem Betrage nach gleich groß und entgegengesetzt gerichtet. Anstelle der Austauschstromdichte tritt die Korrosionsstromdichte $i_{\text{Korr}}=i_a=-i_k$. Diese ist eine charakteristische Größe für die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktion. Das dazugehörige Potential wird freies Korrosionspotential E_{Korr} genannt.

2.3 Passivierung von Metallen

Wenn die Korrosion eines Metalls sehr langsam abläuft, obwohl unter den gegebenen Bedingungen eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit erwartet wird, und dies auf sehr dünne Deckschichten zurückzuführen ist, spricht man von Passivierung. Diese meist oxidischen Deckschichten entstehen ebenfalls durch Korrosion und weisen typischerweise eine gute Korrosionsbeständigkeit über einen weiten pH-Bereich auf. Da sie meist dicht und fest mit dem Grundmaterial verbunden sind, wird das Metall vor einem weiteren korrosiven Angriff geschützt. Vielfach sind diese Schichten selbstheilend, d.h. bei Verletzung der Deckschicht setzt eine sofortige Neubildung der Schicht ein, die das darunter liegende Metall vor einem weiteren korrosiven Angriff schützt. Dennoch können auch an passivierten Werkstoffen Korrosionsreaktionen ablaufen. Typische Korrosionserscheinungen sind etwa Loch- und Spannungsrißkorrosion [26].

2.4 Korrosion von Aluminium und Aluminiumlegierungen

Reines Aluminium zeichnet sich trotz seines niedrigen Standardpotentials ($-1,7 V_{\text{NHE}}$) durch eine meist sehr gute Korrosionsresistenz im pH-Bereich zwischen ca. 4,5 und 8 aus. Diese beruht darauf, dass sich an Luft sofort eine schützende, etwa 1,5-5 nm dicke Aluminiumoxidschicht bildet, durch die das Material passiviert wird [1-4]. Diese Oxidschicht ist dicht und haftet gut auf dem Grundmaterial. Aufgrund des um etwa den Faktor 1,5 größeren Molekularvolumens des Oxids steht diese Schicht unter Druckspannung. Dadurch wird die Oberfläche des Metalls vollständig bedeckt und eine Verformung innerhalb gewisser Grenzen ist möglich, ohne dass die Oxidschicht aufreißt [2, 4]. Zudem setzt nach Beschädigung der Aluminiumoxidschicht sofort Selbstheilung ein [2, 3]. Außerhalb des pH-Bereiches zwischen ca. 4 und 8,5 wird die schützende Aluminiumoxidschicht aufgelöst. Folglich ist das Aluminium nicht mehr geschützt und geht in Lösung [1, 3, 5]. Im sauren pH-Bereich läuft dieser Prozess unter Bildung von Al^{3+} -Kationen, im basischen unter Bildung von $Al_2O_4^{2-}$ -Anionen ab [5].

Legieren kann eine deutliche Abnahme der Korrosionsbeständigkeit durch die Bildung weniger schützender Mischoxide zur Folge haben. Zudem können Ausscheidungen eine gestörte Oxidschichtbildung hervorrufen [6]. Ausscheidungen können auch zur Bildung von Lokalelementen führen, die ebenfalls die Korrosionsresistenz des Werkstoffes herabsetzen [3, 6]. Besonders durch Legieren mit Kupfer nimmt die Korrosionsbeständigkeit von Aluminiumwerkstoffen deutlich ab, da bei der Korrosion von Al-Cu und Al-Cu-Mg-Le-

gierungen sowohl aus den intermetallischen Phasen als auch aus dem Aluminiummischkristall Kupferionen freigesetzt werden, die dann an der Oberfläche des Werkstoffes zu Kupfer reduziert werden, wodurch sich fein verteilte Kupferabscheidungen auf der Werkstoffoberfläche bilden. So entstehen kathodische Bereiche mit sehr großer Oberfläche, die lokal zu sehr hohen Korrosionsraten führen [3, 8, 9].

In Abhängigkeit von Werkstoff, Medium und Einsatzbedingungen können an Aluminiumlegierungen verschiedene Korrosionserscheinungen wie Lochkorrosion, Flächenkorrosion, Spannungsrisskorrosion usw. auftreten. Für weitere Details sei an dieser Stelle auf das Buch „Corrosion of Aluminium“ von Christian Vargel verwiesen [7].

2.5 Anodisierschichten auf Aluminiumlegierungen

Anodisation wird in vielen Anwendungsbereichen wie Transportwesen, Konstruktion und Verpackung zur Oberflächenvorbehandlung von Aluminiumlegierungen eingesetzt. Je nach Einsatzgebiet werden durch die Anodisation verschiedene Ziele angestrebt. So wird Anodisieren z.B. zum Korrosionsschutz, zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften, zur Erzeugung harter und verschleißfester Oberflächen sowie zur Herstellung dekorativer Oberflächen genutzt [2, 3]. In den letzten Jahren werden Anodisierschichten auch vermehrt als Trägermaterialien und Template eingesetzt (vgl. Kapitel 2.6.7). Dementsprechend existieren eine Vielzahl von Untersuchungen zur Herstellung und den Eigenschaften von anodischen Oxidschichten auf Aluminiumlegierungen. In den folgenden Abschnitten werden das Grundprinzip sowie der für diese Arbeit entscheidende Stand der Forschung vorgestellt.

2.5.1 Grundidee und –prinzip des Anodisierens

Unter Anodisation versteht man die elektrolytische Oxidation von Aluminiumlegierungen in verschiedenen Elektrolyten. In Bild 2.1 ist das weit verbreitete Anodisieren mit Gleichspannung dargestellt, das auch in dieser Arbeit angewandt wird.

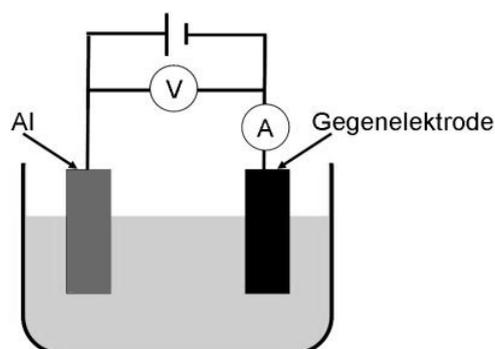


Bild 2.1: Schematischer Aufbau Anodisieren

Es existieren jedoch auch Verfahren unter Einsatz von Wechselspannung oder Pulsstrom [2, 29]. Sofern nicht anders angegeben, ist im Folgenden mit Anodisation immer die Anodisation mit Gleichspannung gemeint. Dabei sind galvanostatische und potentiostatische Arbeitsweise möglich. Der zurzeit gängige Prozess zur Vorbehandlung von Aluminiumwerkstoffen für die Strukturklebung, das Bengough-Stuart-Verfahren, ist ein potentiostatisches Anodisierverfahren in Chromsäure [2]. Da in dieser Arbeit eine Alternative für diesen Prozess erar-

beitet werden soll, wurde ebenfalls die potentiostatische Verfahrensvariante gewählt und daher, soweit nicht anders erwähnt, diese Arbeitsweise im Weiteren näher betrachtet. Die grundlegenden Reaktionsabläufe gelten jedoch sowohl für potentiostatische als auch für galvanostatische Arbeitsweise.

Zu Beginn der Anodisation wird die Oberfläche des als Anode geschalteten Aluminiums oxidiert, wodurch Al^{3+} -Ionen entstehen. Gleichzeitig läuft an der Metall/Elektrolyt Grenzfläche die anodische Teilreaktion der Wasserzerersetzung ab, die im Falle einer inerten Elektrode zur Bildung von Wasserstoffionen und gasförmigem Sauerstoff führen würde. Der Sauerstoff reagiert aber mit den Aluminiumionen zu Aluminiumoxid [30, 31]. So entstehen anstelle der Grenzfläche Metall/Elektrolyt die Grenzflächen Metall/Oxid und Oxid/Elektrolyt. An der Metall/Oxid-Grenzfläche wird wie zuvor an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche Aluminium oxidiert. Die Wasseraufspaltung läuft nun an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt ab. Durch das elektrische Feld wandern die Al^{3+} -Ionen durch das Oxid in Richtung Elektrolyt und sauerstoffhaltige Ionen durch das Oxid in Richtung Metall. Durch die wie zuvor ablaufende Reaktion der Ionen wächst die Aluminiumoxidschicht ausgehend von der ursprünglichen Metall/Elektrolyt-Grenzfläche in beide Richtungen. An der Kathode läuft die Reduktion der Hydronium-Ionen unter Bildung von atomarem Wasserstoff ab [32].

Abhängig von der Art des Elektrolyten, können die Ergebnisse der Anodisation sehr verschieden sein [2, 3, 5, 33, 34 und der Elektrolyteinfluss wird im Folgenden zusammengefasst dargestellt. In Elektrolyten, in denen die entstehende Oxidschicht schneller aufgelöst als neu gebildet wird, bildet sich keine schützende Oxidschicht aus, sondern man beobachtet eine Glättung der Metalloberfläche. Dieser Effekt wird beim elektrolytischen Glänzen zur Erzeugung sehr glatter Oberflächen ausgenutzt. Wird die Oxidschicht vom Elektrolyten nicht angegriffen, bildet sich eine amorphe, porenfreie, wenige nm dicke Sperrschicht aus. Diese ist nur durch die geringe Schichtdicke und Fehlstellen elektrisch leitfähig. Die Dicke der Sperrschicht nimmt so lange zu, bis der Widerstand der Schicht so groß ist, dass kein Strom mehr fließt. Folglich ist die Enddicke der so erzeugten Schichten abhängig von der Anodisierspannung (ca. 1,5 nm/V). Zum Korrosionsschutz erfolgt die Anodisation meist in Elektrolyten, in denen das Oxid teilweise rückgelöst wird. Die dabei erzeugte Oxidschicht besteht aus der Sperrschicht und einer darüber liegenden offenporigen Deckschicht. Diese entsteht dadurch, dass simultan zur Oxidbildung Oxid im Elektrolyten rückgelöst wird. So bilden sich Poren, die ein weiteres Wachsen der Deckschicht ermöglichen. Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt jedoch mit zunehmender Schichtdicke ab, da die Leitfähigkeit der Schicht sinkt. Ist die Wachstumsgeschwindigkeit soweit gesunken, dass sie genauso so groß ist wie die Auflösungsgeschwindigkeit, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Schichtneubildung und –auflösung ein und die Schichtdicke bleibt konstant.

Bei potentiostatischer Arbeitsweise nimmt folglich zunächst die Stromdichte ab, da der elektrische Widerstand der Schicht zunimmt. Durch die Porenbildung nimmt sie dann wieder bis zu einem Endwert zu, der erreicht wird, wenn sich das Gleichgewicht zwischen Schichtneubildung und –auflösung eingestellt hat [32].

Der Porendurchmesser der nanoskaligen Poren in der Deckschicht ist stark vom eingesetzten Elektrolyten abhängig [2, 30, 35]. Neben dem Elektrolyten bestimmen Tem-

peratur, angelegte Spannung und Materialeigenschaften die Eigenschaften der Anodisierschicht und folglich das Werkstoffverhalten (vgl. Bild 2.2).

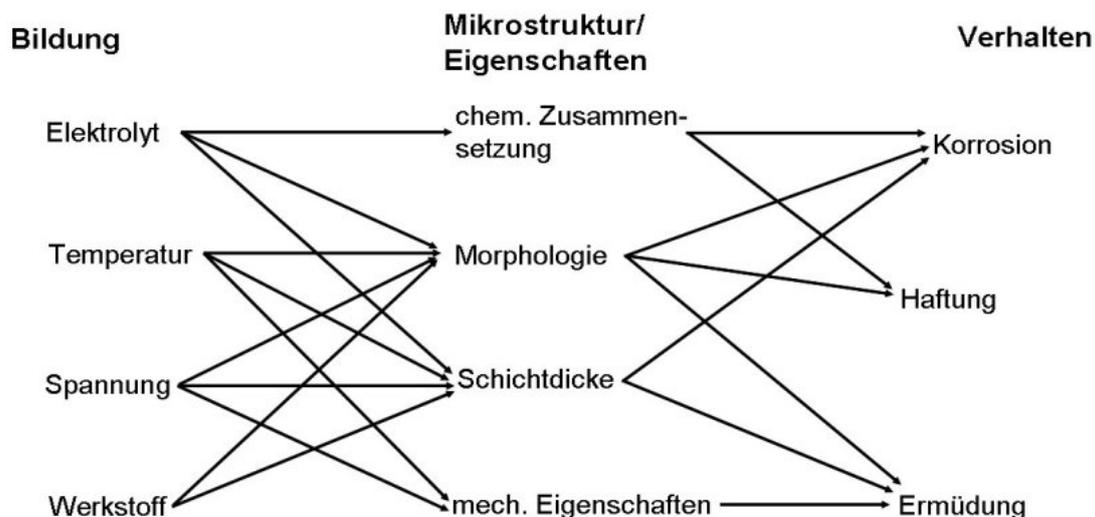


Bild 2.2: Einfluss der Schichtbildungsparameter [36]

Zum Einfluss der Parameter sowie zum Mechanismus der Bildung poröser Oxidschichten existiert eine Vielzahl von Forschungsarbeiten. In den folgenden Kapiteln wird kurz auf die Modelle zur Oxidschichtbildung eingegangen und der Stand der Forschung zum Einfluss der Parameter beschrieben.

2.5.2 Theorien zur Oxidschichtbildung

Der Mechanismus der Bildung poröser anodischer Oxidschichten wird seit über 70 Jahren intensiv untersucht [2, 34, 35, 37-41]. Es wurden viele Theorien zur Erklärung des Entstehungsmechanismus dieser Schichten entwickelt, aber der genaue Mechanismus ist bis heute noch nicht vollständig verstanden und ist weiterhin Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten [42-46].

Für die hier vorliegende Arbeit ist der Einfluss der Anodisierparameter auf die Schichteigenschaften von größerer Bedeutung als die theoretische Beschreibung des Mechanismus der Oxidschichtbildung. Daher wird der Stand der Forschung zum Einfluss der unterschiedlichen Parameter im Anschluss diskutiert, jedoch auf die Darstellung der verschiedenen Theorien weitestgehend verzichtet. Nur zwei Modelle werden [35, 41] aufgrund ihrer weiten Verbreitung im Folgenden kurz dargestellt. Ein Überblick über verschiedene ältere Theorien ist in [2] und [47] zu finden. Neuere Untersuchungen finden sich z.B. in [42-46].

Eine weit verbreitete Modellvorstellung ist die von Keller, Hunter und Robinson [35], die die Entstehung von Oxidschichten mit sehr geordneten Strukturen wie folgt erklärt. Wie bereits in Kapitel 2.5.1 angesprochen, entstehen die Poren aufgrund von Oxidrücklösung durch den Elektrolyten. Wenn die Oxidrücklösung an einer Stelle einsetzt, wird dadurch die Oxidschichtdicke verringert. Dies führt zu Stromfluss an dieser Stelle und in der Folge zu einer lokalen Erhöhung der Temperatur. Diese beschleunigt die weitere Auflösung des Oxids und führt dazu, dass eine Pore nach ihrer Entstehung weiter wächst und sich um die Pore entsprechend des elektrischen Feldes eine zylindrische Oxidzelle mit näherungsweise halbkugelförmigem Ende bildet. Da eine Oxidschicht nicht aus einzelnen idealen Zellen besteht,

sondern eine durchgehende Schicht ist, muss sich die Form der einzelnen Zellen während des Oxidwachstums ändern. Werden zu Beginn ideale zylindrische, dichtest gepackte Zellen gebildet, bleiben zunächst zwischen den Zellen Aluminiumsäulen mit dreieckigem Querschnitt stehen (vgl. Bild 2.3).

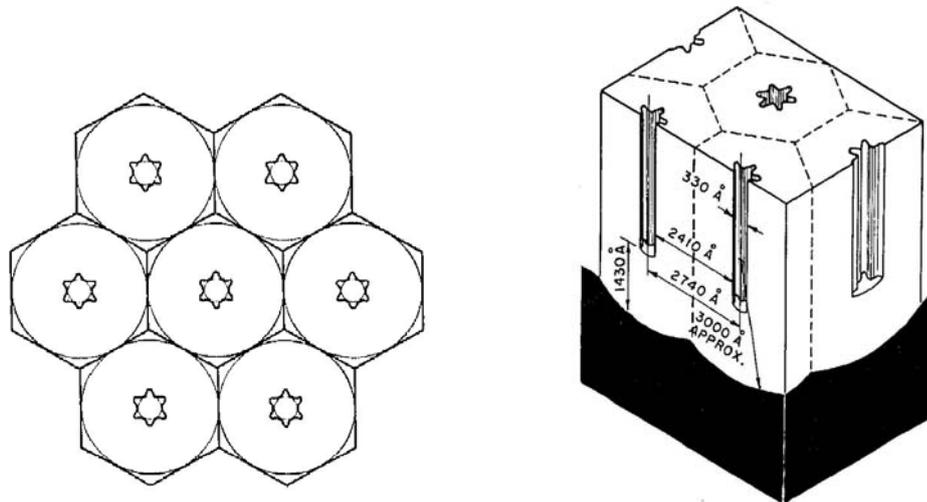


Bild 2.3: Porenstruktur nach Keller et al. [35] (Reproduced by permission of ECS-Electrochemical Society)

Da die Metallsäulen noch von Strom durchflossen werden, werden sie zu Oxid umgewandelt, wobei eine durchgehende aus hexagonalen Zellen bestehende Oxidschicht entsteht. Einen Schluss, den Keller et al. [35] aus ihren Beobachtungen ziehen, ist, dass die Porenwanddicke und die Zellgröße mit der Spannung zunehmen, aber der Porendurchmesser konstant bleibt. Es wird zwar erwähnt, dass die Ergebnisse auch zulassen würden, dass die Wanddicke abnimmt und die Porengröße zu. Dies wird aber verworfen. Neue Untersuchungen, die im nächsten Kapitel zusammengefasst werden, zeigen jedoch eine Zunahme des Porendurchmessers mit der Spannung. Zunächst sollen jedoch weitere Widersprüche des Modells dargestellt und ein aktuell weit verbreitetes Modell zur Bildung poröser anodischer Oxidschichten mit geordneten Porenstrukturen vorgestellt werden. So wird das Prinzip des Modells zwar bestätigt, aber gezeigt, dass Porendurchmesser, Zelldurchmesser und Barrierschichtdicke miteinander verknüpft und alle proportional zur angelegten Spannung sind [39]. Eine weitere Schwäche der Theorie von Keller et al. [35] ist, dass die postulierte Temperaturerhöhung im Porengrund zu einem größeren Porendurchmesser im Porengrund führen müsste. Dies steht aber im Widerspruch zu der angenommenen Porenstruktur. Zudem müsste die Dichte der Schicht nahe an der Metalloberfläche am niedrigsten sein, jedoch zeigen Messergebnisse das Gegenteil. Ein weiterer Schwachpunkt ist das Zusammenwachsen der einzelnen Oxidzellen zu einer durchgängigen Schicht. Sobald die Dicke der Zellwände die gleiche Dicke aufweist wie die Sperrschicht, sind die Wände genauso isolierend wie die Sperrschicht und ein weiteres Wachsen ist im Widerspruch zum postulierten Bildungsmechanismus [48].

Eine aktuell weit verbreitete Modellvorstellung führt die Entstehung selbstorganisierender poröser Oxidschichten auf eine abstoßende Kraft zwischen den Poren zurück [41]. Diese Kraft wird auf mechanische Spannungen zurückgeführt, die durch die Volumenzunahme,

verursacht durch die Oxidation von Aluminium zu Aluminiumoxid begründet sind. Da die Oxidation im gesamten Porengrund abläuft, kann die Ausdehnung nur in vertikaler Richtung erfolgen, wodurch die Porenwände nach oben gedrückt werden. Diese Theorie kann im Gegensatz zu älteren Modellen z.B. [39], die auf der Betrachtung des elektrischen Feldes basieren, auch erklären, warum nur unter bestimmten Bedingungen geordnete Porenstrukturen entstehen. Dies ist darin begründet, dass die entstehenden mechanischen Spannungen nicht immer gleich groß sind. Die Oxidation von Aluminium zu Aluminiumoxid führt zwar theoretisch in etwa zu einer Verdopplung des Volumens, aber dennoch wird in Experimenten eine geringere Volumenzunahme beobachtet. Dies ist zum einen dadurch bedingt, dass Al^{3+} -Ionen unter Einfluss des elektrischen Feldes beweglich sind und daher einige der Ionen, die die Metalloxid-Elektrolyt-Grenzfläche erreichen in den Elektrolyt übergehen und folglich nicht zum Oxidwachstum beitragen [41]. Zum anderen wird insbesondere in Schwefelsäure- und Phosphorsäure durch die Rücklösung an der Oxid-Elektrolytgrenzfläche eine Dickenabnahme des Oxids beobachtet [49]. Geordnete Porenstrukturen werden bei moderater Volumenzunahme beobachtet. Bei starker Volumenzunahme bedingt durch hohe Wachstumsraten bei sehr hohen Anodisierspannungen entstehen dagegen weniger regelmäßige Oxidschichten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Wechselwirkungszeit aufgrund der schnellen Wachstumsgeschwindigkeiten nicht ausreichend ist. Im Falle von Volumenabnahme und folglich entstehenden Zugspannungen im Oxid ergeben sich ebenfalls keine geordneten Porenstrukturen, da die abstoßenden Kräfte fehlen [41, 49].

2.5.3 Einfluss der Anodisierparameter

Die Morphologie der Anodisierschicht ist für die in dieser Arbeit zu erzielende Imprägnierung und die angestrebte Strukturklebung von großer Bedeutung. Wie im Zusammenhang mit den Theorien bereits angesprochen, ist jedoch das Wechselspiel der Anodisierparameter (Elektrolyt, Temperatur, Spannung, Material) auf die Bildung, Morphologie und Zusammensetzung der Schicht noch nicht verstanden [50]. Klar scheint nur zu sein, dass eine Vielzahl von Parametern während der Anodisation miteinander wechselwirken und die Schichtbildung beeinflussen. Daher ist es bisher nicht möglich, einen geschlossenen Überblick über den Einfluss der Parameter auf die Anodisierung zu geben.

Dennoch sollen an dieser Stelle einige Forschungsergebnisse zum Einfluss der Parameter vorgestellt werden, da sie als Orientierung bei der Modifikation der Anodisierparameter dienen.

Material und Vorbehandlung:

Da während des Anodisierens die oberflächennahen Werkstoffbereiche des Grundwerkstoffes zu Oxid umgewandelt werden, werden auch die Eigenschaften der Anodisierschicht durch den Oberflächenzustand, die Legierungszusammensetzung des Werkstoffes und das Gefüge beeinflusst. Zum Erreichen eines für die Anodisierung geeigneten Oberflächenzustandes ist üblicherweise eine Oberflächenvorbehandlung erforderlich. Zunächst wird die Oberfläche gereinigt und anschließend die natürliche Oxidschicht entfernt. Hierfür sind verschiedene unterschiedlich aufwändige Reinigungs-, Beiz-, Schleif- und Polierprozesse gebräuchlich, da die Anforderungen an die Oberfläche je nach Anwendung verschieden sind [2, 32].

Es können jedoch nicht auf allen Werkstoffen die beschriebenen regelmäßigen Porenstrukturen erzielt werden. Reines Aluminium lässt sich im Allgemeinen besser anodisieren als Aluminiumlegierungen. Zudem sind homogene feinkristalline Legierungen für die Anodisation besser geeignet als heterogene Aluminiumlegierungen [5]. Aber auch auf der aushärtbaren Al-Mg-Si Legierung AA6061 lassen sich kolumnare Porenstrukturen erzielen [51]. Kritisch für das Anodisieren sind hingegen z.B. die hochfesten Al-Cu-Mg Legierungen. Die auf diesen Werkstoffen aufwachsenden Anodisierschichten zeigen sehr regellose Porenstrukturen [51-53], die nicht die gewünschte Korrosionsschutzwirkung erreichen. Dies ist darin begründet, dass sich bei der Anodisation Kupfer zunächst an der Grenzfläche zwischen Metall und Oxid anreichert [54]. Da die Mobilität von Cu^{2+} -Ionen in der Oxidschicht höher ist als die von Al^{3+} -Ionen, bilden sich im Laufe des Prozesses durch Einbau der Kupferionen in die Anodisierschicht Bereiche mit erhöhter Elektronenleitfähigkeit (« flaws »), über denen Sauerstoffentwicklung ablaufen kann. Diese « flaws » beeinflussen das Korrosionsverhalten stark, da dort die Oxidschicht nicht elektrisch isolierend und folglich die Schutzwirkung reduziert ist [55-57]. Diese Ergebnisse zur Kupfer-Mobilität wurden jedoch unter galvanostatischer Arbeitsweise erzielt.

Im Wesentlichen können für heterogene Aluminiumlegierungen in Abhängigkeit von den Legierungsbestandteilen folgende drei Fälle unterschieden werden [5]:

- Die Legierungselemente (z.B. Silizium) werden während des Prozesses weder oxidiert noch gelöst, so dass das gebildete Aluminiumoxid diese Bestandteile umschließt. Dies führt zu getrübbten oder gefärbten Schichten.
- Die Legierungsbestandteile (z.B. bestimmte AlCu-Phasen) werden schneller gelöst oder oxidiert als das Aluminium und es werden dünne, aufgelockerte raue Schichten gebildet.
- Die Legierungsbestandteile (z.B. Eisen, Mangan) werden teilweise oxidiert und werden entweder in die Oxidschicht eingebaut oder aufgelöst wodurch inhomogene Schichten entstehen.

Für einen Überblick über die Anodisierbarkeit von verschiedenen Legierungen sei jedoch auf [2] verwiesen.

Elektrolyt:

Wie schon beschrieben, ist es vom Elektrolyten abhängig ob reine Barrierschichten oder poröse Schichten entstehen. Zudem beeinflussen Art und Konzentration des Elektrolyten die Porenstruktur und die Zusammensetzung der entstehenden Anodisierschicht. So wird zu meist beschrieben, dass die Porengröße in der Reihenfolge der hier aufgezählten Säuren zunimmt: Schwefelsäure, Oxalsäure, Chromsäure, Phosphorsäure [31, 35, 58].

Auch die Porenstruktur und Zusammensetzung der Anodisierschicht werden durch die Art des Elektrolyten beeinflusst. So zeigen Phosphorsäure- und Chromsäureanodisierschichten, die unter den jeweiligen Standardbedingungen für die Strukturklebung anodisiert wurden, verschiedene Morphologien [59]. So weisen Phosphorsäureanodisierschichten hexagonale Zellstrukturen mit hochstehenden Whiskern auf. Chromsäureanodisierschichten dagegen sind kolumnar aufgebaut, deutlich dichter und zeigen keine Whisker [59]. Die Zusammensetzung der Anodisierschichten hängt ebenfalls vom Elektrolyten ab, da je nach

Elektrolyt mehr oder weniger Elektrolytanionen in die Anodisierschicht eingebaut werden. Aus Elektrolyten, die zu Barrierschichten führen, werden weniger Anionen eingelagert als aus porenbildenden Elektrolyten [47]. Die stärkste Einlagerung ergibt sich in Schwefelsäure gefolgt von Oxal- und Phosphorsäure [10, 15]. Für Chromsäure sind die Ergebnisse unterschiedlich. So wird in einigen Arbeiten ein Einbau nachgewiesen [14, 15], aber in anderen Untersuchungen keine Chrombestandteile in der Anodisierschicht gefunden [10, 60]. Die Unterschiede können zum einen durch verschiedene Nachweismethoden begründet sein. Zum anderen wurden die Ergebnisse unter Anwendung verschiedener Parameter gewonnen und zumindest für galvanostatische Anodisierung in Schwefelsäure ist bekannt, dass auch die übrigen Anodisierparameter die Menge der Einlagerung mitbestimmen [61]. Nicht nur die Art sondern auch die Konzentration des Elektrolyten beeinflusst das Ergebnis der anodischen Oxidschichtbildung. So führt in Oxalsäure bei einer Anodisiertemperatur von 17°C mit verschiedenen Spannungen und für verschiedene Zeiten eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration zu einer Vergrößerung des Porendurchmessers am Porenmund (vgl. Bild 2.4) der Oxidschicht [62, 63]. In Phosphorsäure ist bei einer Anodisiertemperatur von 25°C, einer Spannung von 80 V und einer Anodisierungsdauer von einer Stunde die Rücklösung so stark, dass über den Porendurchmesser am Porenmund keine Aussage getroffen werden kann, aber im Porengrund der Phosphorsäureanodisierschichten ist der Einfluss der Elektrolytkonzentration nicht signifikant. Die Dicke der Barrierschicht wird in diesen Versuchen ebenfalls durch die Elektrolytkonzentration mitbestimmt und nimmt mit zunehmender Phosphorsäurekonzentration ab [39].

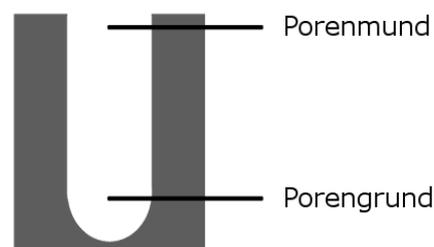


Bild 2.4: Schematische Darstellung Porenmund und Porengrund

Temperatur:

Im Temperaturbereich von 20°C bis 30°C nimmt der Porendurchmesser von Phosphorsäureanodisierschichten bei einer Anodisierspannung von 80 V und einer Anodisierzeit von einer Stunde bei der Anodisation in 0,4 molarer Säure mit der Temperatur zu. Dabei ist die Zunahme nicht über den gesamten Oxidschichtquerschnitt identisch, sondern der Porendurchmesser nimmt am Porenmund stärker zu als im Porengrund. Dies wird durch die chemische Auflösung an der Oberfläche begründet [39]. In 0,3 molarer Oxalsäure bei einer Anodisierspannung von 40 V und einer einstündigen Anodisierzeit verändern sich weder Porendurchmesser noch Porenabstand durch Variation der Temperatur zwischen 0°C und 25°C [63].

Für den Einfluss der Temperatur auf die Barrierschichtdicke werden ebenfalls verschiedene Ergebnisse erzielt. So nimmt nach [39] im Temperaturbereich von 20°C bis 30°C bei der Anodisierung für 1 Stunde mit 80 V in 0,4 molarer Phosphorsäure die Barrierschichtdicke mit zunehmender Temperatur leicht ab. Dies ist auch in 15 prozentiger Schwefelsäure für Anodisierspannungen von 5 bis 15 V im Temperaturbereich von 10°C bis 70°C der Fall [64].

Für beide Elektrolyte in 1,15 molarer Konzentration wird aber im Temperaturbereich von 25°C bis 50°C für Anodisierspannungen von 5 V bis 10 V und Anodisierzeiten von 60 s auch die Unabhängigkeit der Barrierschichtdicke von der Temperatur beschrieben [65].

Spannung:

Wie bereits im Zusammenhang mit den Porenbildungstheorien dargestellt, zeigten Keller et al. [35] in vierprozentiger Phosphorsäure bei 23,89°C (70 F) eine Zunahme der Zellgröße mit zunehmender Anodisierspannung für Spannungen im Bereich von 20 bis 120 V. Zudem wurde gefolgert, dass der Porendurchmesser unabhängig von der Anodisierspannung ist, aber die Wandstärke mit der Spannung zunimmt. Es wird zwar erwähnt, dass auch aus den Beobachtungen geschlossen werden könnte, dass die Porengröße mit zunehmender Spannung zu und die Wanddicke abnimmt, aber dies wurde verworfen. Ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Zellgröße besteht nach O'Sullivan und Wood [39] für Phosphorsäureanodisieren auch mit einer Elektrolyttemperatur von 25°C in 0,4 molarer Phosphorsäure für eine Anodisierzeit von 1 h und Anodisierspannungen von 80 bis 120 V. Mit derselben Elektrolyttemperatur und -konzentration aber nicht näher spezifizierter Anodisierzeit wird der lineare Zusammenhang zwischen Anodisierspannung und Zelldurchmesser auch für Spannungen zwischen 5 V und 40 V von Ono und Masuko nachgewiesen. Unterhalb von 5 V gilt dies jedoch nicht und der Zelldurchmesser weist bei 5 V ein Minimum auf [58]. Im Gegensatz zu Keller et al. wird in den Arbeiten von O'Sullivan und Wood [39] und Ono und Masuko [58] auch eine Zunahme des Porendurchmessers gezeigt. Auch dies gilt wieder erst für Spannungen über 5 V, da für niedrigere Spannungen der Porendurchmesser zunächst mit zunehmender Spannung abnimmt, so dass bei etwa 5 V ein Minimum durchlaufen wird [58].

Trotz zunehmender Zell- und Porengröße wird von Ono et al. [58] wie von Keller et al. [35] eine Zunahme der Wandstärke mit der Anodisierspannung beschrieben. Folglich schließen sich Zunahme der Wandstärke und Zunahme des Porendurchmessers nicht aus.

Die Abhängigkeit der Porosität von der Anodisierspannung ist für verschiedene Spannungsregime unterschiedlich. So ist für das Anodisieren in 0,4 molarer Phosphorsäure bei einer Badtemperatur von 25°C und einer Anodisierzeit von 1 h für Anodisierspannungen von 80 bis 120 V die Porosität unabhängig von der Spannung [39]. Dagegen nimmt mit derselben Elektrolytkonzentration und -temperatur für Spannungen zwischen 5 und 40 V die Porosität mit zunehmender Anodisierspannung ab [58].

Die Barrierschichtdicke hängt in 0,4 molarer Phosphorsäure bei 25°C für Spannungen von 80 bis 120 V und einer Anodisierdauer von einer Stunde wie in Elektrolyten, die zu reinen Barrierschichten führen, linear von der Spannung ab [39]. Diese lineare Abhängigkeit gilt auch für Anodisierspannungen von 5 V bis 10 V in 1,15 molarer Phosphorsäure und 1,15 molarer Schwefelsäure im Temperaturbereich von 25°C bis 50°C mit einer Anodisierzeit von 60 Sekunden [65].

2.5.4 Anodisierverfahren für gute Adhäsions- und Korrosionseigenschaften von Aluminiumlegierungen

Für die Anwendung von Aluminiumlegierungen werden vor allem im Luftfahrtbereich gute Adhäsionseigenschaften in Kombination mit einer hohen Korrosionsbeständigkeit gefordert. Um diese Eigenschaften gleichermaßen zu gewährleisten, ist eine Oberflächenvorbehandlung der Aluminiumwerkstoffe erforderlich. Insbesondere im Luftfahrtbereich hat sich das Anodisieren als Vorbehandlung etabliert, wenn eine hohe Korrosionsbeständigkeit und langzeitbeständige Verklebungen gefordert sind. Für einen Überblick über weitere Vorbehandlungsmöglichkeiten für verschiedene Anwendungen sei auf die Literatur verwiesen [2, 66, 67].

Die genauen Mechanismen beim Kleben sind noch nicht vollständig geklärt, jedoch scheinen sowohl mechanische als auch chemische und physikalische Wechselwirkungen einen Beitrag zur Haftfestigkeit zu leisten [67, 68]. Poröse und raue Oberflächen sind für alle Wechselwirkungsarten von Vorteil. So ermöglichen Poren und Rauheiten eine mechanische Verhakung des Klebstoffes mit der Werkstoffoberfläche [51, 67]. Auch für chemische und physikalische Wechselwirkungen ist eine offenporöse oder raue Struktur von Vorteil, da die Vergrößerung der Oberfläche zu einer Zunahme von aktiven Zentren führt, an denen die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Klebstoff möglich ist [69]. Folglich bieten sich offenporöse Anodisierschichten als Haftgrund für die Strukturklebung an. Um den für viele Anwendungen geforderten Korrosionsschutz zu gewährleisten, ist jedoch häufig die Schutzwirkung offenporöser Anodisierschichten nicht ausreichend. Nur Chromsäureanodisierschichten bieten im offenporösen Zustand eine hinreichende Korrosionsschutzwirkung, da während der Anodisation Cr(VI)-Ionen in die Anodisierschicht eingebaut werden [14, 15], die als Korrosionsinhibitoren wirken [16, 17]. Anodisation in Chromsäure muss aber aufgrund der Toxizität von Cr(VI) ersetzt werden [18]. Die Korrosionsschutzwirkung von in anderen Elektrolyten erzeugten Anodisierschichten kann durch geeignete Verdichtung der Poren gesteigert werden [2, 33]. Viele etablierte Verfahren wie Wasserdampfverdichten, Verdichten in Heißwasser, Nickel-, oder Cobaltacetat beruhen auf der Hydratation und der damit verbundenen Volumenzunahme des Aluminiumoxids [2], jedoch lassen sich beispielsweise Phosphorsäureanodisierschichten mit diesen Verfahren nicht hinreichend verdichten, da das partiell in die Oxidschicht eingebaute Phosphation [10, 11] als Hydratationsbarriere wirkt [12, 13]. Eine weitere Möglichkeit zum Verschluss der Poren ist das Imprägnieren mit Lacken, wodurch sich auch Poren in Phosphorsäureanodisierschichten verschließen lassen [2]. Ein entscheidender Nachteil dieser Versiegelungsverfahren ist, dass die Poren verschlossen werden und dadurch die Adhäsionseigenschaften für Klebeverbindungen verschlechtert werden. Neben dem Chromsäureanodisieren ist das Anodisieren in Phosphorsäure dennoch ein vielfach angewandtes Verfahren zur Vorbehandlung von Anodisierschichten für die Strukturklebung im Luftfahrtbereich. Da für die Vorbehandlung vor der Anodisierung der Forest Products Laboratory-Prozess (FPL-Prozess) eingesetzt wird, bei dem in Schwefelsäure/Natriumdichromat-Lösung gebeizt wird, ist jedoch auch dieser Prozess nicht chromatfrei [3]. Zudem erreicht die Beständigkeit von Klebeverbindungen auf PAA-Schichten in korrosiven Atmosphären nicht die Beständigkeit von CAA-Schichten [18]. Neben diesen beiden Anodisierverfahren wurde auch das Adhäsionsverhalten von Schwefelsäureanodisier-

schichten untersucht, aber die Eigenschaften dieser Schichten reichen nicht an die von CAA- und PAA-Schichten heran [66].

Aufgrund der Notwendigkeit das Chromsäureverfahren zu ersetzen, wurde in den letzten Jahren verstärkt versucht, bestehende Anodisierverfahren zu modifizieren oder in weiteren Elektrolyten zu anodisieren. Einige Ansätze der letzten Jahre werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Vielfach wurde die Anodisation in einer Mischung aus Schwefel- und Borsäure [70, 71] untersucht. Critchlow et al. [18] geben einen Überblick zum Stand der Entwicklungen dieses Verfahrens und fassen zusammen, dass dieser Prozess vielversprechend ist und in der Luftfahrtindustrie zur Vorbehandlung für die Lackierung sowie zum Korrosionsschutz von Aluminiumlegierungen akzeptiert und eingesetzt, jedoch noch nicht als Vorbehandlung für die Strukturklebung empfohlen wird. Aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften wurde der Ansatz weiter untersucht [18]. Dabei wurde betrachtet wie sich verschiedene Vorbehandlungen vor der Anodisierung, die Variation der Anodisierparameter sowie eine Nachbehandlung auf die Schichteigenschaften auswirken. So wurden der Einfluss von Elektropolieren in Phosphorsäure als Vorbehandlung vor dem Anodisierprozess, Anodisieren bei höheren Temperaturen (35°C), sowie eine Nachbehandlung in Phosphorsäure auf der AlCuMg-Legierung AA 2024 betrachtet. Die gleichen Strategien wurden auch für das Anodisieren in reiner Schwefelsäure verfolgt [72]. Mit beiden Verfahren ergeben sich Anodisierschichten mit vielversprechenden Eigenschaften. Die Borsäure/Schwefelsäureanodisation wurde auch durch die Zugabe von Phosphorsäure weiterentwickelt wodurch ebenfalls auf AA 2024 Anodisierschichten mit erfolversprechenden Korrosionsschutz- und Adhäsionseigenschaften erzielt werden [73].

Ein weiterer Ansatz, um Chromsäureanodisieren durch weniger problematische Verfahren zu ersetzen, ist das Anodisieren in di-Natriumtetraboratlösung [74]. Vielversprechend ist bei diesem Prozess auch die Zugabe von di-Natriummolybdat, da auf diese Weise auf AA 2024 dicke Anodisierschichten mit hohem Molybdatgehalt, die einen guten Korrosionsschutz bieten, erzielt werden [75].

Wechselstromanodisation in Schwefelsäure oder Phosphorsäure führt zu vielversprechenden Adhäsionseigenschaften und bietet zudem den Vorteil, dass sich gute Ergebnisse ohne Beizbehandlung vor der Anodisation und bei kurzen Anodisierzeiten erzielen lassen [76].

Als Alternative zum CAA-Prozess wurde auch das Anodisieren in einer Mischung aus Weinsäure- und Schwefelsäure (Tartaric Acid - Sulfuric Acid Anodising = TSA) untersucht. So wurde mittels Elektronenmikroskopie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie gezeigt, dass TSA-Schichten auf AA 2024 eine niedrigere Porosität als Schwefelsäureanodisierschichten aufweisen und sich vollständiger durch Heißwasserverdichtung versiegeln lassen. Dadurch bewirken verdichtete TSA-Schichten einen besseren Korrosionsschutz als verdichtete Schwefelsäureanodisierschichten [77]. Andere Untersuchungen zeigen aber weder eine Veränderung der Porenmorphologie noch eine Veränderung der elektrischen Eigenschaften der TSA-Schicht im Vergleich zur Schwefelsäureanodisierschicht [78]. Dennoch wird in saurer Umgebung eine Verbesserung des Korrosionsschutzes mit unversiegelten Schichten durch die Zugabe von Weinsäure beim Anodisieren gezeigt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass in den Poren nach dem Anodisieren Weinsäure verbleibt, die

die Auflösungsrate der Anodisierschicht in sauren Medien herabsetzt [78]. Das TSA-Verfahren wird bereits als Korrosionsschutzverfahren in der industriellen Praxis umgesetzt [19, 20], ist jedoch für Verklebungen nicht geeignet [19, 21].

Auch das Anodisieren in einer Mischung aus Phosphor- und Schwefelsäure (Phosphoric Acid - Sulfuric Acid Anodising = PSA) wurde als möglicher Ersatz für das CAA-Verfahren untersucht. Sowohl die Eigenschaften für die Verklebung als auch die Ermüdungsfestigkeit für PSA-Schichten auf AA 2024 sind vergleichbar mit CAA-Schichten. Zudem wird auch über eine vielversprechende Korrosionsschutzwirkung berichtet [79]. Dieser Prozess ist mit den gleichen Parametern jedoch nicht für die Legierungen der 7000er Serie (AlZnMg-Legierungen) geeignet, da mit den für AA 2024 gewählten Parameter zumindest für AA 7056 keine geeigneten Anodisierschichten erzielt werden [80]. Für AA 7056 lassen sich Parameter zur Erzeugung von PSA-Schichten finden, die zu einem genauso guten Verhalten bezüglich der Ermüdungsfestigkeit führen wie das CAA-Verfahren und zudem auch für AA 2024 anwendbar sind. Diese Schichten schützen aber nur mit einem vorher aufgetragenen Primer ausreichend vor Korrosion. Die schlechtere Korrosionsschutzwirkung der PSA-Schichten wird auf deren geringere Dicke im Vergleich zu den CAA-Schichten zurückgeführt [80]. Für Verklebungen werden PSA-Schichten in der Luftfahrtindustrie bereits eingesetzt [20], auch wenn sie für Anwendungen ohne Primer, Lackierung oder Verklebung keinen ausreichenden Korrosionsschutz bieten.

Folglich existieren mit dem TSA- und dem PSA-Verfahren zwar, sowohl zum Korrosionsschutz als auch für die Verklebung von Aluminiumlegierungen, industriell umgesetzte Alternativen zum CAA-Prozess, jedoch fehlt immer noch ein universelles Verfahren, das beide Anforderungen gleichermaßen erfüllt.

2.6 Imprägnierung durch nanopartikuläre Systeme: Grundlagen und Stand der Forschung

Damit eine Einlagerung der Partikel in die Poren möglich ist, muss eine Agglomeration der Partikel vermieden werden. Je kleiner die Partikel sind, umso stärker neigen sie zu Agglomeration aufgrund der Van-Der-Waals-Kräfte [81-83]. Daher ist ein Einbringen von Partikeln in die poröse Struktur der Anodisierschichten aus Pulvern nicht möglich. Da sich nanoskalige Partikel in flüssigen Medien gut stabilisieren lassen (vgl. Kapitel 2.6.1) und sowohl ein einfacher Tauchprozess (vgl. Kapitel 2.6.4) als auch die elektrophoretische Abscheidung (vgl. Kapitel 2.6.5) industriell gut umsetzbar sind, wird in dieser Arbeit mit in Lösungsmitteln dispergierten Nanopartikeln gearbeitet. Es ist dabei von Vorteil, wenn die Partikel bereits nach der Herstellung im Medium dispergiert vorliegen. Diese Möglichkeit bietet der in dieser Arbeit angewandte Sol-Gel Prozess (vgl. Kapitel 2.6.2 und 2.6.3). Eine weitere Option ist die Verarbeitung von kommerziell erhältlichen nanopartikulären Dispersionen, die ebenfalls in der vorliegenden Arbeit genutzt wird. Sol-Gel Schichten und Nanopartikel zum Korrosionsschutz von Aluminium und Stahl wurden schon vielfach untersucht (vgl. Kapitel 2.6.6). Die gezielte Modifizierung von Anodisierschichten durch das Sol-Gel Verfahren oder Nanopartikel war dagegen bisher Bestandteil weniger Forschungsarbeiten (vgl. Kapitel 2.6.7).

2.6.1 Stabilität von Dispersionen, Wechselwirkungen nanoskaliger Partikel, Zeta-Potential

Eine Dispersion wird als physikalisch stabil bezeichnet, wenn sich die Teilchengröße innerhalb einer vorgegebenen Lagerzeit nicht oder nur innerhalb definierter Grenzen ändert. Folglich tritt in stabilen Dispersionen in dieser Zeit keine Aggregation der Teilchen auf [84]. Damit Dispersionen stabil sind, muss die Abstoßung zwischen den Teilchen dominieren. Ein guter Überblick über die attraktiven und repulsiven Kräfte, der im Folgenden kurz wiedergegeben wird, ist in [85] zu finden.

Zu den abstoßenden Kräften zählen elektrostatische Abstoßung zwischen gleich geladenen Teilchen, Born'sche Abstoßung, entropische Abstoßung und kurzreichende Hydratationsabstoßung. Die Hydratationsabstoßung ist dadurch bedingt, dass in wässrigen Solen die Festkörperoberfläche eine Hydrathülle aufweist und diese zunächst desorbiert werden muss, bevor die Teilchen aggregieren können. Entropische Abstoßung tritt auf, wenn an den Oberflächen der Teilchen Moleküle oder Polymere adsorbiert sind, die neben den festgebundenen Stellen auch Teile haben können, die beweglich sind und sich im Falle der Annäherung von zwei Teilchen gegenseitig behindern können. Die Born'sche Abstoßung beschreibt, dass Festkörper sich nicht durchdringen können. Für die Betrachtung der elektrostatischen Abstoßung ist entscheidend, dass eine Festkörperoberfläche in einer Suspension eine Oberflächenladung aufweist [85]. Diese kann auf verschiedene Weisen entstehen [86, 87]:

- Ionisation von funktionellen Oberflächengruppen
- Spezifische Adsorption von geladenen Ionen oder Molekülen mit ionisierten Oberflächengruppen an der Partikeloberfläche
- Auflösung ionisch gebundener Partikel, wenn die verschiedenen Ionen des Festkörpers unterschiedlich stark in Lösung gehen (differentielle Löslichkeit)
- Isomorphe Substitution. Dabei werden in Schichtsilikaten vierwertige Siliziumionen durch niederwertigere, z.B. dreiwertige Aluminiumionen, ersetzt und es entsteht in der Folge eine negative Oberflächenladung.

Die attraktiven Kräfte setzen sich zusammen aus Van-der-Waals-Kräften, elektrostatischen Kräften zwischen gegensinnig geladenen Teilchen, chemischer und physikalischer Adsorption bei der Verbrückung von Kolloidteilchen sowie Grenzflächenkräften bei der Teilchenkoaleszenz von flüssig umhüllten Kolloidteilchen [85]. Die Verbrückung von Kolloidteilchen tritt auf, wenn ein Molekül mit mehreren funktionellen Gruppen mit mehreren Partikeln wechselwirkt und so zu Aggregatbildung beiträgt. Koaleszenz spielt für die Aggregation eine Rolle, wenn die Teilchen in der Dispersion von einer mit dem Lösungsmittel nicht mischbaren Flüssigkeit umgeben sind. Nähern sich Teilchen mit einer solchen Flüssigkeitshülle an, verbinden sich (koaleszieren) die Flüssigkeitshüllen, da dadurch die Grenzflächenenergie reduziert wird. Zur vollständigen Diskussion der Koaleszens muss aber auch die Entropieänderung berücksichtigt werden. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung wird in verschiedenen Lehrbüchern z.B. [88, 89] ausführlich erläutert und wird im Folgenden kurz zusammenfassend dargestellt. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung setzt sich aus der Keesom-, Debye- und London-Dispersions-Wechselwirkung zusammen. Die Keesom-Wech-

selwirkung beruht auf permanenten Dipolmomenten von Molekülen. Die Debye-Wechselwirkung entsteht durch die Induzierung eines Dipolmomentes durch eine Ladung. Die London-Dispersions-Kraft basiert auf der spontanen Ausbildung zufälliger Dipolmente durch die Fluktuation der Elektronen.

Entscheidend bei der Betrachtung der Stabilität von Dispersionen sind die Van-der-Waals-Kraft und die elektrostatische Abstoßung. Auf der Betrachtung dieser beiden Kräfte basiert auch die nach ihren Entwicklern benannte DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeck), welche die Stabilität von kolloidalen Systemen beschreibt [85, 90, 91]. Die Van-der-Waals-Kräfte haben eine sehr kleine Reichweite und werden darum vor allem bei sehr kleinen Teilchenabständen wirksam. Folglich ist es für die Stabilisierung der Dispersion erforderlich, dass die Teilchen sich nicht so weit annähern, dass die Van-der-Waals-Kräfte wirksam werden, sondern die elektrostatische Abstoßung überwiegt [84].

Ob Partikel aggregieren oder nicht, wird durch die Summe aus abstoßender und anziehender Wechselwirkungsenergie bestimmt. So können sich als Resultierende aus attraktiver und repulsiver Wechselwirkungsenergie verschiedene Kurvenverläufe ergeben. Die Summe aus der Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie und der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ist in Bild 2.5 für die beiden möglichen Extremfälle gezeigt.

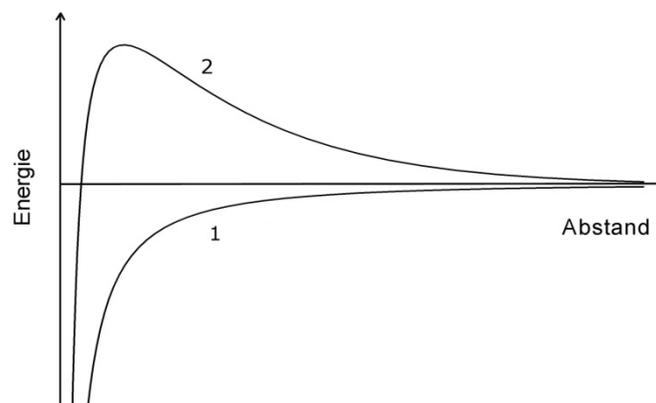


Bild 2.5: Schematische Darstellung der Gesamtwechselwirkungsenergie (Summe aus van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie und elektrostatischer Wechselwirkungsenergie) in Abhängigkeit des Partikelabstandes für die beiden Extremfälle, Kurve 1: sehr geringe repulsive elektrostatische oder attraktive elektrostatische Wechselwirkung, Kurve 2: starke repulsive elektrostatische Wechselwirkung

Im Fall von Kurve 1 ist die attraktive Wechselwirkungsenergie für alle Abstände größer als die repulsive und die Teilchen aggregieren. Im Fall von Kurve 2 entsteht durch die repulsive elektrostatische Kraft eine Energiebarriere und die Teilchen aggregieren nur, wenn z.B. ihre thermische Energie größer ist und dadurch die Energiebarriere überwunden wird. Neben diesen beiden Extremen, können weitere Kurvenverläufe auftreten. So kann sich bei einem Verlauf mit Energiebarriere bei größeren Abständen ein flaches Energieminimum ausbilden. Nähern sich zwei Teilchen auf den Abstand dieses Minimums an, bilden sich lockere Aneinanderlagerungen von Teilchen. Eine weitere Annäherung ist aufgrund der Energiebarriere nicht möglich. Da die Kräfte zwischen diesen so aggregierten Teilchen eher gering sind, ist häufig ein Redispergieren durch Rühren möglich. Auch können Kurven, die ein deutliches

Maximum der Energie zeigen, vollständig im negativen Bereich liegen, so dass die Energie, wie im Falle von Kurve 1, immer negativ und folglich die Wechselwirkung immer attraktiv ist [84, 85]. In der DLVO-Theorie werden Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Kräfte addiert. Diese Überlagerung ist gültig, so lange die Abstände größer sind als einige Atome. Bei kleineren Abständen kann nicht vernachlässigt werden, dass die elektrodynamischen Effekte der Van-der-Waals-Wechselwirkung die elektrostatische Wechselwirkung beeinflussen und umgekehrt [89].

Bisher wurden für die Gesamtenergiebilanz nur die elektrostatische und die Van-der-Waals-Wechselwirkung betrachtet. Bei sehr kleinen Teilchenabständen wird jedoch auch die Born'sche Abstoßung wirksam, die dazu führt, dass sich bei kleinen Teilchenabständen ein tiefes Energieminimum ausbildet und sich die Teilchen nicht auf einen Abstand von null nähern. Um diese Abstoßung zu überwinden, müssten die Teilchen zudem dehydratisiert werden. Da hierfür jedoch Energie aufgebracht werden muss, wirkt die Hydrathülle stabilisierend (Hydratationsabstoßung). Für die Praxis ist meist jedoch die Born'sche Abstoßung von untergeordneter Bedeutung, da es für die Anwendung überwiegend keinen Unterschied macht, ob die Partikel noch durch eine Hydrathülle voneinander getrennt sind [84].

Die Höhe der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie und folglich die Stabilität der Dispersion ist entscheidend durch die Oberflächenladung der Partikel bestimmt. Ein Maß für die Oberflächenladung ist das so genannte Zeta-Potential ζ , das experimentell bestimmbar ist. Erläuterungen zum Zeta-Potential finden sich in verschiedenen Lehrbüchern ([84, 85, 89, 92]) und diese werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt.

Um eine Festkörperoberfläche in einer Lösung bildet sich eine elektrolytische Doppelschicht aus, da sich an der geladenen Oberfläche entgegengesetzt geladene Ionen aus der Lösung anlagern. Für die Beschreibung der Doppelschicht existieren verschiedene Modellvorstellungen. Das einfachste Modell ist das Helmholtz-Modell, nachdem sich die Gegenionen fest an die Festkörperoberfläche anlagern und die Oberflächenladung ähnlich wie in einem Plattenkondensator kompensiert wird. Dieses Modell der starren Doppelschicht vernachlässigt aber die thermische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle und Ionen. Gouy und Chapman berücksichtigen dagegen in ihrem Modell die thermische Bewegung der Ionen und ersetzen in ihrem Modell die starre durch eine diffuse Doppelschicht. Eine weitere Entwicklung der Modelle ist die Theorie von Stern, die die beiden anderen Modelle miteinander kombiniert und eine zweigeteilte Doppelschicht beschreibt. So bildet sich direkt an der Festkörperoberfläche eine starre Doppelschicht aus, aber der äußere Teil der Doppelschicht ist diffus.

Wenn ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird, wirken auf die Partikel und die angelagerten Ionen Kräfte in entgegengesetzte Richtungen. Da die Ionen der starren Doppelschicht durch die elektrostatische Anziehung relativ starr an die Partikel gebunden sind, wandern diese mit den Partikeln. Dadurch werden die starre und die diffuse Doppelschicht gegeneinander abgeschert. Das Potential an dieser Scherfläche wird als Zeta-Potential ζ bezeichnet. In vielen anorganischen wässrigen Solen lässt sich die Oberflächenladung durch Veränderung der Elektrolytzusammensetzung umkehren. Wenn die effektive Ladung an der Scherebene zwischen der starren und der diffusen Doppelschicht gleich null wird, ist auch das Zeta-Potential null. Der pH-Wert, bei dem dies auftritt, wird isoelektrischer Punkt genannt

und ist dadurch gekennzeichnet, dass die elektroforetische Beweglichkeit der Teilchen gegen null geht und sie folglich im elektrischen Feld nicht wandern. Die Höhe des Zeta-Potentials ist folglich auch ein Maß für die Oberflächenladung und die Stabilität der Dispersion. So führen niedrige Zeta-Potentiale zu Agglomeration, wohingegen hohe stabilisierend wirken. Das Zeta-Potential wird durch die Parameter bestimmt, welche die Oberflächenladung beeinflussen, z.B. den pH-Wert und die Ionenkonzentration der Lösung. Folglich kann durch eine geeignete Wahl dieser Parameter das Zeta-Potential so eingestellt werden, dass die Dispersion aufgrund der elektrostatischen Abstoßung ausreichend gegen Agglomeration durch die Van-der-Waals-Kraft stabilisiert ist. Dies bezeichnet man als elektrostatische Stabilisierung.

Zudem kann die Stabilität der Dispersion durch sterische und elektrosterische Stabilisierung erhöht werden. Die sterische Stabilisierung beruht auf der Adsorption von Polymeren an der Kolloidoberfläche. Diese Adsorptionsschicht wirkt als Barriere und verhindert, dass sich die Partikel soweit annähern, dass Van-Der-Waals'sche Anziehung zu Agglomeration führt [93]. Als elektrosterische Stabilisierung wird die Kombination aus elektrostatischer und sterischer Stabilisierung bezeichnet.

2.6.2 Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses

Bevor der Sol-Gel Prozess erläutert wird, sind einige Begriffserklärungen erforderlich.

Sole sind kolloidale Lösungen, in denen feste Partikel oder Makromoleküle mit einer Größe zwischen 1 nm und 1 µm dispergiert und ausreichend stabilisiert sind, so dass eine Agglomeratbildung vermieden wird [90, 94, 95]. Im Folgenden werden kolloidale Lösungen fester Partikel als partikuläre Sole und kolloidale Lösungen aus verzweigten Makromolekülen als polymere Sole bezeichnet.

Gele sind mindestens zweiphasige Systeme, deren feste Phase ein weitmaschiges Netzwerk bildet, dessen Zwischenräume mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase gefüllt sind [95].

Der Sol-Gel Prozess umfasst im Allgemeinen die Synthese von Solen, deren Überführung zu viskosen Gelen, die Trocknung der Gele und eine anschließende Wärmebehandlung [96]. Diese thermische Nachbehandlung ist erforderlich, um dichte Keramiken und Gläser zu erzielen [90, 94].

Verschiedene Verfahrensrouten können zur Sol-Herstellung verwendet werden. Eine einfache und vielfach angewandte Möglichkeit, die auch in dieser Arbeit zur Herstellung von Solen eingesetzt wird, basiert auf der Hydrolyse und Polykondensation von monomeren Alkoxyverbindungen [95].

Zunächst werden durch die Hydrolyse die Alkoholatreste (ROH) abgespalten und es entstehen instabile Hydroxylverbindungen (Gl. (2.5)). Diese kondensieren unter Abspaltung von Wasser und es entstehen oxidische Teilchen (Gl. (2.6) und (2.7)) [90, 94, 97, 98].



oder



M: metallisches Element R: Alkylgruppe

Durch die Wahl der Edukte lässt sich die chemische Zusammensetzung gezielt einstellen. Die Größe und Morphologie der Kolloide werden durch die Art des Katalysators und das Konzentrationsverhältnis Alkoxid:Lösungsmittel:Wasser bestimmt [90, 94]. Beispielsweise entstehen aus Silizium-Alkoxiden bei saurer Katalyse polymere und bei basischer Katalyse und starkem Wasserüberschuss partikuläre Sole [94, 95, 98].

Der Gel-Übergang kann durch Destabilisierung des Sols, z.B. durch eine Änderung des pH-Wertes, erreicht werden. Bei der Tauchbeschichtung erfolgt dagegen die Destabilisierung des Sols durch die Verdunstung des Lösungsmittels, da sich dadurch die Partikel so stark annähern, dass der kritische Abstand, für den durch die elektrostatische Stabilisierung noch eine Abstoßung gegeben ist, unterschritten wird und folglich die Partikel agglomerieren [95].

Um aus diesen getrockneten porösen Gelen dichte, glasartige oder keramische Schichten zu erhalten, ist ein Sinterprozess erforderlich [90, 94]. Dieser ist aufgrund der hohen Oberflächenaktivität der nanoskaligen Partikel schon bei Temperaturen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes möglich [90, 99-101].

2.6.3 Synthese nanoskaliger Partikel mittels Sol-Gel-Prozess

Partikuläre SiO_2 -Sole lassen sich mit dem Sol-Gel-Verfahren unter basischer Katalyse erzeugen. Dazu wird das Alkoholat entweder auf einmal [102] oder tropfenweise [103] zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Zudem gibt es die Möglichkeit, zuerst Alkoholat und Lösungsmittel zu mischen und dann den Katalysator zuzugeben [104]. Bei der Reaktion entstehen idealerweise sphärische Partikel mit schmalen monodispersen Partikelgrößenverteilungen und mittleren Teilchendurchmessern von einigen nm bis wenigen μm [102, 103, 105]. Viele Arbeiten behandeln die Synthese von reinen SiO_2 -Partikeln, jedoch wurden in den letzten Jahren auch Arbeiten zur Synthese von anderen Oxidpartikeln [106], Mischoxidpartikeln [101, 107, 108], und Partikeln bei denen der Kern und die Hülle verschiedene Zusammensetzungen aufweisen [109], durchgeführt.

Trotz zahlreicher Untersuchungen wurde der Mechanismus des Partikelwachstums noch nicht vollständig geklärt. Im Wesentlichen werden zwei verschiedene Mechanismen, der Wachstums- und der Aggregationsmechanismus an SiO_2 -Partikeln diskutiert.

Der Wachstumsmechanismus beschreibt die Keimbildung als Kondensationsreaktion zweier aktiver hydrolysierten Monomere. Die so entstandenen Keime wachsen dadurch, dass Kondensationsreaktionen von weiteren aktiven Monomeren an der Keimoberfläche ablaufen. Da die Monomere für die Reaktion hydrolysiert sein müssen, wird die Hydrolyse als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen [110-112]. Die Partikelgröße und die Dispersität werden durch die konkurrierenden Reaktionen Keimbildung und Monomeraddition bestimmt. Wenn die Hydrolysereaktion schneller abläuft als die Kondensation, entstehen viele kleine Partikel. Im umgekehrten Fall ist das Wachstum begünstigt und es bilden sich größere Partikel. Eine schmale Partikelgrößenverteilung deutet in diesem Modell daraufhin, dass Keimbildung nur zu Beginn stattfindet und die Monomere im Folgenden eher mit den schon bestehenden Partikeln reagieren als neue Keime zu bilden [110].

Der Aggregationsmechanismus hingegen erklärt das Partikelwachstum durch die Aggregation kleiner kontinuierlich entstehender Subpartikel. Folglich ist die Partikelgröße nicht nur durch die Reaktionsraten sondern auch durch die Stabilität der Partikel bestimmt. Je größer

die Partikel durch Agglomeration werden, umso geringer wird die Anziehung und umso größer ist die Abstoßung zwischen ihnen. Dadurch wachsen die Partikel bis zu einer bestimmten Endgröße, wodurch die schmale Partikelgrößenverteilung erklärt wird. Die glatte Oberfläche der Partikel wird darauf zurückgeführt, dass auch beim Aggregationsmechanismus Kondensationsreaktionen von Monomeren auf der Partikeloberfläche ablaufen, wenn die lösliche SiO_2 -Konzentration bis unter den kritischen Wert für die Keimbildung abgenommen hat [113-115].

Der mittlere Partikeldurchmesser und die Dispersität werden von Alkoxid-, Katalysator- und Wassergehalt, sowie dem Reaktionsmedium und der Temperatur bestimmt [102, 103, 113, 114, 116]. Zudem kann die Zugabegeschwindigkeit von Ethanolat bzw. Katalysator die Partikelgröße und die Dispersität beeinflussen [103]. Der Stand der Forschung bezüglich dieser Einflussgrößen soll im Folgenden kurz beschrieben werden. Die Ergebnisse widersprechen sich zum Teil, was dadurch erklärt werden kann, dass alle Parameter zusammenwirken und sich durch Veränderung einer Einflussgröße der Effekt eines anderen Parameters umgekehrt werden kann [116].

Alkoholat-Gehalt:

Zur Herstellung von rein anorganischen SiO_2 -Partikeln wird Tetra-Ethyl-Ortho-Silikat (TEOS) als Alkoholat verwendet. In den meisten Arbeiten wird eine Zunahme der Partikelgröße mit zunehmendem TEOS-Gehalt beschrieben [104, 113, 116, 117], jedoch wurde sowohl das Gegenteil [105] als auch kein Einfluss der TEOS-Konzentration beobachtet [102].

Ammoniak- und Wasser-Gehalt:

Mit zunehmendem Wasser- und Ammoniakgehalt nimmt die mittlere Partikelgröße zu. Ein zunehmender Ammoniakgehalt in Kombination mit einem hohen Wassergehalt führt zwar zu schneller Hydrolyse, was zunächst kleine Partikel begünstigt, jedoch beschleunigt Ammoniak die Kondensationsrate scheinbar stärker als die Hydrolyse, was die Zunahme der Partikelgröße mit dem Ammoniakgehalt erklärt [102-104, 110, 117]. Ein zunehmender Wassergehalt alleine begünstigt die Hydrolysereaktion, was zu kleineren Partikeln führt [110]. Es wird jedoch auch eine zunehmende Partikelgröße mit zunehmendem Wassergehalt beobachtet [103, 117]. Dies wird dadurch erklärt, dass die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Subpartikeln bei hohem Wassergehalt stärker ist und die kleinen Subpartikel dadurch zu größeren Partikeln agglomerieren [103].

Lösungsmittel:

In der Literatur wird eine Zunahme der Partikelgröße mit dem Molekulargewicht des als Lösungsmittel eingesetzten Alkohols beschrieben [102, 118, 119]. Die Erklärungen sind unterschiedlich. So wird diese Beobachtung von Stöber et al. [102] durch Abnahme der Reaktionsraten mit zunehmendem Molekulargewicht des Alkohols erklärt. Dagegen führen Mine et al. [119] dies darauf zurück, dass die Partikel in höheren Alkoholen ein niedrigeres Zeta-Potential aufweisen und dadurch stärker zu Aggregation neigen. Die Beobachtungen bezüglich der Dispersität sind verschieden. So führen nach Stöber et al. [102] höhere

Alkohole zu einer Zunahme der Dispersität wohingegen Harris et al. [118] keine Veränderung der Dispersität beobachteten.

Reaktionstemperatur:

Im Allgemeinen wird eine Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Reaktionstemperatur beschrieben, was im Rahmen des Wachstumsmechanismus durch Zunahme der Nukleationsrate mit zunehmender Temperatur erklärt wird [103, 104, 120]. Der entgegengesetzte Trend [101], der auf einen kleineren kritischen Keimradius zurückgeführt wird, wird jedoch auch beobachtet. Rao et al. [116] beschreiben ebenfalls größere Partikel bei hohen Temperaturen und erklären dies dadurch, dass die Partikel durch elektrostatische Abstoßung stabilisiert sind. Da die Ladung der Partikel auf der Dissoziation von Silanolgruppen in der Gegenwart von Ammoniak basiert, führt das Abdampfen von Ammoniak bei hohen Temperaturen zu einem höheren Wassergehalt in der Reaktionsmischung und damit zu einer Zunahme der Partikelgröße.

Zugabegeschwindigkeit Alkoholat:

Es wird sowohl eine Zu- als auch eine Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Zugabegeschwindigkeit des Alkoholats beobachtet. Eine Zunahme spricht für den Aggregationsmechanismus, da bei langsamer Zugabe mehr Zeit für die Ausbildung der Doppelschicht zur Verfügung steht bevor neue Keime entstehen [101, 121]. Die entgegengesetzte Beobachtung wird mit dem Wachstumsmechanismus so erklärt, dass mit einer schnelleren Zutropfgeschwindigkeit oder durch die Zugabe in einem Schritt die Keimbildung zumindest bei hoher Ammoniak- und Wasserkonzentration schnell verläuft und sich so viele gleichmäßig wachsende Keime bilden [103, 121].

Zugabegeschwindigkeit Katalysator:

Wird der Katalysator zugegeben, wird mit zunehmender Zugabegeschwindigkeit sowohl eine zunehmende Partikelgröße als auch eine zunehmende Breite der Verteilung beschrieben. Dies wird so erklärt, dass eine schnellere Zugabe zu einer schnelleren Hydrolyse und Kondensation und damit einem schnelleren Partikelwachstum führt. In der Folge aggregieren die Primärpartikel schnell und es bilden sich große Partikel mit breiterer Größenverteilung [104].

2.6.4 Tauchbeschichtung

Ein einfacher Prozess zur Beschichtung ist die Tauchbeschichtung. Dabei wird das Substrat in das Sol getaucht und dann mit konstanter Geschwindigkeit herausgezogen. Im Sol liegen die Partikel verdünnt vor, sind stabilisiert und agglomerieren dadurch nicht. Beim Herausziehen der Probe aus dem Sol kommt es durch Abfließen und starke Verdunstung zu einer Aufkonzentration des Sols. Zudem können weitere Kondensationsreaktionen ablaufen. Beide Effekte führen zu einer Zunahme der Viskosität [90, 122].

Obwohl die Mechanismen für die Schichtbildung und die Herstellung von Festkörpern die gleichen sind, gibt es dennoch Unterschiede [90, 122]:

- Da Abscheidung und Verdunstung gleichzeitig ablaufen, konkurrieren bei der Filmherstellung die Verdunstung und die Gelbildung miteinander. Bei ersterer wird die Struktur verdichtet, letztere führt zur Zunahme der Steifigkeit des Netzwerkes. Im Gegensatz hierzu laufen bei der Herstellung von Festkörpern Gelbildung und Trocknung meist getrennt voneinander ab.
- Abscheidung, Trocknung und Alterung laufen bei der Schichtbildung in einem Zeitrahmen von Sekunden bis Minuten ab. Im Gegensatz dazu können diese Prozesse bei der Herstellung von Festkörpern Wochen bis Monate dauern.
- Durch die kurze Abscheidedauer und die kurze Trocknungszeit bei der Schichtbildung ist die Vernetzung des Gelfilms vergleichsweise gering. Dadurch sind die Strukturen nach der Trocknung kompakter.
- Bei der Tauchbeschichtung entstehen Flüssigkeitsströmungen durch Abfließen und Verdunstung. Da gleichzeitig das Sol schon am Substrat haftet, entstehen aufgrund der Schrumpfung durch Trocknung und weitere Kondensationsreaktionen Zugspannungen in der Schicht, die bei der Herstellung von Festkörpern nicht auftreten.

Die Dicke der entstehenden Schicht ist nach [123] von der Ziehgeschwindigkeit, der Viskosität, der Dichte und der Oberflächenspannung abhängig (siehe auch Kapitel 5.5.2. Gleichung (5.17) und (5.18)).

2.6.5 Elektrophoretische Abscheidung (Electrophoretic Deposition = EPD)

Die Elektrophoretische Abscheidung ermöglicht die Erzeugung von Grünschichten hoher Dichte auch aus Dispersionen mit relativ niedrigem Feststoffgehalt. Da Dispersionen mit einem hohen Feststoffgehalt wegen höherer Viskosität und niedrigerer Stabilität schwierig zu handhaben sind, bietet sich die EPD an, um dennoch Schichten mit hoher Grühdichte zu erzeugen [101]. Die EPD besteht aus zwei Prozessschritten: Elektrophorese und Abscheidung [124]. Unter Elektrophorese versteht man die Wanderung von elektrisch geladenen Teilchen in einem äußeren elektrischen Feld [124] (vgl. Bild 2.6).

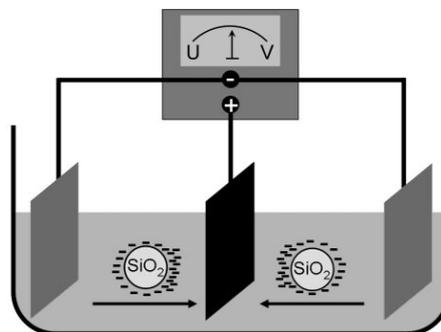


Bild 2.6: Schema EPD

Der Mechanismus der Abscheidung ist trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht vollständig geklärt [124-128]. Bekannt ist, dass ein wichtiger Einflussfaktor bei der EPD das Zeta-Potential ist, da es ein wichtiger Parameter für die Beweglichkeit der Partikel und die

Stabilität der Dispersion ist [126] (vgl. Kapitel 2.6.1). Weiterhin beeinflussen Partikelgröße, Dielektrizitätskonstante, Abscheidezeit, angelegte Spannung, Leitfähigkeit des Substrates sowie Leitfähigkeit, Viskosität und Feststoffgehalt der Dispersion die EPD [124].

2.6.6 Korrosionsschutz mittels Sol-Gel-Schichten und Nanopartikeln

Zahlreiche Untersuchungen zum Korrosionsschutz von Aluminium [101, 129-143] und Stahl [101, 131, 142, 144-150] mittels Sol-Gel-Technologie wurden in den letzten Jahren durchgeführt. Das steigende Interesse am Korrosionsschutz mittels dieser Schichten ist insbesondere darin begründet, dass die vielfach gebräuchlichen Verfahren, in denen Chrom verwendet wird, aufgrund der Toxizität von Cr(VI) durch umweltfreundlichere, gesundheitsunschädliche Alternativen ersetzt werden müssen [134, 135, 137-141, 146]. In diesen Untersuchungen wurden sowohl polymere [101, 136, 141, 142] als auch partikuläre [101, 130, 142] SiO₂-Sole zur Beschichtung verwendet. Außer zu reinen Siliziumoxidschichten existieren Arbeiten zum Korrosionsschutz von Aluminiumlegierungen durch Vanadiumoxid- [140, 143], Ceroxid- [141] und Mischoxidschichten [101, 133, 142], sowie organisch-anorganische Hybridschichten [101, 132, 134, 136-138, 142]. Als Beschichtungsmethoden wurden in diesen Arbeiten Tauchbeschichtung [101, 129, 136, 138-142], Sprühbeschichtung [134], Spin-Coating [101] und elektrophoretische Abscheidung [101, 130, 136, 142] untersucht. Diese Schichtsysteme weisen vielfach eine gute Korrosionsschutzwirkung auf [131, 132, 134, 135, 139-142, 147]. Voraussetzung dafür ist die Rissfreiheit der Schichten, die insbesondere für rein anorganische Schichten schwer zu erzielen ist [101, 131, 142, 147]. Meist sind zudem dicke Schichten von Vorteil, jedoch ist insbesondere bei anorganischen Schichten die Dicke, bis zu der sich rissfreie Schichten erreichen lassen, die so genannte kritische Schichtdicke, sehr gering [101, 131, 142]. Dickere Schichten, die weniger zu Rissbildung neigen, lassen sich durch organische Modifizierung des Sols erzielen, da dies zu einer weniger vernetzten Struktur führt [101, 131, 134, 142, 149]. Diese Hybridschichten wiesen jedoch eine geringere thermische und mechanische Stabilität auf [101]. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Erzeugung von Grünsichten mit hoher Dichte und dadurch geringerer Rissanfälligkeit ist die elektrophoretische Abscheidung von Nanopartikeln [101, 130, 142, 150]. Mit organisch modifizierten Partikeln lassen sich bereits Schichten erzielen, die einen guten Korrosionsschutz bieten und mechanisch und thermisch stabil sind. Auch die EPD rein anorganischer Mischoxidpartikel scheint eine erfolgversprechende Beschichtungsmethode zu sein [101, 142].

Des Weiteren wurde beobachtet, dass eine angepasste Vorbehandlung der Aluminiumwerkstoffe entscheidend für die Korrosionsschutzwirkung der Schicht ist [132, 138-141].

Als preisgünstigere Alternative zur eigenen Synthese von Solen bieten sich zur Herstellung von anorganischen Schutzschichten kommerziell erhältliche Nanopulver bzw. nanopartikuläre Dispersionen an, wobei die Dispersionen den Vorteil bieten, dass die Partikel nicht selbst dispergiert werden müssen [101, 142, 151].

2.6.7 Modifizierung von Anodisierschichten mittels chemischer Nanotechnologie

In zahlreichen Arbeiten werden nanoporöse Anodisierschichten und Aluminiumoxidmembranen als Template oder Trägermaterial für nanopartikuläre Systeme verwendet. Arbeiten der letzten Jahre beschreiben etwa poröse Anodisierschichten als Template zur Erzeugung von Nanostrukturen [152, 153], zur Herstellung von Membranfiltern [154] und als Träger für Katalysatoren [155]. Sol-Gel-Verfahren in Kombination mit EPD wurden bisher zur Erzeugung von metalloxidischen Nanofasern in Anodisierschichten oder porösen Membranen verwendet [155-162]. Dagegen wurde die gezielte Modifizierung von Anodisierschichten mittels Sol-Gel-Technologie nur wenig untersucht. Diese Ansätze sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Die Tauchbeschichtung wird häufig zur Aufbringung der Sole auf nanoporöse Oxidschichten verwendet. So lässt sich durch Tauchbeschichtung mittels eines Zirkonoxidsols eine Steigerung der Korrosionsschutzwirkung von Phosphorsäureanodisierschichten in alkalischen Medien im Vergleich zu konventionell versiegelten anodisierten Proben erreichen. Dieses Verfahren führt aber zur Bildung einer Schicht auf der Oberfläche mit nur geringer Versiegelung des Poreninneren [163, 164]. Ebenfalls eine Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung von Anodisierschichten gegenüber alkalischen Medien im Vergleich zur herkömmlichen Heißdampfverdichtung wird durch mehrfache Tauchbeschichtung mit einem SiO_2 -Sol erzielt. Mit diesen Verfahren werden die Poren verschlossen und eine Schicht auf der Oberfläche gebildet [165]. In Natriumchloridlösung lässt sich eine gute Korrosionsbeständigkeit mit Schwefelsäureanodisierschichten in Kombination mit einem Überzug basierend auf einem mit Harnstoff modifizierten SiO_2 -Sol erreichen [132]. Ob dabei die Anodisierschichten vollständig verschlossen werden oder nicht, wird nicht beschrieben. Auch eine Behandlung mit einem Al_2O_3 -Sol, also einem der anodischen Oxidschicht artgleichen Überzug, wurde an Schwefelsäureanodisierschichten untersucht. Mit diesem Überzug lässt sich eine Verbesserung der atmosphärischen Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu heißdampfverdichteten Proben erzielen. Ob die Poren durch diesen Überzug verkleinert, ganz gefüllt wurden oder eine oberflächliche Oxidschicht ausgebildet wurde, wird nicht berichtet [166, 167].

Auch elektrophoretische Abscheidung ermöglicht die Modifizierung von Anodisierschichten. So lassen sich nach der Anodisation SiO_2 -Nanopartikel durch EPD in die Poren von Phosphorsäureanodisierschichten einlagern. Für Schwefelsäureanodisierschichten wird dagegen nur eine Ablagerung der Partikel auf der Oberfläche erreicht. Dies wird auf die kleineren Poren der Schwefelsäureanodisierschichten zurückgeführt. Eigenschaften beider modifizierter Schichten wurden jedoch nicht untersucht [168]. Ein weiterer Ansatz mittels elektrophoretischer Abscheidung ist der Einbau von Partikeln in Anodisierschichten während der Anodisation. So lassen sich oxidische Nanopartikel (TiO_2 , SiO_2) während der anodischen Oxidation in Ammonium-Pentaborat-Lösung in die Sperrschicht einbauen. Die so erzielten Schichten mit eingelagerten SiO_2 -Partikeln weisen eine bessere Korrosionsschutzwirkung als Barrierschichten ohne eingelagerte Partikel auf. Schichten mit eingelagerten TiO_2 -Partikeln schützen hingegen schlechter vor Korrosion [169]. Auch für Oxalsäureanodisation wird der Einbau von Partikeln während des Anodisierens beschrieben. Dabei wurde die Abscheidung von TiO_2 - oder ZrO_2 -Partikeln teilweise unter Zugabe von Polyanilin betrachtet. Unter-

suchungen der Anodisierschicht ergaben, dass sich an der Oberfläche ein partikelhaltiger Bereich ausbildet, aber in die poröse Struktur werden die Partikel nicht oder nur vereinzelt eingebaut. Mit TiO_2 -Partikeln wird sowohl mit als auch ohne Polyanilin eine bessere Korrosionsschutzwirkung als ohne Partikel aber mit Polyanilin erzielt. Die besten Resultate werden mit TiO_2 -Partikeln und Polyanilin erreicht. Eine Einlagerung von ZrO_2 -Partikeln in Schichten mit Polyanilin erhöht dagegen die Korrosionsschutzwirkung im Vergleich zu Schichten mit Polyanilin ohne Partikel nicht [170-172].

Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung von Anodisierschichten auf Aluminiumlegierungen ist die Aufbringung von Sol-Gel-Schichten vor der Anodisation. Auf diese Weise wurden Schichten erzielt, die sich aus einer äußeren Mischoxidschicht aus Aluminium- und Siliziumoxid [173] oder Aluminium- und Zirkonoxid [174] und einer inneren Aluminiumoxidschicht zusammensetzen. Da diese Schichten vor allem in Hinblick auf die Anwendung als Dielektrikum in Elektrolytkondensatoren entwickelt wurden, wurden deren Eigenschaften nur diesbezüglich untersucht. Über Korrosions- und Adhäsionseigenschaften werden keine Angaben gemacht.

3 Experimentelles

3.1 Entwicklung eines Modifizierten Phosphorsäureanodisierprozesses (MPAA-Prozess)

Die Entwicklung dieses Prozesses erfolgte durch das Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme in Dresden. Da er eine ganz wesentliche Grundlage für die vorliegende Arbeit darstellt, soll er im Folgenden ausführlich beschrieben werden.

3.1.1 Werkstoffe

Die Entwicklung des modifizierten Phosphorsäureanodisierprozesses (MPAA-Prozess) erfolgte für die Legierung AA 1050, welche technisch reines Aluminium (Al 99,5) mit mindestens 99,5 Masseprozent Aluminium und den Hauptbegleitelementen Eisen (<0,4 Masseprozent) und Silizium (<0,25 Masseprozent) ist. AA 1050 wird häufig zur Plattierung von anderen Aluminiumwerkstoffen in der Luftfahrt verwendet. Diese Legierung lag als Draht (Durchmesser 4 mm) und als Plattierung auf AA 2024 (AlCu4Mg1)-Blechen (Dicke: 1,2 und 1,6 mm) vor.

3.1.2 Vorbehandlung

Die Blechproben wurden vor der Anodisierung mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und danach gründlich mit vollentsalztem Wasser gespült. Die Blechproben (40 mm x 80 mm) wurden nach der Reinigung zu Anfang des Projektes mit Klebeband (tesa[®] 4124) maskiert, so dass eine freie Fläche von 18 mm x 38 mm (6.8 cm²) anodisiert wurde. Im weiteren Verlauf wurde ein Probenhalter verwendet, mit dem eine freie Fläche von 7,3cm² anodisiert werden konnte. Die Verwendung des Probenhalters vereinfachte das Handling und garantierte eine gleichbleibende Größe der zu anodisierenden Fläche.

Die Einschränkung der Oberfläche für die Anodisierung war erforderlich, da mit dem zur Verfügung stehenden Potentiostaten Ströme von maximal 1 A erzeugt werden konnten.

3.1.3 Anodisierung

Bei der Entwicklung des Verfahrens wurde berücksichtigt, dass sich die Parameter Spannung, Badtemperatur und Säurekonzentration nur soweit von den bisherig gebräuchlichen Verfahren unterscheiden, dass eine spätere Übertragung auf vorhandene technische Anlagen gut umsetzbar ist und auf Akzeptanz der Industrie stößt.

Zum Erreichen dieses Zieles wurden cyclovoltammetrische Messungen und Rampe-Halteversuche durchgeführt, um das Verhalten der unterschiedlichen Legierungen unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Dabei wurden die Parameter Spannung, Badtemperatur und die Säurekonzentration variiert.

Die Rampe-Halte-Versuche erfolgten in einem Doppelwandgefäß mit 1l Badvolumen und angeschlossener Kühleinrichtung unter potentiostatischer Arbeitsweise.

Während der Versuchsdurchführung wurde der Elektrolyt kontinuierlich gerührt. Als Potentiostat wurde ein modifizierter *Jaissle IMP 88 PC* der Firma IPS P.Schrems verwendet, der anodische Polarisationsspannungen bis maximal 200 V ermöglicht. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) eingesetzt (Sensortechnik Meinsberg GmbH, KE10). Als Gegenelektrode wurde platinisiertes Streckmetall verwendet. Der Phosphorsäureelektrolyt wurde aus p.a. ortho-Phosphorsäure $\geq 85\%$ (Fa. Carl Roth) und VE-Wasser hergestellt.

3.1.4 Schichtcharakterisierung

Zur Charakterisierung der MPAA-Schichten wurden sowohl die Probenoberflächen untersucht als auch Kryobrüche zur Untersuchung des Oxidquerschnitts angefertigt (vgl. Kapitel 4). Die Präparation der Kryobrüche, die Probenvorbehandlung vor der FEREM-Untersuchung und die FEREM-Untersuchungen (LEO 982 Gemini Fa. Zeiss) der Kryobrüche erfolgte am Fraunhofer IKTS in Dresden. Ein Kryobruch wurde aber am Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung (Fraunhofer IFAM) in Bremen untersucht.

3.2 Chromsäureanodisierte Proben für Vergleichsmessungen

Als Referenzmaterial für die Impedanzmessungen und die Zug-Scher-Versuche wurden industriell anodisierte CAA-Schichten auf AA 1050 verwendet.

3.3 Imprägniermedien

3.3.1 Verwendete Substanzen und Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den gängigen Herstellern (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka...) in den gebräuchlichen Qualitäten bezogen.

Zur Imprägnierung wurden partikuläre und polymere SiO_2 -Sole hergestellt. Dazu wurde das Ethanolat Tetra-Ethyl-Ortho-Silikat (TEOS) verwendet.

Zur Herstellung partikulärer Sole wurde als Katalysator Ammoniakwasser (32 %ig) eingesetzt. Zur Synthese polymerer Sole wurde Salpetersäure (5 %ig) verwendet.

Der pH-Wert der Beschichtungsmedien wurde mit Salpetersäure (10 %ig) eingestellt.

Zur Imprägnierung mit kommerziell erhältlichen Dispersionen wurde LEVASIL[®] der Firma H. C. Starck verwendet. Diese Dispersionen sind wie die selbst hergestellten partikulären Sole kolloidale Kieselsole und werden zur besseren Unterscheidbarkeit zu den selbst synthetisierten Solen immer mit dem Markennamen oder als kommerziell erhältliche Dispersionen oder als Dispersionen bezeichnet.

LEVASIL[®] ist mit unterschiedlichen Partikelgrößen zwischen 5 und 75 nm erhältlich. Da sich in Vorversuchen zeigte, dass LEVASIL[®]300/30% aufgrund der kleinen Partikelgröße in Kombination mit relativ hohem Feststoffgehalt besonders geeignet scheint, wurde diese Dispersion für die weiteren Versuche ausgewählt. Die Eigenschaften von LEVASIL[®]300/30% sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Eigenschaften von LEVASIL[®]300/30% [175]

Feststoffgehalt (SiO₂)	30 %
Titrierbarer Na₂O Gehalt	0,35 %
Dichte	1,21 g/cm ³
Viskosität	max. 7 mPa·s
Spez. Oberfläche	300 m ² /g
Teilchengröße (genäherte Mittelwerte berechnet aus spez. Oberfläche)	9 nm
Ionogenität	anionisch
Aussehen	leicht trüb
pH-Wert	10
Lagerfähigkeit	18 Monate

3.3.2 Herstellung partikulärer Sole

Zur Synthese partikulärer SiO₂-Sole wurde TEOS zunächst unter Rühren mit Ethanol und dann mit wässriger Ammoniaklösung (32 %ig) als Katalysator gemischt. Bei der Herstellung von Solen mit geringem Wassergehalt wurde ein Teil der wässrigen Ammoniaklösung durch 2 molare ethanolische Ammoniaklösung ersetzt. Zur Optimierung der Partikelgröße wurden Sole mit verschiedenen TEOS-, Wasser- und Ammoniakgehalten hergestellt. Die Molverhältnisse wurden innerhalb folgender Grenzen variiert:

TEOS:Wasser:NH₃:Ethanol=1:3,9-9,9:2,1-4,9:112-115.

3.3.3 Herstellung polymerer Sole

Zur Herstellung polymerer SiO₂-Sole wurden zunächst Wasser und Ethanol gemischt und kurz gerührt. Dann wurde TEOS und nach weiterem Rühren Salpetersäure als Katalysator zugegeben. Dabei wurde in Anlehnung an Limmer et al. [157] gearbeitet, da mit dem dort verwendeten Sol Nanostäbchen in porösen Aluminiumoxidtemplates hergestellt werden können. Im Gegensatz zu der Arbeit von Limmer et al. [157] wurde in dieser Arbeit nicht Salzsäure sondern Salpetersäure (5 %ig) zur Herstellung der Sole verwendet, um Chloridrückstände auszuschließen. Die Zusammensetzung in Molverhältnissen war:

TEOS:EtOH:H₂O:HNO₃=1:1,46:1:1,86:0,0087.

3.3.4 Modifizierung kommerziell erhältlicher Dispersionen

Die kommerziell erhältliche Dispersion LEVASIL[®]300/30% wurde wie erhalten für die Tauchbeschichtung eingesetzt, jedoch auch mit Wasser und/oder Ethanol verdünnt. Zudem wurden Versuche durchgeführt, in denen Salpetersäure zu der Dispersion zugegeben wurde.

Verdünnung mit Ethanol:

Es wurde versucht, so viel Ethanol wie möglich zuzugeben, ohne dass die Dispersion geliert. Dazu wurde sowohl die Dispersion zu Ethanol unter Rühren hinzugegeben, als auch umgekehrt. Zudem wurden Versuche durchgeführt, in denen die Dispersionen zunächst mit Wasser vorverdünnt wurden. Dabei wurde die Vorverdünnung so gewählt, dass der Fest-

stoffgehalt der Dispersion nach vollständiger Zugabe von bzw. zu Ethanol 1-10 % betrug. Entweder wurde vorverdünnte Dispersion zu Ethanol oder Ethanol zur vorverdünnten Dispersion unter Rühren zugetropft.

Verdünnung mit Wasser:

Zur Reduktion des Feststoffgehaltes wurde die kommerzielle Dispersion unter Rühren zu vollentsalztem Wasser zugegeben. Das Vorgehen war für die Viskositäts-, Dichtemessungen und die Imprägnierversuche das Gleiche.

Modifizierung durch Zugabe von Salpetersäure:

Der pH-Wert der Dispersion wurde durch Zugabe von zehnpromzentiger Salpetersäure unter Rühren eingestellt.

Für die Untersuchungen zum Verhalten der Dispersion unter Säurezugabe (vgl. Kapitel 5.3.4) und die Viskositätsuntersuchungen an unverdünntem LEVASIL[®]300/30% in Abhängigkeit vom pH-Wert (vgl. Kapitel 5.3.6) wurde die Säure direkt zur Dispersion zugegeben.

Für die Untersuchungen der Imprägnierung in Abhängigkeit des pH-Wertes (vgl. Kapitel 5.4.5) wurde ein niedrigerer Feststoffgehalt gewählt. Deshalb wurde LEVASIL[®]300/30% vor der Säurezugabe mit vollentsalztem Wasser unter Rühren vorverdünnt. Die Vorverdünnung wurde dabei so durchgeführt, dass der Feststoffgehalt der auf den gewünschten pH-Wert eingestellten Dispersion bei 20 ± 1 % lag. Für die Viskositäts- und Dichtemessung zur Charakterisierung der Dispersion mit reduziertem Feststoffgehalt in Abhängigkeit des pH-Wertes (vgl. Kapitel 5.3.6) wurde die pH-Einstellung auf die gleiche Weise durchgeführt.

3.4 Charakterisierung der Imprägniermedien

3.4.1 Partikelgrößenmessung

Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wurde ein Partikelgrößenmeßgerät vom Typ Zetasizer 3000HS der Firma Malvern verwendet. Die Messung erfolgt in diesem Gerät über dynamische Lichtstreuung. Dazu wird die Dispersion mit Laserlicht durchstrahlt. Dieses wird an den Partikeln gestreut und in einer Winkelrichtung von 90° mittels eines Photomultipliers detektiert. Die gemessenen Intensitätsfluktuationen sind von der Teilchengröße abhängig, da sich große Teilchen durch die Brown'sche Molekularbewegung langsamer bewegen als kleine und somit die Streurrate für große Teilchen für längere Zeiten konstant ist als für kleine Teilchen. Eine Autokorrelationsfunktion berechnet aus den Intensitätsfluktuationen die Teilchendurchmesser [176]. Problematisch ist, dass Systeme mit hohem Feststoffgehalt aufgrund von Mehrfachstreuung nicht unverdünnt gemessen werden können. Durch die Verdünnung werden aber auch die Eigenschaften der Systeme, wie z.B. der pH-Wert verändert und die Systeme werden nicht in dem Zustand charakterisiert, in dem sie für die Imprägnierung verwendet werden. Des Weiteren liegt der Messbereich des Zetasizer 3000HS ungefähr zwischen 2 nm und 3 µm. Da in dieser Arbeit meist Partikel mit einem Durchmesser bis 15 nm verwendet werden, arbeitet man folglich nahe an der unteren Messgrenze.

3.4.2 Zeta-Potential-Messungen

Die Zeta-Potential-Messungen (vgl. Kapitel 5.3.1 und 5.3.5), die Probenvorbereitung sowie die pH-Messungen im Rahmen der Zeta-Potential-Bestimmung in Abhängigkeit vom pH-Wert (vgl. Kapitel 5.3.5) wurden durch das Ingenieurbüro von Dr. Rolf. Nitzsche (Kirschau) mit einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern durchgeführt. Die wissenschaftliche Auswertung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit.

Das Messprinzip des Gerätes beruht auf der elektrophoretischen Mobilität der Teilchen, die nach der Henry-Gleichung (3.1) proportional zum Zeta-Potential der Partikel ist [85, 177]:

$$\zeta = \frac{3U_E\eta}{2\varepsilon f(ka)} = \frac{3v_E\eta}{2E\varepsilon f(ka)} \quad (3.1)$$

ζ : Zeta-Potential

U_E : elektrophoretische Mobilität

ε : Dielektrizitätskonstante des Mediums

η : Viskosität

$f(ka)$: Henry Funktion

E : elektrische Feldstärke

v_E : Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld

Für die Henry-Funktion gibt es zwei weit verbreitete Näherungen, die Hückel-Näherung und die Smoluchowski-Näherung, die auch bei der Auswertung durch die Software zur Verfügung stehen [177]. Die Hückel-Näherung ergibt für $f(ka)$ einen Wert von 1 und gilt wenn die Doppelschichtdicke größer ist als der Teilchenradius. Dagegen gilt die Smoluchowski-Näherung mit $f(ka)=1,5$ für die Fälle in denen die Doppelschichtdicke viel kleiner als der Teilchenradius ist [84]. Dies trifft im Allgemeinen für Teilchen mit Teilchengrößen über 200 nm in wässrigen Elektrolyten mit Elektrolytkonzentrationen von mehr als 10^{-3} mol/l zu [177]. Die vermessenen Teilchen sind zwar deutlich kleiner, aber aufgrund der hohen Leitfähigkeit und folglich auch hoher Ionenstärke kann davon ausgegangen werden, dass die Doppelschicht stark komprimiert ist und die Smoluchowski-Näherung eher zutrifft als die Hückel-Näherung.

Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit mittels des Zetasizer Nano Zs beruht auf einer Weiterentwicklung der Laser-Doppler-Velocimetry (LDV), der PALS (Phase Analysis Light Scattering)-Technologie. Bei der LDV wird die Probe mit einem Laser durchstrahlt und das gestreute Licht mit einem Referenzstrahl überlagert. Dadurch kommt es zu Intensitätsfluktuationen, die proportional zur Geschwindigkeit der Partikel sind. Bei der PALS dagegen wird ausgenutzt, dass die Phase des gestreuten Laserstrahls proportional zur Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel verschoben wird. Diese Phasenverschiebung wird mit der Phase des vorher mittels Strahlteilers abgeteilten Referenzstrahls verglichen. Aus der Phasenverschiebung wird dann das Zeta-Potential berechnet [177]. Zeta-Potential-Messungen sind mit dieser Methode für Partikelgrößen von 3 nm-10 μ m möglich. Die Messung erfolgte in Einwegzellen (DTS1060C-clear disposable zeta cell) der Firma Malvern.

Für die Messungen in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes wurden pro Feststoffgehalt sechs Zeta-Potential-Messungen durchgeführt und daraus Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

Zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit von LEVASIL[®]300/30% war aufgrund der sonst zu hohen Leitfähigkeit der Dispersion eine Vorverdünnung erforderlich. Darum wurde LEVASIL[®]300/30% zunächst auf 10 und 20 % Feststoffgehalt vorverdünnt und anschließend unter Rühren so lange Salpetersäure (10 %ig) zugegeben bis der gewünschte pH-Wert erreicht war. Pro pH-Wert wurden aus jeweils fünf Messungen Mittelwert und Standardabweichung bestimmt. Zudem wurde LEVASIL[®]300/30% auf einen Feststoffgehalt von 1 % vorverdünnt und der pH-Wert durch Zutitration von Salpetersäure mittels eines Autotitrators in kleinen Schritten variiert und jeweils einzelne Messpunkte aufgenommen.

3.4.3 Viskositätsmessungen

Zur Messung der Viskosität der Dispersionen wurde ein Rotationsrheometer (DV-III Ultra, Low Viscosity Drehmomentbereich) der Firma Brookfield E.L.V. GmbH in Kombination mit einem Kleinprobenadapter (Kammer 13R und Spindel Typ SC4-18) verwendet. Der eingesetzte Aufbau ist ein koaxiales Zylindermesssystem bestehend aus dem Messkörper (Spindel) und der Messkammer. Die Messung erfolgte mit definierter Umdrehungsgeschwindigkeit und folglich konstanter Scherrate. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde schrittweise erhöht (10, 50, 100, 150, 200 U/min) und jeweils vor der Messung eine Minute gewartet, um einen stationären Zustand zu erreichen. Die schrittweise Erhöhung war erforderlich, um beim Einstellen der Gerätedrehzahl, insbesondere bei höheren Viskositäten, zu verhindern, dass die Scherrate zu hoch wird und das Gerät abschaltet, ohne dass eine Messung durchgeführt werden konnte. Als Viskositätswert wird immer der Wert bei einer Drehzahl von 200 Umdrehungen pro Minute angegeben, weil dieser gerätebedingt den geringsten Messfehler aufweist.

Die Steuerung des Gerätes und die Berechnung der Viskosität aus dem Drehmoment erfolgten über die Software Rheocalc V3.1-1. Zur Temperierung wurde ein TC-502 Wasserbad eingesetzt. Zubehör und Software sind ebenfalls von Brookfield E.L.V. GmbH. Die Temperatur wurde über den Temperaturfühler des Rheometers im Thermostatbad kontrolliert. Für Messungen bei 25°C wurde die Dispersion für mindestens 5 min temperiert. Für Messungen bei 15°C und 40°C wurde die Temperierzeit auf mindestens 15 min verlängert. Die Zeitangabe, zu der die Messung durchgeführt wurde, bezieht sich immer auf den Startzeitpunkt der Messroutine nach der Temperierzeit.

3.4.4 pH-Messungen

Für die Messungen an partikulären Solen (Kapitel 5.1.1) wurden pH-Messstreifen verwendet.

Für die Messung an Dispersionen, die für die „nass in nass“-Imprägnierung modifiziert wurden (Kapitel 5.4), wurde ein pH-Meter vom Typ CG 843 der Firma Schott mit einer pH-Elektrode Blue Line 14 pH verwendet. Die Kalibrierung der Elektrode wurde mit einem technischen Puffersatz (pH 4,01, pH 7,00 und pH 10,01) von WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH überprüft.

Für die pH-Messungen in Kapitel 5.3.1, 5.3.4 und 5.3.6 wurde ein Gerät vom Typ Inolab Multi 740 (Messgerät für pH, Redox, Sauerstoff und Leitfähigkeit) in Kombination mit einer pH-Elektrode vom Typ Sentix RJS oder vom Typ Sentix 81 verwendet. Gesteuert wurde das Gerät über die Software Multilab Pilot. Die Kalibrierung erfolgte mit einem geeigneten technischen Puffersatz (pH 4,01, pH 7,00 und pH 10,01). Gerät und Zubehör waren von WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH.

3.4.5 Dichte-Messungen

Die Dichte der Dispersionen wurde mittels Aräometer gemessen.

3.4.6 Leitfähigkeits-Messungen

Die Leitfähigkeit von LEVASIL[®]300/30% wurde mit dem Gerät Inolab Multi 740 (Messgerät für pH, Redox, Sauerstoff und Leitfähigkeit) mit einer Tetracon[®] 325 Leitfähigkeitsmesszelle der Firma WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH gemessen.

3.5 Anodisierung vor der Imprägnierung

Die Bereitstellung der anodisierten Werkstoffe erfolgte wie die Entwicklung des Anodisierprozesses durch das Fraunhofer IKTS in Dresden.

3.5.1 Werkstoffe

Als Ausgangsmaterial wurden die schon in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Bleche aus AA 2024 walzplattiert mit AA 1050 sowie Bleche aus AA 1050 verwendet. Für die Untersuchungen zu verschiedenen Imprägniermedien (vgl. Kapitel 5.1) und zur Bewertung der elektrophoretischen Abscheidung als alternatives Beschichtungsverfahren (vgl. Kapitel 5.2) wurden die walzplattierten Bleche eingesetzt. Für alle übrigen Proben (Kapitel 5.4, 6 und 7) wurden die Bleche aus AA 1050 verwendet. Desweiteren wurde Bleche der Legierung 5005 verwendet.

3.5.2 Probengeometrie

Die Gesamtprobenfläche war in der Regel 30 mm x 80 mm. Die Blechdicke der AA 2024 mit AA 1050 walzplattierten Bleche war 1,2 oder 1,6 mm. Die AA 1050 Bleche wiesen eine Stärke von 1 mm auf.

Nur für die Zug-Scherversuche (Kapitel 7) wurde eine abweichende Probengeometrie gemäß DIN EN 1645 [178] verwendet. Die erforderliche Geometrie ist anhand einer Schemaskizze für zwei verklebte Proben in Bild 3.1 gezeigt. Zudem betrug die Blechdicke entsprechend der Norm $1,6 \pm 0,1$ mm.

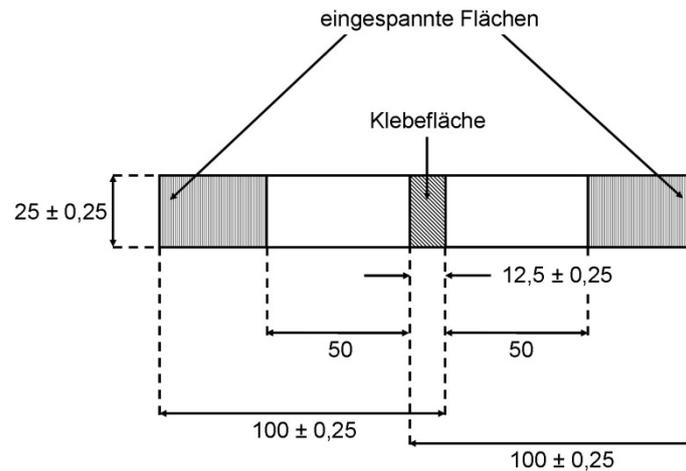


Bild 3.1: Skizze von zwei verklebten Proben nach [178]

3.5.3 Vorbehandlung vor der Anodisierung

Proben für Untersuchungen zu verschiedenen Imprägniermedien und für Untersuchungen zur EPD als alternativem Beschichtungsverfahren (Kapitel 5.1 und 5.2) wurden vor der Anodisierung mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt und danach gründlich mit VE-Wasser gespült. Die Proben wurden anschließend getrocknet und im Probenhalter eingebaut.



Bild 3.2: Probenhalter für die Anodisation (Herstellung und Bild: Fraunhofer IKTS, Dresden)

Für die Proben für die Untersuchungen der Parameter bei der Imprägnierung mit einer kommerziell erhältlichen SiO₂-Dispersion (Kapitel 5.4) und Proben für Korrosions- und Adhäsionsuntersuchungen (Kapitel 6 und 7) wurde ein industriell gebräuchlicher Vorbehandlungsprozess bestehend aus folgenden Schritten gewählt.

- Entfetten: P3-almeco 18 (Henkel), 70°C, 15 min
- Spülen mit VE-Wasser
- Alkalisch Beizen: P3-almeco 51 (Henkel), 60°C, 120 s
- Spülen mit VE-Wasser
- Dekapieren, HNO₃ (28,6 %ig), 5 min
- Spülen mit VE-Wasser

Die Proben für die Zug-Scher-Versuche wurden mit Klebeband so maskiert, dass an einem Probenende eine Fläche von 20 * 25 mm anodisiert wurde, damit eine ausreichende Fläche zur Verklebung zur Verfügung stand (vgl. Bild 3.1.).

3.5.4 Anodisierung

Als Anodisierparameter wurden die Parameter gewählt, die sich in den elektrochemischen Messungen zur Oxidschichtbildung (vgl. Kapitel 3.1.3 und 4) erfolgversprechend zeigten. Für die Anodisierung von AA 1050 wurde folglich eine Endspannung von 50 V (Potentialrampe 300 mV/s) in H₃PO₄ (20 %ig=2,272 Mol/L) gewählt. Der prinzipielle Versuchsaufbau und -ablauf ist derselbe wie bei der Entwicklung des MPAA-Prozesses (vgl. Kapitel 3.1.3). Die Versuchsbedingungen wurden aber im Projektverlauf leicht modifiziert.

Proben für Untersuchungen zu verschiedenen Imprägniermedien und für Untersuchungen zur EPD als alternativem Beschichtungsverfahren (Kapitel 5.1 und 5.2) wurden während der Anodisation mit einem einfachen Kühlmantel gekühlt. Dadurch stieg die Temperatur im Bad (Elektrolytvolumen 250 ml) von 40±1°C zu Beginn der Anodisation um 2 bis 5°C an. Die Gesamtanodisierungsdauer betrug 600 s.

Proben für die Untersuchungen der Parameter bei der Imprägnierung mit einer kommerziell erhältlichen SiO₂-Dispersion (Kapitel 5.4) und Proben für Korrosions- und Adhäsionsuntersuchungen (Kapitel 6 und 7) wurden in einem Doppelwandgefäß mit angeschlossenem Kryostaten anodisiert. Dadurch konnte die Temperatur auf 45 ± 1°C während der Anodisation gehalten werden. Das Elektrolytvolumen betrug 1 Liter und wurde gewechselt, wenn Veränderungen in der Stromstärke zu erkennen waren. Um Proben mit verschiedenen Anodisierungsschichtdicken zu erzielen wurden Potentialhaltezeiten von 60 s und 420 s gewählt.

3.6 Vorbehandlung vor der Imprägnierung

Halter und Klebeband wurden vor der Imprägnierung immer entfernt, um Ablaufeffekte zu vermeiden.

Für die Tauchversuche (Kapitel 5.1.1) und EPD-Versuche mit partikulären Solen (Kapitel 5.2.1) und die EPD-Versuche mit kommerziellen Dispersionen einschließlich der zugehörigen Referenzproben für die Tauchversuche (Kapitel 5.2.2) wurde der anodisierte Bereich ausgeschnitten und als Probe verwendet. Für die Versuche mit polymeren Solen (Kapitel 5.1.2) und die Tauchversuche mit kommerziellen Dispersionen im Rahmen der Untersuchung verschiedener Imprägniermedien (Kapitel 5.1.3) wurden die Proben so zugeschnitten, dass Proben von 30 mm x 30 mm entstanden, die eine anodisierte Fläche von 18 mm x 19 mm aufwiesen. Der Zuschnitt erfolgte trocken mittels Bandsäge oder Schlagschere, um Wasseraufnahme der Anodisierschichten zu vermeiden. Zugeschnittene Proben wurden vor der Imprägnierung in Ethanol (96 %ig) im Ultraschallbad gereinigt und mit Druckluft oder Stickstoff trocken geblasen.

Die Proben für die Untersuchungen der Imprägnierung mit einer kommerziell erhältlichen SiO_2 -Dispersion in Abhängigkeit der Parameter (Kapitel 5.4) und die Proben für Korrosions- und Adhäsionsuntersuchungen (Kapitel 6 und 7) wurden direkt nach der Anodisierung, nach Ausbau aus dem Probenhalter bzw. Entfernung des Klebebands und nach gründlichem Spülen in vollentsalztem Wasser in noch nassem Zustand ohne weitere Vorbehandlung imprägniert.

3.7 Imprägnierverfahren

Als Beschichtungsmethoden wurden Tauchen und Elektrophoretische Abscheidung verwendet. Als Referenz zur Elektrophoretischen Abscheidung wurde jeweils eine Tauchbeschichtung im entsprechenden Medium in der gleichen Zelle und für die entsprechende Zeit durchgeführt.

3.7.1 Elektrophoretische Abscheidung (Electrophoretic Deposition = EPD)

Um gleichmäßige Schichten mittels EPD zu erzielen, ist ein gleichmäßig gut leitendes Substrat von Vorteil [179, 180]. Da die Probenkanten nicht anodisiert waren, war es erforderlich diese für die EPD zu maskieren, um starke Unterschiede in der Leitfähigkeit des Substrates und folglich eine deutlich begünstigte Abscheidung an den Porenkanten zu vermeiden. Da Lacke aufgrund nicht ausreichender Beständigkeit in Ethanol nicht geeignet sind, um die Kanten abzudecken, wurde die in Bild 3.3 gezeigte Zelle konstruiert. Die Probe wird bei dieser Zelle von außen gegen eine Aussparung in der Zellwand gedrückt, so dass nur der freibleibende Bereich imprägniert wird. Auf diese Weise lässt sich ein definierter Bereich für die Versiegelung erzielen. Die Abdichtung der Zelle wird durch einen Dichtring erreicht. Die Zelle wird von oben mit einem Dichtring und einem Deckel verschlossen, um die Verdunstung des Lösungsmittels über die Versuchszeit zu minimieren. Da die Probe bei dieser Konstruktion nicht mehr herausgezogen werden kann, wird das Sol durch einen Schlauch am Boden abgelassen, der während des Versuches mit einer Schlauchklemme verschlossen ist. Problematisch ist, dass sich an den Kanten der Öffnung in der Zellwand beim Abfließen Rückstände sammeln. Deshalb wurden gleichmäßige Bereiche aus der Probenmitte für die Schichtcharakterisierung verwendet.

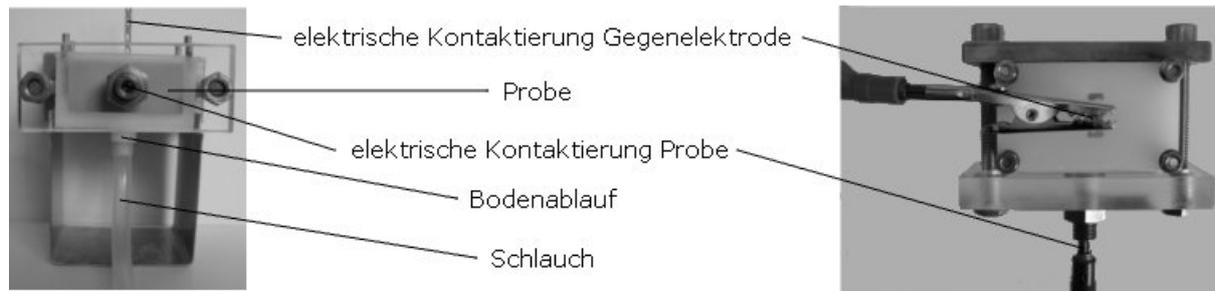


Bild 3.3: EPD-Zelle, Seitenansicht (links), von oben mit Deckel und Kontakten (rechts)

Die Probe wurde als Anode geschaltet, da die SiO_2 -Partikel im verwendeten pH-Bereich eine negative Oberflächenladung aufweisen [90, 168, 181-185]. und folglich zur Anode wandern sollten.

Als Spannungsgeber wurde ein Labornetzgerät der Firma Voltcraft vom Typ Digi 40 verwendet.

3.7.2 Tauchen (Dip Coating)

Bei der Tauchbeschichtung werden die Proben in das Medium eingetaucht und dann mit definierter Geschwindigkeit herausgezogen. Die Schichtdicke nimmt mit der Ziehgeschwindigkeit zu [123] und durch langsames, kontinuierliches Herausziehen lassen sich dünne gleichmäßige Schichten erzielen.

Für die Tauchbeschichtung der in den Kapiteln 5.1.2 „Polymere Sole“, 5.1.3 „Kommerziell erhältliche Dispersionen“, 5.4 „Untersuchung der Parameter bei der Imprägnierung von MPAA-Schichten mit der kommerziell erhältlichen SiO_2 -Dispersion“, 6 „Untersuchung der Schichteigenschaften mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS)“ und 7 „Adhäsionseigenschaften der Schichtsysteme“ dargestellten Proben wurde ein rechnergesteuerter Dip Coater der Firma KSV Instruments verwendet. Dieses Gerät ermöglicht es, die Proben mit definierter Tauch- und Ziehgeschwindigkeit sowie definierter Tauchzeit zu beschichten. Es wurde mit verschiedenen Parametern (Tauchzeit, Ziehgeschwindigkeit) gearbeitet, die im entsprechenden Ergebnisteil vermerkt sind. Die Tauchzeit bezieht sich immer auf die Zeit, welche die Probe im Beschichtungsmedium belassen wurde, ohne Eintauch- und Ziehzeit. Die in Kapitel 5.1.2 und 5.1.3 diskutierten Proben wurden mit 70 mm/min in die Dispersion eingetaucht. Die Versuche, die in Kapitel 5.4, Kapitel 6 und Kapitel 7 besprochen werden, wurden „nass in nass“ durchgeführt. Dies bedeutet, dass die Proben nach dem Anodisieren mit VE-Wasser gespült und dann sofort imprägniert wurden. Um ein Trocknen der Schicht zu verhindern, wurden die Proben zügig händisch in die Dispersion eingetaucht. Die mittels Tauchbeschichtung imprägnierten Proben, die in Kapitel 5.1.1 „Partikuläre Sole“ und 5.2.2 „Kommerziell erhältliche Dispersion“ diskutiert werden, wurden in der in Bild 3.3 gezeigten Zelle imprägniert, da sie mit den entsprechenden Proben, die in dieser Zelle mittels EPD versiegelt wurden, verglichen werden.

Für die Versuche mit definierter niedrigerer oder höherer Temperatur als Raumtemperatur wurde die Dispersion vortemperiert und dann die Tauchbeschichtung durchgeführt.

3.8 Trocknen und thermische Verdichtung

Einige Proben wurden wärmebehandelt, um die Schichten thermisch zu verdichten. Vor der Wärmebehandlung wurden die Proben in Laboratmosphäre bei Raumtemperatur für mindestens 12 h getrocknet. Die versuchsweise anschließende Wärmebehandlung erfolgte in einem Ofen (CWF 11/13 mit gasdichtem Liner A105, Fa. Carbolite) mit den in Tabelle 3.2 zusammengefassten Parametern.

Tabelle 3.2: Parameter der thermischen Verdichtung

Atmosphäre	synthetische Luft, 5-10 l/h
Aufheizrate	5K/min
maximale Temperatur	350°C
Haltezeit	120 min
Abkühlen	im ausgeschalteten Ofen, <5K/min

Eine Übersicht, welche Proben wärmebehandelt wurden, ist in Tabelle 3.3 gegeben. Da sich in ersten Versuchen kein deutlicher Einfluss der thermischen Verdichtung zeigte, wurde diese nicht weiter verfolgt.

Tabelle 3.3: Wärmebehandlung zur thermischen Verdichtung

Versuche	Kapitel	thermische Verdichtung
Untersuchung verschiedener Imprägniermedien	5.1	ja
Untersuchung der Elektrophoretischen Abscheidung als alternatives Imprägnierverfahren	5.2	ja
Untersuchung der Parameter bei der Imprägnierung von MPAA-Schichten mit der kommerziell erhältlichen SiO ₂ -Dispersion	5.4	nein
Korrosionsuntersuchungen	6	nein
Adhäsionsuntersuchungen	7	nein

3.9 Schichtcharakterisierung

3.9.1 Übersichtsaufnahmen

Eine Canon EOS 40 D wurde für makroskopische Oberflächenaufnahmen eingesetzt.

3.9.2 Oberflächenuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie

Für Untersuchungen mit hohen Vergrößerungen wurde die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Die Oberflächenuntersuchungen an imprägnierten MPAA-Schichten wurden mit einem Gerät vom Typ XL40 der Firma Phillips mit Wolframhaarnadelkathode durchgeführt, das am Karl-Winnacker-Institut zur Verfügung stand.

3.9.3 Präparation und Untersuchung der Kryobrüche und Querschliffe

Die Präparation der Kryobrüche, die Probenvorbehandlung vor der FEREM-Untersuchung und die FEREM-Untersuchungen (LEO 983 Gemini Fa. Zeiss) der Kryobrüche erfolgte durch Projektpartner am Fraunhofer IKTS in Dresden. Die Präparation und Untersuchung der Querschliffe wurde am Fraunhofer IKTS in Dresden durchgeführt. Die wissenschaftliche Auswertung der Bilder erfolgte im Rahmen dieser Arbeit.

Die Kryobrüche wurden zur Charakterisierung des Poreninneren präpariert und untersucht. Die Querschliffe wurden an verklebten Proben nach Versagen angefertigt, um das Eindringen des Klebers zu bewerten. Der Einsatz von Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie (FEREM) war für die Untersuchung dieser Proben nötig, da mit FEREM aufgrund der Kathodenbeschaffenheit und Detektorgeometrie auch mit niedrigen Beschleunigungsspannungen noch eine hohe Auflösung erzielt werden kann. Dies war erforderlich, da die Schichten kaum elektrisch leitfähig sind und sich sonst stark aufladen. Zudem musste eine Aufbringung einer leitenden Schicht so gering wie möglich gehalten werden, um die Poren nicht zu verschließen und die Partikel nicht zu überdecken.

3.9.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Charakterisierung der anodisierten Schichten erfolgte durch Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Dabei wird an ein zu untersuchendes elektrochemisches System eine sinusförmige Wechselspannung mit kleiner Amplitude angelegt und die Frequenz variiert. Über Betrag und Phasenverschiebung der Stromantwort wird der komplexe Wechselstromwiderstand ermittelt und in Abhängigkeit von der Frequenz aufgezeichnet. Zur Auswertung wird entweder auf der Abszisse der Realteil und auf der Ordinate der Imaginärteil aufgetragen (Nyquist-Plot) oder der Betrag des Wechselstromwiderstands und die Phasenverschiebung (kurz: Phase) werden in einem Diagramm über der Frequenz (Bode-Diagramm) aufgetragen [186]. In dieser Arbeit werden zur Darstellung der Spektren Bode-Diagramme verwendet.

Wenn nicht nur ohmsche Widerstände im System vorliegen, existieren Frequenzbereiche, in denen eine Phasenverschiebung zwischen angelegter Spannung und Stromantwort auftritt. Im Bode-Diagramm ist dies nicht nur in der Phasenverschiebung, sondern auch am Betrag der Impedanz zu erkennen, der bei Vorliegen einer Phasenverschiebung nicht durch eine zur Abszisse parallele Gerade beschrieben werden kann. Jeder dieser Bereiche zeigt an, dass

mindestens ein frequenzabhängiger komplexer Wechselstromwiderstand am System beteiligt ist. Die Zeitabhängigkeit der Stromantwort lässt sich durch die Zeitkonstante, in die auch die ohmschen Widerstände eingehen, charakterisieren. Jedes Abweichen vom rein ohmschen Verhalten wird jeweils als das Auftreten einer Zeitkonstante bezeichnet.

Zur Charakterisierung des elektrochemischen Systems wird es durch ein Ersatzschaltbild beschrieben, das aus Reihen- und Parallelschaltungen von komplexen Widerständen zusammengesetzt wird. Ziel der Beschreibung ist ein Ersatzschaltbild, das dasselbe frequenzabhängige Verhalten zeigt wie das gemessene elektrochemische System und dessen Elemente sich den physikalischen Eigenschaften des Systems zuordnen lassen. So lässt sich z.B. der Elektrolytwiderstand durch einen ohmschen Widerstand beschreiben [186].

Die Impedanzmessungen wurden jeweils etwa zwei Wochen nach der Probenherstellung mit einem Potentiostaten vom Typ IM6 der Firma Zahner in 3-Elektrodenanordnung (vgl. Bild 3.4) durchgeführt.

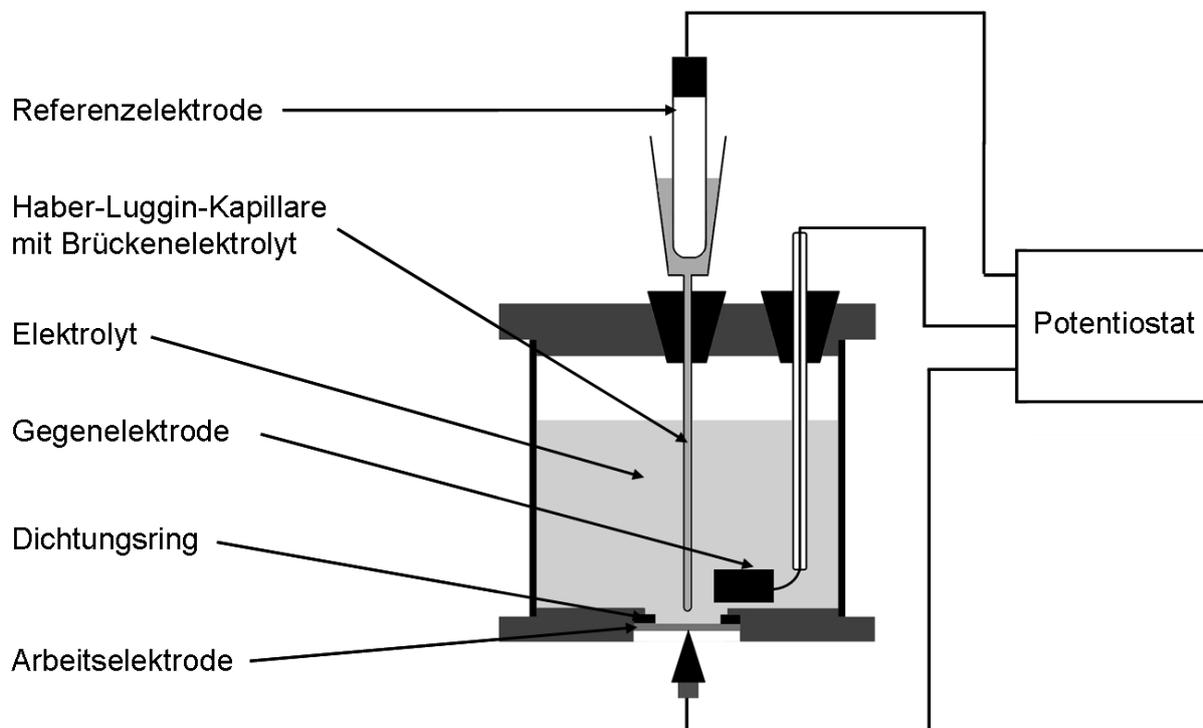


Bild 3.4: Schema der für die für elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendeten Messzelle

Die gemessene Probenfläche ($1,2 \text{ cm}^2$) ist durch die Abdichtung mit einem Dichtungsring definiert. Die Messungen erfolgten in einem Frequenzbereich von 10^{-2} bis 10^5 Hz mit einer Amplitude von 10 mV um das freie Korrosionspotential E_{Korr} .

Als Elektrolyte wurden 0,1 molare Kaliumsulfatlösung und 1 molare Acetatpufferlösung (0,56 mol/L Essigsäure + 0,44 mol/L Natriumacetat) verwendet. Als Bezugselektrode wurden Kalomel-Elektroden (Sensortechnik Meinsberg GmbH) eingesetzt. Als Brückenelektrolyt wurde gesättigte Kaliumchloridlösung verwendet. Die Simulation der Ersatzschaltbilder und die Berechnung der Wechselstromwiderstände erfolgten mit der zum Potentiostaten gehörigen Thales-Software. Zur Berücksichtigung von Inhomogenitäten [187] wurden bei der Simulation teilweise Kapazitäten durch Constant Phase Elements (CPE) ersetzt. Mathematisch wird die Impedanz Z_{CPE} eines CPE durch Gleichung (3.2) beschrieben [189].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (i\omega)^{-\alpha} \quad (3.2)$$

Y_0 : CPE Konstante

$\omega = 2\pi f$

f : Frequenz

α : Verlustfaktor

i : imaginäre Einheit

Wenn der Verlustfaktor gleich eins ist, entspricht das CPE einer idealen Kapazität mit $Y_0 = C$ [188]. Mit einem Verlustfaktor von 0,5 ist die Warburg Impedanz definiert [188], welche die Diffusionsprozesse beschreibt [189]. Bei einem Verlustfaktor von null geht das CPE in einen ohmschen Widerstand mit $Y_0=R$ über [188].

Aus den mit der Software bei der Simulation berechneten CPE Konstanten ergeben sich die Kapazitäten nach Gleichung (3.3) [190, 191]. Diese Berechnung ist für $\alpha > 0,75$ zulässig [190] und wurde auch nur für diese Fälle durchgeführt.

$$C = \frac{(Y_0 \cdot R)^{\frac{1}{\alpha}}}{R} \quad (3.3)$$

C : Kapazität

R : mit C parallel geschalteter Widerstand

Y_0 : CPE Konstante

α : Verlustfaktor

3.9.5 Zug-Scher-Versuche

Verklebung und Prüfung erfolgten durch das Fraunhofer IFAM in Bremen. Die wissenschaftliche Auswertung der Daten wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Die Proben wurden mittels eines 2-Komponenten Epoxidsystems (Hysol[®] EA 9394) überlappend (vgl. Bild 3.1) innerhalb von 48 h nach der Imprägnierung verklebt und gemäß DIN EN 1465 [178] geprüft.

4 Entwicklung eines Modifizierten Phosphorsäureanodisierprozesses

Die Entwicklung des Modifizierten Phosphorsäureanodisierprozesses (MPAA-Prozess) erfolgte im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes durch das Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme in Dresden.

Die Erzeugung offenporiger Anodisierschichten ist entscheidend für eine nachfolgende Imprägnierung.

Für industrielle Phosphorsäureanodisierprozesse sind Porendurchmesser von etwa 30 bis 40 nm typisch [59]. Diese Porengrößen stellten sich aber in Vorversuchen als zu klein für die Imprägnierung heraus. Daher sollte die Porenbildung so beeinflusst werden, dass sich größere Poren erzielen lassen, die für eine nachfolgende Imprägnierung geeignet sind. Dabei wurde eine Porengröße von etwa der zehnfachen Partikelgröße angestrebt. Nanopartikel-Sole und kommerziell erhältliche Dispersionen sind bis zu einer Partikelgröße von etwa 10 nm gut herzustellen bzw. beziehbar. Deshalb wurde eine Zielgröße für den Porendurchmesser von 100 nm festgelegt. Zur Erreichung dieses Zieles waren aufgrund der sich aufspannenden Parametermatrix (Spannung bzw. Potential E , Badtemperatur T , Säurekonzentration c im Bad, Legierungen) eine Vielzahl von elektrochemischen Messungen erforderlich. Für die Imprägnierung entscheidend ist die erfolgreiche Entwicklung eines passenden Verfahrens, das sich in bestehenden industriellen Anlagen umsetzen lässt und auf Akzeptanz der Anwender stößt. Dies wurde mit den in Tabelle 4.1 gezeigten Veränderungen im Vergleich zum konventionellen PAA-Prozess erreicht. Eine ausführlichere Darstellung der Entwicklung des MPAA-Verfahrens ist in den Publikationen [36] und [192, 193] zu finden.

Tabelle 4.1: Vergleich konventionelles PAA und MPAA

Parameter	konventionelles PAA	MPAA
Spannung / V	15	50
$T / ^\circ\text{C}$	24	45
Säurekonzentration %	5	20
Anodisierzeit / min	15	10
Eigenschaften		
Porendurchmesser / nm	$\approx 30-40$	≈ 120
Schichtdicke / μm	$\approx 0,8$	$\approx 3-4$

Die Anodisation mit einer Endspannung von 50 V wurde als Rampe-Halte-Versuch durchgeführt. In Bild 4.1 sind der vorgegebene Verlauf der Spannung und die sich einstellende Stromdichte gezeigt. Im Bereich der Rampe steigt die Stromdichte durch die Potentialerhöhung an. Auch nach Erreichen der Endspannung steigt die Stromdichte noch leicht.

Dieser Anstieg ist bedingt durch die hohe Säurekonzentration und die hohe Temperatur des Elektrolyten, die zu einer starken Rücklösung und folglich zu einem hohen Korrosionsstrom führen. Im Verlauf der Haltezeit stellt sich aber ein Gleichgewicht aus Oxidneubildung und Rücklösung ein und es wird eine konstante Plateaustromdichte erreicht.

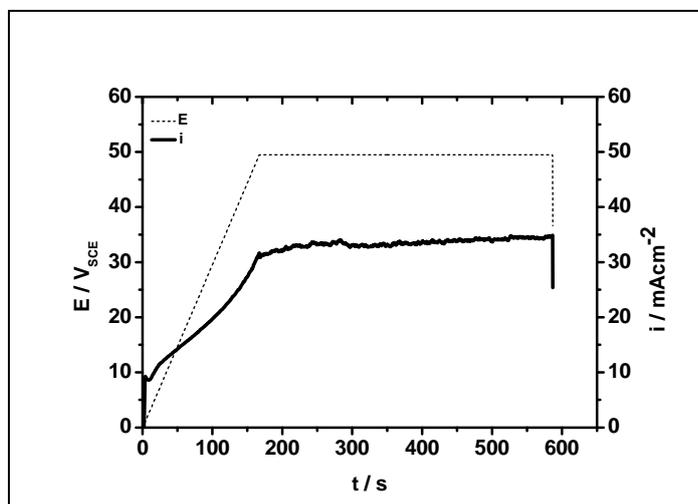


Bild 4.1: Rampe-Halte-Versuch zum Anodisieren von AA 1050, 20 %ige H_3PO_4 , $T=45^\circ\text{C}$, $dE/dt=300\text{ mV/s}$, Gesamtanodisdauer 600 s, nach [192, 193]

Mit diesem Modifizierten Phosphorsäureanodisierungsprozess (MPAA) werden Anodisierschichten mit den angestrebten Porendurchmessern von etwa 120 nm erreicht (Bild 4.2 und Bild 4.3). Die Poren sind zylindrisch und homogen über die gesamte Oxidschichtdicke von ca. $3,5\ \mu\text{m}$ verteilt. Die Oberfläche der Schicht zeigt zu den Poren eine faserige Struktur, die auf die starke Rücklösung zurückgeführt wird, in der Literatur auch als „vogelnestartige Struktur“ bezeichnet [257]. Dies wird jedoch nicht als problematisch sondern eher als positiv bewertet, da solche Schichtstrukturen für gute Benetzungseigenschaften bekannt sind [194], was sowohl für die Imprägnierung als auch für die Strukturklebung von Vorteil sein sollte.

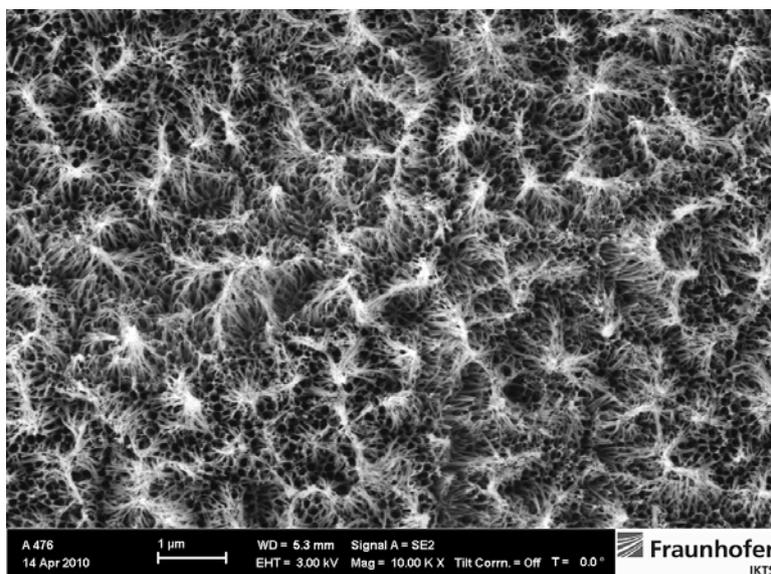


Bild 4.2: FESEM-Aufnahme der Oberfläche einer Anodisierschicht auf AA 1050, anodisiert unter den in Bild 4.1 gezeigten Bedingungen [36, 193]

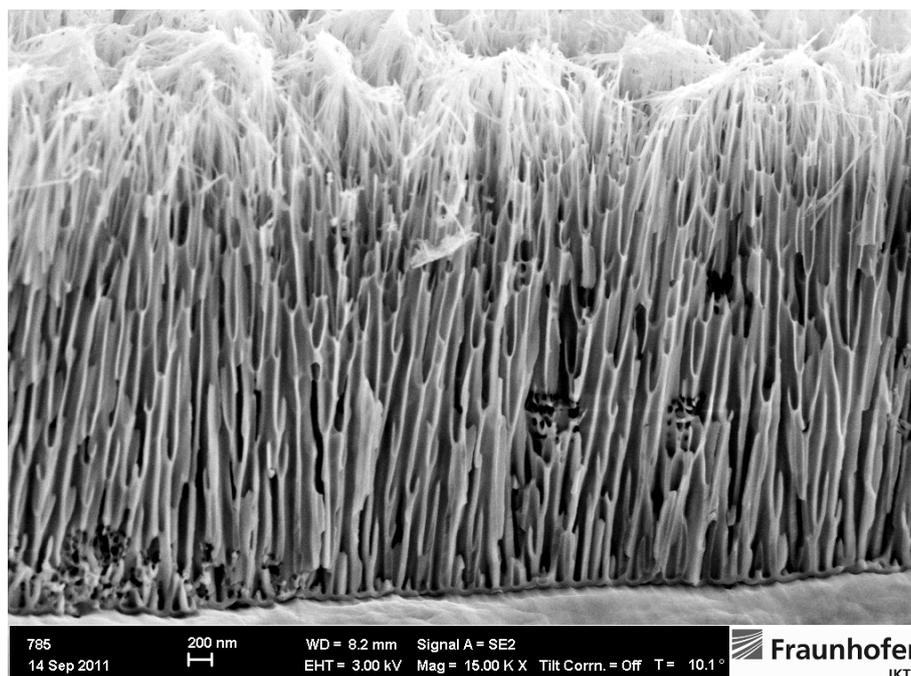


Bild 4.3: FESEM-Aufnahme einer Kryobruchfläche einer Anodisierschicht auf AA 1050, anodisiert unter den in Bild 4.1 gezeigten Bedingungen [36, 193]

4.1 Untersuchungen zur Charakterisierung der Parametermatrix / des Prozessfensters beim Anodisieren

4.1.1 Variation der Badtemperatur und der Haltezeit

Wie schon ausgeführt, lässt sich durch die Variation einzelner Parameter beim Anodisierprozess die Porenbildung der Oxidschicht gezielt beeinflussen. Hierzu wurden in einem ersten Schritt die Badtemperatur zwischen 40°C, 45°C und 50°C und die Anodisdauer ab dem Erreichen des Endpotentials von 50V (Haltezeit) variiert. Bild 4.4.a zeigt den Verlauf der Stromdichte über die Zeit für die einzelnen Anodisierungen. Gut ersichtlich, ist die Reproduzierbarkeit der Messungen. Die Verläufe der Graphen zeigen ein nahezu kongruentes Verhalten bei gleichen Badtemperaturen. Nach dem Erreichen des Endpotentials zeigt der Verlauf der Stromdichte für 40°C und für 45°C ein Plateau über die Haltezeit, wobei die Höhe abhängig von der Badtemperatur ist. Dies lässt sich mit einer beschleunigten chemischen Auflösung bei höheren Temperaturen sowie einer höheren Ionenmobilität durch den Oxidfilm und damit einer höheren Oxidwachstumsrate erklären. Zwischen der Oxidbildung und der chemischen Auflösung stellt sich ein stationäres Verhältnis ein. Gegensätzlich zu den Stromdichteverläufen bei 40°C und 45°C stellt sich der Verlauf der Stromdichte bei einer Badtemperatur von 50°C dar. Hier lässt sich nach Erreichen des Endpotentials von 50V ein kontinuierliches Ansteigen der Stromdichte mit der Haltezeit erkennen. Bei etwa 500s Haltezeit erreicht der Strom die obere Grenze des Potentiostaten und die Messung musste abgebrochen werden (siehe Bild 4.4.a oben).

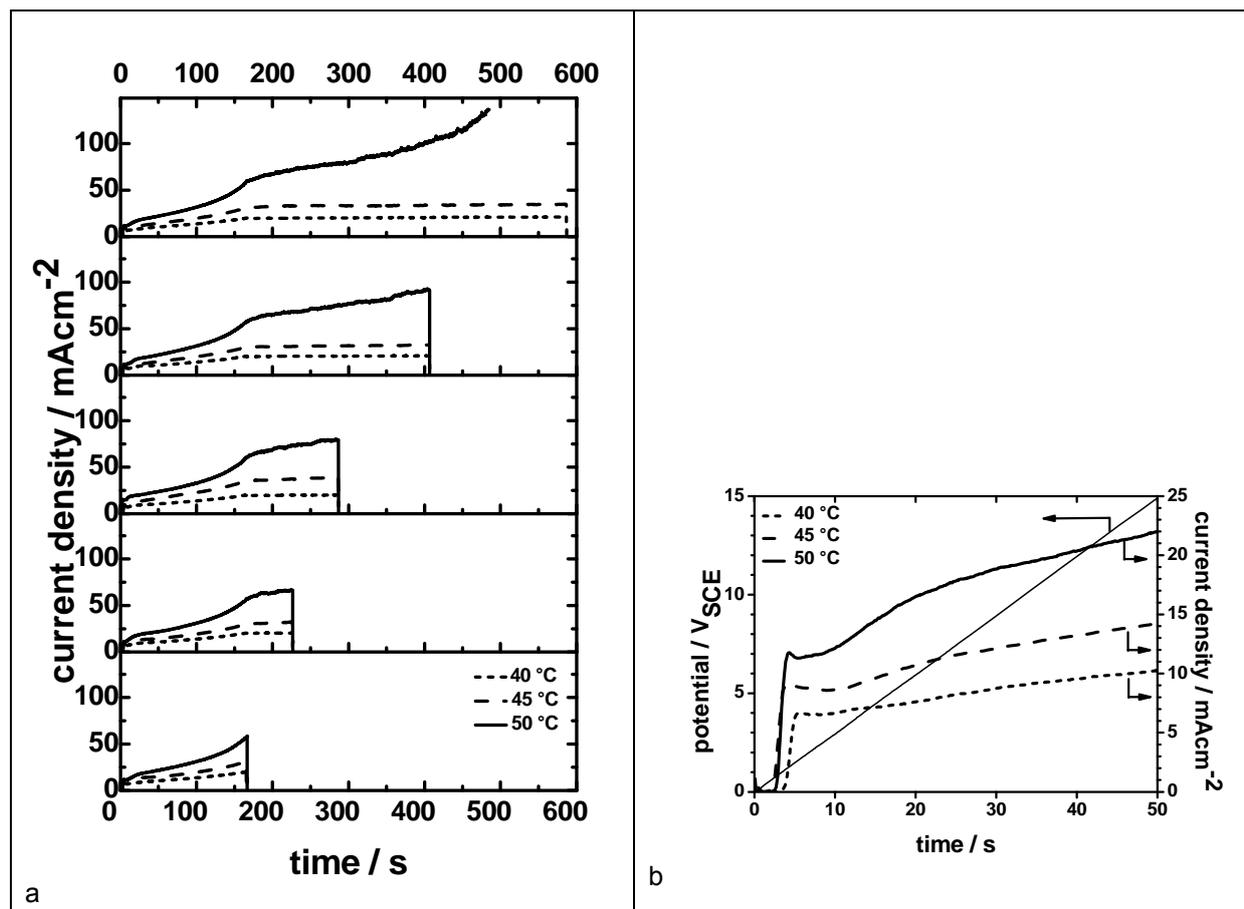


Bild 4.4: a: Stromdichte-Potential-Verläufe in Abhängigkeit von der Badtemperatur und der Haltezeit bei 50 V

b: Ausschnitt Start des Anodisierprozesses von a

Der Einfluss der Badtemperatur lässt sich nicht nur nach Erreichen des Endpotentials erkennen, sondern auch im Bereich der Rampe. In Bild 4.4.b ist ein vergrößerter Ausschnitt aus dem Bereich der Rampe dargestellt. Auch hier gelten die schon erwähnten Mechanismen. Nach etwa 3s Anodisierungsdauer steigt die Stromstärke stark an und erreicht bei einem Potential von etwa 1V ein temporäres Maximum, im Anschluß findet sich ein kurzes Stromplateau. Das Maximum kennzeichnet den Übergang von der Barrier-Schicht-Bildung über eine so genannte Porenvorstufe zur porösen Oxidschichtbildung [255]. Der Abfall der Stromdichte nach dem Erreichen des Maximums ist umso stärker, je höher die Badtemperatur ist. Folglich steigt die Wachstumsrate der porösen Oxidschicht mit steigender Badtemperatur.

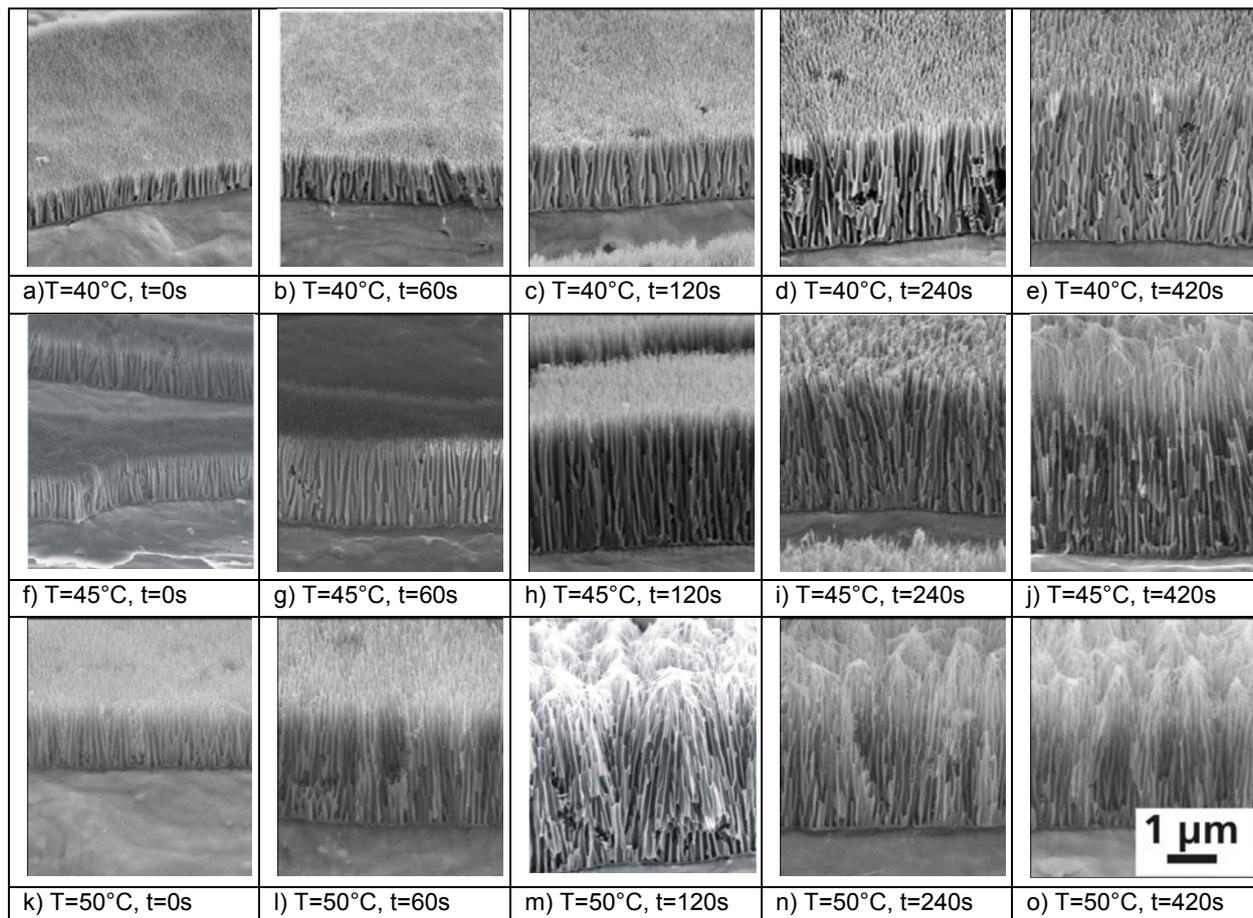


Bild 4.5: FESEM-Aufnahmen der Kryobruchflächen von Oxidschichten auf AA 1050 in Abhängigkeit von Badtemperatur und Haltezeit

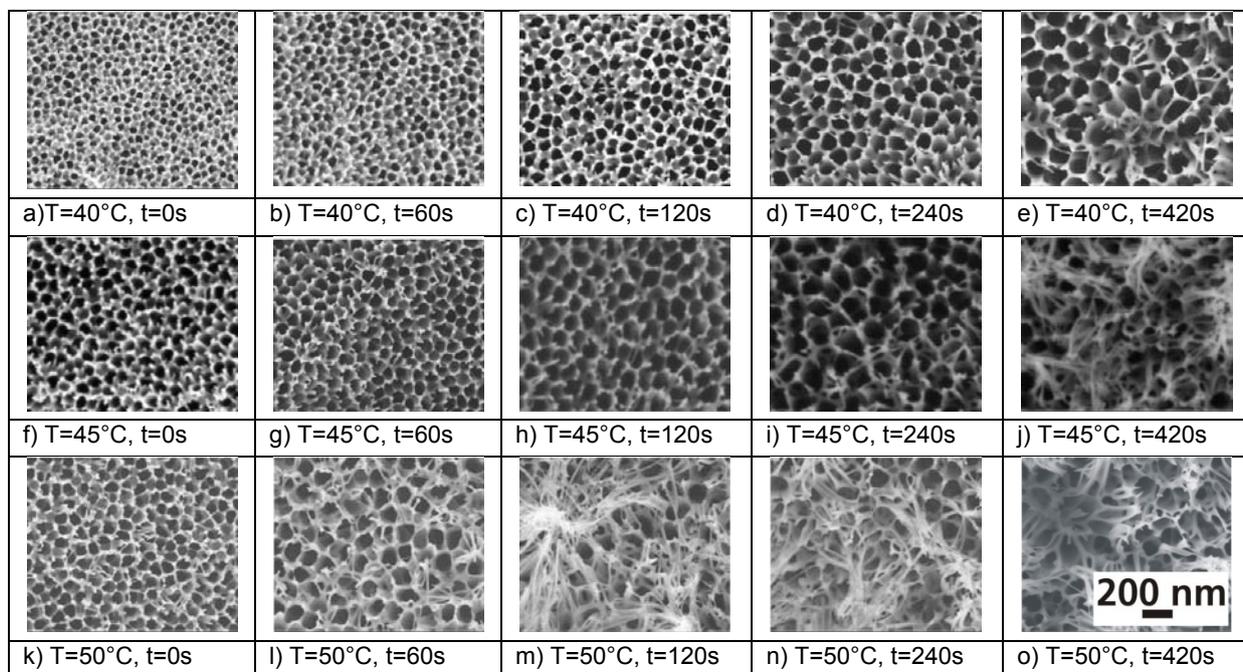


Bild 4.6: FESEM-Aufnahmen der Oberflächen von Oxidschichten auf AA 1050 in Abhängigkeit von Badtemperatur und Haltezeit

Obenstehende FESEM-Aufnahmen zeigen eine Matrix der Bruchflächen (Bild 4.5.) und Oberflächen (Bild 4.6.) von Oxidschichten. In horizontaler Richtung ist die Abhängigkeit von

der Haltezeit nach Erreichen des Endpotentials und in vertikaler Richtung der Zusammenhang zwischen Schichtmorphologie und Badtemperatur gezeigt.

Bild 4.5. zeigt anfänglich die erwartete Oxidstruktur einer anodischen Schicht, bestehend aus einer Barrierschicht auf einer Metall/Oxid Grenzfläche und einer stärkeren porösen Schicht. Mit zunehmender Haltezeit steigt die Oxidschichtdicke, ebenso mit zunehmender Badtemperatur. Eine Abschätzung der Oxidschichtdicke der Dicke der Barrierschicht ist Bild 4.7. zu entnehmen. Die säulenartige Porenstruktur ist ziemlich gleichmäßig über die ganze Schichtdicke zu beobachten. Die auf den FESEM-Aufnahmen vereinzelt erkennbaren Fehlstellen in der Struktur sind ursächlich begründet in der Präparation der Bruchflächen. Desweiteren lassen sich aber auch in Bild 4.5.d und e Bereiche erkennen, die auf eine temporäre Sauerstoffentwicklung während des Anodisierprozesses schließen lassen. Dies wäre möglich. Da in AA1050 bis zu 0,4% Eisen [256] enthalten sein kann, dies Al_3Fe bildet und die Auflösung der intermetallischen Verbindung mit Sauerstoffentwicklung verbunden ist. Mit Zunahme der Haltezeit, aber auch der Badtemperatur kommt es zu einer Ausdünnung der Zellwände. Die Ursache ist in der Rücklösung zu sehen, welche bei höheren Temperaturen beschleunigt wird. Gleichzeitig steigt auch die Zeit für die Rücklösung mit zunehmender Haltezeit. Bei steigender Haltezeit und Badtemperatur ist die Ausdünnung so stark, das nur noch fadenförmige Reste der Porenwände stehen bleiben und diese dann im Weiteren Umknicken, Zusammenfallen und eine wie auch in der Literatur beschriebene „vogelnestartige Struktur“ bilden [257].

Die Porengröße nimmt mit steigender Haltezeit und Badtemperatur zu. Im weiteren Verlauf wurde eine Abschätzung vorgenommen. Bild 4.5. und 4.6.o zeigt eine Oxidschicht bei einer Badtemperatur von 50°C , dieser Versuch musste, wie schon erwähnt, vorzeitig abgebrochen werden.

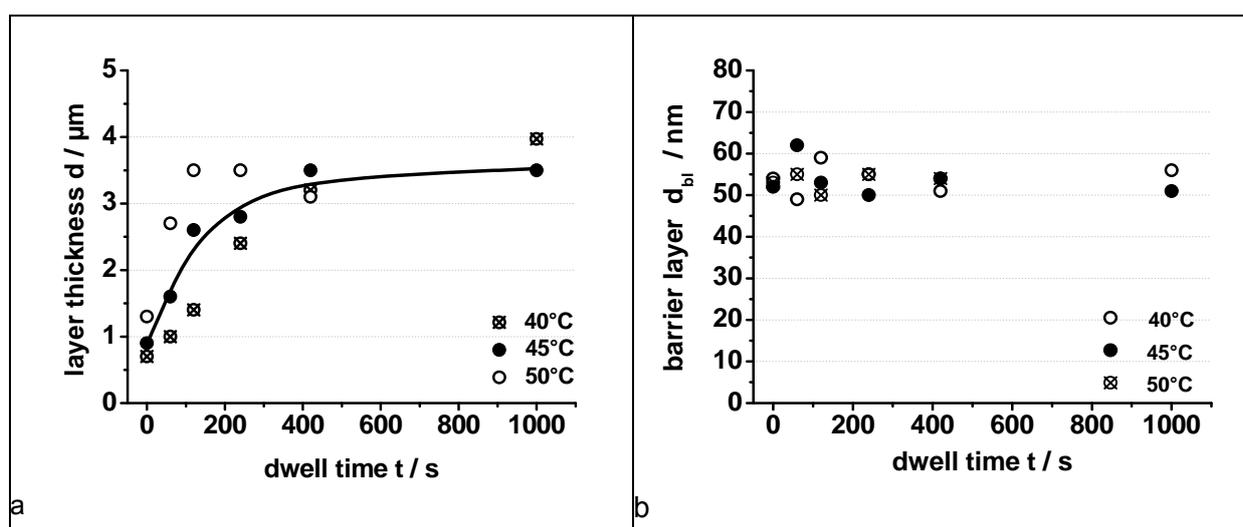


Bild 4.7: a: Dicke der Oxidschicht in Abhängigkeit von Badtemperatur und Haltezeit bei $E=50V_{SCE}$ a: b: Dicke der Barrierschicht in Abhängigkeit von Badtemperatur und Haltezeit bei $E=50V_{SCE}$

An den FESEM-Aufnahmen der Bruchflächen wurden die Schichtdicke und die Dicke der Barrierschicht ausgewertet. Für die Schichtdicke zeigte sich ein nicht linearer Zusammenhang zwischen Dicke der Oxidschicht und der Haltezeit bis zum Erreichen eines stationären Zustandes, in Abhängigkeit von der Badtemperatur. Die Schichtdicken lagen hier

zwischen 3-4 μm . Mit dem Erreichen des Plateaus stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Schichtbildung und Rücklösung ein. Im Gegensatz verhält sich die Dicke der Barrierschicht unabhängig von Haltezeit und Badtemperatur. Dies ist verständlich, da die Dicke der Barrierschicht nur von der Feldstärke abhängt. Für das hier verwendete Potential von 50V ergibt sich eine Wachstumsrate der Barrierschicht von 1,1nm/V.

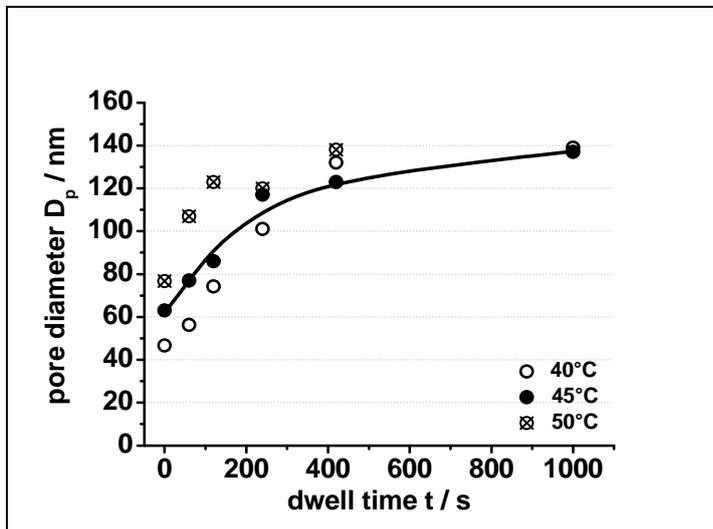


Bild 4.8: Porengröße in Abhängigkeit von Badtemperatur und Haltezeit bei $E=50V_{SCE}$

Auch für den Verlauf der Porengröße mit der Haltezeit findet sich ein nicht linearer Zusammenhang, wobei auch hier bei höheren Haltezeiten ein stationärer Zustand erreicht wird. Das Niveau der Verläufe ist in Anhängigkeit von der gewählten Badtemperatur zu sehen.

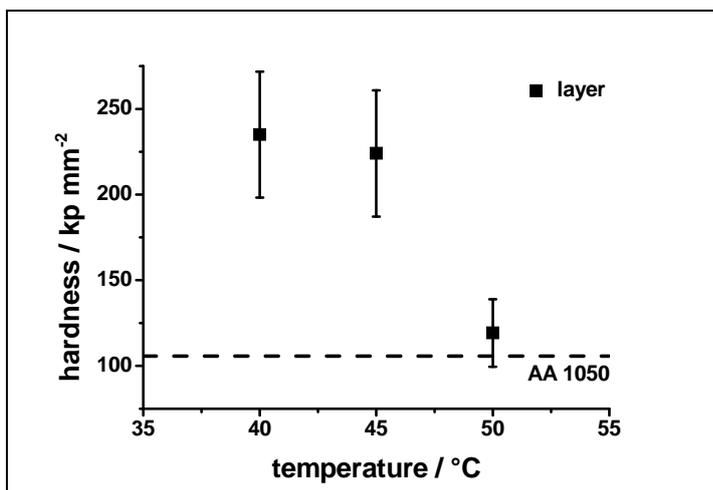


Bild 4.9: Härte der Oxidschicht in Abhängigkeit von Badtemperatur für eine Haltezeit von 0s, $E=50V_{SCE}$ und einer Last von 1N

An ausgewählten Schichten, anodisiert bei 50V und 0s Haltezeit, wurde die Härte der Schicht in Abhängigkeit von der Badtemperatur gemessen. Für 40 und 45°C Badtemperatur liegt die Härte der Schicht bei etwa 225kp/mm². Bei einer Badtemperatur von 50°C findet sich ein starker Abfall in der Härte der Schicht auf das Niveau von AA1050. Dies ergibt sich aus der oben schon beschriebenen Morphologieänderung mit der Badtemperatur.

4.1.2 Variation des Potentials und der Haltezeit

Zur weiteren Charakterisierung des Einflusses der Verfahrensparameter auf die Schichtmorphologie wurden das Potential und die Haltezeit nach Erreichen des Endpotentials variiert. Hierfür wurde das schon bei vorhergehenden Versuchen verwendete, Potential von 50V um $\pm 5V$ variiert. Die Badtemperatur lag bei $45^\circ C$.

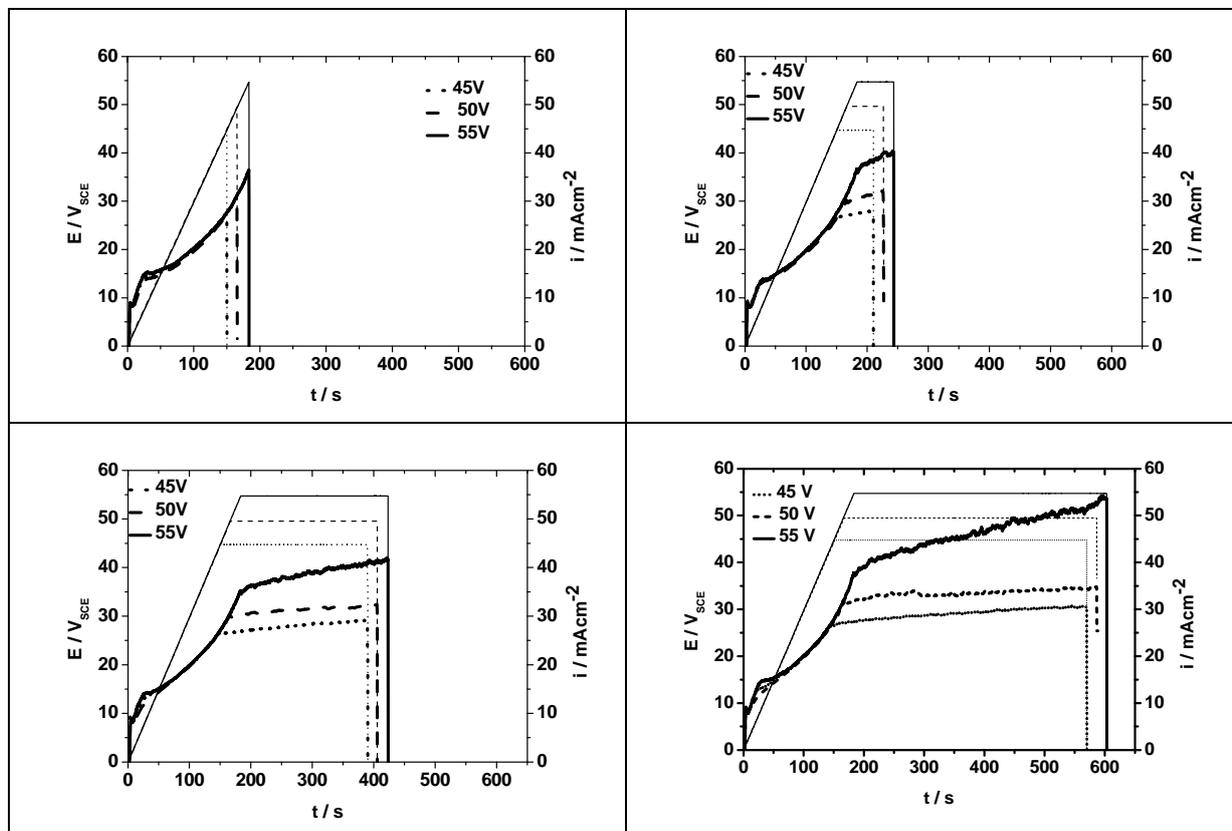


Bild 4.10: Potential-Stromdichte-Zeit-Verläufe in Abhängigkeit vom Potential und der Haltezeit

Die in Bild 4.10. dargestellten Stromdichte-Zeit-Verläufe weisen im Bereich der Rampe für die unterschiedlichen Potentiale keine signifikanten Unterschiede auf. Erst mit Erreichen des jeweiligen Endpotentials treten diese auf. Für $E=45V$ und $E=50V$ stellt sich ein nahezu stationäres Plateau ein, in Abhängigkeit von der Höhe des Potentials. Dagegen steigt für $E=55V$ die Stromdichte mit der Haltezeit stark an. Vermutlich konnte die bei diesem Potential entstehende Joulesche Wärme mit der gewählten Anodisieranordnung nicht mehr hinreichend abgeführt werden.

Die in Bild 4.11. und 4.12. dargestellten Bruchflächen und Schichtoberflächen zeigen analoge, zu den unter Bild 4.5 und 4.6. gemachten Ausführungen, Zusammenhänge.

Diese wäre:

- Oxidschicht bestehend aus Barrierschicht und poröser Schicht
- Schichtdickenzunahme mit zunehmender Haltezeit und Potential
- Ausdünnung der Porenwände mit zunehmender Haltezeit und Potential
- geht auch bis zur Ausbildung einer „vogelnestartigen Struktur“

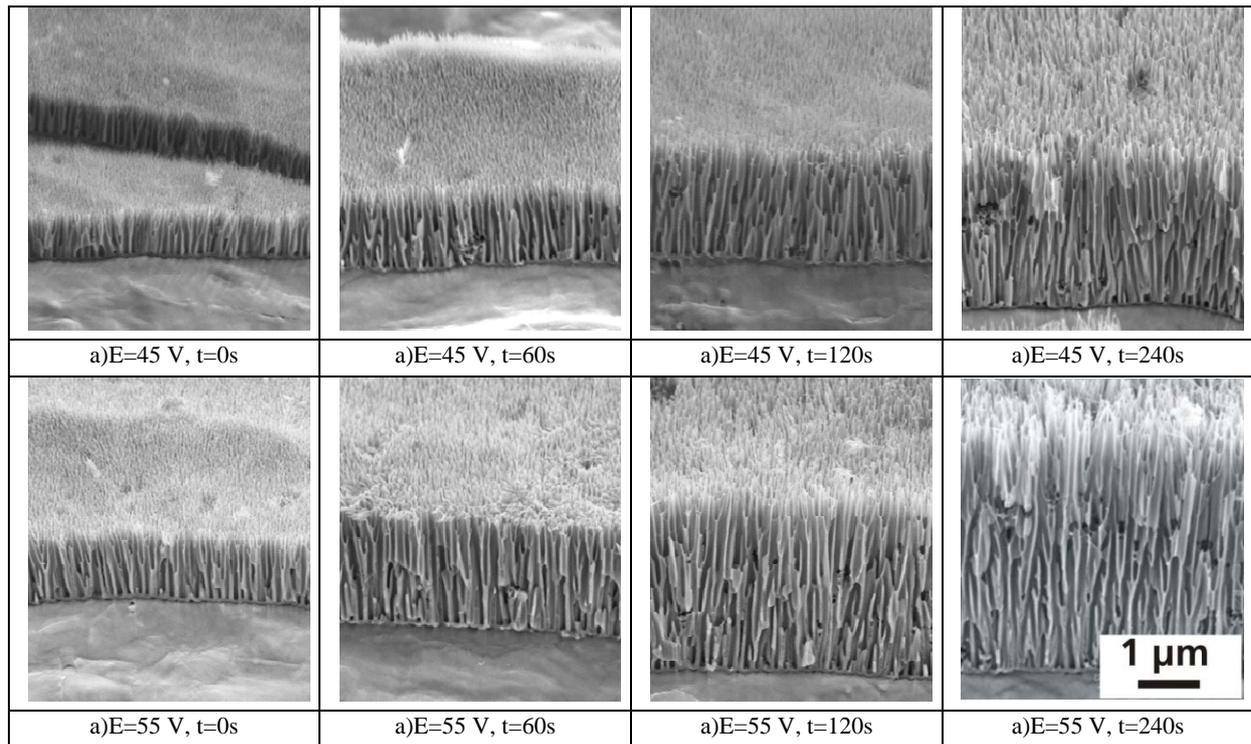


Bild 4.11: FESEM-Aufnahmen der Kryobruchflächen von Oxidschichten auf AA 1050 in Abhängigkeit vom Potential und der Haltezeit

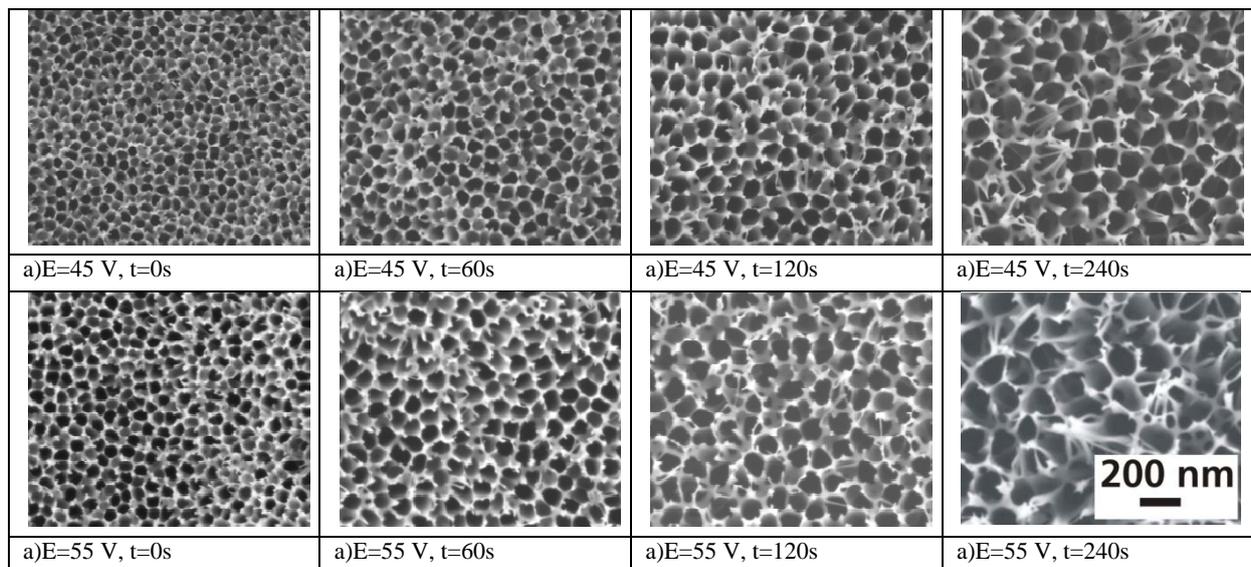


Bild 4.12: FESEM-Aufnahmen der Oberflächen von Oxidschichten auf AA 1050 in Abhängigkeit vom Potential und der Haltezeit

Der Einfluss des Potentials unter Variation der Haltezeit nach Erreichen des Endpotentials erscheint aber nicht so stark, wie der von Badtemperatur und Variation der Haltezeit auf die Morphologieausbildung der Oxidschichten.

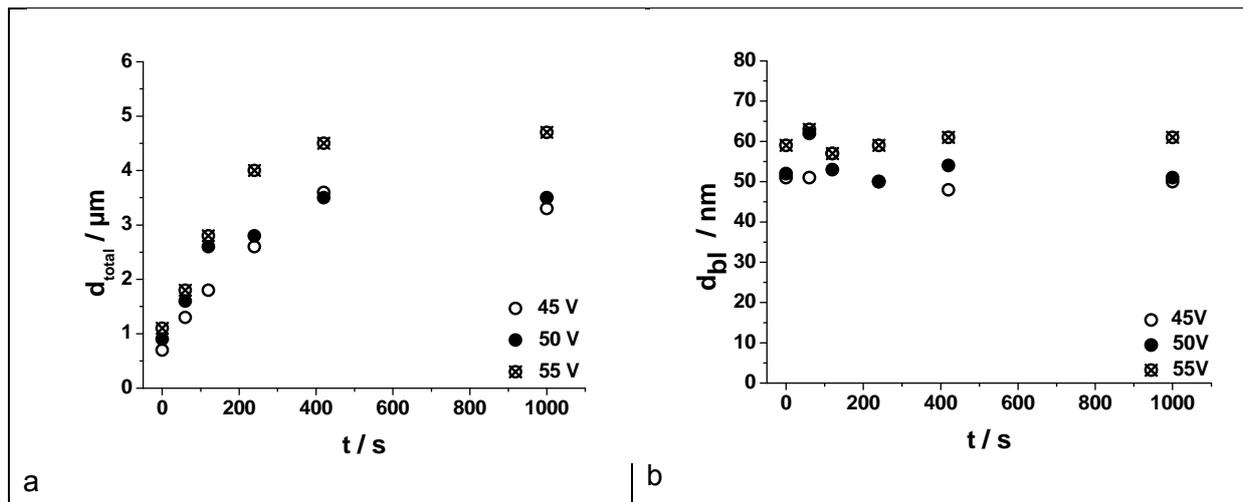


Bild 4.13: a: Dicke der Oxidschicht in Abhängigkeit vom Potential und der Haltezeit
b: Dicke der Barrierschicht in Abhängigkeit vom Potential und der Haltezeit

Die Auswertung der FESEM-Aufnahmen hinsichtlich Schichtdicke, Dicke der Barrierschicht und Porengröße belegt ein analoges Verhalten der Kenngrößen zu den unter Punkt 4.1.1. getroffenen Aussagen. Bei kleineren Haltezeiten zeigen Schichtdicke und Porengröße ein nicht lineares Verhalten, wobei der Anstieg der Graphen mit steigendem Potential zunimmt. Ab etwa 420s Haltezeit schließt sich der stationäre Bereich an. Ab diesen Haltezeiten befinden sich Oxidschichtbildung und Rücklösung im Gleichgewicht. Eine Morphologieänderung ist bei längeren Haltezeiten nicht mehr möglich. Desweiteren kann gesagt werden, dass mit steigendem Potential alle ausgewerteten Parameter wie Schichtdicke, Barrierschicht und Porengröße zunehmen.

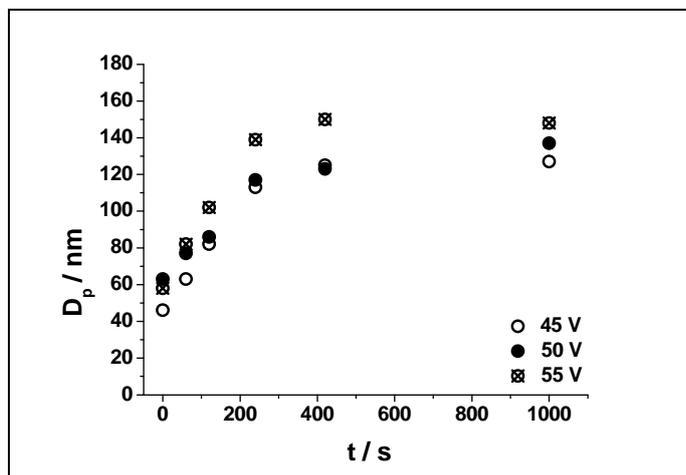


Bild 4.14: Porengröße in Abhängigkeit vom Potential und der Haltezeit

4.1.3 Variation der Haltezeit für die alternative Legierung 5005

Neben der Charakterisierung des Anodisierprozesses mit dem modifizierten PAA-Verfahren (MPAA-Verfahren) von reinem Aluminium sollten auch die Möglichkeiten des Anodisierens von Legierungen mit dem MPAA-Verfahren geprüft werden. Daher wurde die Legierung 5005 ausgewählt und hinsichtlich Anodisierbarkeit; Morphologieausbildung und Einfluss der Haltezeit nach Erreichen des Endpotentials im Rahmen der Projektbearbeitung untersucht. Untenstehende Tabelle gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	andere
0,30	0,7	0,20	0,20	0,5-1,1	0,10	0,25	0,15

Tabelle 4.2: chemische Zusammensetzung nach DIN EN 573-3 in % der Masse, Rest Al

In ersten Versuchen wurden Proben nach den in Tabelle 4.1. aufgeführten Parametern anodisiert. Die FESEM-Aufnahmen (Bild 4.15.) belegen, dass es möglich ist, die für reines Aluminium ausgewählten Verfahrensparameter auf die Legierung 5005 zu übertragen und dadurch ein analoges Ergebnis zu erzielen.

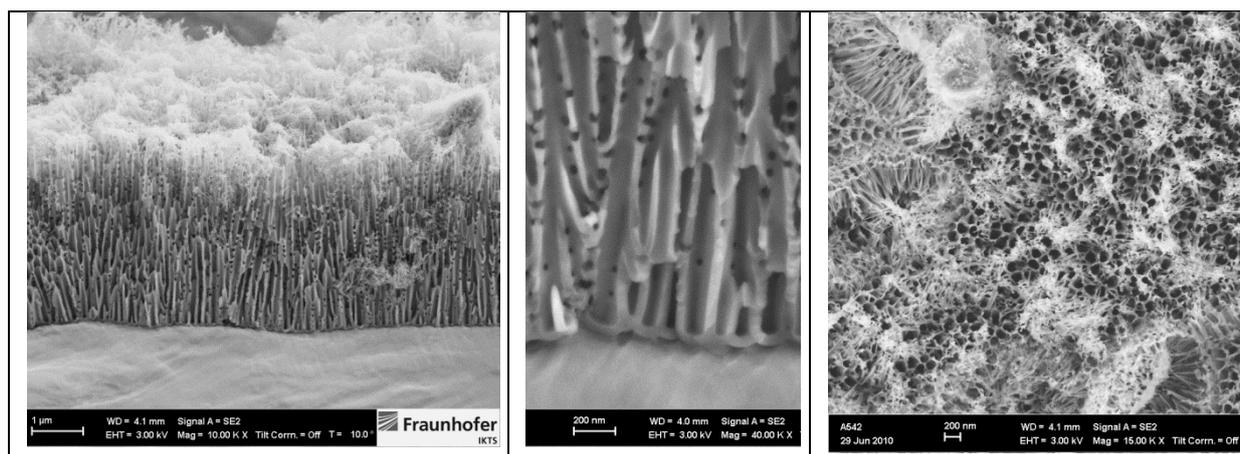


Bild 4.15: FESEM-Aufnahme von Bruchfläche (links), Detail Bruchfläche (Mitte) und Oberfläche einer Oxidschicht (rechts) mit einer Haltezeit von 420s und bei $E=50V_{SCE}$

Die Oxidschicht besteht aus einer Barrierschicht auf einer Metall/Oxid Grenzfläche und einer stärkeren porösen Schicht. Der Querschnitt der Schicht zeigt ein relativ gleichmäßiges Erscheinungsbild. Unregelmäßigkeiten sind der Präparation der Bruchfläche geschuldet. Die Porenwände, siehe Detailaufnahme Mitte, weisen eine Lochstruktur auf. Diese ist über den gesamten Querschnitt zu finden. Wie in Tabelle 4.2. ersichtlich, sind in der Legierung 5005 weitere Bestandteile wie: Mg, Si und Mn enthalten. Daher kommt es vermutlich beim Anodisieren zum Herauslösen der Al_3Mg_2 Phase oder einer dieser Phase ähnlichen Verbindung und so zur Entstehung der Lochstruktur.

Bei der hier gewählten Haltezeit von 420s findet sich auf der Oberfläche der Schicht die schon erwähnte „vogelnestartige Struktur“, wobei festgestellt werden kann, dass diese Anordnungen etwas unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

Um Aussagen zum Einfluss der Anodisdauer zu treffen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Haltezeiten (0s, 60s, 120s und 240s) nach Erreichen des Endpotentials von 50V durchgeführt. Die in Bild 4.16. dargestellten Stromdichte-Zeit-Verläufe für die unterschiedlichen Haltezeiten weisen sowohl im Bereich der Rampe als auch während der Haltezeit keine signifikanten Unterschiede auf.

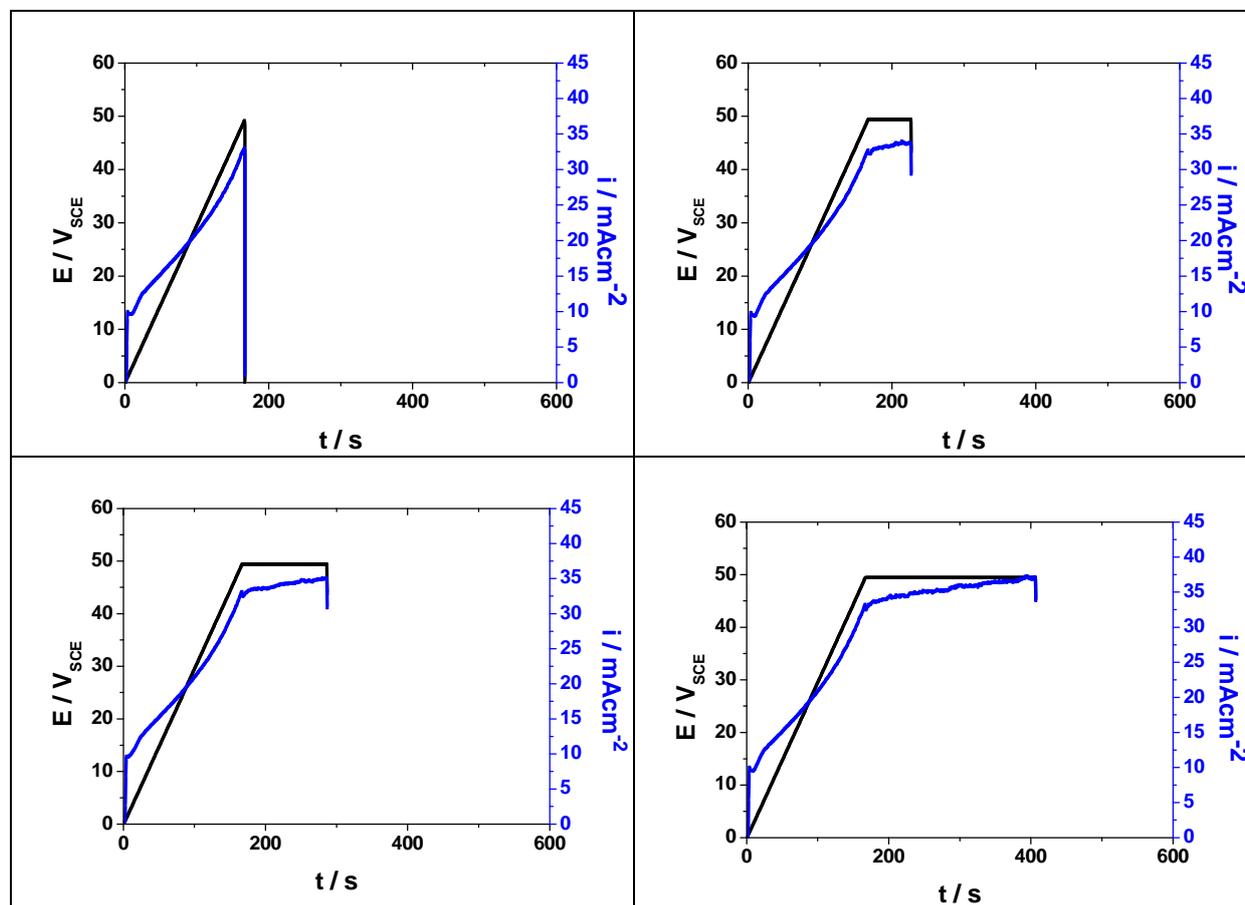


Bild 4.16: Stromdichte-Potential-Verlauf in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 50 V

In Bild 4.17. sind für die Bruchflächen und Schichtoberflächen für die einzelnen Haltezeiten dargestellt. Die schon Lochstruktur in den Porenwänden ist bei allen Versuchen erkennbar. Die Schichtdicke nimmt mit der Haltezeit zu.

Mit wachsender Haltezeit kommt es:

- zur Ausdünnung der Porenwände
- auf der Schichtoberfläche bleiben nur noch fadenförmige Reste der Porenwände stehen
- bis hin zur Ausbildung einer „vogelnestartigen Struktur“.

Die hier beschriebenen Merkmale der Schichten entsprechen denen von AA1050 nach Versuchen mit unterschiedlichen Haltezeiten.

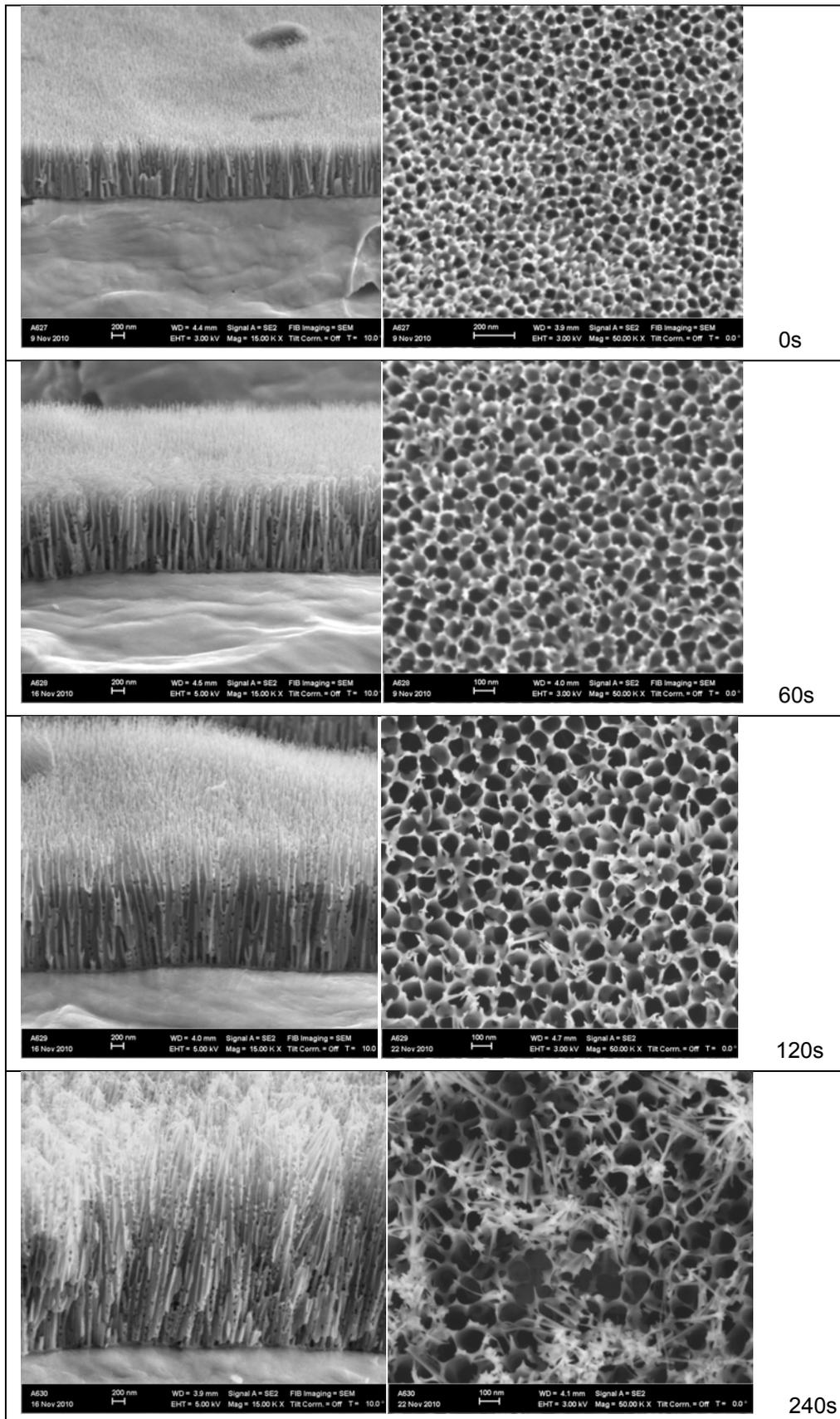


Bild 4.17: FESEM-Aufnahmen der Oberflächen und der Bruchflächen von Oxidschichten auf AA 5005 in Abhängigkeit von der Haltezeit

Im weiteren Verlauf erfolgte eine Quantifizierung der Schichteigenschaften (Schichtdicke, Porengröße).

Bei kleineren Haltezeiten zeigen die Verläufe von Schichtdicke und Porengröße ein nicht lineares Verhalten. Ab etwa 420s Haltezeit schließt sich der stationäre Bereich an. In diesem Bereich befinden sich Oxidschichtbildung und Rücklösung im Gleichgewicht. Eine Morphologieänderung ist bei längeren Haltezeiten nicht mehr möglich.

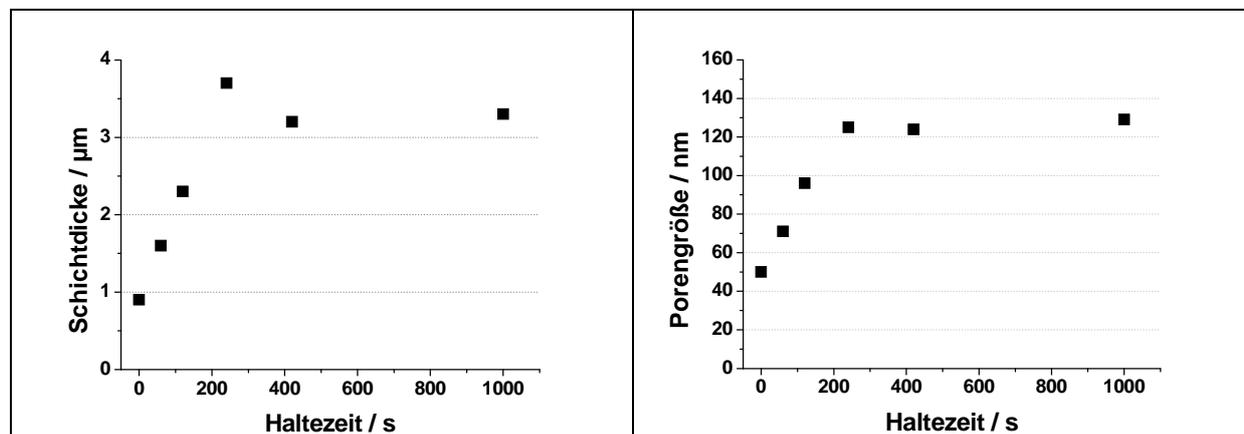


Bild 4.18: a: Dicke der Oxidschicht in Abhängigkeit von der Haltezeit bei $E=50V_{SCE}$
b: Porengröße in Abhängigkeit von der Haltezeit bei $E=50V_{SCE}$

Die erzielten Schichtdicken und Porengrößen bei den Versuchen mit unterschiedlichen Haltezeiten entsprechen denen für AA1050. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das mit AA1050 entwickelte MPAA-Verfahren auf die Legierung 5005 übertragbar ist.

4.2 Adaption des Anodisierprozesses auf eine Kleingalvanikanlage

Die unter Punkt 4.1. ausgeführten Versuche im Labormaßstab belegen, dass es möglich ist mit dem entwickelten MPAA-Verfahren, offenporige Anodierschichten, die für eine nachfolgende Imprägnierung geeignet sind, reproduzierbar herzustellen. Desweiteren konnten diese über die Wahl der Verfahrensparameter gezielt beeinflusst werden.

In Richtung eines „upscalings“ des Anodisierprozesses hin zu den Anlagen der Lohnanodiseure wurde als nächsten Schritt das MPAA-Verfahren auf eine Kleingalvanikanlage adaptiert. Bild 4.19. gibt einen Überblick über den Aufbau. Die Galvanikanlage 20V-6A von der Firma Walther Lemmen schließt den kompletten Zyklus der Anodisierung einschließlich der Vorbehandlung (Entfetten, Beizen, Dekapieren) und der Spülung ein. Elektrodengeometrie und Strom-Spannungsführung entsprechen einer industriellen Anlage. Die Ansteuerung der Anlage erfolgt mit einer externen Spannungsquelle (Elgar) über eine Lab-View-Programmierung. Desweiteren wurde in das Beizbecken eine Heizung eingebaut werden.

Die zu anodisierende Fläche wurde durch Verwendung eines Probenhalters definiert vorgegeben. Dieser brauchte an den Schwenkarmen über den Becken nur eingehangen zu werden und erleichterte so das Handling. Die Bewegung der Bäder, einschließlich Vorbehandlung, erfolgte über die Bewegung des am Schwenkarm befestigten Probenhalters.

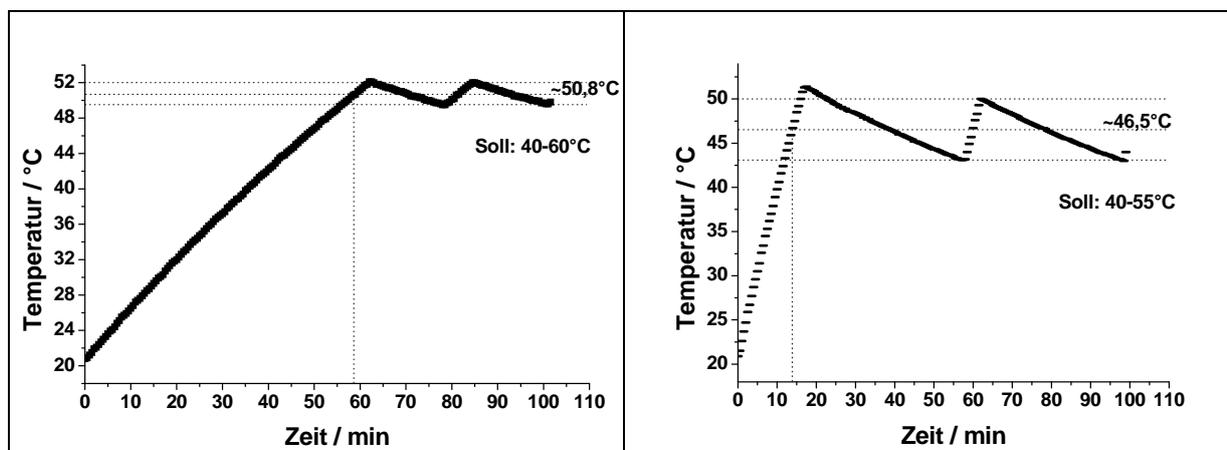
Im Anodisierbecken wurde zusätzlich noch Luft eingeblasen. Als Gegenelektrode diente ein Netz aus Streckmetall.

Folgende Chemikalien von der Firma Alufinish wurden für die Vorbehandlung eingesetzt:

Heißentfetten: Alficlean 139
Beizen: Alfifinal 204
Dekapieren: Alfideox 75

Bild 4.19: Aufbau der Kleingalvanikanlage

Als ersten Schritt zum Einfahren der Kleingalvanikanlage wurde die Stabilität der Temperaturführung der einzelnen Becken (Heisentfetten, Beizen, Anodisieren) bezüglich des Temperaturverlaufs über einen längeren Zeitraum untersucht.



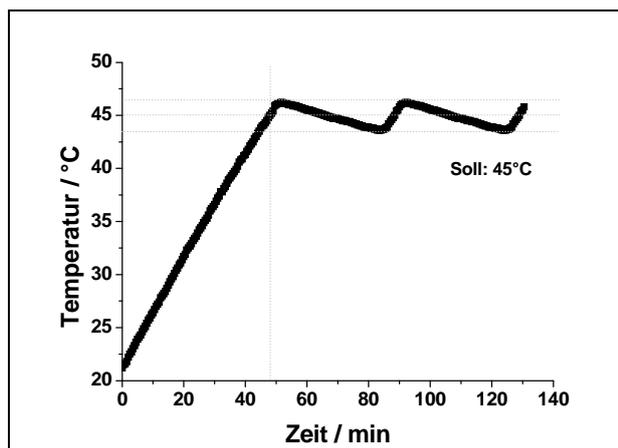


Bild 4.20: Temperatur-Zeit-Kurven für das Entfettungs- Beiz- und Anodisierbad

In Bild 4.20. sind die aufgenommenen Temperaturverläufe der einzelnen Becken mit Angabe der gewünschten Solltemperaturen grafisch dargestellt. Die mittlere Solltemperatur des Beizbeckens (obere Reihe rechts) ist bereits nach etwa 15min erreicht, Grund hierfür ist der Einbau einer eigens konzipierten Heizung, da eine Heizung in dem Becken nicht vorgesehen war. Das Entfettungsbad (obere Reihe links) und das Anodisierbad (untere Reihe) erreichen nach etwa 50 60min Aufheizphase die mittlere Solltemperatur. Ab diesem Punkt kann über das in der Kleingalvanikanlage verwendete Heizkonzept eine Temperaturkonstanz in den einzelnen Bäder gewährleistet werden.

In einem zweiten Schritt wurde eine Beizreihe zur Ermittlung des Abtrages beim Beizen aufgenommen. Aufgrund dieser Messung wurde dann im weiteren Verlauf eine Standardbeizzeit für alle Proben festgelegt, um die Reproduzierbarkeit des Anodisierprozesses zu gewährleisten.

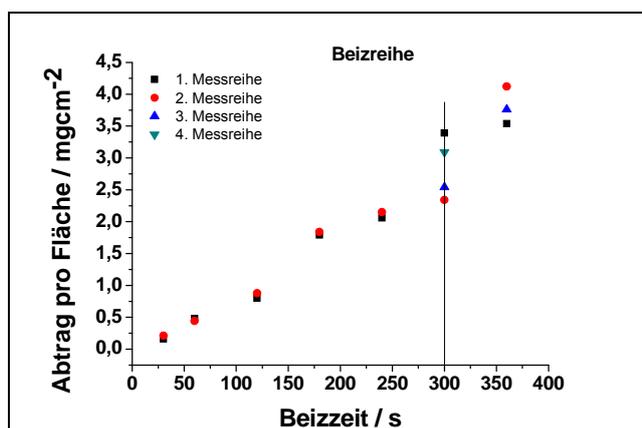


Bild 4.21: Darstellung einer Beizreihe

Aus den vier aufgenommenen Messreihen ließ sich ein Abtrag von 32nm/s errechnen. Nach einer Beizzeit von 300s ergab sich somit ein Abtrag von 9,6µm/s. Diese Beizzeit diente für alle nachfolgenden Beizen als Standardzeit.

Als letzten Schritt des Einfahrens der Kleingalvanikanlage erfolgten Messungen des Potentialabfalls und des Temperaturverlaufes im Anodisierbecken bei einer Anodisierung. Zwischen Sollspannung/Elgar und dem mit einer Referenzelektrode gemessenen Potentials besteht keine Differenz. Der Temperaturabfall während 600s Messzeit liegt bei etwa 1°C, so

dass von Temperaturkonstanz während des Anodisierprozesses ausgegangen werden kann. Grund hierfür ist die gute Leitfähigkeit des Elektrolyten und Badtemperatur von 45°C.

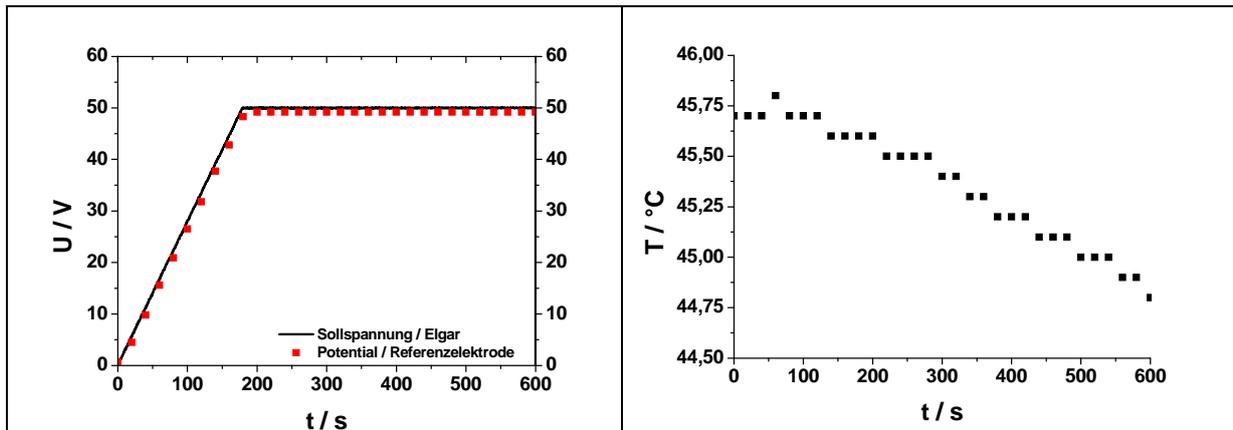


Bild 4.22: Darstellung des Potentialabfalls und des Temperaturverlaufes

Nach den erfolgreichen Arbeiten zum Einfahren der Kleingalvanikanlage wurden folgende Arbeitsschritte zu einem Standard für Anodisierungen mit der Kleingalvanikanlage zusammengefasst:

- Heissentetten, 15min
- Spülen mit H₂O
- Beizen, 5min
- Spülen mit H₂O
- Dekapieren, 3min
- Spülen mit H₂O
- Anodisieren
- Spülen mit H₂O

Bild 4. 23. zeigt die Bruchfläche und Schichtoberfläche einer Schicht, welche nach obigem Standard hergestellt wurde. Die Schichten mit einer Dicke von ~3µm und einer Porengröße von ~110nm entsprechen den für das MPAA-Verfahren (Labormaßstab) in Tab.4.1. aufgeführten Werten

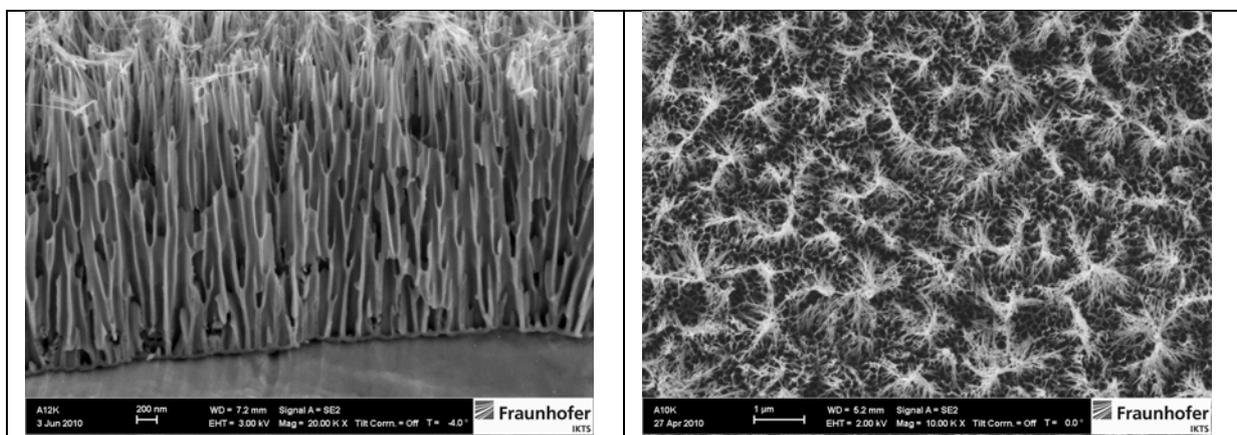


Bild 4.23: Bruchfläche und Schichtoberfläche

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Adaption des MPAA-Prozesses vom Labormaßstab auf die Kleinanodisieranlage gelungen ist. Mit der Anlage konnten Schichten gleicher Qualität wie im Labormaßstab hergestellt werden.

Im weiteren Verlauf wurden Untersuchungen angestellt, inwieweit sich die Arbeiten zur Charakterisierung der Parametermatrix hinsichtlich der Haltezeit vom Labormaßstab auf die Kleingalvanik übertragen lassen.

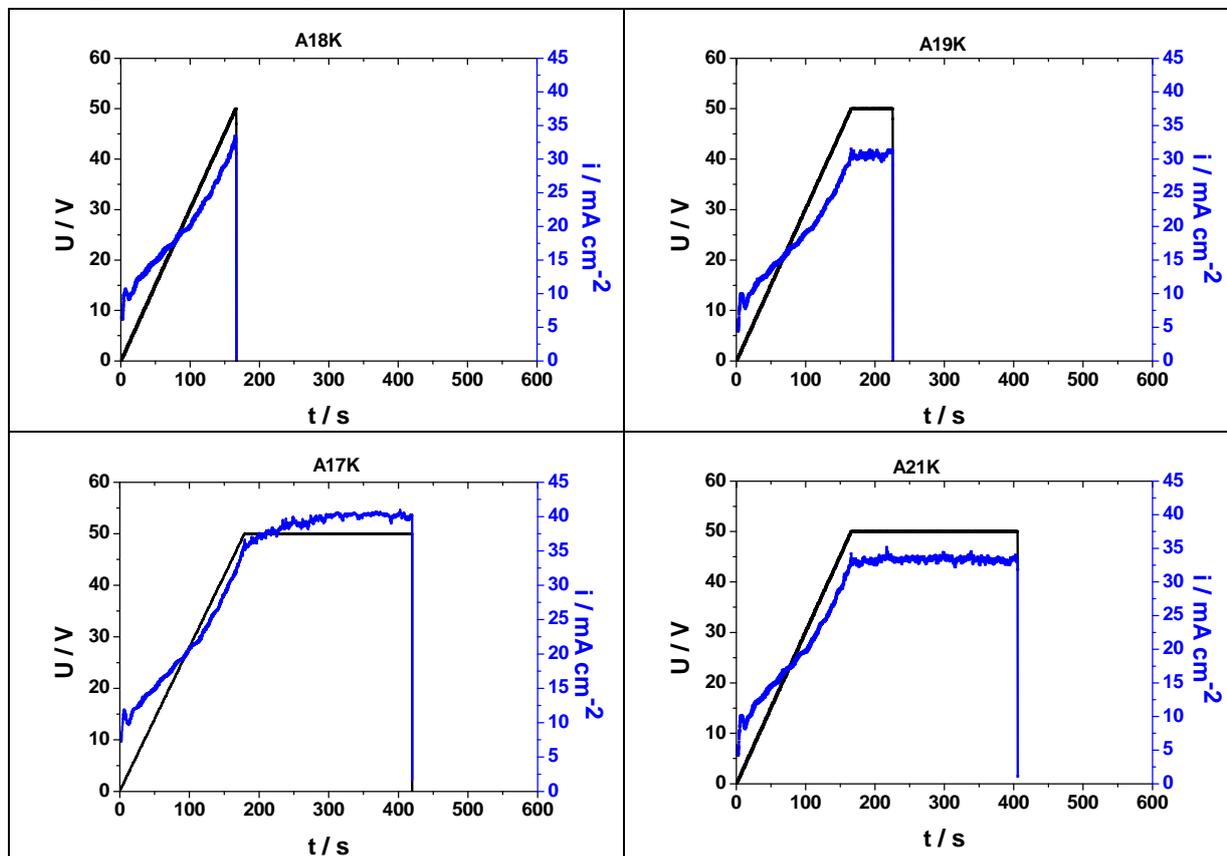


Bild 4.24: Potential-Stromdichte-Zeit Kurven für Haltezeiten von 0s, 60s, 120s und 240s

Hierzu erfolgten analog zu den unter Pkt.4.1.1. gezeigten Haltezeiten nach Erreichen des Endpotentials von 50V Anodisierungen an Probenmaterial aus AA1050. Die Badtemperatur wurde bei 45°C belassen. Bild 4.25. gibt einen Überblick über Porenstruktur und Bruchflächen, der unter diesen Anodisierbedingungen hergestellten Schichten. Die Schichten lassen sich wie folgt beschreiben:

- Oxidschicht bestehend aus Barrierschicht und poröser Schicht
- Schichtdickenzunahme mit zunehmender Haltezeit
- Ausdünnung der Porenwände mit zunehmender Haltezeit, auf der Schichtoberfläche bleiben nur noch fadenförmige Reste der Porenwände stehen
- bis zur Ausbildung einer „vogelnestartigen Struktur“

Die hier beschriebenen Merkmale der Schichten entsprechen denen unter Pkt.4.1.1..

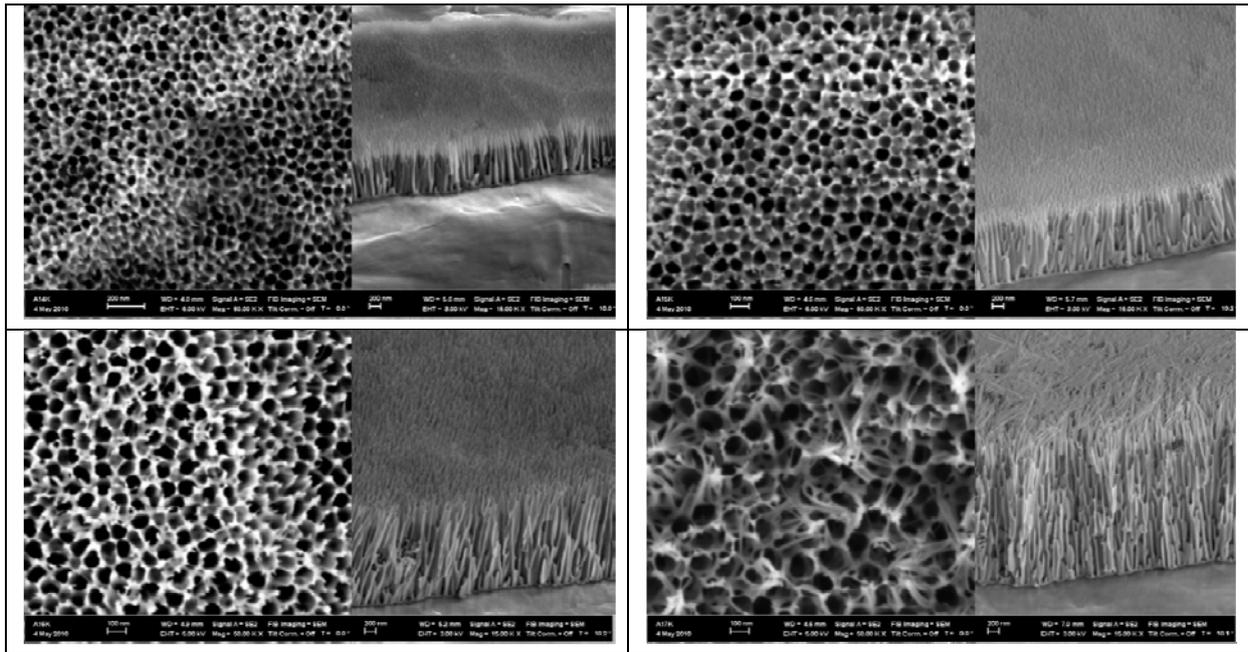


Bild 4.25: Porenstruktur und Bruchflächen der Schichten für Haltezeiten von 0s, 60s, 120s und 240s

Die Auswertung von Schichtdicke und Porengröße (siehe Bild 4.26.) zeigt, dass die Kennwerte der Schichten aus der Kleingalvanikanlage etwas unter dem Niveau der Werte aus dem Labormaßstab liegen. Dies könnte daran liegen, dass es in der Kleingalvanikanlage besser gelingt eine Temperaturkonstanz der Badtemperatur zu gewährleisten.

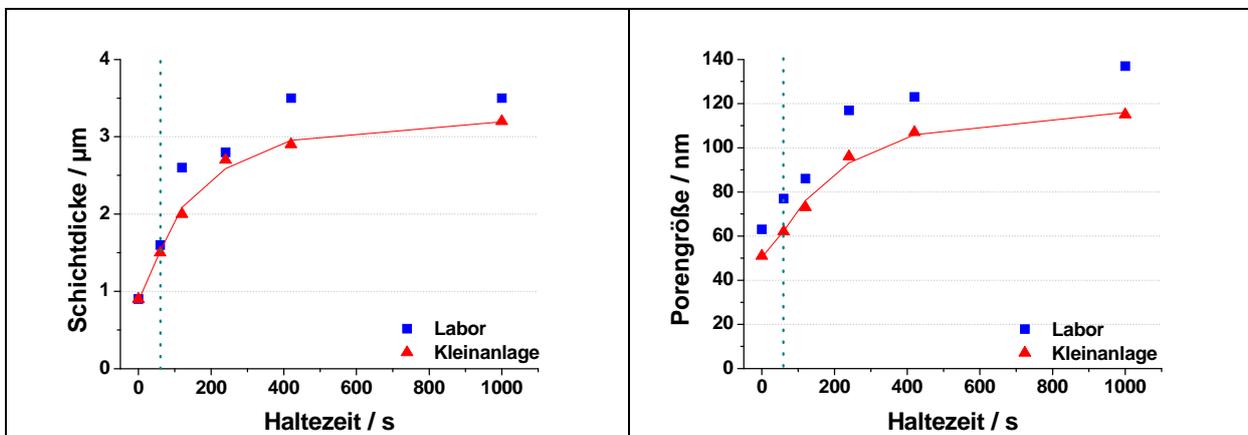


Bild 4.26: a: Vergleich Dicke der Oxidschicht bei T=45°C, E=50V_{SCE}

b: Vergleich Porengröße bei T=45°C, E=50V_{SCE}

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse hinsichtlich Variation der Haltezeit nach Erreichen des Endpotentials vom Labormaßstab auf die Kleingalvanikanlage übertragbar sind.

Die Arbeiten an der Kleinanodisieranlage wurden mit einem kompletten Test/Durchlauf von Vorbehandlung-Anodisieren-Imprägnieren abgerundet. Hier sollte gezeigt werden, dass das neu entwickelte MPAA-Verfahren industriennah, sprich auch für größere Flächen, erfolgreich angewendet werden kann.

Es erfolgten Tests mit AA1050 und der Legierung 5005. Die Parameter für das Anodisieren waren: Badtemperatur 45°C, Potential 50V, Rampe 300mV/s und 420s Haltezeit nach Erreichen des Endpotentials. Für die anschließende Imprägnierung wurden für AA1050 der Feststoffgehalt zwischen 5% und 10% variiert und eine Ziehgeschwindigkeit von 60mm/min ausgewählt. Die gewählte Ziehgeschwindigkeit liegt höher, als in früheren Versuchen, um auch hierbei sehr industrienah zu sein.

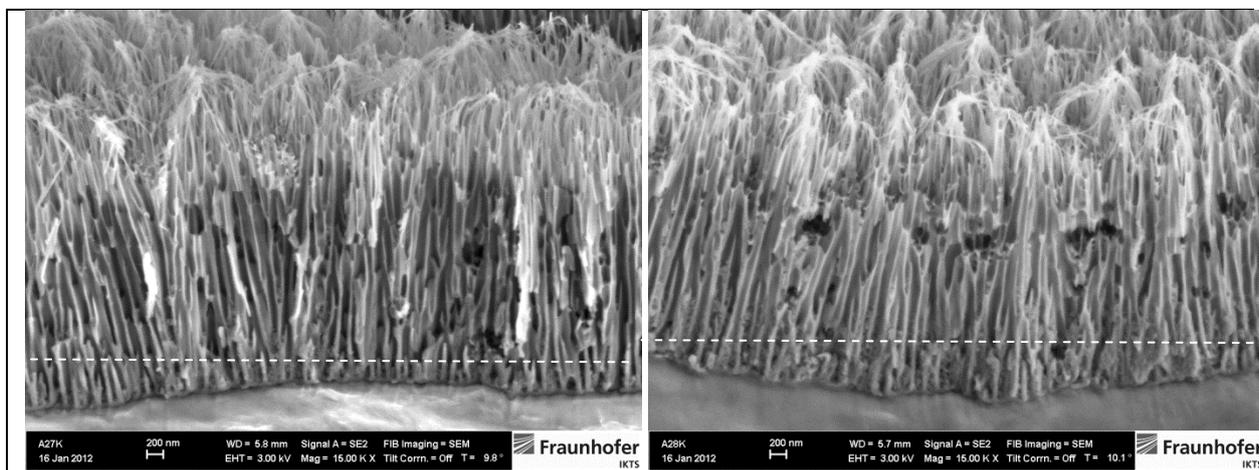


Bild 4.27: Bruchflächen von AA1050 mit 420s Haltezeit anodisiert, links: 5% Feststoffgehalt 60mm/min, rechts: 10% Feststoffgehalt 60mm/min

Wie in Bild 4.27. zu sehen ist, nimmt der Verfüllungsgrad mit steigendem Feststoffgehalt bei gleichbleibender Ziehgeschwindigkeit zu. Die Poren im Porengrund sind zu einem großen Teil gefüllt. Die Ergebnisse aus dem Labormaßstab konnten damit bestätigt werden.

In einem weiteren Versuch wurde der Feststoffgehalt bei 20% belassen und die Ziehgeschwindigkeit zwischen 15mm/min und 85mm/min variiert. Im Labormaßstab lag die höchste Ziehgeschwindigkeit bei 30mm/min. Hierbei zeigte sich, dass die Füllhöhe mit steigender Ziehgeschwindigkeit abnimmt. Dieses Ergebnis entspricht nicht den vorangegangenen Versuchen im Labormaßstab.

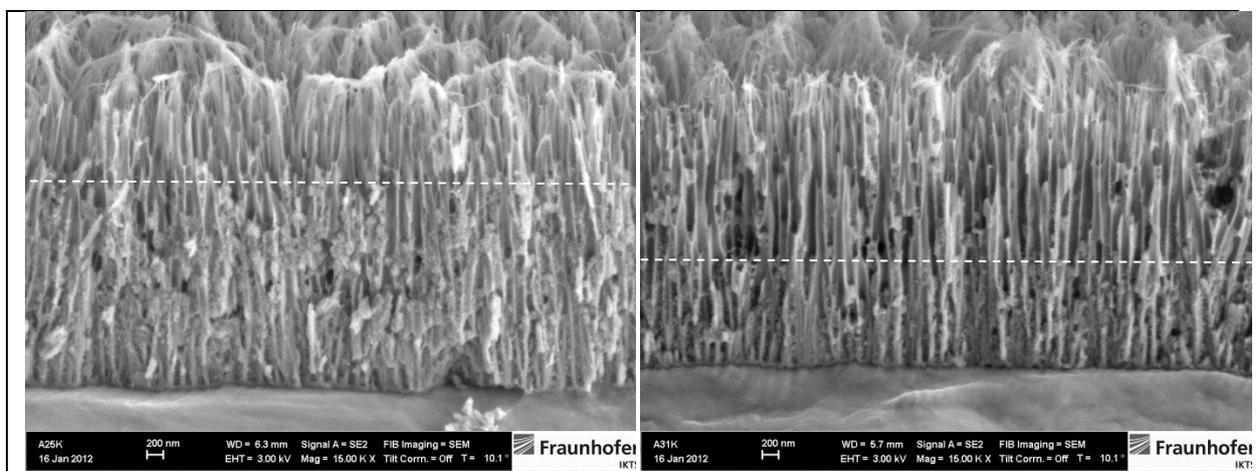


Bild 4.28: Bruchflächen von AA1050 mit 420s Haltezeit anodisiert, links: 5% Feststoffgehalt 60mm/min, rechts: 10% Feststoffgehalt 60mm/min

Für die Legierung 5005 stellte dieser Test einen ersten Versuch der Imprägnierung dar. Daher wurden hierfür Standardparameter für die Imprägnierung gewählt. Die Poren im Porengrund sind gefüllt. Der Füllgrad der Schicht liegt über der Hälfte der Schichtdicke. Die Schicht erscheint nicht völlig verschlossen.

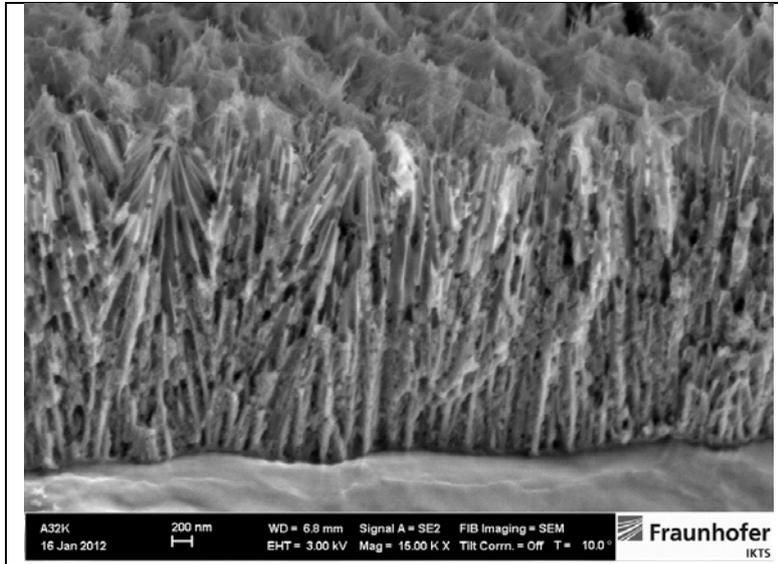


Bild 4.29: Bruchfläche von 5005 mit 420s Haltezeit anodisiert 20% Feststoffgehalt 15mm/min

4.3 Verdichtungsversuche nach dem Anodisieren

Während der Projektbearbeitung wurde auf Hinweis der projektbegleitenden Firmen zudem versucht, die Schichten mittels konventioneller industrieller Sealing-Verfahren nach dem Anodisierprozess zu verdichten. Hierzu erfolgten Verdichtungsversuche in Wasser und mit konventionellen Verdichtungen wie Alfiseal.

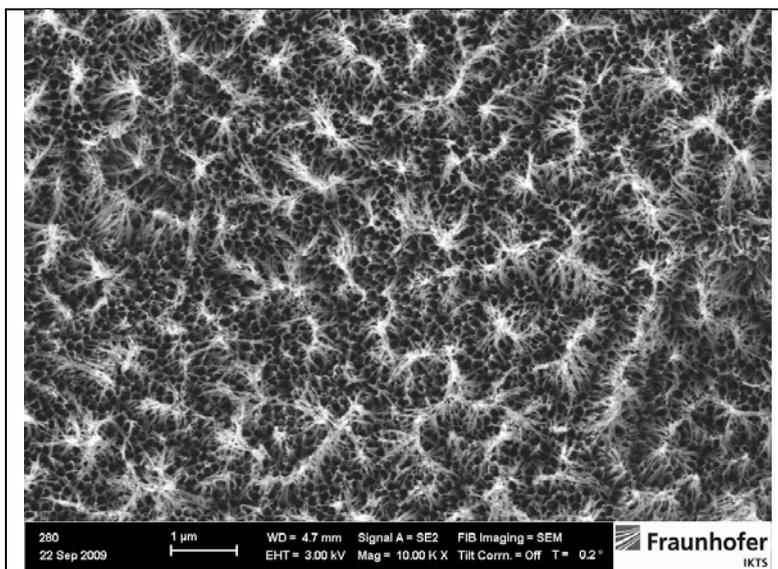


Bild 4.30: Schichtoberfläche nach Verdichten in dest. Wasser

Bild 4.30. zeigt die Oberflächenmorphologie einer Schicht, welche in Wasser bei 97°C verdichtet wurde. Es lässt sich kein Unterschied zu unverdichteten Schichten, siehe Bild 4.2.,

erkennen. Die Schicht stellt sich ebenso offenporig dar. Das Nachverdichten in Wasser zeigt, auch nach Bewertung des Impedanzverhaltens, keinerlei Verdichtungseffekte. Das entspricht den Erwartungen, da man davon ausgeht, dass Phosphorsäureanodierschichten nicht verdichtbar sind.

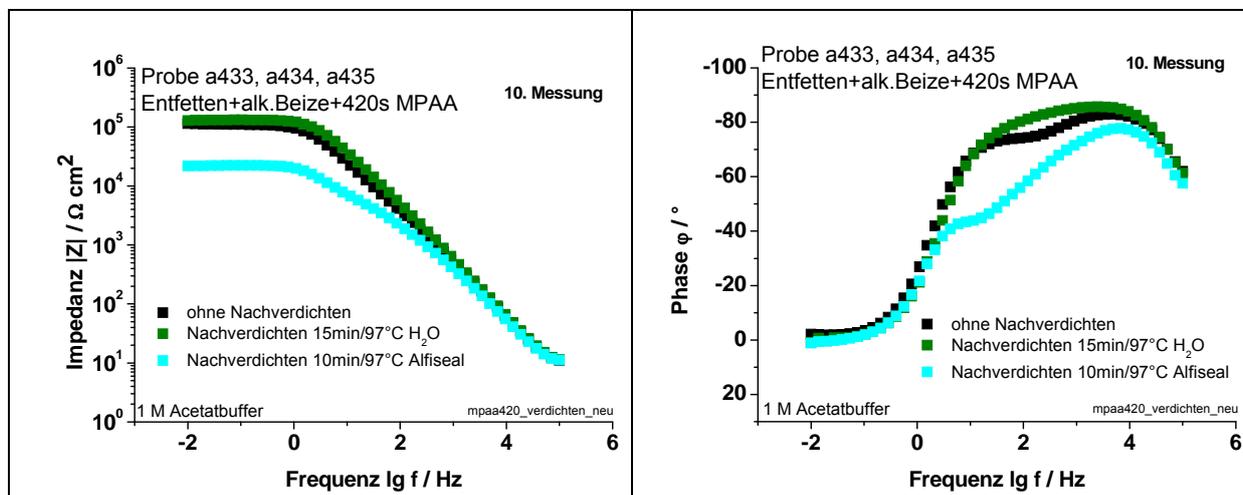


Bild 4.31: Impedanzverhalten in Abhängigkeit von unterschiedlichen Verdichtungsverfahren

Das Nachverdichten mit konventionellen Zusätzen, wie Alfiseal, führt sogar zu einer gewissen Verschlechterung. Diese ist aber als gering einzuschätzen.

4.4 Verweildauer im Bad nach dem Anodisieren

Für die Durchführung des Anodisierprozesses ist es wichtig zu wissen, wie empfindlich die Anodierschichten auf ein Verbleiben im Elektrolyten nach dem Anodisieren reagieren. Hierfür wurden Versuchen mit unterschiedlichen Verweildauern im Bad nach dem Anodisieren durchgeführt.

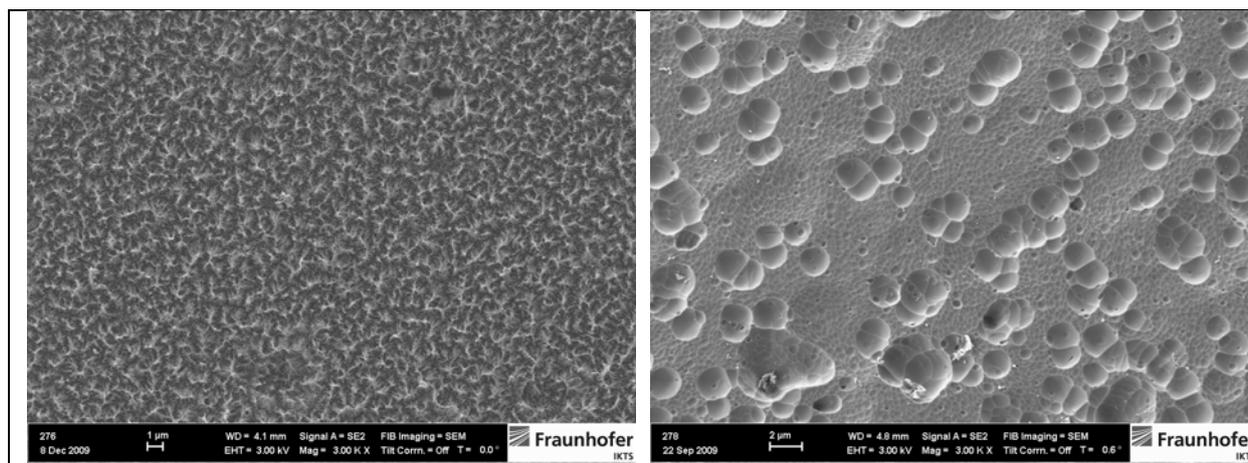


Bild 4.32: Schichtoberfläche nach 0 min (links) und 20 min (rechts) Verweildauer im Bad

Es wurde anhand der SEM-Aufnahmen (siehe Bild 4.32 rechts.) deutlich, dass aufgrund des aggressiven Elektrolyten die Schichten vollständig rückgelöst wurden. Die Charakterisierung der Schichten mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) belegt eine

Verringerung der Kapazität sobald die Schichten nicht unmittelbar nach dem Anodisierprozess aus dem Bad genommen werden (Bild 4.33. links). Die Veränderung in der Kapazität kann aus der Abnahme der Barrierschicht erklärt werden.

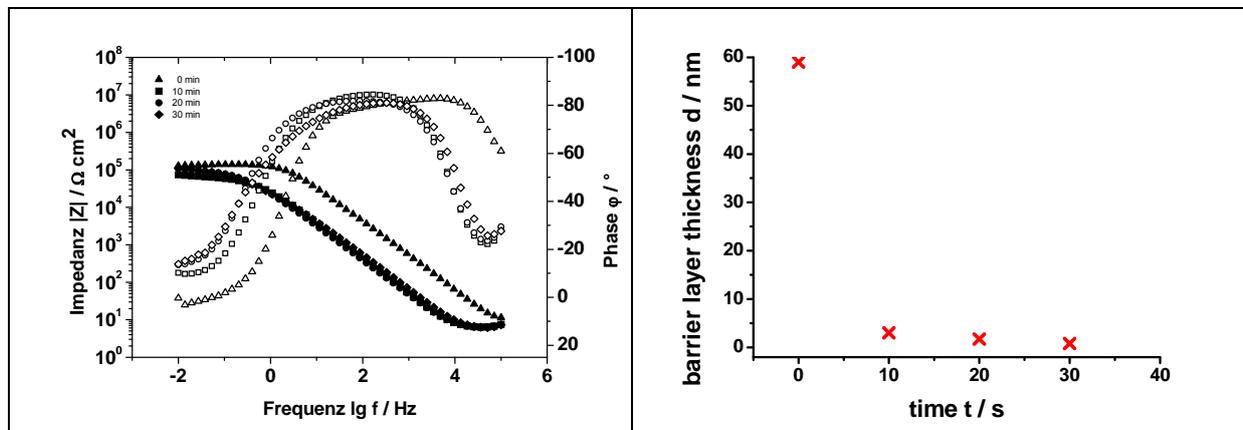


Bild 4.33: Impedanz und Dicke Barrierschicht in Abhängigkeit von der Verweildauer im Bad

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein schnelles Entnehmen der Schichten aus dem Anodisierbad und anschließendes Spülen entscheidend ist für einen erfolgreichen Anodisiervorgang ist.

4.5 Untersuchungen zur Badalterung

Für die bisherigen Untersuchungen zur Entwicklung des MPAA-Prozesses wurden frische oder Elektrolyte mit geringer Standzeit verwandt. Dies ist im industriellen Einsatz nicht möglich. Daher wurde es als unbedingt notwendig und sinnvoll erachtet, Kenntnisse über die Alterung des Anodisierbades zu gewinnen, um damit auch den Einfluss auf das Anodisierergebnis abschätzen zu können.

Die experimentellen Arbeiten zur Untersuchung der Badalterung erfolgten im Labormaßstab und gestalteten sich folgendermaßen:

Über ein stetiges Anodisieren einer größeren Anodisierfläche ($\sim 14\text{cm}^2$) sollte Aluminium in Lösung gebracht werden. Hierfür wurde beim Anodisierprozess mit 300mV/s auf das Endpotential von 50V gefahren und dieses dann gehalten. Dieser Prozess wurde regelmäßig unterbrochen um, die Leitfähigkeit des Bades, den pH-Wert und den Al^{3+} Gehalt zu bestimmen.

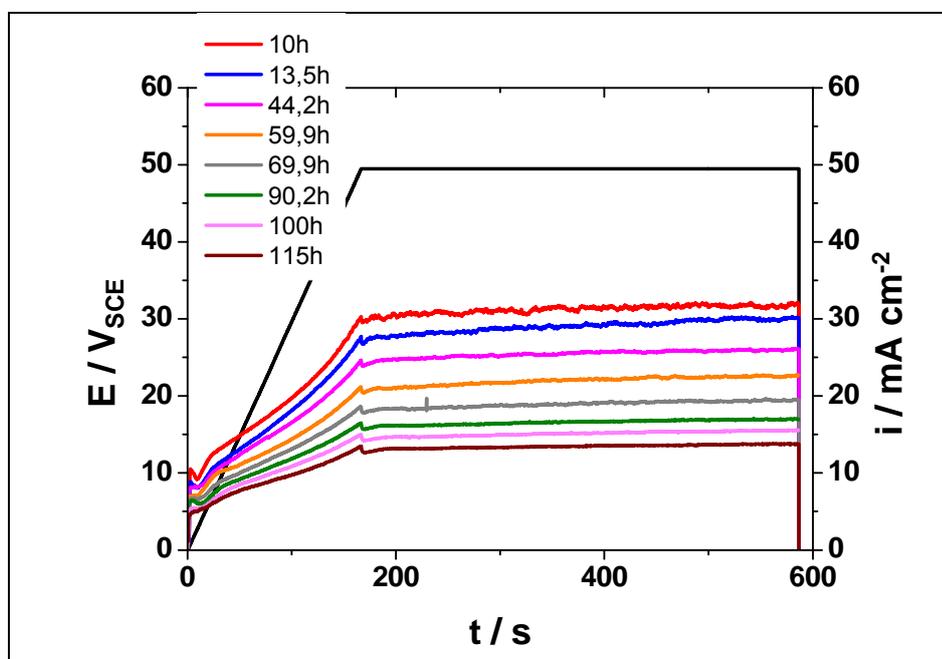


Bild 4.34: Potential-Strumdichte-Zeit Kurven nach unterschiedlichen Zeiten

Desweiteren wurde in regelmäßigen Abständen eine Probe im Halter (Fläche $\sim 7\text{cm}^2$) für FESEM Untersuchungen anodisiert. Die bei diesen Anodisierungen aufgezeichneten Potential-Strumdichte-Zeit Kurven sind in Bild 4.34. dargestellt.

Die Masse bzw. Konzentration an Al^{3+} Ionen Anodisierbad nimmt mit steigender Anodisierzeit zu. Bei kleinen Anodisierzeiten findet sich ein linearer Zusammenhang zwischen Masse bzw. Konzentration an Al^{3+} -Ionen und der Zeit. Ab einer Masse von $\sim 8\text{-}10\text{g/l}$ Al^{3+} verlangsamt sich der Eintrag.

Mit der Zunahme an Aluminiumionen im Anodisierbad verändert sich auch die Morphologie der Schichten. Bei kleinen Zeiten findet man die bekannte „vogelnestartige Struktur“ mit den ausgedünnten Porenwänden und den fadenförmigen Resten der Porenwände. Mit zunehmender Anodisierdauer verschwinden die „Vogelnester“, Schichtdicke und Porengröße nehmen ab.

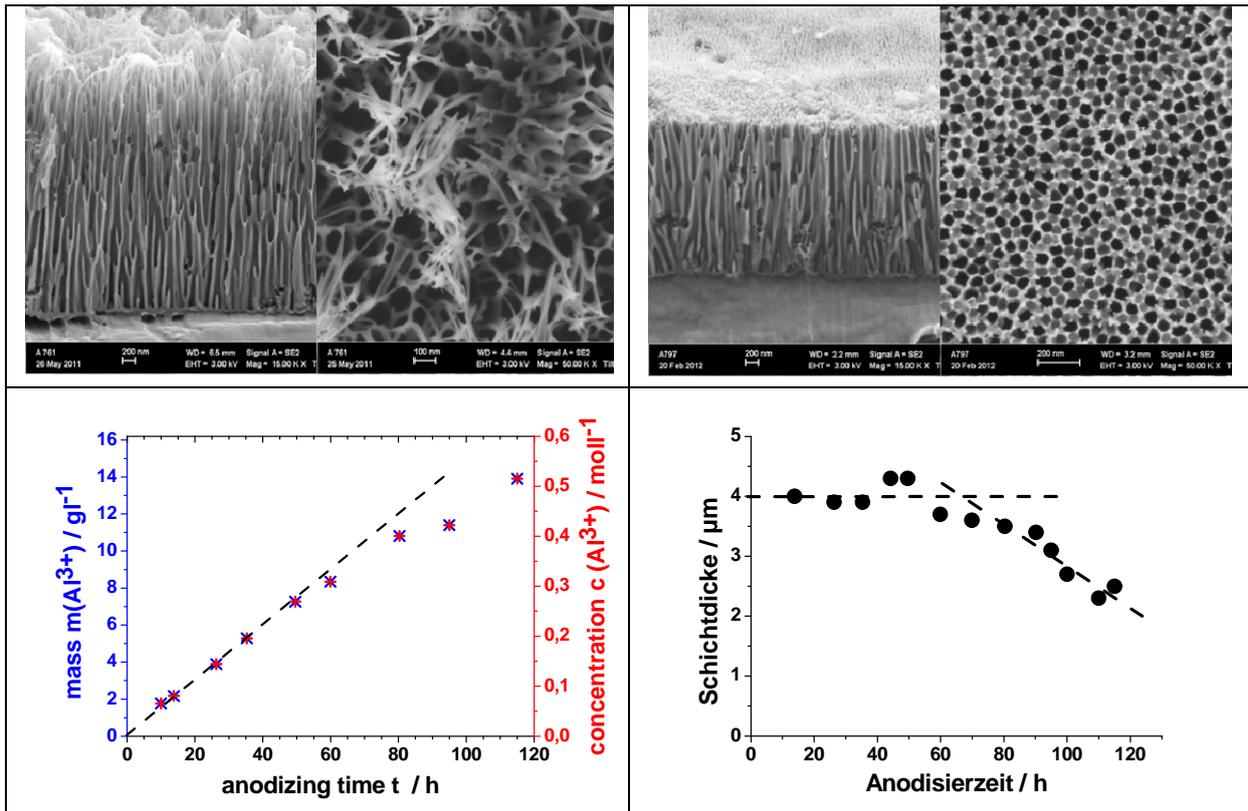


Bild 4.35: a: Schichtmorphologie nach 8,2 h (oben links) und 115 h (oben rechts) Anodisierzeit
 b: Masse und Konzentration von Al^{3+} Ionen in Abhängigkeit von der Anodisierzeit (unten links)
 c: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Anodisierzeit

Zur detaillierten Beschreibung der Schichtdickenveränderung wurde die Schichtdicke an den FESEM-Bruchaufnahmen für unterschiedliche Anodisierzeiten ausgewertet. Es zeigte sich, dass nach $\sim 60\text{-}70\text{h}$ Anodisierdauer die Schichtdicke beginnt abzunehmen. Dies markiert auch den Punkt, an dem der Eintrag an Aluminiumionen im Bad sich verlangsamt.

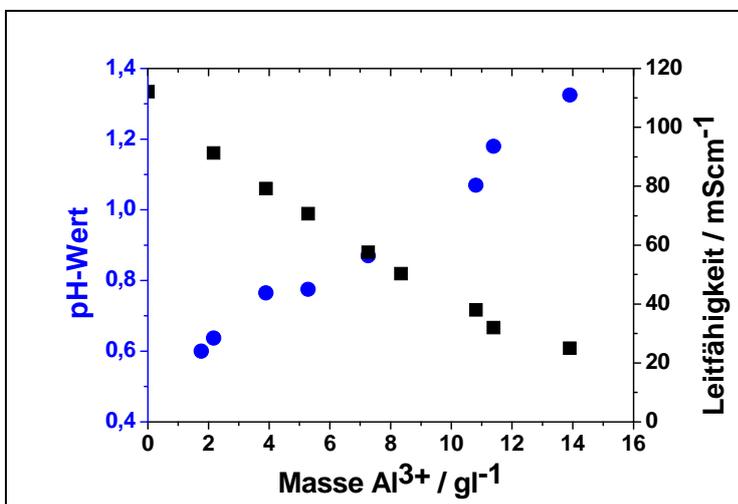


Bild 4.36: Zusammenhang von pH-Wert und Leitfähigkeit und Masse Aluminiumionen

Desweiteren konnte beobachtet werden, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten mit dem Eintrag an Aluminiumionen im Bad abnimmt.

Wohingegen der pH-Wert des Elektrolyten mit der eingetragenen Masse an Aluminiumionen steigt. Die pH-Werterhöhung von ~0,6 zu Beginn der Untersuchungen auf ~1,3 zum Ende wird als ausreichend angesehen, um die Rücklösung der Schicht im Elektrolyten zu reduzieren und Ursache für die Reduktion von Schichtdicke und Porengröße zu sein.

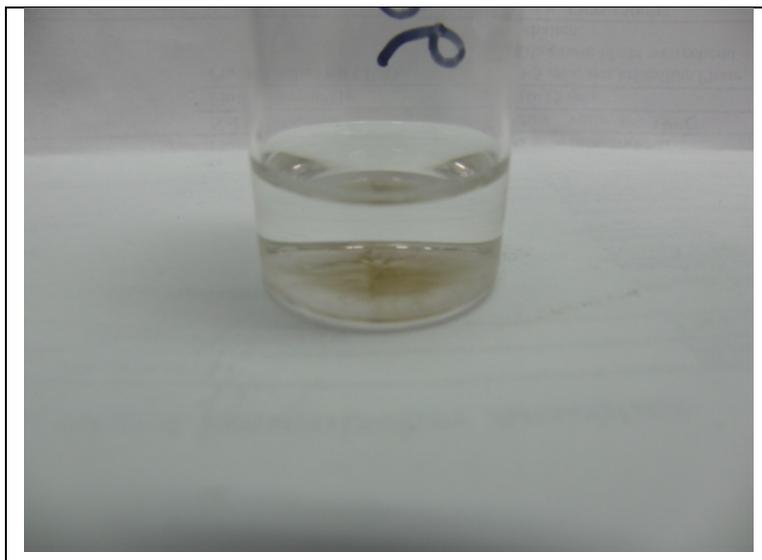


Bild 4.37: Bodensatz im Elektrolyt

Mit zunehmender Anodisierzeit zeigte sich am Boden des Anodisiergefäßes vermehrt eine Ablagerung. Nach DIN EN 573-3 kommen als Verunreinigungen in AA1050 die in Tab.4.38. aufgeführten Elemente in Betracht. Mit Hilfe der EDX-Analyse konnte bestimmt werden, dass es sich hierbei um einen Siliziumoxidniederschlag im Bad handelt. Desweiteren ließ sich über einen einfachen Farbumschlag (Hexacyanoferrat) ermitteln, dass sich Eisenionen gelöst im Elektrolyten befinden.

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti
1050	0,25	0,40	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05

Tabelle 4.38: chemische Zusammensetzung nach DIN EN 573-3 (in % der Masse, Rest Al)

5 Untersuchungen zur Imprägnierung der MPAA-Schichten durch Nanopartikel

5.1 Untersuchung verschiedener Imprägniermedien

5.1.1 Partikuläre Sole

Partikuläre Sole wurden nach der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Methode hergestellt. Dabei konnten die kleinsten Partikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 10 nm mit Molverhältnissen von $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{Ethanol}=1:4,7-4,9:2,4:112-113$ erzielt werden. Bild 5.1 zeigt eine dazugehörige typische Partikelgrößenverteilung. Der pH-Wert dieser Sole mit einem Feststoffgehalt von 1 % liegt zwischen 9 und 10. Der mittlere Partikeldurchmesser schwankt von Ansatz zu Ansatz etwas und beträgt für eine Einzelmessung 4-16 nm. Eine Zunahme der mittleren Partikelgröße von einigen nm mit der Zeit wurde bei allen Solen beobachtet. Die Schwankungen zwischen den Ansätzen werden auf die leicht abweichende Zusammensetzung, Unterschiede in der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit sowie Messungenauigkeiten zurückgeführt.

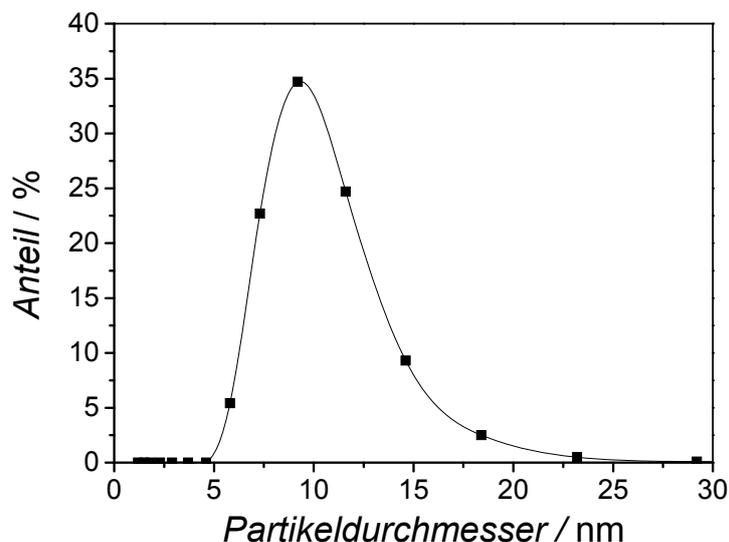


Bild 5.1: Exemplarische Partikelgrößenverteilung eines partikulären SiO_2 -Sols, pH 9-10, Feststoffgehalt 1 % (Kurve mit Spline-Funktion angepasst, Origin 7.5)

Diese Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 10 nm scheinen ausreichend klein für eine Imprägnierung von Poren mit Durchmessern von 100 nm. In der Literatur wird zwar auch die Synthese kleinerer Partikel berichtet, jedoch ist der kleinste dort beschriebene Partikeldurchmesser mit $7,1 \pm 1,9$ nm nur wenig kleiner als 10 nm. Um dies zu erzielen, wurde bei erhöhter Temperatur (45°C), mit kontrollierter Katalysatorzufuhr und Ultraschallbehandlung gearbeitet [104]. Die hier durchgeführte Synthese ist dagegen deutlich weniger aufwendig (vgl. Kapitel 3.3.2). Da angenommen wird, dass es für die Imprägnierung bei einer Porengröße um 100 nm nicht von Bedeutung ist, ob der mittlere Durchmesser etwas über

oder unter 10 nm liegt, wurde auf aufwendigere Synthesen verzichtet und für die Imprägnierungsversuche ein Sol verwendet, das nach in der Kapitel 3.3.2 beschriebenen einfachen Synthese hergestellt wurde. Die genaue molare Zusammensetzung des Sols für die Imprägnierung betrug $\text{TEOS:H}_2\text{O:NH}_3\text{:Ethanol}=1:4,9:2,4:112,4$.

Eine FEREM-Aufnahme einer Kryobruchfläche einer Probe, die mit dem partikulären Sol mittels Tauchbeschichtung imprägniert wurde, ist in Bild 5.2 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel vereinzelt und fein verteilt an den Porenwänden gleichmäßig über den gesamten Oxidschichtquerschnitt eingelagert werden.

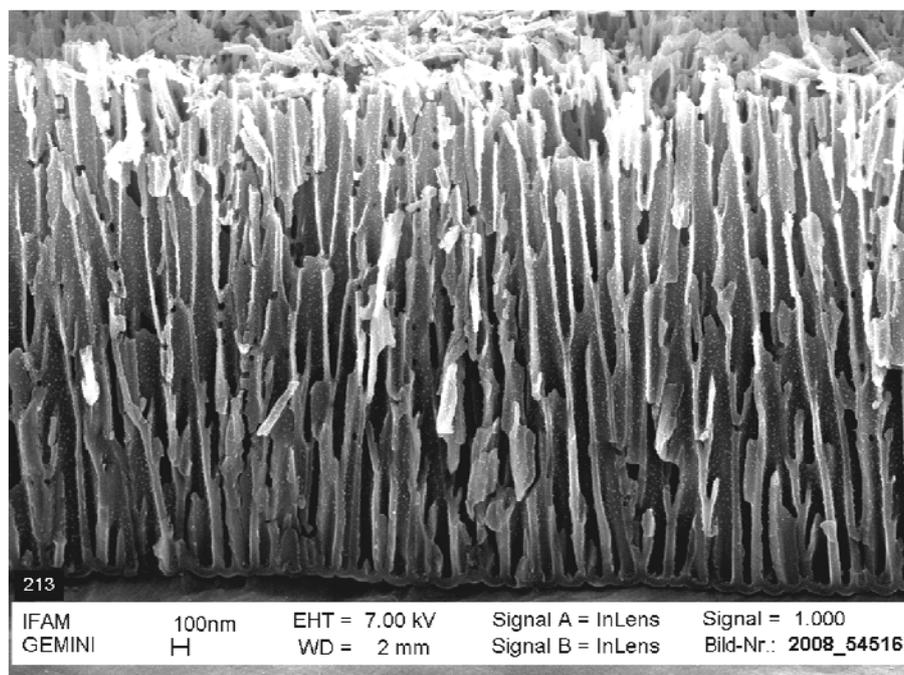


Bild 5.2: FEREM-Aufnahme einer Kryobruchfläche einer MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Gesamtanodisierungsdauer 600 s) auf AA 1050, imprägniert mit partikulärem SiO_2 -Sol (pH 9-10, Feststoffgehalt 1 %, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Sol-Ablass am Zellenboden, Tauchzeit 60 min

Dass eine Einlagerung von SiO_2 -Partikeln aus einer wässrigen kolloidalen Dispersion in die Poren von Phosphorsäureanodierschichten möglich ist, ist aus der Literatur bekannt, jedoch wird nicht über die Menge und die Verteilung der Partikel in den Poren berichtet [168]. Der entscheidende Unterschied zu der zitierten Arbeit ist, dass die wässrige Dispersion, die dort verwendet wird, einen pH-Wert von 3 aufweist, der pH-Wert des hier verwendeten Sols jedoch zwischen 9 und 10 liegt. Der pH-Wert beeinflusst aber das Zeta-Potential und damit die Oberflächenladung von Partikel und Substrat stark. Da der isoelektrische Punkt von SiO_2 -Partikeln bei etwa pH 2 liegt [90, 181-185], sind die SiO_2 -Partikel in beiden Fällen negativ geladen. Kamada et al. [168] messen den isoelektrischen Punkt von Schwefelsäureanodierschichten bei einem pH von 7 und folgern aus diesen Messungen und der Literatur [47, 196], dass PAA-Schichten ein ähnliches Verhalten zeigen. Daraus wird dann geschlossen, dass bei pH 3 Partikel und Substrat eine entgegengesetzte Oberflächenladung aufweisen und die Einlagerung durch die resultierenden attraktiven Kräfte erfolgt. Dieser Erklärung widerspricht aber die hier beobachtete Einlagerung bei einem pH zwischen 9 und

10, da dann Partikel und Substrat gleichsinnig geladen sein und sich gegenseitig abstoßen müssten. Dass dennoch eine Einlagerung auch bei pH 9-10 beobachtet wird, könnte darin begründet sein, dass der isoelektrische Punkt der MPAA-Schichten nicht bei 7 liegt oder die Einlagerung durch andere Effekte bedingt ist. Für Aluminiumoxid werden für den isoelektrischen Punkt sehr viele verschiedene Werte in der Literatur angegeben. Diese variieren von etwas über pH 3 bis etwa pH 9,5, aber der isoelektrische Punkt wird auch noch für höhere pH-Werte beschrieben (vgl. Kapitel 5.5.4). Demnach ist die Annahme der gegensinnigen Ladung von Kamada et al. [168] in deren Fall richtig und kann die Einlagerung erklären. Diese Erklärung ist jedoch für die hier vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Da aber Kamada et al. [168] auch eine Einlagerung von positiv geladenen Indium-Zinn-Nanopartikeln in die Poren erzielen und auch die Einlagerung von Maghemit in poröse Anodisierungsschichten [197] und von Goldnanopartikeln in lithographisch strukturierte Oberflächen [198] durch Kapillarkräfte möglich ist, ist die Einlagerung der Partikel zumindest nicht nur auf die Oberflächenladung zurückzuführen.

5.1.2 Polymere Sole

Polymere Sole wurden nach der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Synthese hergestellt. Dabei wird bei der Zugabe von TEOS eine Trübung beobachtet. Nach Zugabe der Salpetersäure und einigen Minuten unter Rühren verschwindet die Trübung. Zudem laufen die Reaktionen exotherm ab. Das Sol war für ausreichende Zeit stabil.

Die Imprägnierung mit dem polymeren Sol erfolgte durch Tauchbeschichtung für Tauchzeiten von 1 Minute und von 20 Minuten. Die Imprägnierung der für 1 min getauchten Probe ist unregelmäßig (vgl. Bild 5.3 oben und Mitte). So werden Bereiche beobachtet, in denen einige Poren über den gesamten Probenquerschnitt fast vollständig gefüllt sind. Andere Poren weisen zwar im Porengrund eine deutliche Verfüllung auf, aber im oberen Bereich dieser Poren ist keine Imprägnierung nachweisbar. Zudem ist in einigen Poren gar keine Imprägnierung zu erkennen (vgl. Bild 5.3 oben). Andere Bereiche der Probe sind regelmäßiger verfüllt (vgl. Bild 5.3 Mitte) und die Poren zeigen im Porengrund eine deutliche Einlagerung von SiO_2 , wohingegen der obere Bereich der Pore völlig offen ist. Auch die Imprägnierung der für 20 min getauchten Probe ist unregelmäßig (vgl. Bild 5.3 unten). Das Erscheinungsbild ist dem des in Bild 5.3 oben gezeigten Bereichs der für 1 min getauchten Probe ähnlich. Regelmäßigere Bereiche wie sie an der für 1 min getauchten Probe beobachtet wurden (vgl. Bild 5.3 Mitte), wurden für die länger getauchte Probe nicht nachgewiesen.

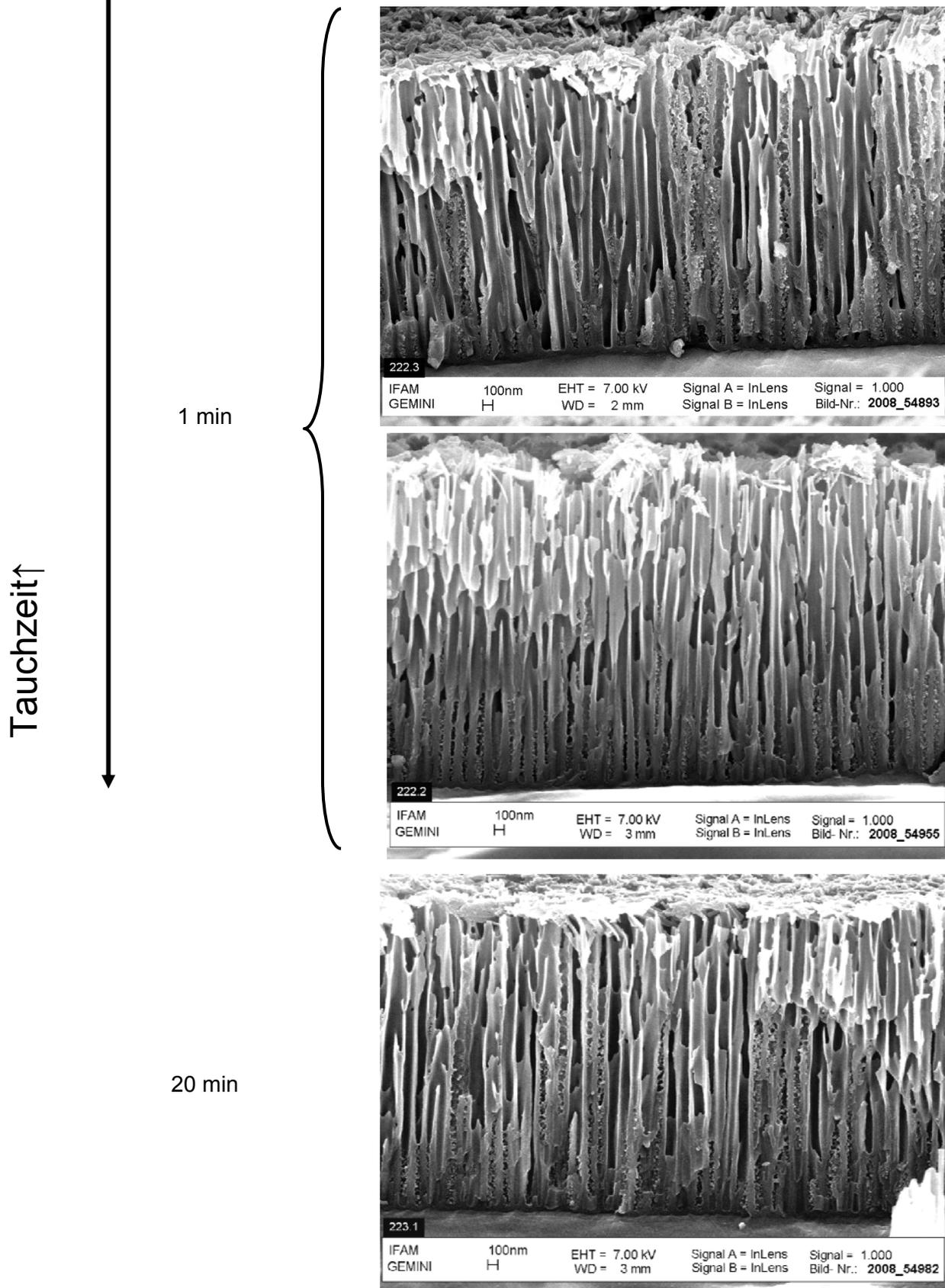


Bild 5.3: FEREM-Aufnahmen von Kryobruchflächen von MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Gesamtanodisierungsdauer 600 s) auf AA 1050, imprägniert mit einem polymeren SiO_2 -Sol (Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, verschiedene Tauchzeiten

Das verwendete polymere Sol wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Limmer et al. [156-158] hergestellt. In diesen Untersuchungen werden die Poren von Polykarbonat- und anodisierten Aluminiumoxidmembranen mit verschiedenen Metalloxiden ausgehend von Solen mittels Tauchbeschichtung und elektrophoretischer Abscheidung gefüllt oder ausgekleidet. Dabei wird ein Wachstum vom Porengrund aus postuliert. Dagegen geht nach Lakshmi et al. [152] die Verfüllung von anodisierten Aluminiumoxidmembranen mittels eines TiO_2 -Sols von den Porenwänden aus. Die in Bild 5.3 gezeigten Proben weisen aber trotz unterschiedlicher Tauchzeiten eine ähnliche Verfüllung auf und es ist keine tauchzeitabhängige Zunahme der Verfüllung, weder vom Porengrund noch von den Porenwänden aus, zu erkennen.

5.1.3 Kommerziell erhältliche Dispersionen

In Vorversuchen mit kommerziell erhältlichen anodisierten Proben zeigte sich, dass von den verschiedenen LEVASIL[®]-Typen LEVASIL[®]300/30% aufgrund der Kombination aus niedriger Partikelgröße und hohem Feststoffgehalt besonders für die Imprägnierung geeignet scheint. Versuche zur Imprägnierung von MPAA-Schichten wurden daher mit diesem Dispersionsstyp durchgeführt. Bild 5.4 zeigt eine Kryobruchfläche einer MPAA-Schicht, die mittels Tauchbeschichtung mit LEVASIL[®]300/30% imprägniert wurde.

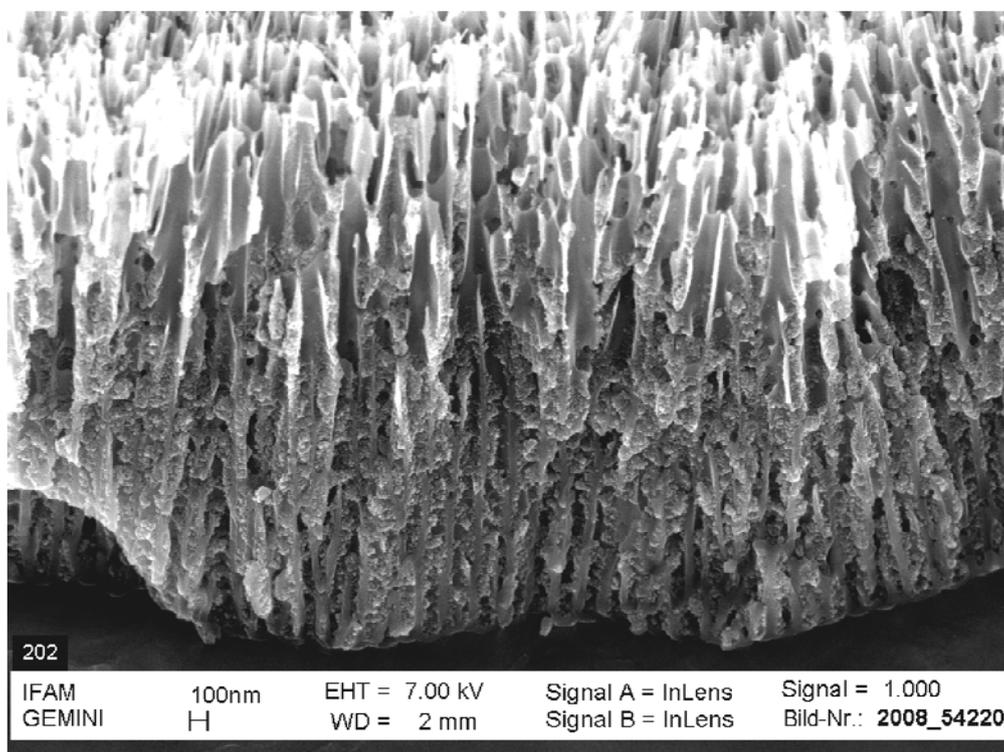


Bild 5.4: FEREM-Aufnahme einer Kryobruchfläche einer MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Gesamtanodisdauer 600 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min

Wie deutlich zu erkennen ist, lässt sich durch diese Art der Imprägnierung eine relativ dichte Versiegelung des Porengrundes durch Einlagerung von SiO_2 -Partikeln erreichen. Dabei werden nicht nur die Porenwände belegt, sondern das Porenvolumen wird durch die Partikel gefüllt. Der oberflächennahe Porenbereich ist dagegen überwiegend nicht mit Partikeln be-

legt und folglich offen. Nur in Poren, die nicht bis zum Porengrund durchgehen, sind im oberflächennahen Bereich Partikel nachweisbar. Wie der Mechanismus abläuft, der zu einer im Porengrund versiegelten Struktur ohne Verschluss der oberflächennahen Bereiche und ohne Schichtbildung auf der Oberfläche führt, wird ausführlich in Kapitel 5.5 diskutiert.

5.1.4 Vergleichende Betrachtung der Imprägniermedien

Es wurde gezeigt, dass sich mittels dem Sol-Gel-Verfahren sowohl partikuläre als auch polymere Sole herstellen lassen, mit denen SiO_2 durch Tauchbeschichtung in die Poren eingebracht werden kann. Die so erzielte Imprägnierung ist jedoch relativ gering. Durch Tauchbeschichtung mit der kommerziell erhältlichen Dispersion LEVASIL[®]300/30%, lässt sich dagegen der Porengrund fast vollständig versiegeln. Die im Vergleich zu den Versuchen mit partikulären und polymeren Solen große Menge an eingelagerten Partikeln wird auf den hohen Feststoffgehalt von 30 % von LEVASIL[®]300/30% zurückgeführt. Da das Ziel der Imprägnierung eine Verstärkung der Barrierschicht der Anodisierschicht zur Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung ist, scheint folglich von den drei untersuchten Imprägniermedien für die Tauchbeschichtung die kommerziell erhältliche Dispersion am besten geeignet, da sich so im Porengrund die dichteste Imprägnierung erzielen lässt.

5.2 Untersuchung der Elektrophoretischen Abscheidung als alternatives Imprägnierverfahren

5.2.1 Partikuläre Sole

Da geladene Partikel im elektrischen Feld wandern und so das elektrische Feld eine zusätzliche Triebkraft für die Einlagerung der Partikel in die Poren darstellt, wurde untersucht, ob durch die EPD der Partikeleinbau in die Poren erhöht werden kann. Eine verstärkte Einlagerung von SiO_2 -Partikeln in Anodisierschichten durch EPD im Vergleich zu Tauchbeschichtung wird auch von Kamada et al. [168] beschrieben.

Die FEREM-Aufnahme einer Kryobruchfläche (vgl. Bild 5.5) einer Probe, die mit dem partikulären Sol (Synthese vgl. 5.1.1) durch EPD imprägniert wurde, zeigt, dass sich mit diesem Verfahren SiO_2 -Partikel in die Poren einbringen lassen. Die Partikel werden dabei fein verteilt, gleichmäßig auf den Porenwänden abgeschieden. Im Vergleich zur Tauchbeschichtung (vgl. Kapitel 5.1.1, Bild 5.2) werden mittels EPD etwas mehr Partikel eingelagert. Dennoch wird durch die EPD keine signifikante Verstärkung der Barrierschicht oder eine Verfüllung erzielt, so dass die Imprägnierung als nicht ausreichend angesehen wird, um die Korrosionsschutzwirkung der Schicht zu verbessern.

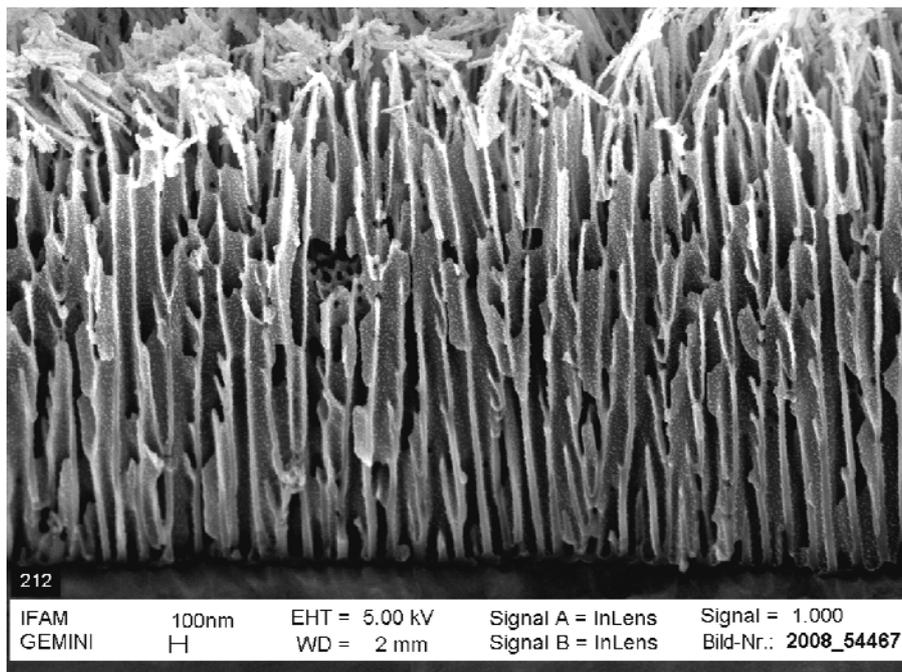


Bild 5.5: FEREM-Aufnahme einer Kryobruchfläche einer MPAA-Schicht, ($dE/dt=300$ mV/s, Gesamtanodisierungsdauer 600 s) auf AA 1050, imprägniert mit partikulärem SiO_2 -Sol (pH 9-10, Feststoffgehalt 1 %, Raumtemperatur), EPD mit 10 V, Sol-Ablass am Zellenboden, EPD-Zeit 60 min

5.2.2 Kommerziell erhältliche Dispersion

Die hier verwendete kommerziell erhältliche Dispersion LEVASIL[®]300/30% ist im Gegensatz zu den selbst synthetisierten partikulären Solen mit nur geringem Wasseranteil wässrig. Dadurch kann bei der EPD Wasserelektrolyse auftreten. Diese ist zu vermeiden, da sie zu ungleichmäßiger Schichtbildung durch Blasenbildung führen kann [126, 199]. Zudem wird der pH-Wert nahe der Anode durch Wasserelektrolyse reduziert und damit Gelbildung gefördert [168]. Um bei der EPD mit der kommerziell erhältlichen Dispersion die Neigung zur Wasserelektrolyse zu senken, wurden Vorversuche durchgeführt, um die Dispersion und die Spannung bei der EPD anzupassen. Dazu wurde die Dispersion mit Ethanol verdünnt, um den Wassergehalt zu reduzieren. Dabei zeigte sich, dass Zutropfen von LEVASIL[®]300/30% zu Ethanol zu sofortiger Ausflockung bzw. Gelbildung führt. Tropft man umkehrt Ethanol zu LEVASIL[®]300/30% zu, lassen sich auch nur sehr geringe Mengen zugeben bevor die Gelbildung einsetzt. Folglich war eine Vorverdünnung von LEVASIL[®]300/30% mit Wasser erforderlich, um die Gelierungsneigung durch die Verringerung des Feststoffgehaltes zu reduzieren. Auch im Falle von vorverdünntem LEVASIL[®]300/30% neigte die Mischung weniger zur Gelbildung, wenn die vorverdünnte Dispersion vorgelegt und dann Ethanol zugegeben wurde. Die Versuchsreihe zeigte, dass nur die Kombination eines Wasser:Ethanol-Masseverhältnisses von 1:2 mit einem Feststoffgehalt von 1 % und einer Spannung von 0,5 V für EPD-Untersuchungen in Frage kommen. Mischungen mit einem höheren Feststoff- oder Ethanolgehalt gelieren zu schnell. In Mischungen mit höherem Wassergehalt tritt auch bei einer Spannung von 0,5 V schon sichtbare Gasblasenbildung auf. Mit der angepassten Dispersion auf Basis von LEVASIL[®]300/30% wurde zum Vergleich mit der EPD auch eine Tauchbeschichtung durchgeführt. Die FEREM-Aufnahmen einer Kryo-

bruchfläche einer derartig imprägnierten Anodisierschicht (vgl. Bild 5.6) zeigen, dass mit dieser Vorgehensweise SiO_2 -Partikel fein verteilt an den Porenwänden eingelagert werden.

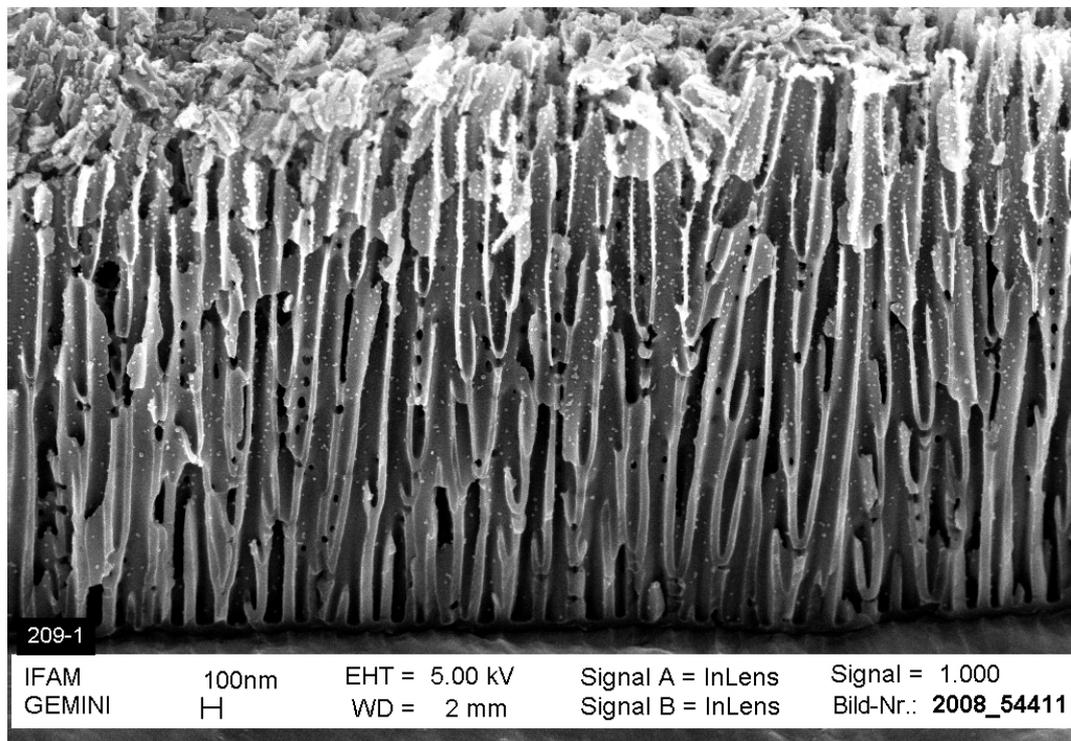


Bild 5.6: FEREM-Aufnahmen einer Kryobruchfläche einer MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Gesamtanodisierungsdauer 600 s) auf AA 1050, imprägniert mit angepasstem LEVASIL[®]300/30% (Wasser:Ethanol-Masseverhältnis=1:2, Feststoffgehalt 1 %, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Sol-Ablass am Zellenboden, Tauchzeit 15 min

Die Einlagerung ist nicht über den gesamten Querschnitt der MPAA-Schicht homogen, sondern im oberflächennahen Bereich sind etwas mehr Partikel an den Porenwänden nachweisbar als im Porengrund.

Die Elektrophoretische Abscheidung von SiO_2 -Partikeln aus dem angepassten LEVASIL[®]300/30% führt zu einer gleichmäßig verteilten Abscheidung von Partikeln auf den Porenwänden der MPAA-Schicht über den gesamten Oxidquerschnitt (vgl. Bild 5.7). Im Vergleich zur Tauchbeschichtung führt die EPD zwar nicht zu einer deutlich verstärkten Einlagerung von Partikeln in den oberflächennahen Bereichen der Anodisierschicht, erhöht aber leicht die Einlagerung von Partikeln in den Porengrund. Dies wird auf das angelegte elektrische Feld und die daraus resultierende Triebkraft für die Wanderung der negativ geladenen SiO_2 -Partikel zur als Anode geschalteten Probe zurückgeführt.

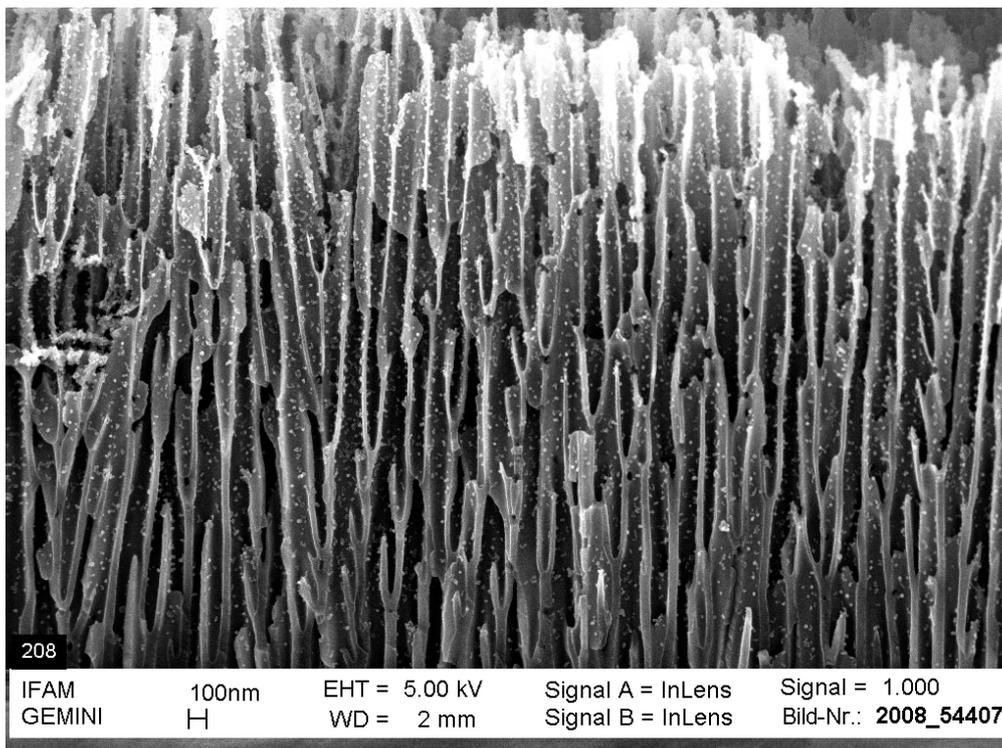


Bild 5.7: FEREM-Aufnahme einer Kryobruchfläche einer MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Gesamtanodisierungsdauer 600 s) auf AA 1050, imprägniert mit angepasstem LEVASIL[®]300/30% (Wasser:Ethanol-Masseverhältnis=1:2, Feststoffgehalt 1 %, Raumtemperatur), EPD mit 0,5 V, Sol-Ablass am Zellenboden, EPD-Zeit 15 min

5.2.3 Vergleichende Bewertung der EPD

Die EPD führt im Vergleich zur Tauchbeschichtung im Falle partikulärer Sole zu einer leicht verstärkten Einlagerung von Partikeln. Mit der angepassten kommerziellen SiO₂-Dispersion wird im oberflächennahen Porenbereich keine Verstärkung der Einlagerung erzielt. Die EPD führt aber dazu, dass im Gegensatz zur Tauchbeschichtung auch die Porenwände im Porengrund eine vergleichbare Belegung mit Partikeln aufweisen wie die oberflächennahen Bereiche. Der Einfluss der EPD ist jedoch relativ gering. Bei der parallel verfolgten Tauchbeschichtung mit der unmodifizierten kommerziell erhältlichen wässrigen Dispersion (vgl. Kapitel 5.1.3) wurde aufgrund des wesentlich höheren Feststoffgehaltes dagegen mittels Tauchbeschichtung ein hoher Füllgrad der Poren im Porengrund erzielt, der für die angestrebte Verstärkung der Barrierschicht vielversprechender ist. Da zudem die Tauchbeschichtung für die Industrie aufgrund ihrer Einfachheit attraktiver ist, wird die EPD nicht weiter verfolgt. Alle im Weiteren beschriebenen Arbeiten wurden daher mit der kommerziell erhältlichen Dispersion LEVASIL[®]300/30% und durch Tauchbeschichtung durchgeführt

5.3 Charakterisierung der kommerziell erhältlichen SiO₂-Dispersion

Die Eigenschaften der ausgewählten SiO₂-Dispersion LEVASIL[®]300/30% wurden für die verschiedenen für die Imprägnierung verwendeten Zustände untersucht, um den Einfluss der Parameter auf die Imprägnierungsversuche (vgl. Kapitel 5.4) bewerten zu können.

5.3.1 pH-Wert und Zeta-Potential in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes

LEVASIL[®]300/30% weist im unverdünnten Zustand einen pH-Wert von 10 auf. Der Hersteller gibt Grenzen von 9,5 bis 10,5 an. Messungen an verschiedenen Chargen belegten, dass die pH-Werte alle in diesem pH-Bereich lagen. Durch Verdünnung auf Feststoffgehalte von 10 und 20 % wurde eine leichte Zunahme des pH-Wertes um bis zu 0,2 für Verdünnung auf einen Feststoffgehalt auf 20 % und um bis zu 0,3 für einen Feststoffgehalt von 10 % beobachtet. Diese Zunahme konnte bisher nicht erklärt werden, da die genaue Zusammensetzung der kommerziell erhältlichen Dispersion nicht bekannt ist.

Eine Verdünnung auf 1 % Feststoffgehalt ergab meist eine leichte Abnahme des pH-Wertes um bis zu 0,4. Diese Verringerung des pH-Wertes ist durch die Verdünnung und die daraus folgende Abnahme der Konzentration der OH⁻-Ionen zu erklären. Die geringe Änderung des pH-Wertes trotz der starken Verdünnung ist typisch für Pufferlösungen [200] (vgl. auch Kapitel 5.3.4).

Die Ergebnisse der Zeta-Potential-Messungen sind in Bild 5.8 in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes aufgetragen.

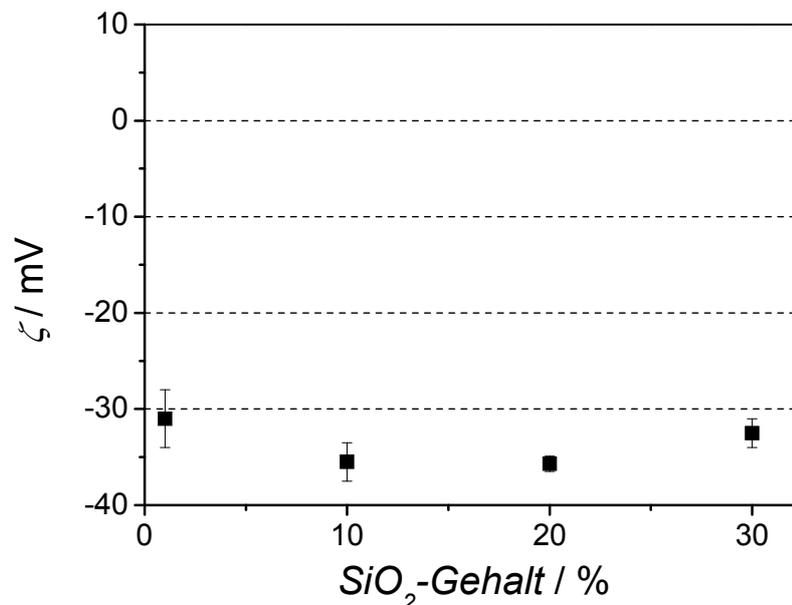


Bild 5.8: Zeta-Potential der Partikel in LEVASIL[®]300/30% (pH 10) verdünnt auf verschiedene Feststoffgehalte, T=25°C

Das Zeta-Potential schwankt etwas mit dem Feststoffgehalt, zeigt aber keine signifikante Abhängigkeit vom Feststoffgehalt. Die Verdünnung scheint also keinen deutlichen Einfluss zu haben. Dies steht in Übereinstimmung zu den Ergebnissen aus den pH-Messungen, da sich auch der pH-Wert durch die Verdünnung nur gering ändert. Das Zeta-Potential ist erwartungsgemäß bei diesen pH-Werten negativ, da an der Oberfläche von Siliziumoxid in Wasser immer Kieselsäuregruppen vorliegen [182] die durch Reaktion mit Hydroxidionen deprotoniert werden können [201].

5.3.2 Viskosität und Dichte in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes

In Bild 5.9 sind die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Ergebnisse der Viskositätsmessungen in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt aufgetragen. Da die Ergebnisse

gut reproduzierbar sind und nur geringe Schwankungen aufweisen sind die Standardabweichungen relativ klein. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Viskosität, wie zu erwarten [87], mit steigendem Feststoffgehalt zunimmt.

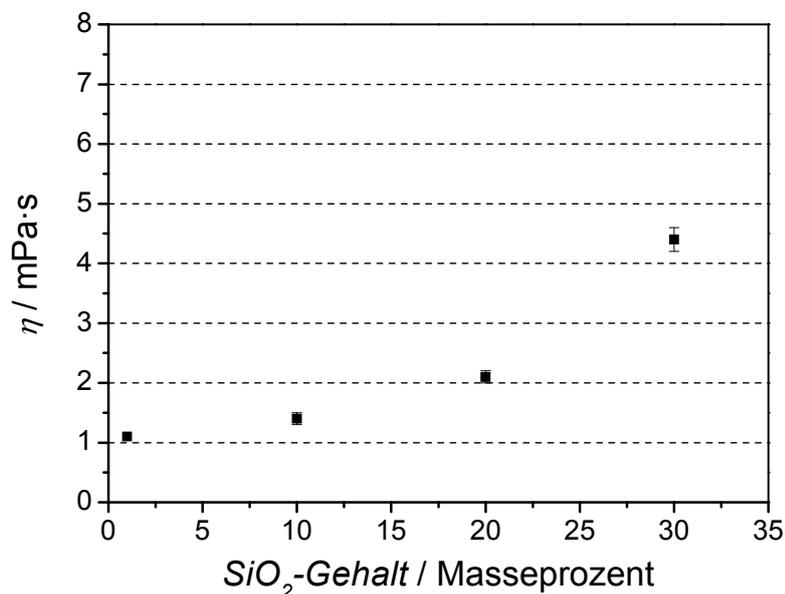


Bild 5.9: Viskosität von LEVASIL[®]300/30% (pH 10) verdünnt auf verschiedene Feststoffgehalte, T=25°C

Die Gesamtdichte der Dispersion nimmt durch Zugabe von Wasser ab. Die Dichte in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Dichte von LEVASIL[®]300/30% (pH 10) verdünnt auf verschiedene Feststoffgehalte, Raumtemperatur

Feststoffgehalt / %	Dichte / g/cm ³
1	1,01
10	1,06
20	1,13
30	1,21

5.3.3 Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur

In Bild 5.10 ist die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur für LEVASIL[®]300/30% im Ausgangszustand mit 30 % Feststoffgehalt und verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt gezeigt. Die Viskositätsmessungen waren sehr gut reproduzierbar und die Streuungen waren gering, so dass auch die eingezeichneten Standardabweichungen klein sind.

Die Viskosität der Dispersionen sinkt für beide Feststoffgehalte deutlich mit steigender Temperatur und die prozentuale Abnahme ist für beide Feststoffgehalte etwa gleich groß.

Die Viskositätsänderung durch die Temperatur kann durch zwei gegenläufige Effekte bestimmt sein [87]. Zum einen nimmt die Viskosität des Lösungsmittels mit steigender Temperatur ab und bedingt dadurch eine Abnahme der Viskosität der Dispersion mit zunehmender Temperatur. Zum anderen wird durch Erhöhung der Temperatur das Verdampfen von Lösungsmittel beschleunigt. In der Folge nimmt der Feststoffgehalt der Dispersion und folglich (vgl. Kapitel 5.3.2) auch die Viskosität der Dispersion zu. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen waren die Messzeiten kurz und die Temperaturen moderat. Darum ist der Effekt durch die Verdunstung des Lösungsmittels im Vergleich zur Abnahme der Viskosität des Lösungsmittels zu vernachlässigen und es ergibt sich die beobachtete Verringerung der Viskosität der Dispersion mit steigender Temperatur.

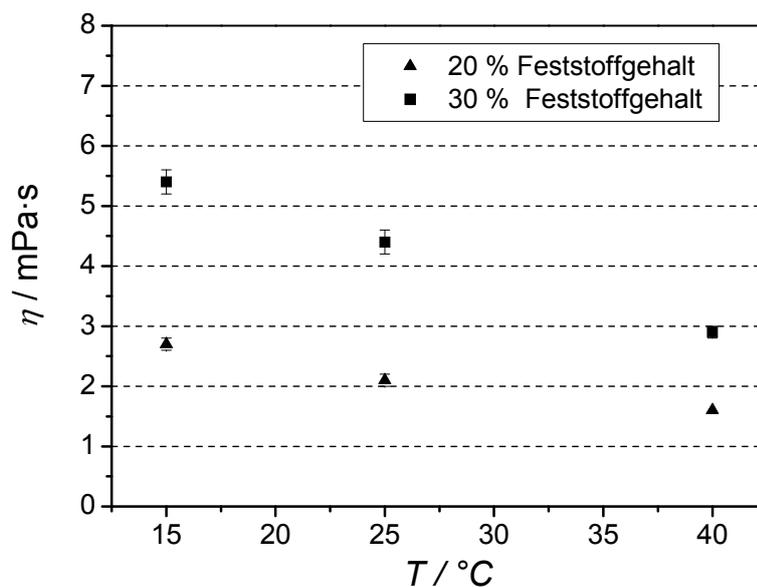


Bild 5.10: Viskosität von LEVASIL[®]300/30% (pH 10) und LEVASIL[®]300/30% (pH 10) verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur

5.3.4 pH-Wert von LEVASIL[®]300/30% unter Säurezugabe

Der pH-Wert von LEVASIL[®]300/30% in Abhängigkeit von der Menge zugegebener Salpetersäure (10 %ig) ist in Bild 5.11 normiert auf 100 g Grundmenge LEVASIL[®]300/30% für zwei verschiedene Chargen der Dispersion aufgetragen.

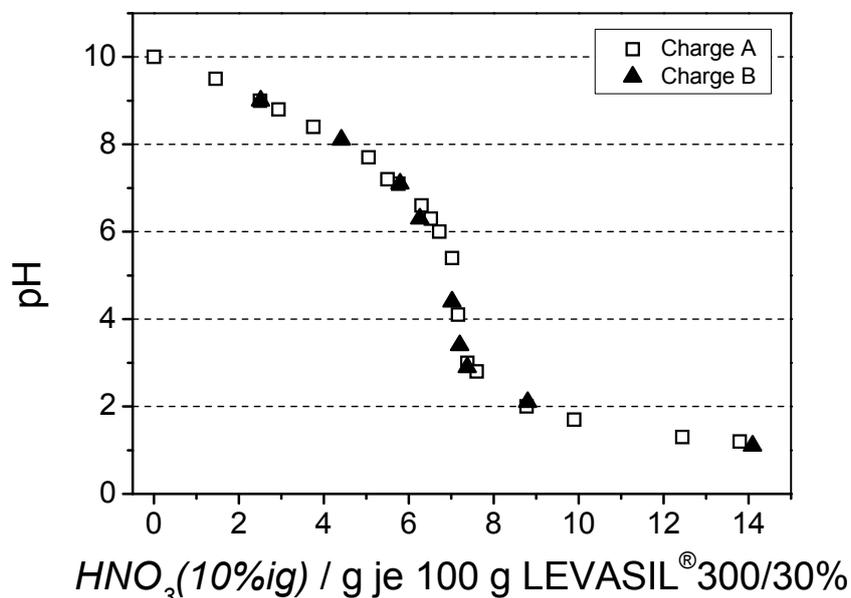


Bild 5.11: pH-Wert in Abhängigkeit der Säurezugabe auf jeweils 100 g LEVASIL[®]300/30%, Raumtemperatur

Es zeigt sich dabei, dass die pH-Änderung für die zwei verschiedenen verwendeten LEVASIL[®]300/30% Chargen gut reproduzierbar ist. Der Verlauf der Kurve, auch wenn nicht titriert wurde, sondern mehrere Ansätze mit jeweils einer definierten Menge Säure hergestellt wurden, entspricht einer Titrationskurve einer schwachen Base mit einer starken Säure, also einer gepufferten Lösung (vgl. z.B. [200, 202]). Bei Zugabe der Säure zur Dispersion ändert sich der pH-Wert zunächst nur wenig, da deprotonierte Kieselsäuregruppen mit den H_3O^+ -Ionen der Säure reagieren können und somit als Puffer wirken. Ohne Puffer, also bei der Titration einer reinen starken Base mit einer reinen starken Säure (bzw. starken Säure mit einer starken Base), würden die H_3O^+ -Ionen der Säure nur mit den OH^- -Ionen der Base zu Wasser reagieren, bis durch die Zugabe der Äquivalenzpunkt erreicht ist, das heißt die gleiche Stoffmenge Säure und Base vorliegen. Im Falle der Titration einer starken Säure mit einer starken Base (bzw. starken Base mit einer starken Säure) liegt der Äquivalenzpunkt folglich bei einem pH-Wert von 7. Wird dagegen wie hier zu einer gepufferten basischen Lösung eine starke Säure zugegeben, reagieren die H_3O^+ -Ionen auch mit dem Puffer, bis dieser verbraucht ist. Zu Beginn der Titration bzw. bei niedriger Säurezugabe stehen also folglich weniger H_3O^+ -Ionen für die Neutralisation der OH^- -Ionen zur Verfügung und der pH-Wert ändert sich zunächst nur langsam. Erst wenn der Puffer durch Titration bzw. eine höhere Menge an zugegebener Säure verbraucht ist und folglich nur noch OH^- -Ionen mit den H_3O^+ -Ionen reagieren können, ändert sich der pH-Wert wie im Fall ohne Puffer-Lösung. Durch den Puffer wird auch der Äquivalenzpunkt zu niedrigeren pH-Werten verschoben.

5.3.5 Zeta-Potential in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die Messung des Zeta-Potentials beruht auf der elektrophoretischen Bewegung der Teilchen unter Anlegung einer elektrischen Spannung. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit des ursprünglichen LEVASIL®300/30% (3,5 mS/cm), sind die Ströme während der Messung sehr hoch, die Probe erwärmt sich, Gasblasenbildung tritt auf und die Messung wird verfälscht. Folglich sind insbesondere Messungen in Abhängigkeit des pH-Wertes mit dem ursprünglichen LEVASIL®300/30% nicht durchführbar, da die Säurezugabe die Leitfähigkeit noch weiter erhöht. Darum wurde die Dispersion vor der Säurezugabe auf Feststoffgehalte von 1, 10 und 20 % vorverdünnt, bevor die Säurezugabe erfolgte. In Bild 5.12 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt.

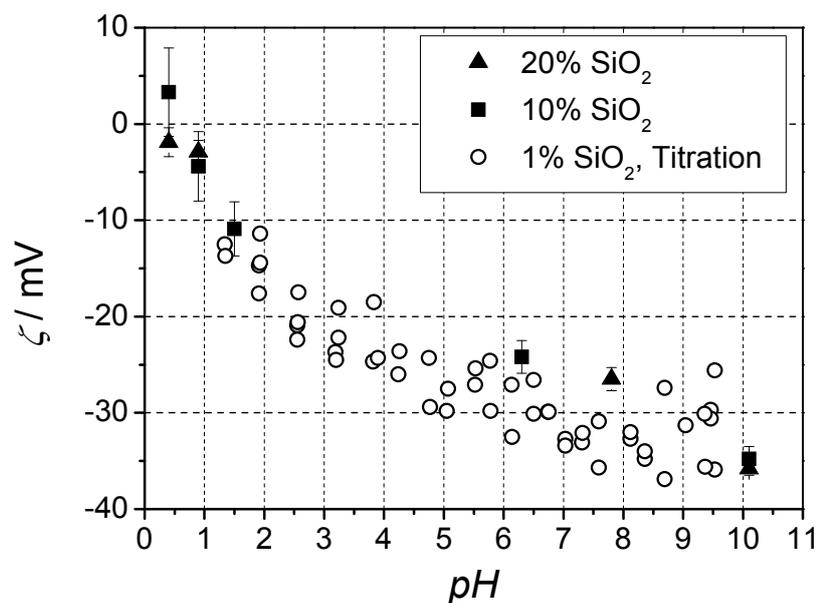


Bild 5.12: Zeta-Potential der Partikel in LEVASIL®300/30% verdünnt auf 20, 10 und 1 % Feststoffgehalt in Abhängigkeit vom pH-Wert (pH-Einstellung durch Zugabe von Salpetersäure), T=25°C

Wie nach den Zeta-Potential-Messungen für verdünnte Dispersionen (vgl. 5.3.1) zu erwarten war, ist auch das Zeta-Potential für verschiedene pH-Werte unabhängig von der Verdünnung. Der Betrag des Zeta-Potentials nimmt mit dem pH-Wert ab und ist durch die mit abnehmendem pH-Wert zunehmende Protonierung der Oberflächengruppen zu erklären. Der isoelektrische Punkt wird selbst bei einem pH-Wert von 0,9 noch nicht erreicht, obwohl in der Literatur meist der isoelektrische Punkt für SiO₂-Sole und Dispersionen [90, 168, 181-185] um einen pH von 2 angegeben wird. Es ist aber bekannt, dass Zusätze und Verunreinigungen den isoelektrischen Punkt verschieben können [181]. Bei einem pH-Wert von 0,4 kann aufgrund der Streuung der Messwerte und der Unterschiede für die verschiedenen Feststoffgehalte nicht ausgesagt werden, ob die Partikel eine positive oder negative Oberflächenladung aufweisen. Die Oberflächenladung ist aber sicher sehr gering. Aufgrund dieser Ergebnisse kann demnach nicht geschlossen werden, ob ein isoelektrischer Punkt für LEVASIL®300/30% existiert oder sich die Partikel nicht umladen lassen.

Insbesondere für niedrige pH-Werte und Feststoffgehalte von 10 und 20 % konnte das vom Gerät für eine als qualitativ gute Messung geforderte Signal-Rausch-Verhältnis nicht immer

erfüllt werden. Generell ist die Streulichtintensität für sehr kleine SiO_2 -Partikel schon sehr gering. Bei niedrigen pH-Werten und geringer Vorverdünnung ist die Leitfähigkeit relativ hoch und es muss mit sehr niedrigen Spannungen gearbeitet werden, um eine starke Erwärmung zu vermeiden. Bei niedrigen Spannungen ist aber auch das elektrische Feld niedriger und die Partikel bewegen sich weniger, wodurch die Signalausbeute gering ist. Insbesondere bei niedrigen Zeta-Potentialen bewegen sich die Partikel aufgrund der niedrigen Oberflächenladung zudem kaum noch, was zu einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis beiträgt. Da die Phasenverschiebung zwischen Referenzstrahl und gestreutem Lichtstrahl wie erwartet war, werden die Messungen dennoch als ausreichend belastbar für Abschätzungen des Zeta-Potentials angesehen.

5.3.6 Viskosität und Dichte in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die Viskosität wurde soweit möglich 1 h, 3 h, 5 h und ca. 23 h nach Fertigstellung des Ansatzes gemessen. In Bild 5.13 und Bild 5.14 sind die Ergebnisse der Viskositätsmessungen der Dispersionen in Abhängigkeit von pH-Wert und Zeit gezeigt.

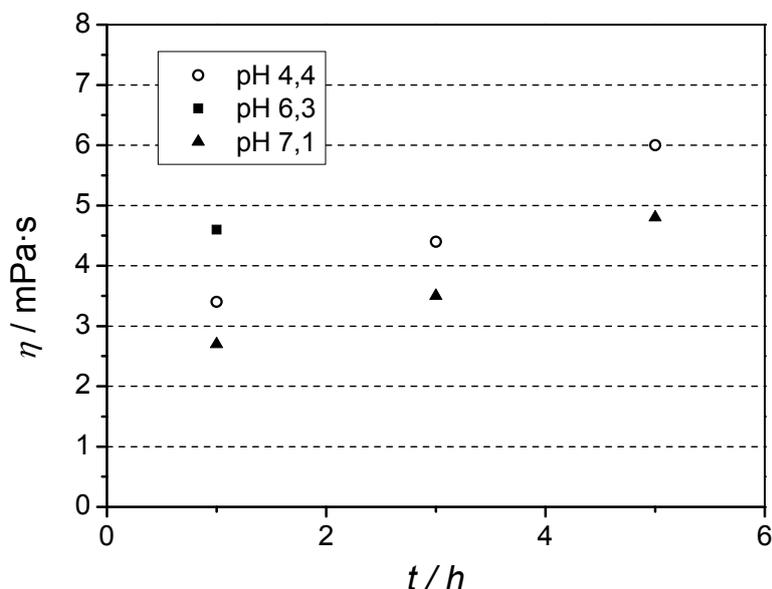


Bild 5.13: Viskosität von LEVASIL[®]300/30%, eingestellt auf verschiedene pH-Werte durch Zugabe von zehnpromzentiger Salpetersäure, in Abhängigkeit der Zeit nach Säurezugabe, schnelle Gelbildung, T=25°C

Die Darstellung in zwei Diagrammen wurde gewählt, da die Gelbildung verschieden schnell und stark einsetzte und die Veränderungen so besser zu erkennen sind. So nimmt die Viskosität von Dispersionen mit pH- Werten von 4,4, 6,3 und 7,1 innerhalb von 5 Stunden deutlich zu (vgl. Bild 5.13). Die Dispersion mit einem pH-Wert von 6,3 war bereits nach 3 Stunden so viskos, dass eine Messung mit der üblichen Messroutine nicht mehr möglich war, da diese nur eine Messung bis zu einer Viskosität von 16 mPas zulässt und die Viskosität der Dispersion bereits darüber lag. Alle drei Dispersionen waren nach 24 Stunden geliert. Dagegen nimmt die Viskosität der Dispersionen mit pH-Werten $\leq 3,4$ und $\geq 8,1$ auch innerhalb eines Tages nicht oder nur gering zu und die Dispersionen zeigen innerhalb mehrerer Tage keine deutliche Gelbildung (Bild 5.14).

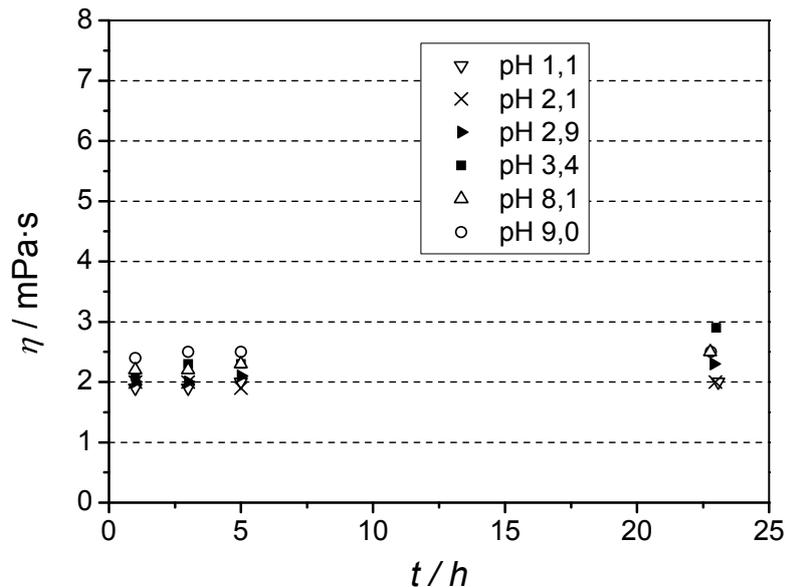


Bild 5.14: Viskosität von LEVASIL[®]300/30%, eingestellt auf verschiedene pH-Werte durch Zugabe von zehnpromentiger Salpetersäure, in Abhängigkeit der Zeit nach Säurezugabe, langsame Gelbildung, T=25°C

Diese Tendenzen zu Gelbildung stimmen mit den Herstellerangaben überein [175]. Aufgrund der DLVO-Theorie (vgl. Kapitel 2.6.1) würde jedoch das Stabilitätsminimum um den isoelektrischen Punkt erwartet, der für LEVASIL[®]300/30% wie in Kapitel 5.3.5 gezeigt, falls er existiert, bei einem pH-Wert kleiner als 0,9 liegt. Es spielen jedoch für die Stabilität der SiO₂-Dispersion noch weitere Effekte eine Rolle. Der isoelektrische Punkt von SiO₂ liegt meist bei einem pH von etwa 2 [90, 181-185] und dennoch wird das Stabilitätsminimum bei etwa pH 3 bis 5 beobachtet [182]. Die Stabilität bei pH 2-3 wird dadurch begründet, dass die Partikel an der Oberfläche Polykieselsäureketten aufweisen, die das Sol stabilisieren [183]. Die Instabilität in einem pH-Bereich von 3 bis 5 lässt sich durch die Bildung von Siloxanbindungen zwischen den Partikeln erklären. Dies ist möglich, da die Oberflächenladung immer noch relativ gering ist und zudem im Gegensatz zu niedrigen pH-Werten genügend Hydroxidionen vorliegen, die als Katalysator für die Bildung der Bindungen erforderlich sind [181, 182]. Bei höheren pH-Werten (ab pH 6) bis zur Auflösung von SiO₂ im stark alkalischen pH-Bereich ist dann aber das Zeta-Potential der Partikel so hoch, dass die Dispersion gemäß der DLVO-Theorie stabilisiert ist. [181, 182]. Zwar stimmen die Beobachtungen der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht exakt mit den Beschreibungen in der Literatur überein, dennoch sind die Tendenzen vergleichbar. Es ist aber zu berücksichtigen, dass Unterschiede in der Zusammensetzung des Soles bzw. der Dispersion, wie die Elektrolytkonzentration und die Wertigkeit der Gegenionen die Stabilität durch Veränderung der Doppelschichtdicke beeinflussen können [84]. Die exakte Zusammensetzung von LEVASIL[®]300/30% ist nicht bekannt, daher ist es möglich, dass Zusätze und/oder Verunreinigungen den Stabilitätsbereich etwas verschieben.

Für die Imprägnierungen wurden Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 20 % und pH-Werten von $1,0 \pm 0,2$, $3,0 \pm 0,2$ und $8,0 \pm 0,2$ verwendet. Viskositätsuntersuchungen ergaben für alle drei pH-Werte 30 min nach Herstellung der Dispersionen eine Viskosität von

1,5 ± 0,1 mPas, die sich im Laufe eines Tages nicht signifikant verändert. Die Dichte dieser Dispersionen war ebenfalls unabhängig vom pH-Wert und betrug 1,13 g/cm³.

5.3.7 Zusammenfassende Betrachtung der Charakterisierung der Dispersion LEVASIL[®]300/30%

Verdünnung der Dispersion:

- Geringe Beeinflussung des pH-Wertes
- Keine signifikante Änderung des Zeta-Potentials
- Deutliche Abnahme der Viskosität mit dem Feststoffgehalt

Temperatur:

- Deutliche Abnahme der Viskosität mit zunehmender Temperatur

Säurezugabe:

- LEVASIL[®]300/30% zeigt den für gepufferte Lösungen typischen pH-Verlauf.
- Der Betrag des Zeta-Potentials nimmt durch Säurezugabe ab. Der isoelektrische Punkt wird bis zu einem pH-Wert von 0,9 nicht erreicht.
- Die Viskosität nimmt mindestens in dem pH-Bereich zwischen 4,4 und 7,1 schnell mit der Zeit zu. Für pH-Werte ≤ 3,4 und ≥ 8,1 nimmt die Viskosität innerhalb eines Tages nur gering zu und deutliche Gelbildung wird frühestens nach einigen Tagen beobachtet.

5.4 Untersuchung der Parameter bei der Imprägnierung von MPAA-Schichten mit der kommerziell erhältlichen SiO₂-Dispersion

Um eine gezielt steuerbare, gleichmäßige Imprägnierung der Anodisierschicht zu erreichen, ist ein Verständnis des Imprägniermechanismus notwendig. Daher wurden die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Imprägnierung untersucht. Die Untersuchungen der Parameter wurden „nass in nass“ durchgeführt. Diese Verfahrensvariante wurde gewählt, da dies den industriellen Bedingungen für den Prozess entspricht. Für alle Versuche wurde die kommerziell erhältliche SiO₂-Dispersion LEVASIL[®]300/30% verwendet. Alle Proben außer denen für die Versuche mit reduzierter Schichtdicke wurden mit einer Haltezeit von 420 s anodisiert und weisen Schichtdicken von etwa 3,5 µm auf. Die zunächst zu Grunde gelegten Parameter sind eine Ziehgeschwindigkeit von 15 mm/min, eine Tauchzeit von 1 min, eine unverdünnte, nicht modifizierte Dispersion und Tauchbeschichtung bei Raumtemperatur. In den verschiedenen Untersuchungen wurden die Parameter einzeln variiert und ansonsten die Standardparameter belassen. Für die Untersuchungen mit verschiedenen Temperaturen der Dispersion und verschiedenen pH-Werten wurde die Dispersion so verdünnt, dass der Endfeststoffgehalt 20 % betrug.

5.4.1 Einfluss der Ziehgeschwindigkeit

Makroskopische Oberflächenaufnahmen von Proben, die mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten aus der Dispersion herausgezogen wurden, sind in Bild 5.15 gezeigt. Die niedrigste

Ziehgeschwindigkeit (7,5 mm/min) führt bis auf die ausgeprägte Tropfkante zu optisch homogen wirkenden imprägnierten MPAA-Schichten (vgl. Bild 5.15 links). Auch mit einer Ziehgeschwindigkeit von 15 mm/min lassen sich gleichmäßige Schichten erzielen (vgl. Bild 5.15, Mitte-links), aber es werden auch Schichten erzeugt, die im unteren Probenbereich einen dickeren weißen Belag aufweisen (vgl. Bild 5.15, Mitte-rechts). Proben, die noch zügiger mit 30 mm/min aus dem Sol herausgezogen wurden, zeigen über die ganze Probe eine etwas unregelmäßige, dick scheinende Belagsbildung (vgl. Bild 5.15 rechts).

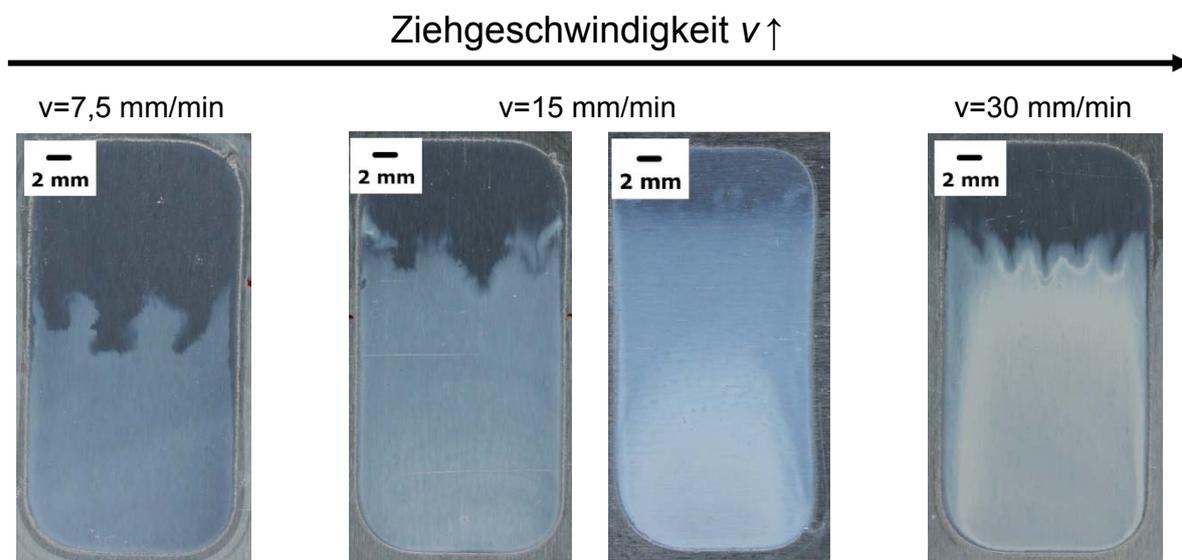


Bild 5.15: Makroskopische Oberflächenaufnahmen von MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten, Tauchzeit 1 min

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche ermöglichen eine genauere Beurteilung der Schichten. In Bild 5.16 sind Oberflächenaufnahmen, der mit 7,5 mm/min herausgezogenen Probe gezeigt.

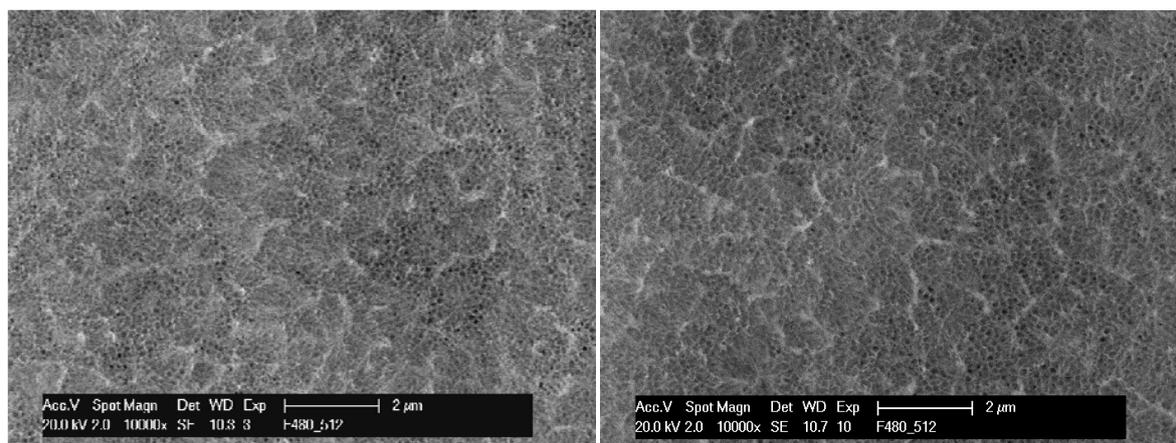


Bild 5.16: REM-Aufnahmen der Oberfläche von einer MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, unversiegelt (links); imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 7,5 mm/min, Tauchzeit 1 min, (rechts)

Das linke Bild wurde im oberen, nicht imprägnierten Bereich aufgenommen, das rechte Bild an einer imprägnierten Stelle. Es sind keine Unterschiede in der Oberflächenmorphologie zu erkennen und die Poren sind sowohl im nicht versiegelten als auch im versiegelten Bereich offen.

Die Oberfläche der in Bild 5.15 Mitte-links gezeigten mit 15 mm/min Ziehgeschwindigkeit herausgezogenen Probe, weist ebenfalls im imprägnierten Bereich eine offene Porenstruktur auf (vgl. Bild 5.17).

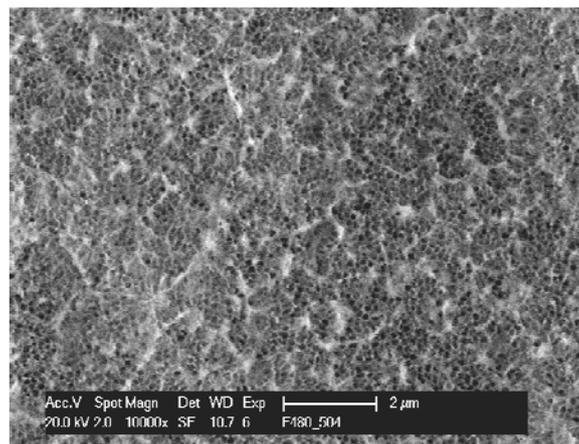


Bild 5.17: REM-Aufnahme der Oberfläche von einer nach Imprägnierung makroskopisch gleichmäßigen MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min

Das inhomogene Erscheinungsbild, der in Bild 5.15 Mitte-rechts gezeigten Probe, bestätigt sich auch in den REM-Untersuchungen. In Bild 5.18 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche dieser Probe gezeigt. Im oberen Bereich, der ein vergleichbares Erscheinungsbild aufweist wie die Probe in Bild 5.15 Mitte-links, liegt wieder die offene Porenstruktur vor (vgl. Bild 5.18 links). Dagegen ist im unteren Probenbereich noch eine gewisse Struktur erkennbar, aber offene Poren sind nicht mehr nachweisbar (vgl. Bild 5.18 rechts).

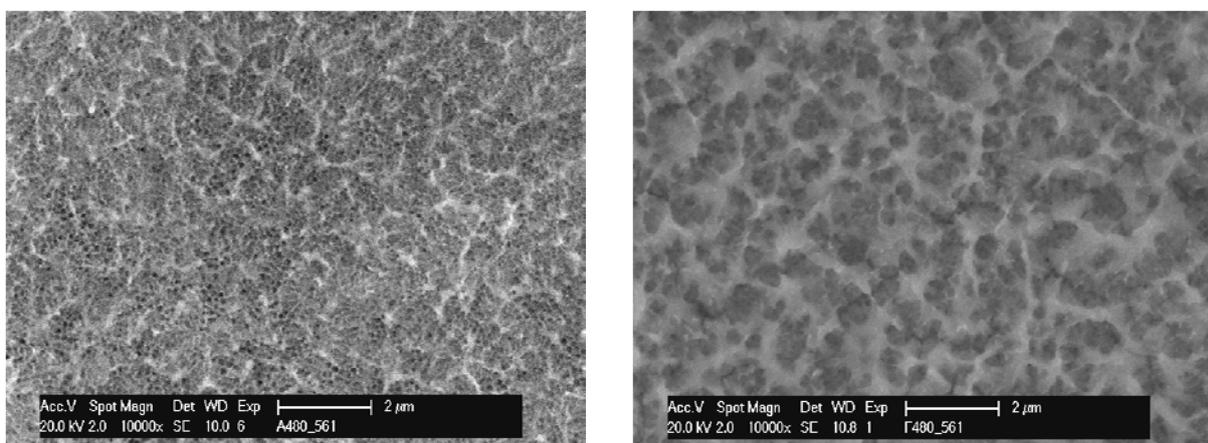


Bild 5.18: REM-Aufnahmen der Oberfläche von einer nach Imprägnierung makroskopisch ungleichmäßigen MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min

Die Oberfläche der mit einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm/min herausgezogenen Probe weist keine offenen Poren auf. In einigen Bereichen ist noch eine Struktur erkennbar (vgl. Bild 5.19 links). An anderen Stellen bilden sich rissige Schichten auf der Oberfläche der Anodisierschicht aus (vgl. Bild 5.19 rechts).

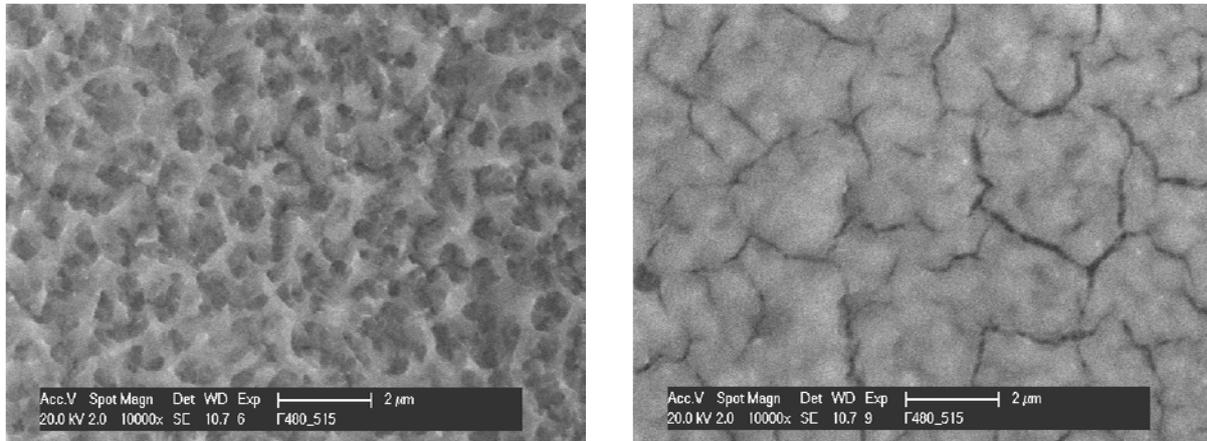


Bild 5.19: REM-Aufnahmen der Oberfläche von einer nach Imprägnierung makroskopisch ungleichmäßigen MPAA-Schicht (dE/dt=300 mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 30 mm/min, Tauchzeit 1 min

In Bild 5.20 sind FEREM-Aufnahmen typischer Kryobrüche für die verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten gezeigt. Die Kryobrüche der mit 15 mm/min herausgezogenen Proben wurden immer aus Proben mit makroskopisch homogener Oberfläche angefertigt.

Eine Einlagerung von Partikeln in die Poren der Anodisierschicht ist für alle Ziehgeschwindigkeiten nachweisbar und deutlich abhängig von dieser. Mit der niedrigsten verwendeten Ziehgeschwindigkeit (7,5 mm/min) werden die Poren im Porengrund bis zu einer Porenhöhe von etwa einem knappen Mikrometer mit SiO₂-Partikeln gefüllt. Dabei sind nicht nur die Wände belegt, sondern auch das Porenvolumen ist deutlich, wenn auch nicht vollständig verfüllt. Eine Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit auf 15 mm/min führt dazu, dass die Poren mit einer ähnlichen Füllichte deutlich höher verfüllt sind. Eine weitere Steigerung der Ziehgeschwindigkeit auf 30 mm/min bewirkt eine weitere Zunahme der Porenfüllung. Die Poren werden dabei genauso dicht gefüllt wie mit niedrigerer Ziehgeschwindigkeit, aber die Poren sind über die gesamte Dicke der MPAA-Schicht verfüllt und es bildet sich eine Schicht auf der Oberfläche der Anodisierschicht aus. Die obere Füllgrenze ist bei keiner Ziehgeschwindigkeit eine exakte Linie, aber dennoch kann man die Füllhöhe im Kryobruchbild abschätzen. Zwischen Proben, die mit der gleichen Ziehgeschwindigkeit imprägniert wurden, variiert die Füllhöhe auch immer von Probe zu Probe. So beträgt zum Beispiel für eine Ziehgeschwindigkeit von 15 mm/min der größte beobachtete Unterschied in der Porenverfüllung zwischen zwei Proben circa 0,9 µm. Diese Schwankung ist deutlich, wird aber als tolerierbar bewertet, da sich in industrienahen Verfahren kaum perfekte Anodisierschichten und folglich auch nicht perfekte Imprägnierungen erzielen lassen. So werden zum Beispiel beim Färben durch die Einlagerung von Farbpigmenten in die porösen Anodisierschichten auch Schwankungen in der Farbintensität toleriert [203, 204].

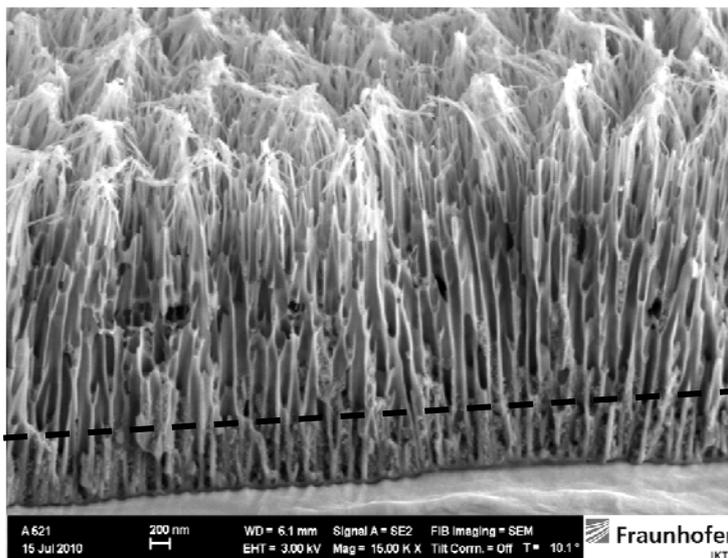
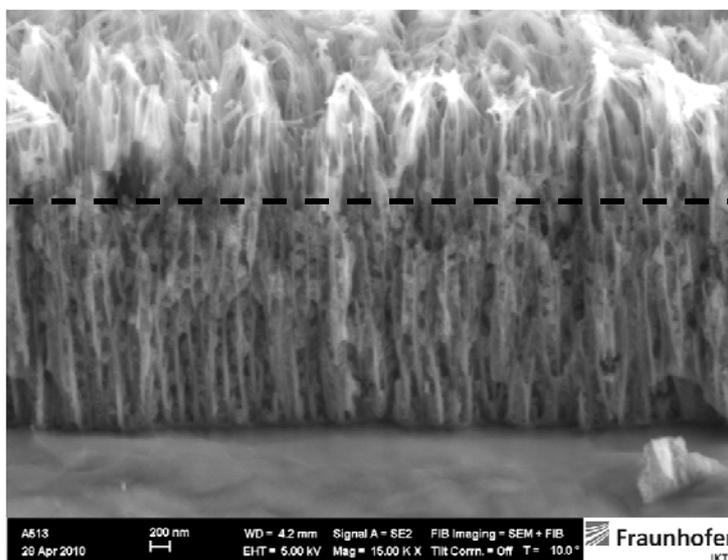
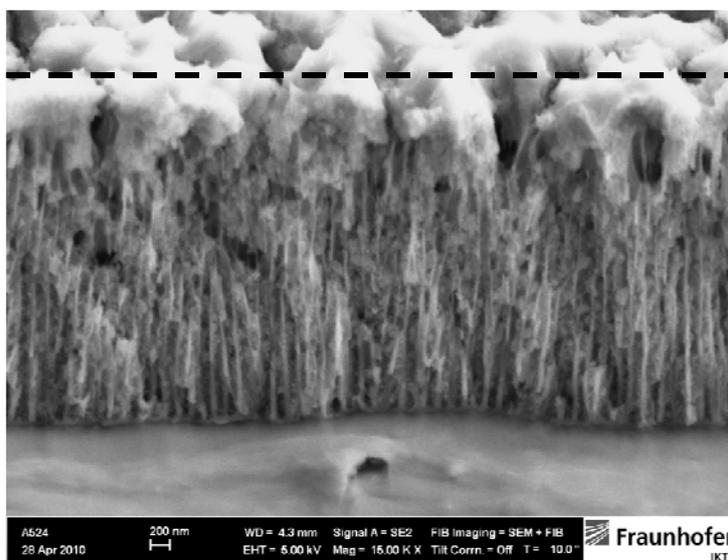
Ziehgeschwindigkeit $v \uparrow$ $v=7,5$ mm/min $v=15$ mm/min $v=30$ mm/min

Bild 5.20: FEREM-Aufnahmen von Kryobruchflächen von MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten, Tauchzeit 1 min, die gestrichelten Linien heben die Porenfüllhöhe hervor

Trotz der Schwankungen zwischen verschiedenen unter gleichen Bedingungen imprägnierten Proben, wird der optische Eindruck der steigenden Füllhöhe mit der Ziehgeschwindigkeit auch bestätigt, wenn man die Kryobruchbilder von mehreren (zwei bis vier) Proben pro Zustand auswertet. Dafür wurde jeweils die Füllhöhe abgeschätzt und daraus die mittlere Füllhöhe und die Standardabweichung für jeden Zustand errechnet und über der Ziehgeschwindigkeit aufgetragen (vgl. Bild 5.21). Trotz der relativ hohen Standardabweichungen, die sowohl die Schwankungen als auch die Messfehler einschließt, bestätigt sich der optische Eindruck aus den in Bild 5.20 gezeigten FEREM-Aufnahmen, dass die Füllhöhe mit der Ziehgeschwindigkeit zunimmt.

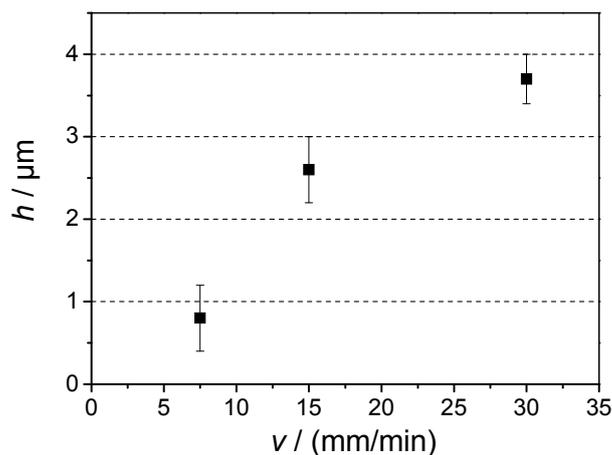


Bild 5.21: Füllhöhe der MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Tauchzeit 1 min

5.4.2 Einfluss der Tauchzeit

Um zu untersuchen, ob und wie sich eine längere Tauchzeit auf die Imprägnierung auswirkt, wurden Proben für 10 min in der Lösung gehalten, bevor sie mit 15 mm/min herausgezogen wurden. Die imprägnierten Oberflächen sind makroskopisch bis auf die Tropfkante homogen (vgl. Bild 5.22).



Bild 5.22: Makroskopische Oberflächenaufnahme einer MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 10 min

Die Tropfkanten verlaufen dabei gerade und zeigen im Gegensatz zu den kürzer imprägnierten Proben mit homogener Imprägnierung keine „Tropfnasen“ (vgl. Bild 5.15 Mitte-links und Bild 5.22) sondern einen eher geraden Verlauf, wie er an den kürzer getauchten Proben beobachtet wird, wenn die Imprägnierung über die Probe inhomogen war.

Mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen der Oberfläche wurde nachgewiesen, dass die Poren der Anodisierschicht nach der Imprägnierung offen sind und sich keine Unterschiede zu den in Bild 5.16 rechts gezeigten REM-Oberflächenaufnahmen der kürzer getauchten Probe erkennen lassen.

Anhand von FEREM-Aufnahmen von Kryobruchflächen der für 10 min imprägnierten Probe zeigt sich (vgl. Bild 5.23), dass die Poren vom Porengrund bis zu etwas mehr als der Hälfte der Anodisierschichtdicke mit Partikeln gefüllt sind.

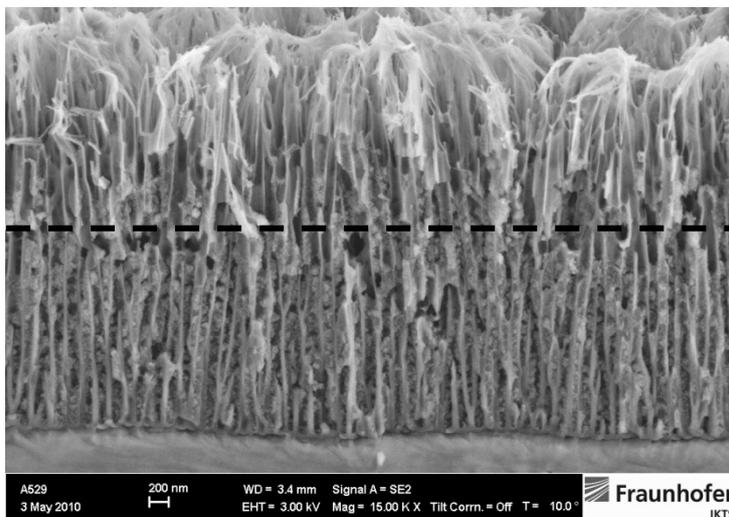


Bild 5.23: FEREM-Aufnahme einer Kryobruchfläche einer MPAA-Schicht (dE/dt=300 mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 10 min, die gestrichelte Linie hebt die Porenfüllhöhe hervor

Die Partikel sind dabei im unteren Bereich der Poren nicht nur an den Porenwänden verteilt, sondern füllen große Anteile des Porenvolumens aus. Im Vergleich der Kryobruchbilder von 1 min (vgl. Bild 5.20, Mitte) und 10 min getauchten Proben (vgl. Bild 5.23) zeigt sich für beide Tauchzeiten eine vergleichbare Füllichte und Füllhöhe. Mittelt man die Füllhöhe der zwei mittels Kryobrüchen untersuchten für 10 min imprägnierten Proben ergibt sich ein Wert von $2,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Für die kürzer getauchten Proben ergibt sich, wie bereits in Bild 5.21 dargestellt, eine Füllhöhe von $2,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Folglich sind, insbesondere, wenn man die bereits in Kapitel 5.4.1 diskutierten Schwankungen berücksichtigt, keine signifikanten Unterschiede für Tauchzeiten von 1 und 10 min zu erkennen. Der Einlagerungsmechanismus ist also in diesem Zeitbereich unabhängig von der Tauchzeit. Da der pH-Wert der Dispersion um 10 liegt und Aluminiumoxid nur in einem pH-Bereich von 4,5 bis 8,5 passiv ist [1, 5], wurde zunächst auch angenommen, dass bei längeren Tauchzeiten schon Aluminiumoxid von der Dispersion gelöst werden und die Imprägnierung beeinflussen kann. Eine gewisse Lösung des Aluminiumoxids kann zwar nicht ausgeschlossen werden, beeinflusst aber zumindest bei Tauchzeiten bis zu 10 min die Imprägnierung nicht.

5.4.3 Einfluss des Feststoffgehaltes der Dispersion

Makroskopisch wirken MPAA-Schichten, die mit Feststoffgehalten der Dispersion von 1 bis 20 % imprägniert wurden, homogen (vgl. Bild 5.24). An den mit der unveränderten Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 % imprägnierten Proben tritt, wie bereits in Kapitel 5.4.1 diskutiert, teilweise auch unregelmäßige Schichtbildung auf. Proben, die mit LEVASIL[®]300/30% mit Feststoffgehalten von 1 bis 20 % imprägniert wurden, weisen diese Inhomogenitäten nicht auf. Insbesondere Schichten, die mit einem Feststoffgehalt von 1 % imprägniert wurden, wirken deutlich weniger opaque als Schichten, die mit dem unverdünnten LEVASIL[®]300/30% imprägniert wurden. Zudem ist an diesen Schichten keine Tropfkante mehr zu erkennen. Das weniger opaque Aussehen deutet auf eine geringere Einlagerung von Partikeln bedingt durch den niedrigeren Feststoffgehalt hin. REM-Aufnahmen der Oberflächen zeigen, dass die Poren aller Proben mit Feststoffgehalten ≤ 20 % nach der Imprägnierung immer offen sind und die Oberflächen ein Erscheinungsbild aufweisen, wie es in Bild 5.17 für eine mit der ursprünglichen Dispersion imprägnierte Probe mit regelmäßiger Schichtausbildung gezeigt ist.

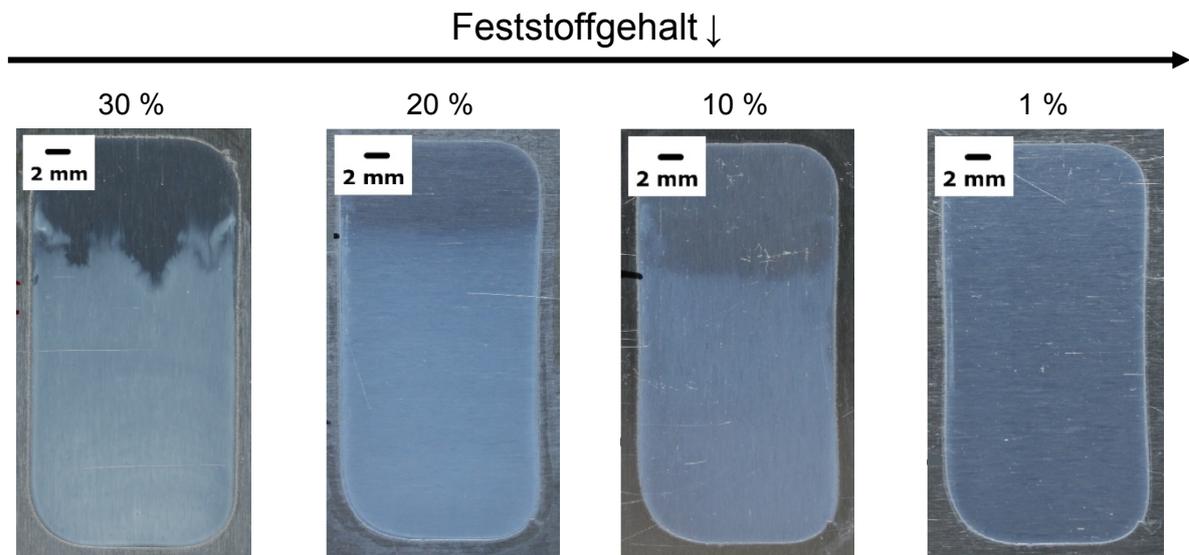


Bild 5.24: Makroskopische Oberflächenaufnahmen von MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur) und LEVASIL[®]300/30% (pH 10) verdünnt auf verschiedene Feststoffgehalte (Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min

In den FEREM-Aufnahmen der Kryobrüche von Proben, die mit einer Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 % imprägniert wurden (vgl. Bild 5.25 oben), sind bezüglich der Füllhöhe keine signifikanten Unterschiede zu den Proben zu erkennen, die mit einem höheren Feststoffgehalt von 30 % versiegelt wurden (vgl. Bild 5.20 Mitte). Die Füllhöhe ist aber geringer und scheint zunächst ungleichmäßiger als die Füllhöhe der mit unverdünntem LEVASIL[®]300/30% imprägnierten Probe. Bei genauerer Betrachtung ist festzustellen, dass die unregelmäßigere Imprägnierung darauf zurückzuführen ist, dass die Poren, die im oberen Bereich noch gefüllt sind, nicht über die gesamte Oxiddicke durchgehen. Diese inhomogene Füllhöhe wird in diesem Maß an den mit höherem Feststoffgehalt imprägnierten Proben nicht beobachtet, da auch die Poren, die über den gesamten Oxidquerschnitt

durchgängig sind, so hoch verfüllt sind, dass der Effekt der nicht durchgehenden Poren nicht mehr deutlich wird.

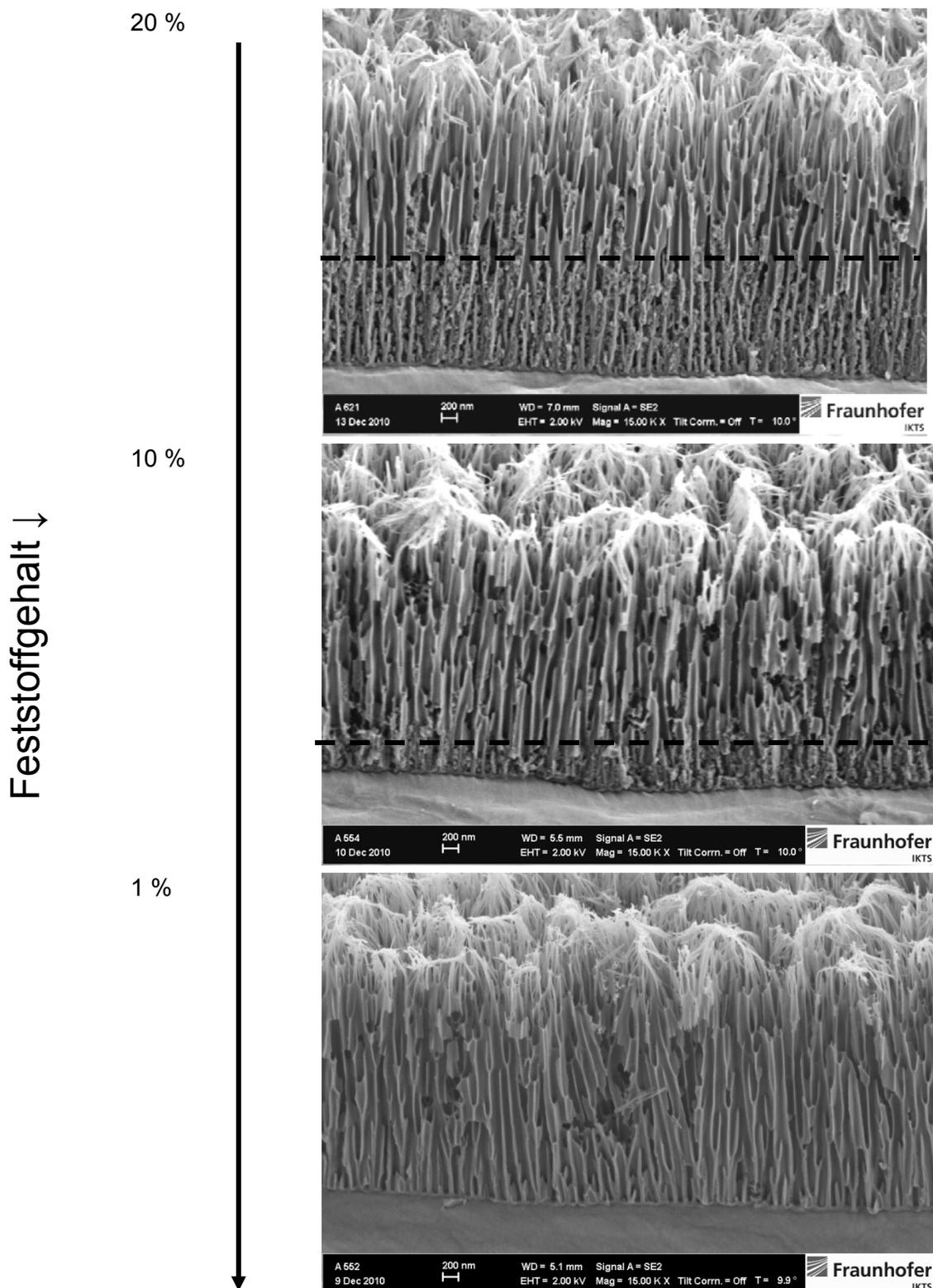


Bild 5.25: FEREM-Aufnahmen von Kryobrüchen von MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur) und LEVASIL[®]300/30% (pH 10) verdünnt auf verschiedene Feststoffgehalte (Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min, die gestrichelten Linien heben die Porenfüllhöhe hervor

Eine weitere Reduktion des Feststoffgehaltes auf 10 % führt zu einer weiteren Abnahme der Füllhöhe bei ebenfalls nicht signifikant veränderter Dichte der Versiegelung (vgl. Bild 5.25 Mitte). Auch an diesen Proben werden im oberen Bereich wieder Partikel in den Poren nachgewiesen, die nicht bis zum Porengrund durchgängig sind. Dabei wirkt die Füllhöhe nicht so unregelmäßig wie im Falle der Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 %. Dies ist darin begründet, dass die nicht durchgehenden Poren meist auf Höhe von einem Drittel bis zwei Drittel der Porengesamtdicke enden. Darum wirken die dort eingelagerten Partikel nach Imprägnierung mit der Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 % eher vereinzelt, da die mittlere Füllhöhe deutlich darunter liegt. Bei der Verwendung der Dispersion mit 20 % Feststoffgehalt liegt dagegen die mittlere Füllhöhe etwa im Bereich der nicht bis zum Porengrund durchgehenden Porenden, wodurch der unregelmäßige Eindruck entsteht. Nach Imprägnierung mit der Dispersion, die bis auf einen Feststoffgehalt von 1 % verdünnt wurde, können weder in den Poren noch auf der Oberfläche Partikel nachgewiesen werden (vgl. Bild 5.25 unten). Trotz der scheinbaren Unregelmäßigkeiten wird der anhand der makroskopischen Aufnahmen aus Bild 5.24 gewonnene Eindruck, dass die Imprägnierung mit dem Feststoffgehalt abnimmt, bestätigt. Dieser optische Eindruck wird weiter untermauert, wenn man die Kryobruhbilder von mindestens zwei Proben pro Zustand auswertet und die mittlere Füllhöhe und deren Standardabweichung über dem Feststoffgehalt aufträgt (vgl. Bild 5.26).

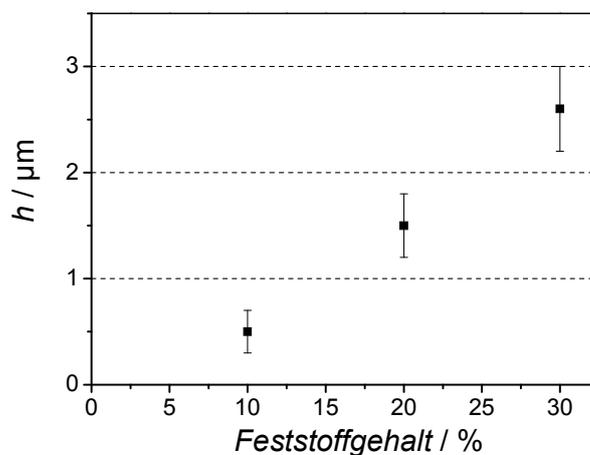


Bild 5.26: Füllhöhe der MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10) verdünnt auf verschiedene Feststoffgehalte (Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min Tauchzeit 1 min

5.4.4 Einfluss der Temperatur der Dispersion

Proben, die mit einer auf 15°C und 40°C vortemperierten Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 % imprägniert wurden, weisen ein homogenes Erscheinungsbild auf und unterscheiden sich makroskopisch nicht von Proben, die mit einer nicht temperierten Dispersion mit dem gleichen Feststoffgehalt (vgl. Bild 5.24, 2. von links) imprägniert wurden. Auch rasterelektronenmikroskopisch lassen sich keine Unterschiede zwischen den Probenoberflächen feststellen und alle Proben weisen eine offene Porenstruktur auf, wie sie in Bild 5.17 für eine mit dem unverdünnten, nicht temperierten LEVASIL[®]300/30% imprägnierte Probe

gezeigt ist. Untersuchungen an Kryobrüchen bestätigen die makroskopischen und raster-elektronenmikroskopischen Oberflächenuntersuchungen (vgl. Bild 5.25 oben und Bild 5.27). So führt die Imprägnierung bei Raumtemperatur unabhängig davon, ob die Dispersion auf 15°C, 40°C oder nicht vortemperiert wurde, zu einer Porenverfüllung bis zu etwa knapp der halben Porenhöhe. Dabei wird das Porenvolumen zu großen Teilen durch die SiO₂-Partikel ausgefüllt.

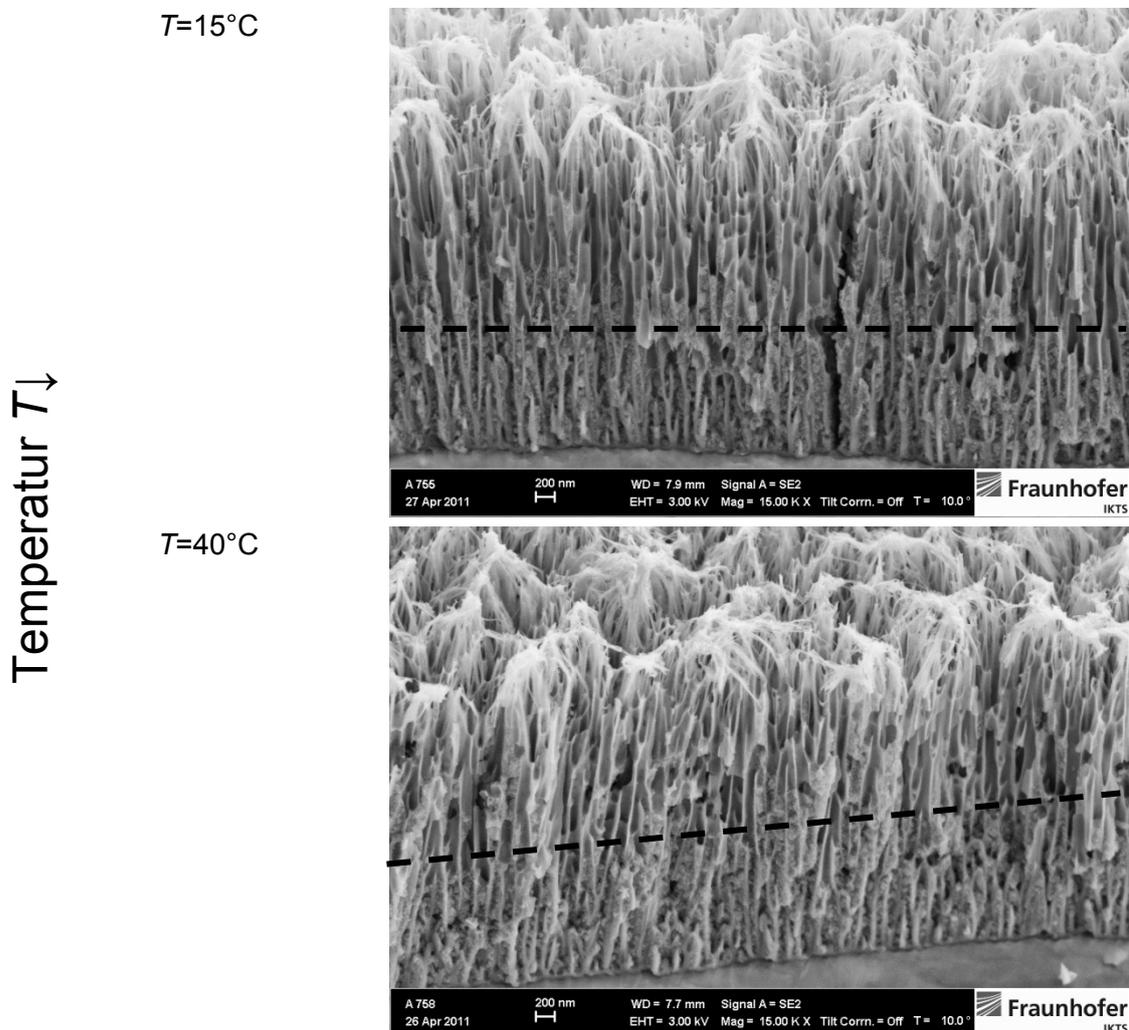


Bild 5.27: FEREM-Aufnahmen von Kryobrüchen von MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit verschieden vortemperiertem LEVASIL®300/30% (pH 10, verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt). Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min, die gestrichelten Linien heben die Porenfüllhöhe hervor

5.4.5 Einfluss des pH-Wertes der Dispersion

Unabhängig vom eingestellten pH-Wert von LEVASIL®300/30% sind die Oberflächen der imprägnierten Proben makroskopisch homogen und nicht von den Oberflächen der mit auf einen Feststoffgehalt von 20 % verdünnten, aber sonst unveränderten Dispersion ((vgl. Bild 5.24 (2. von links)) zu unterscheiden. Dieser Eindruck wird durch die rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahmen bestätigt, da alle Proben eine offene Porenstruktur aufweisen, die der Struktur der in Bild 5.17 gezeigten, mit dem unverdünnten, nicht temperierten LEVASIL®300/30% imprägnierten, Probe entspricht. Anhand der Kryobrüche zeigen sich je-

doch Unterschiede zwischen den verschiedenen pH-Werten (vgl. Bild 5.25 oben und Bild 5.28).

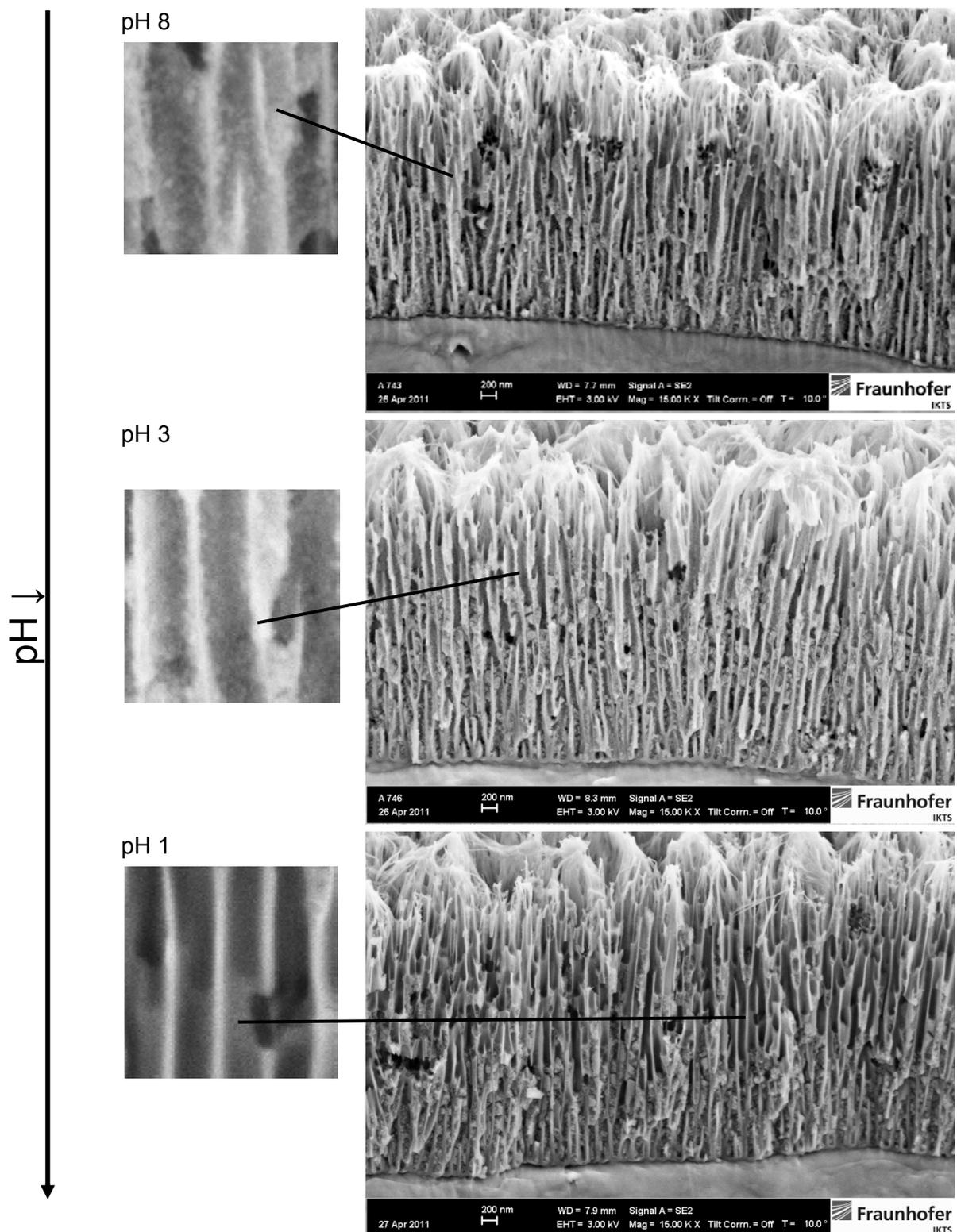


Bild 5.28: FEREM-Aufnahmen von Kryobrüchen von MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit durch Zugabe von zehnpromzentiger Salpetersäure auf verschiedene pH-Werte angepasstem LEVASIL[®]300/30% (Gesamtfeststoffgehalt 20 %, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min

Bei Verwendung der auf 20 % SiO₂ verdünnten Dispersion mit ihrem ursprünglichen pH-Wert von 10 wurde, wie in 5.4.3 bereits beschrieben, eine Verfüllung der Poren bis knapp zur Hälfte der Schichtdicke erzielt. Dabei ist das Porenvolumen in dem Bereich, in dem Partikel nachgewiesen werden, deutlich ausgefüllt, aber in den übrigen Bereichen sind keine Partikel zu erkennen. Wird eine Dispersion mit einem pH-Wert von 8 für die Imprägnierung verwendet, werden ebenfalls im Porengrund bis zu etwa knapp der Hälfte der Oxidschichtdicke viele Partikel eingelagert und das Porenvolumen ist auch zu einem signifikanten Anteil verfüllt. Zudem sind die Porenwände im oberflächennahen Bereich der Oxidschicht fein verteilt mit Partikeln belegt, ohne dass das Porenvolumen deutlich reduziert ist. Die Imprägnierung mit einer Dispersion mit einem pH-Wert von 3 führt ebenfalls zu einer deutlichen Einlagerung von Partikeln im Porengrund mit einer signifikanten Füllung des Porenvolumens und einer Abscheidung von fein verteilten Partikeln an den Porenwänden über den ganzen Oxidquerschnitt. Wird die Anodisierschicht mit einer Dispersion mit einem pH-Wert von 1 imprägniert, sind die Poren der imprägnierten Probe vom Porengrund bis zu knapp der Hälfte der Porenhöhe zu einem großen Anteil des Porenvolumens gefüllt. Nur an Stellen, an denen die Poren nicht bis zur Barrierschicht durchgängig sind, sind in den oberflächennahen Probenbereichen Partikel nachweisbar, nicht aber gleichmäßig verteilt auf den Porenwänden. Die Füllhöhe bis zu der signifikante Anteile des Porenvolumens verfüllt sind und die Füllichten in diesem Bereich unterscheiden sich für die verschiedenen pH-Werte etwas. Dies wird aber als im Bereich der auch innerhalb eines Parametersatzes angesehenen Schwankungsbreite eingestuft.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit pH 3 und 8 im Porengrund viele Partikel eingelagert werden und in diesem Bereich signifikante Anteile des Porenvolumens durch Partikel ausgefüllt werden. In oberflächennahen Bereichen der Oxidschicht werden die Partikel dagegen nur fein verteilt an den Porenwänden nachgewiesen. Mit pH 1 und 10 werden ebenfalls im Porengrund große Anteile des Porenvolumens durch die Partikel verfüllt, aber mit pH 1 und pH 10 sind im oberen Bereich der Oxidschicht nur Partikel in nicht vollständig durchgehenden Poren, nicht aber fein verteilt an den Porenwänden nachweisbar.

5.4.6 Versuche mit reduzierter Schichtdicke/Porengröße

MPAA-Schichten mit einer reduzierten Schichtdicke von etwa 1,5 bis 2 µm und folglich auch auf etwa 60 nm reduzierter Porengröße (vgl. Kapitel 4) wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 7,5 mm/min für 1 min bei Raumtemperatur mit LEVASIL[®]300/30% imprägniert.

Die Oberflächen von verschiedenen mit 7,5 mm/min herausgezogenen MPAA-Schichten weisen makroskopisch ein leicht unterschiedliches Erscheinungsbild auf (Bild 5.29 bis Bild 5.31). Einige Schichten sind makroskopisch homogen (vgl. Bild 5.29 links und Bild 5.30 links oben). In Bild 5.29 ist eine leichte Tropfkante zu erkennen. Dagegen ist in Bild 5.30 keine Tropfkante sichtbar, da die Probe soweit eingetaucht war, dass die ganze Anodisierschicht imprägniert wurde. Nicht alle Schichten sind makroskopisch gleichmäßig, sondern einige Schichten weisen auf einer Probenseite ein etwas stärker scheinendes opaques Erscheinungsbild auf als im übrigen Probenbereich (vgl. Bild 5.31). Auch Schichten auf verschiedenen Proben, die makroskopisch beide homogen scheinen, können in raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen ein stark unterschiedliches Erscheinungsbild

aufweisen. Die Oberfläche der in Bild 5.29 gezeigten Probe, ist homogen, die Poren sind offen und es wird keine Schichtbildung auf der Oberfläche nachgewiesen.

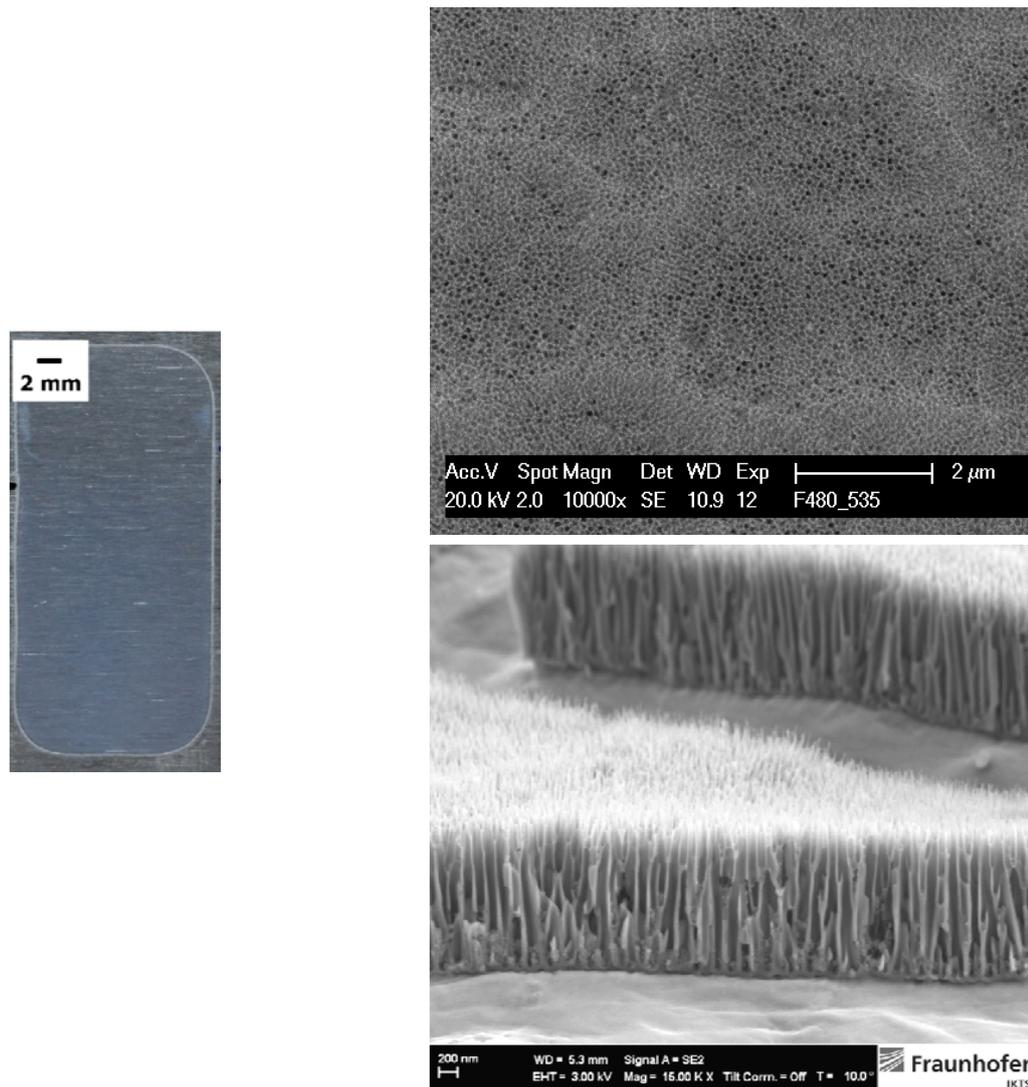


Bild 5.29: Charakterisierung einer nach Imprägnierung makroskopisch gleichmäßigen MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 60 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®] 300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 7,5 mm/min, Tauchzeit 1 min: makroskopische Oberflächenaufnahme (links), REM-Oberflächenaufnahme (rechts oben), FEREM-Aufnahme der Kryobruchfläche (rechts unten)

Dagegen sind bei tausendfacher Vergrößerung (Bild 5.30 rechts oben) auf der Oberfläche der in Bild 5.30 abgebildeten Probe helle und dunkle Bereiche zu erkennen, wobei die dunklen Bereiche überwiegen. Bei höherer Vergrößerung (Bild 5.30 links unten) im Übergangsbereich zwischen einem hellen und einem dunkleren Bereich wird deutlich, dass in den hellen Bereichen eine offene Porenstruktur vorliegt wohingegen in dunklen Bereichen eine rissige Schicht auf der Oberfläche der Anodierschicht zu erkennen ist.

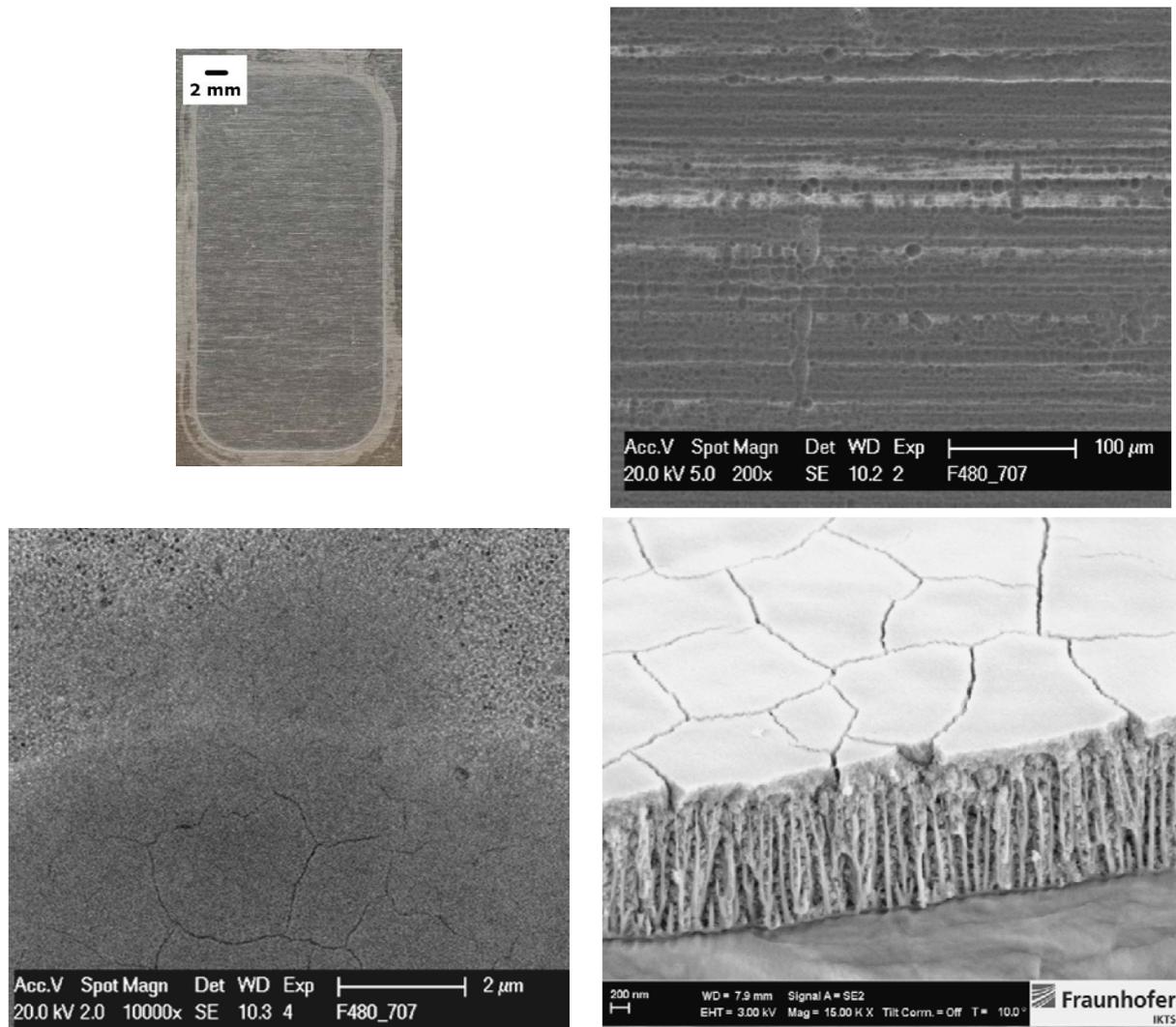


Bild 5.30: Charakterisierung einer nach Imprägnierung makroskopisch gleichmäßigen MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 60 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 7,5 mm/min, Tauchzeit 1 min: makroskopische Oberflächenaufnahme (links oben), REM-Oberflächenaufnahmen (rechts oben, links unten), FEREM-Aufnahme der Kryobruchfläche (rechts unten)

Die makroskopisch leicht inhomogen wirkende Probe (vgl. Bild 5.31) zeigt dagegen in raster-elektronenmikroskopischen Oberflächenuntersuchungen ein homogenes Erscheinungsbild. Die Porenstruktur ist offen und auf der Oberfläche der Anodisierschicht ist keine Schichtbildung zu erkennen.

Kryobrüche dienen der weiteren Probencharakterisierung. In die Poren der sowohl in makroskopischen als auch in rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen homogen aussehenden Proben werden Partikel in die Poren eingelagert. Die Anzahl der Partikel ist relativ gering und die Partikel sind überwiegend im Porengrund nachweisbar und füllen dort Teile des Porenvolumens aus (vgl. Bild 5.29 rechts unten). Zudem werden auch in oberen Bereichen der Anodisierschicht Partikel nachgewiesen, wenn die Poren nicht bis zum Porengrund durchgehen. Eine Aufnahme einer Kryobruchfläche der makroskopisch homogenen Probe, die aber rasterelektronenmikroskopisch sowohl Bereiche mit offener Porenstruktur als auch Bereiche mit Belagsbildung aufweist, ist in Bild 5.30 rechts unten gezeigt. Das Bild wurde in einem Bereich mit Belag auf der Oberfläche aufgenommen. Zusätzlich zur

Belagsbildung sind die SiO₂-Partikel über den ganzen Oxidquerschnitt deutlich nachweisbar und füllen große Anteile des Porenvolumens.

REM-Oberflächenaufnahmen konnten, wie bereits diskutiert, das inhomogene makroskopische Erscheinungsbild der in Bild 5.31 gezeigten Poren nicht bestätigen. FEREM-Untersuchungen der Kryobruchfläche, die in Höhe der in Bild 5.31 oben links eingezeichneten Markierung angefertigt wurde, spiegeln die Unregelmäßigkeiten jedoch wieder.

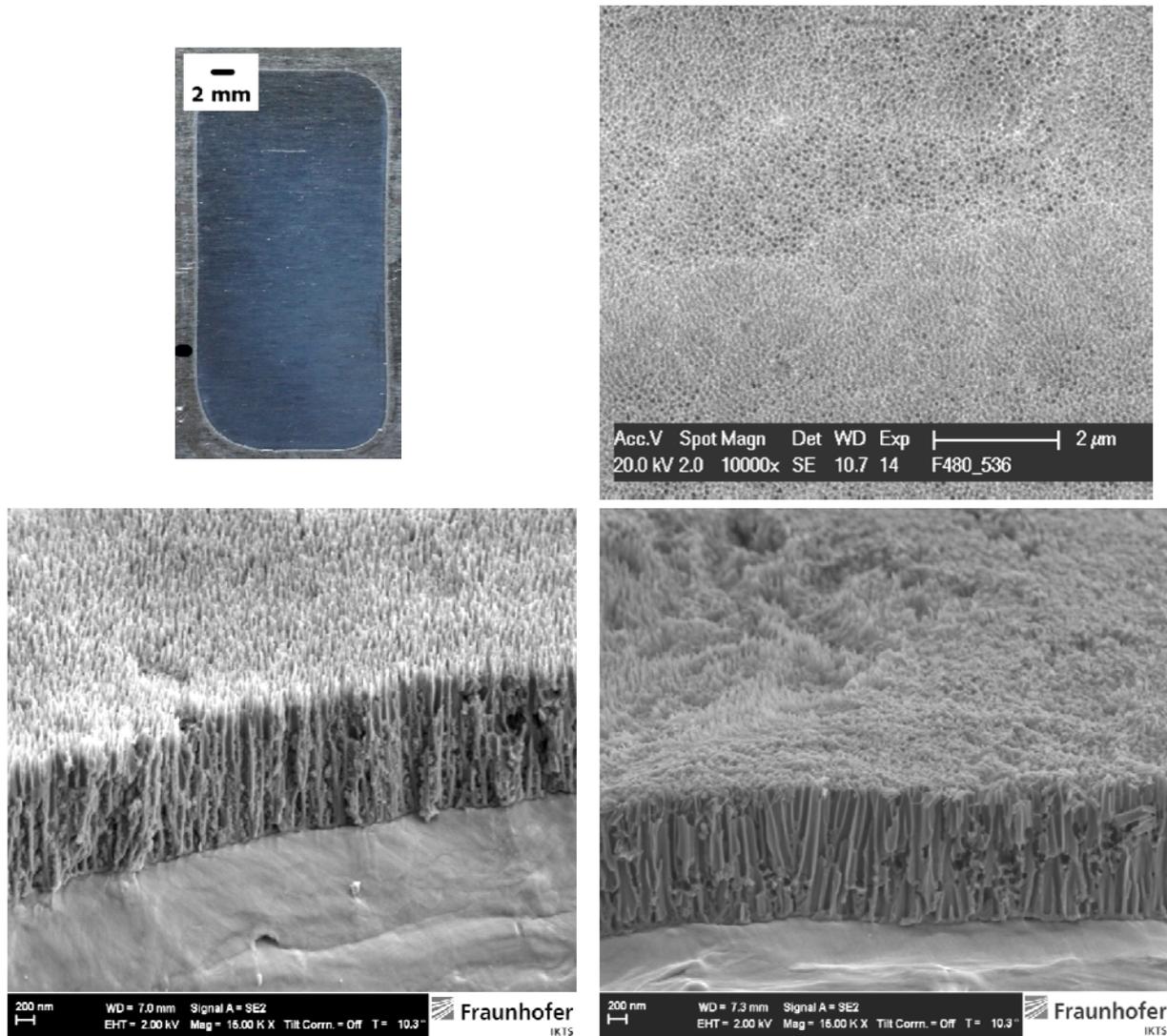


Bild 5.31: Charakterisierung einer nach Imprägnierung makroskopisch ungleichmäßigen MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 60 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®]300/30% (pH 10, Raumtemperatur), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 7,5 mm/min, Tauchzeit 1 min: makroskopische Oberflächenaufnahme (links oben), REM-Oberflächenaufnahmen (rechts oben), FEREM-Aufnahme der Kryobruchfläche in Höhe der schwarzen Markierung auf der linken Probenseite (links unten) und der rechten Probenseite (rechts unten)

So wird in die linke weniger opaquere wirkende Porenhälfte eine deutlich sichtbare Menge von Partikeln in die Poren eingelagert (vgl. Bild 5.31 unten links). Dabei sind große Anteile des Porenvolumens vom Porengrund aus bis knapp unter die Oberfläche der Anodisierschicht gefüllt. Dagegen lassen sich in den Poren auf der rechten Probenseite (vgl. Bild 5.31 unten rechts) keine Partikel nachweisen. Es scheint so, dass die Oberfläche der Anodisierschicht

zum Teil abgebrochen ist und so die Poren unzugänglich für die Einlagerung von Partikeln sind.

Die Imprägnierung der dünneren MPAA-Schichten ist folglich sehr inhomogen. Auch an den dickeren Schichten wurden zwar Schwankungen beobachtet, jedoch fallen die Schwankungen umso mehr ins Gewicht umso dünner die MPAA-Schicht ist.

5.4.7 Zusammenfassende Betrachtung der Einflussparameter

Ziehgeschwindigkeit:

- Die Porenfüllhöhe nimmt mit der Ziehgeschwindigkeit zu.
- Die Füllichte des verfüllten Porenanteils ist nicht von der Ziehgeschwindigkeit abhängig.

Tauchzeit:

- Zwischen Tauchzeiten von 1 min und 10 min sind keine Unterschiede in der Porenverfüllung zu erkennen.

Feststoffgehalt:

- Die Porenfüllhöhe nimmt mit dem Feststoffgehalt ab.
- Die Füllichte des verfüllten Porenanteils ist unabhängig vom Feststoffgehalt, aber mit einem Feststoffgehalt von 1 % können keine Partikel mehr nachgewiesen werden.
- Eine Dispersion mit 20 % Feststoffgehalt scheint gut geeignet für die Imprägnierung, da die Poren noch relativ hoch verfüllt werden, aber keine Ablaufeffekte wie für 30 % Feststoffgehalt beobachtet werden.

pH-Wert:

- Der pH-Wert der Dispersion beeinflusst die Imprägnierung.
- pH 10 und pH 1 führen zu einer Verfüllung der Poren im Porengrund, ohne dass in den oberen Bereich Partikel eingelagert werden.
- Mit pH 8 und pH 3 wird eine Füllung der Poren im Porengrund erzielt und zudem lagern sich Partikel fein verteilt an den Porenwänden im oberen Porenbereich an.

Temperatur:

- Eine Veränderung der Dispersionstemperatur vor der Beschichtung zwischen 15°C und 40°C wirkt sich nicht auf die Imprägnierung aus.

Schichtdicke der MPAA-Schicht:

- Unabhängig von der Anodisierschichtdicke zeigt die Imprägnierung Schwankungen.
- Die Schwankungen fallen an dünneren Schichten stärker ins Gewicht.

5.5 Abschließende Diskussion und Modellentwicklung zur Partikeleinlagerung

In diesem Unterkapitel werden zunächst die Kräfte berechnet bzw. abgeschätzt, die für die Einlagerung der Partikel eine Rolle spielen können. Damit die Kraft für die Einlagerung der Partikel eine Rolle spielen kann, muss die durch sie verrichtete Arbeit bzw. die Wechselwirkungsenergie so groß sein, dass die Brownsche Bewegung, also die thermische Energie der Partikel, überwunden wird. Darum wird als Vergleichsmaßstab immer $k_B T$ herangezogen. Dabei ist $k_B = 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ die Boltzmann-Konstante und $T = 298,15 \text{ K}$ die Raumtemperatur 25°C in Kelvin. Daraus ergibt sich $k_B T = 4,12 \cdot 10^{-21} \text{ J}$.

Im ersten Abschnitt werden die Kräfte zunächst einzeln betrachtet. Im zweiten Abschnitt wird eine Modellvorstellung für die Einlagerung der Partikel in die Poren vorgestellt, bevor im dritten Abschnitt die Einschränkungen des vorgeschlagenen Modells dargelegt werden. Im letzten Abschnitt dieses Unterkapitels wird das Modell bezogen auf die experimentellen Ergebnisse diskutiert.

5.5.1 Abschätzung der Kräfte und Energien im System Nanopartikel/Oxidpore

Gewichtskraft:

Auf einen vollständig eingetauchten Partikel in der Dispersion wirkt seine Gewichtskraft und zu ihr entgegengerichtet die Auftriebskraft, die der Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit entspricht (allgemeine Lehrbücher der Physik z.B. [205]). Als resultierende Kraft ergibt sich folglich:

$$F_G - F_{\text{Auftrieb}} = g(\rho_{\text{Partikel}} - \rho_{\text{Wasser}}) \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (5.1)$$

F_G : Gewichtskraft F_{Auftrieb} : Auftriebskraft g : Gravitationsbeschleunigung = 9,81 m/s²
 ρ_{Partikel} : Dichte Partikel ρ_{Wasser} : Dichte Wasser: 1000 kg/m³
 R : Partikelradius der LEVASIL[®]300/30% -Partikel = $4,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

Für Siliziumdioxid wird eine Dichte von 2200 bis 2650 kg/m³ abhängig von der Modifikation angegeben [206]. Daraus folgt als resultierende Kraft aus der Differenz von Gewichtskraft und Auftriebskraft eine Kraft von $4,5 \cdot 10^{-21}$ bis $6,2 \cdot 10^{-21} \text{ N}$. Die Arbeit, die diese Kraft aufbringen kann, um einen Partikel um seinen Durchmesser zu verschieben, liegt folglich bei $4,0 \cdot 10^{-29}$ bis $5,6 \cdot 10^{-29} \text{ J}$, also in der Größenordnung von $10^{-8} k_B T$. Die Differenz aus Gewichtskraft und Auftriebskraft ist demnach nicht ausreichend, um die thermische Energie zu überwinden und folglich die Einlagerung zu beeinflussen. Dies war zu erwarten, da die nanoskaligen Partikel in der Dispersion nicht sedimentieren und der vernachlässigbare Einfluss der Gewichtskraft für ähnliche Fälle [198, 207] aus der Literatur bekannt ist.

Van-der-Waals-Wechselwirkung:

Die Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie E_{VDW} zwischen einem Partikel und einer flachen Oberfläche lässt sich nach [208] mit folgender Gleichung berechnen:

$$E_{VDW} = -\frac{A}{6} \left(\frac{R}{d} + \frac{R}{d+2R} + \ln \left(\frac{d}{d+2R} \right) \right) \quad (5.2)$$

A: Hamaker-Konstante d: Oberflächenabstand Partikel-Ebene R: Partikelradius
(Gleichung 15 in [208] mit $x=d/(2R)$)

Die Hamaker-Konstante kann aus den dielektrischen und magnetischen Eigenschaften der beteiligten Materialien berechnet werden. Dabei werden in der Regel die magnetischen Beiträge im Vergleich zu den dielektrischen Beiträgen vernachlässigt. Die Schwierigkeit bei der Berechnung besteht dann darin, dass dafür die dielektrische Antwortfunktion für alle beteiligten Materialien für den vollständigen relevanten Frequenzbereich bekannt sein muss [89]. Mit Gleichung (5.3) [88] lässt sich die Hamaker-Konstante für die Wechselwirkung der Materialien 1 und 2, die durch Medium 3 getrennt sind, basierend auf der Näherung von Tabor und Winterton [89, 209] abschätzen.

$$A_{123} \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{n_1^2 + n_3^2} \sqrt{n_2^2 + n_3^2} \cdot (\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2})} \quad (5.3)$$

k_B : Boltzmann-Konstante

ν_e : Plasmafrequenz = $3 \cdot 10^{15}$ Hz

n_i : Brechungsindex von Material i (i=1,2,3)

h: Plancksches Wirkungsquantum

ε_i : Dielektrizitätskonstante von Material i (i:1,2,3)

Die Werte für die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex sind für die verschiedenen Materialien in Tabelle 5.2 gegeben. Für Aluminiumoxid wurde der Wert für α -Aluminiumoxid gewählt und für Siliziumdioxid der Wert für amorphes Siliziumdioxid. Es ist zwar nicht bekannt, in welcher Modifikation genau Aluminiumoxid und Siliziumdioxid vorliegen und wie sich die Hamaker-Konstante durch OH-Gruppen bzw. dissoziierte OH-Gruppen an der Oberfläche ändert, aber die Werte werden als ausreichend für eine Abschätzung angesehen. Setzt man die Werte in Gleichung (5.3) ein, ergibt sich für die Wechselwirkung von Aluminiumoxid mit Siliziumoxid in Wasser eine Hamaker-Konstante von etwa $1,5 \cdot 10^{-20}$ J. Aus anderen Berechnungen aus der Literatur ist eine Abschätzung auf einen Wert von $1,8 \cdot 10^{-20}$ J bekannt [210]. Die auf verschiedene Art berechneten Werte liegen nahe beieinander und der Wert von $1,5 \cdot 10^{-20}$ J für die Hamaker-Konstante wird als hinreichend für die weiteren Abschätzungen betrachtet.

Tabelle 5.2: Dielektrizitätskonstante ε und Brechungsindex n der relevanten Materialien für $T=25^\circ\text{C}$ [89, 211]

Material	ε	n
A- Al_2O_3	10,1	1,75
SiO_2 (amorph)	3,82	1,45
Wasser	78,4	1,33

Die Van-der-Waals-Kraft zwischen einem SiO₂-Partikel und einer planen Al₂O₃-Oberfläche ist eine gute Näherung für die van-der-Waals-Wechselwirkung eines Partikels mit der Porenwand, da der Partikel deutlich kleiner ist als die Porenwand. Befindet sich der Partikel auf der Oberfläche, kann die Fläche aufgrund der Porenstruktur und der faserigen Struktur der Oberfläche nicht als planare Oberfläche angesehen werden kann. Dennoch wird angenommen, dass die Wechselwirkung ausreichend genau durch Gleichung (5.2) beschrieben wird, da die Wechselwirkung hauptsächlich durch die Größe des kleineren Partikels bestimmt wird [208].

In Bild 5.32 ist die Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie zwischen einem SiO₂-Partikel und einer planaren Aluminiumoxidoberfläche in Wasser berechnet nach Gleichung (5.2) mit Gleichung (5.3) aufgetragen. Für Abstände kleiner etwa 7 Ångström wird die Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie so groß, dass $k_B T$ überwunden werden kann.

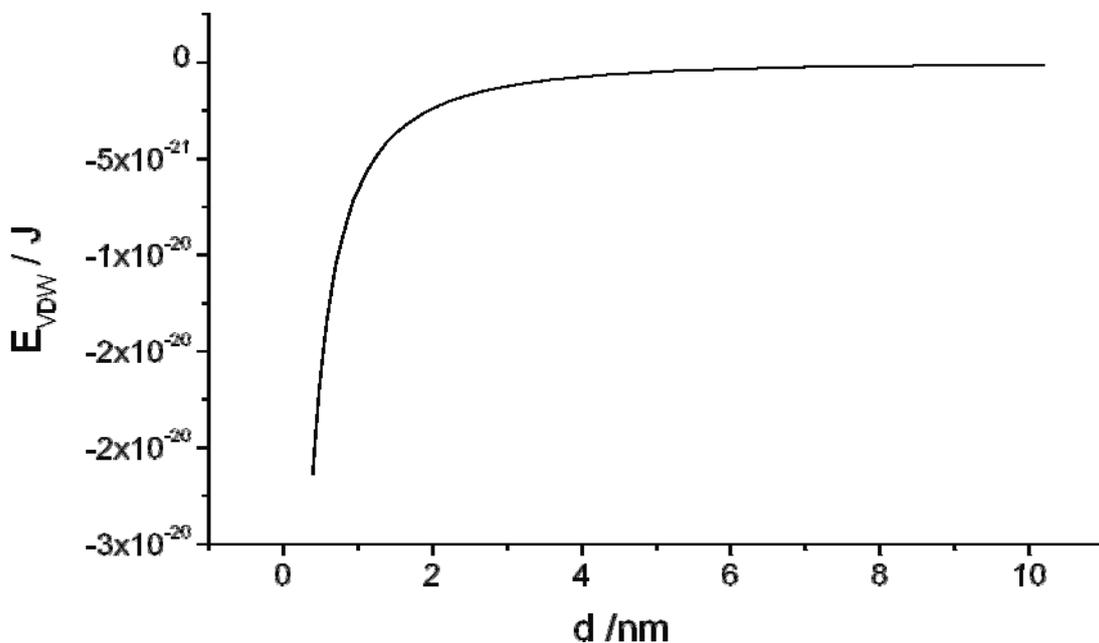


Bild 5.32: Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie zwischen einem SiO₂-Partikel und einer planaren Aluminiumoxidoberfläche in Wasser in Abhängigkeit des Oberflächenabstands d

Bei der Berechnung der Energie wurden die Retardierung und Abschirmung vernachlässigt. Die Retardierung betrifft nur die London-Dispersions-Wechselwirkung (vgl. Kapitel 2.6.1). Dies ist wie folgt zu erklären. Wenn in einem Molekül ein Dipolmoment durch Elektronenfluktuation entsteht, führt dies zu einem elektrischen Feld, das sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet und ein zweites Molekül polarisiert. Die Polarisation führt ebenfalls zu einem elektrischen Feld, das auf das erste Molekül wirkt. Die Berechnung nach Gleichung (5.2) mit Gleichung (5.3) trifft dann zu, wenn der Abstand zwischen den Molekülen klein ist und sich somit das elektrische Feld zwischen den Molekülen ausbreiten kann, bevor sich die fluktuierenden Dipolmomente deutlich verändert haben. Für große Abstände fällt dadurch die Energie stärker ab als die mit Gleichungen (5.2) und (5.3) berechnete und in Bild 5.32 dargestellte Wechselwirkungsenergie und man spricht von Retardierung. Für die Wechselwirkung zwischen zwei parallelen Platten ist bekannt, dass Retardierung für Abstände ab 5 bis 10 nm [89] relevant wird. Für diese Abstände ist aber in dem vorliegenden Fall die

Wechselwirkungsenergie schon deutlich kleiner als $k_B T$. Zudem spielen in wässrigen Systemen die Anteile der van-der-Waals-Wechselwirkung, die nicht retardiert werden (Keesom- und Debye-Wechselwirkung), durch die Polarität der Wassermoleküle eine wichtige Rolle. Aufgrund dieser beiden Aspekte wird angenommen, dass die Retardierung im vorliegenden Fall vernachlässigt werden kann.

Keesom- und Debye-Wechselwirkung (vgl. Kapitel 2.6.1) beruhen auf permanenten und induzierten Dipolen. Die Ionen in der Lösung reagieren auf die dadurch vorhandenen elektrischen Felder und es kommt zu einer Abschirmung, weil sich die Ionen am Dipol anlagern und das Feld schwächen. Die Abklinglänge wird durch die Debye-Länge bestimmt (vgl. Elektrostatische Kräfte). Die London-Dispersions-Wechselwirkung ist nicht von der Abschirmung betroffen, da die Mobilität der Ionen in Wasser so niedrig ist, dass deren Bewegung durch die schnellen Elektronenfluktuationen, die diese Wechselwirkung bestimmen, nicht beeinflusst wird. Da Wassermoleküle hohe statische Dipolmomente haben, sind für die Van-der-Waals-Wechselwirkung in Wasser die Keesom- und Debye-Wechselwirkung entscheidend. Da zudem je nach Versuchsbedingung in den hier betrachteten Fällen die Debye-Länge bei etwa 7 Å bis 7 nm liegt, ist es folglich denkbar, dass die van-der-Waals-Wechselwirkung überschätzt wird.

Elektrostatische Wechselwirkung:

An Festkörperoberflächen bildet sich, wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben, eine elektrochemische Doppelschicht und damit ein elektrisches Potential aus. Im Allgemeinen ist das elektrische Potential ψ mit der elektrischen Ladungsdichte ρ über die Poisson-Gleichung verknüpft [89]:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (5.4)$$

ε : Dielektrizitätskonstante des Mediums

$\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ (elektrische Feldkonstante)

Der Potentialverlauf kann folglich berechnet werden, wenn die genaue Ladungsverteilung bekannt ist. In Elektrolytlösungen können sich die Ladungsträger aber frei bewegen und ihre Verteilung ist durch die Boltzmannstatistik gegeben. Dadurch ergibt sich die Ladungsdichte für symmetrische 1-1-Elektrolyte zu [89]:

$$\rho = c_0 e \cdot \left(\exp\left(\frac{-e\psi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) \right) \quad (5.5)$$

c_0 : Ionenkonzentration

$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (Elementarladung)

und es folgt durch Einsetzen von (5.5) in (5.4) die Poisson-Boltzmann-Gleichung [89]:

$$\nabla^2 \psi = \frac{c_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot \left(\exp\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{e\psi}{k_B T}\right) \right) \quad (5.6)$$

Diese Gleichung ist eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung, die nur noch für einfache Geometrien analytisch lösbar ist [89]. Um das Potential einer Oberfläche näherungsweise berechnen zu können, wird häufig an Stelle der vollen Poisson-Boltzmann-Gleichung die linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung verwendet. Dazu wird angenommen, dass die Potentiale klein sind (< 25 mV) und es folgt [89]:

$$\nabla^2 \psi = \frac{2c_0 e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \cdot \psi \quad (5.7)$$

Meist lässt sich diese linearisierte Gleichung auch für Potentiale bis zu 50 bis 80 mV anwenden [89, 212].

Wenn sich zwei geladene Oberflächen nähern, überlappen sich die dazugehörigen Doppelschichten, und es ändern sich Potential und Ladungsdichte im Zwischenraum. Um die Potentialverteilung zwischen den Oberflächen zu berechnen, werden Randbedingungen benötigt. Zwei verschiedene Randbedingungen sind zur Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung üblich [89, 213, 214]:

- Konstante Potentiale (Constant Potential = CP)
- Konstante Oberflächenladungsdichte (Constant Charge = CC)

Beide Randbedingungen stellen Extreme dar und die Werte, die für eine konstante Ladungsdichte erhalten werden, liegen über denen, die mit konstanten Potentialen als Randbedingungen berechnet werden [89]. Zur Lösung der linearen Poisson-Boltzmann-Gleichung ist die Randbedingung der konstanten Oberflächenladungsdichte nicht geeignet, da die Oberflächenpotentiale bei der Annäherung der Oberflächen sehr hoch werden können, selbst wenn das Oberflächenpotential der einzelnen Oberflächen sehr niedrig ist [213]. Da in der Praxis keine der beiden Randbedingungen wirklich zutrifft [214], werden diese als Näherungen verstanden und hier mit CPA (Constant Potential Approximation) bzw. CP-Näherung sowie CCA (Constant Charge Approximation) bzw. CC-Näherung bezeichnet.

Eine andere Möglichkeit, den Potentialverlauf zu berechnen, ist die lineare Superpositions Näherung (LS-Näherung oder Linear Superposition Approximation = LSA). Dabei wird angenommen, dass zwischen den wechselwirkenden Oberflächen ein Bereich existiert, in dem die lineare Poisson-Boltzmann-Gleichung gilt. In der Nähe der Oberflächen außerhalb des Zwischenraums wird davon ausgegangen, dass das Potential dem der jeweiligen Oberfläche entspricht. Diese Näherung gilt folglich nur für große Abstände [215]. Es wurde aber gezeigt, dass sie dann auch für große Potentiale gültig ist [216]. Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen einer Kugel und einer Ebene, die als Grenzfall der Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln angesehen werden kann, wenn ein Radius gegen unendlich geht, gibt es eine Vielzahl von Arbeiten [89, 212-218]. Zur Berechnung der Wechselwirkung im hier vorliegenden Fall werden die Näherungen von Ohshima [217] und Zypman [215] als am nächsten an den hier vorliegenden Bedingungen erachtet.

Die Näherung von Ohshima beruht auf der linearen Poisson-Boltzmann-Gleichung mit der Randbedingung der konstanten Potentiale und ergibt für die Wechselwirkungsenergie V in Abhängigkeit des Abstands d einer Kugel mit einer Ebene [217]:

$$V(d) = 4\pi\epsilon\epsilon_0\psi_1\psi_2R \cdot \exp(-\kappa d) - \pi\epsilon\epsilon_0\psi_1^2 \frac{R^2}{R+d} \cdot \exp(-2\kappa d) - \pi\epsilon\epsilon_0\psi_2^2R \cdot \exp(-2\kappa d) \quad (5.8)$$

ψ_1 : Oberflächenpotential Kugel

ψ_2 : Oberflächenpotential Ebene

d : Oberflächenabstand Kugel-Ebene

R : Radius der Kugel

κ : Inverse Debye-Länge = $\sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0k_B T} \sum_i c_i z_i^2}$

c_i : Konzentration der Ionensorte $c_i z_i^2$ pro m^3

z_i : Valenz der Ionensorte

(Gleichung (52) aus [217]. Um die Wechselwirkung zwischen einer Kugel und einer Ebene zu berechnen wurde der Grenzwert gebildet, in dem der Radius der zweiten Kugel gegen unendlich geht)

Bei dieser Rechnung wurde neben der Näherung der kleinen Potentiale zudem angenommen, dass $\kappa \cdot R \ll 1$ ist.

Das Oberflächenpotential ist nicht experimentell bestimmbar. Daher wird noch eine weitere Näherung vorgenommen. Für die Partikel kann das Zeta-Potential gemessen werden und wird anstelle des Oberflächenpotentials für die Rechnungen eingesetzt. Dies ist gängige Praxis [214], ist aber eigentlich nur für große Debye-Längen zulässig [84], da sonst die Unterschiede zwischen Oberflächenpotential und Zeta-Potential zu groß sind. Die Näherung wird aber dennoch verwendet, da keine Möglichkeit besteht, das Oberflächenpotential genauer zu bestimmen. Sie führt aber unter Umständen zu einer Unterschätzung der elektrostatischen Wechselwirkung.

Auch die Verwendung der linearen Poisson-Boltzmann-Gleichung muss kritisch gesehen werden, auch wenn sie meist für Werte von 50 bis 80 mV anwendbar ist. So ergaben die Messungen des Zeta-Potentials für die SiO₂-Partikel abhängig von der Dispersionszusammensetzung Werte von -2,9 bis -35,7 mV. Diese Werte sind in einem Bereich in dem die Linearisierung meist noch zulässig ist. Das Oberflächenpotential ist aber höher, so dass eine genaue Bewertung, ob die Linearisierung noch zutreffend ist, nicht möglich ist. Da die Linearisierung aber üblicherweise für Oberflächenpotentiale mit Beträgen von 50 bis 80 mV anwendbar ist und die gemessenen Werte deutlich darunter liegen, wird angenommen, dass die Anwendung der linearen Poisson-Boltzmann-Gleichung zulässig ist. Schwieriger ist die Bewertung des Oberflächenpotentials der Anodisierschichten. So wird für poröse Schichten angenommen, dass das Zeta-Potential nicht nur von der Oberflächenladung bestimmt wird. Dadurch sind Zeta-Potential-Messungen der Oberfläche nur bedingt aussagekräftig. Durchströmungspotentialmessungen scheinen besser geeignet, um das Zeta-Potential von Membranen zu charakterisieren [219], aber bisher ist es nicht möglich das Zeta-Potential aus diesen Messergebnissen zu berechnen [220]. Zudem ist an porösen Schichten auf einem kompakten Substrat auch keine Durchflussmessung möglich, so dass nur mit Hilfe der Literatur bezüglich des Zeta-Potentials von Aluminiumoxid-Partikeln und Membranen (vgl. Kapitel 5.5.4) grobe Abschätzungen möglich sind. Die überwiegende Anzahl von Rech-

nungen (vgl. Kapitel 5.5.5) wurde für Beträge des Zeta-Potentials bis 50 mV durchgeführt, so dass der übliche Rahmen für die Linearisierung eingehalten wird. Um die Wechselwirkung auch für hohe Zeta-Potential-Beträge zumindest qualitativ einschätzen zu können, wurden auch Rechnungen für Zeta-Potential-Beträge von 100 mV durchgeführt, auch wenn in diesem Fall die Verwendung der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung eigentlich nicht mehr zulässig ist.

Um die Näherung auch bezüglich der Bedingung $\kappa \cdot R \ll 1$ bewerten zu können, wurden die inversen Debye-Längen κ und $\kappa \cdot R$ unter den verschiedenen Versuchsbedingungen berechnet (vgl. Tabelle 5.3.)

Tabelle 5.3: inverse Debye-Längen κ , inverse Debye-Längen multipliziert mit Partikelradius und Debye-Länge $1/\kappa$ in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen.

pH	Feststoffgehalt / %	$\kappa / 10^8 \cdot 1/m$	$\kappa \cdot R$	$1/\kappa / 10^{-9} \cdot m$
10	30	8,6	3,9	1,2
10	20	6,8	3,1	1,5
10	10	4,7	2,1	2,2
10	1	1,5	0,7	6,8
8	20	8,5	3,8	1,2
3	20	9,6	4,3	1,0
1	20	14	6,3	0,7

Die Ionenkonzentration der H⁺ und OH⁻-Ionen wurde mit den Gleichungen (5.9) bis (5.11) aus dem pH-Wert berechnet (allgemeine Lehrbücher der Chemie z.B. [200]):

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (5.9)$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) \quad (5.10)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (5.11)$$

$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ =Konzentration der H₃O⁺-Ionen $c(\text{OH}^-)$ =Konzentration der OH⁻-Ionen

Dabei wurde für Dispersionen ohne Säurezugabe unabhängig vom Feststoffgehalt ein pH-Wert von 10 für die Berechnung verwendet. Abhängig von der LEVASIL[®]300/30% Charge lag der pH-Wert zwar etwas höher oder niedriger und die Verdünnung führte abhängig von der Charge und von der Stärke der Verdünnung zu etwas höheren oder niedrigeren pH-Werten, aber alle gemessenen pH-Werte von der ursprünglichen und der verdünnten Dispersion lagen immer in einem Bereich von pH 10 ± 0,5 (vgl. Kapitel 5.3.1). Die Näherung durch pH 10 wird als ausreichend angesehen, da die Ionenstärke ohne Säurezugabe überwiegend durch die Na⁺-Ionen bestimmt ist. Für Dispersionen mit Säurezugabe wurde die Konzentration der H⁺- und OH⁻-Ionen ebenfalls aus dem pH-Wert im Rahmen der Messgenauigkeit berechnet. Als pH-Werte wurden pH 1,0, pH 3,0 und pH 8,0 angenommen und in den Rechnungen wurde getestet, wie stark sich Messungenauigkeiten auswirken und diese als ausreichend klein angesehen, um qualitative Aussagen treffen zu können. Die

Konzentration der Na^+ -Ionen wurde aus der Herstellerangabe des titrierbaren Na_2O -Gehaltes unter Annahme vollständiger Dissoziation berechnet. Die Berechnung der Konzentration der NO_3^- -Ionen erfolgte aus der Säurezugabe im Rahmen der Messgenauigkeit unter Annahme vollständiger Dissoziation. Da die genaue Zusammensetzung von LEVASIL[®]300/30% nicht bekannt ist, können noch weitere Ionen in der Dispersion vorliegen. Da diese Ionen dann sowohl in unverändertem als auch in verdünntem oder durch Säurezugabe modifizierten LEVASIL[®]300/30% vorliegen, werden die Rechnungen als ausreichend angesehen, um die Unterschiede durch Verdünnung und Säurezugabe zu bewerten.

Es zeigt sich, dass außer für einen Feststoffgehalt von 1 % die Bedingung $\kappa \cdot R \ll 1$ nicht erfüllt ist. Dennoch wird Gleichung (5.8) parallel zur zweiten diskutierten Näherung zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie verwendet, da die übrigen bekannten Näherungen weitere Annahmen wie große Partikelgrößen, die deutlich größer als die Debye-Länge sind, treffen und daher als noch weniger zutreffend angesehen werden. Von Ohshima existiert neben der Näherung für die Randbedingung konstanter Potentiale auch ein analytischer Ausdruck als Lösung der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung für die Wechselwirkungsenergie von Partikeln mit der Randbedingung der konstanten Oberflächenladung [218]. Wie aber bereits diskutiert, sollte die linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung nicht mit dieser Randbedingung gelöst werden, da die Potentiale zwischen den Oberflächen sehr hoch werden können. Zudem sind die Zeta-Potentiale der einzelnen Oberflächen in dem hier behandelten Fall schon hoch, so dass dieser Ansatz als nicht relevant eingestuft wird.

Die zweite verwendete Näherung [215] beruht auf der linearen Superposition [213] in Kombination mit einer Oberflächenelementintegration [221]. Die Wechselwirkungsenergie zwischen einer Kugel und einer Ebene berechnet sich nach diesem Verfahren zu [215]:

$$V(d) = 2\pi R^2 \left[32\epsilon\epsilon_0\kappa \tanh\left(\frac{ze\psi_1}{4k_B T}\right) \tanh\left(\frac{ze\psi_2}{4k_B T}\right) \left(\frac{k_B T}{ze}\right)^2 \right] \times \left[\left(\frac{1}{\kappa R} - \frac{1}{(\kappa R)^2}\right) + \left(\frac{1}{\kappa R} + \frac{1}{(\kappa R)^2}\right) \exp(-2\kappa R) \right] \exp(-\kappa d) \quad (5.12)$$

für $\kappa d \gg 1$

ψ_1 : Oberflächenpotential Kugel ψ_2 : Oberflächenpotential Ebene
d: Oberflächenabstand Kugel-Ebene *R*: Radius der Kugel

$\kappa d = 1$ ist mit den in Tabelle 5.3 berechneten Werten folglich je nach Dispersionszusammensetzung für Werte zwischen 0,7 nm und 6,8 nm erreicht. Das bedeutet auch, dass die Bedingung $\kappa d \gg 1$ sich nicht in jedem Fall für die noch relevanten Abstände erfüllen lässt. Auch für diese Näherung wird wieder das Oberflächenpotential durch das Zeta-Potential genähert und die diesbezüglich bereits diskutierten Einschränkungen gelten weiterhin.

Trotz aller Limitationen sind die beiden betrachteten Näherungen die analytisch berechenbaren Ausdrücke, die am ehesten noch zutreffen und eine Abschätzung zu lassen. Quantitative Berechnungen sind nur numerisch möglich.

Neben den bisher betrachteten Einschränkungen durch die diskutierten Näherungen sind bezüglich der Poisson-Boltzmann-Theorie noch weitere limitierende Faktoren zu beachten, die durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung nicht berücksichtigt werden:

- Vernachlässigung der starren Doppelschicht: Die Poisson-Boltzmann-Gleichung beruht auf der Gouy-Chapmann-Theorie der diffusen Doppelschicht. Die starre Doppelschicht wird dadurch nicht berücksichtigt und folglich der Potentialverlauf in der starren Doppelschicht auch nicht betrachtet [89]
- Alle Wechselwirkungen außer der Coulombwechselwirkung werden nicht betrachtet [89].
- Ionen-Korrelationseffekte: Die beweglichen Gegenionen in der diffusen Doppelschicht bilden an jeder Grenzfläche eine stark polarisierbare Schicht. Diese benachbarten Schichten erfahren eine attraktive van-der-Waals-Kraft, die nicht in der Poisson-Boltzmann-Gleichung enthalten ist und für Abstände kleiner 4 nm signifikant wird [88].
- Die endliche Größe der Ionen, die zu einer Vergrößerung der Abstoßung zwischen zwei Oberflächen führt, wird nicht berücksichtigt [88].
- Bildkräfte zwischen Gegenionen in Wasser zwischen zwei Oberflächen mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante tragen einen attraktiven Anteil zur Wechselwirkung bei und werden ebenfalls vernachlässigt [88].
- Die Ionen werden als kontinuierliche Ladungsverteilung gesehen und es wird weder berücksichtigt, dass die Ladungsverteilung durch einzelne Ionen oder geladene Gruppen entsteht, noch, dass Ionen nur ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung tragen können. Einzelne Ionen tragen aber immer zur attraktiven Kraft bei [88].
- Das Lösungsmittel wird als kontinuierlich und die Permittivität als konstant angesehen. Dies ist nur eine grobe Näherung, da polare Moleküle durch starke elektrische Felder an der Oberfläche in der freien Rotation behindert werden und die hohe Konzentration der Gegenionen in der Nähe der Oberfläche zu einer deutlichen Veränderung der Permittivität führen kann [89].

Trotz dieser starken Näherungen werden Doppelschichten durch die Poisson-Boltzmann-Gleichung gut beschreiben. Dies ist darin bedingt, dass sich die Fehler gegenseitig kompensieren. Dadurch ist es möglich, dass wenn eine Annahme verbessert wird, die Doppelschicht dennoch schlechter beschrieben wird. Gute Vorhersagen werden für wässrige Lösungen, die monovalente Salze in Konzentrationen unterhalb 0,2 M enthalten und Potentiale unter 50-80 mV erzielt [89]. Die Salzkonzentrationen in dieser Arbeit liegen innerhalb dieser Grenze. Die Gültigkeit bezüglich der Oberflächenpotentiale wurde bereits diskutiert.

Kapillarkräfte:

Kapillarkräfte können bei der Einlagerung von Partikeln in Anodisierschichten und lithographische Strukturen eine entscheidende Rolle spielen [197, 198, 222]. Durch Verdunstung des Lösungsmittels kann der in Bild 5.33 gezeigte Fall eintreten, dass ein Partikel auf einer Porenwand liegt und noch Teile des Partikels von Lösungsmittel umgeben sind.

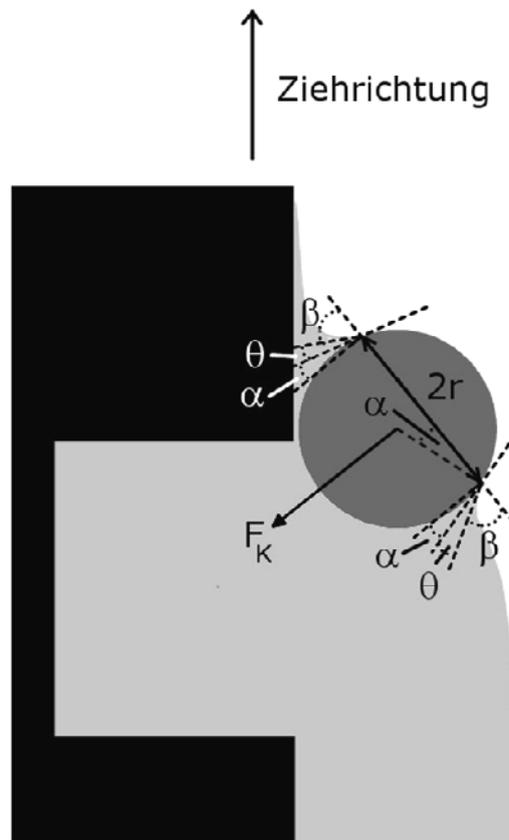


Bild 5.33: Schematische Darstellung der Kapillarkraft bei der Partikeleinlagerung an der Drei-Phasengrenzlinie Dispersion-Substrat-Luft, nach [222]

Die Kraft auf den Partikel lässt sich mit Gleichung (5.13) abschätzen [222].

$$F_K = 2\pi r \gamma \sin \beta \quad (5.13)$$

F_K : Kapillarkraft

r : Radius der Partikel-Lösungsmittel-Kontaktlinie

γ : Oberflächenspannung des Lösungsmittels

β : Winkel zwischen r und Lösungsmitteloberfläche

Der Winkel β und der Kontaktlinienradius r werden durch die Benetzbarkeit des Partikels durch das Lösungsmittel, also den Kontaktwinkel θ , mitbestimmt. Zudem sind β und r abhängig davon, wie weit der Partikel noch vom Lösungsmittel umschlossen ist. Für Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ des Partikels gilt:

$$\alpha + \theta + \beta = 90^\circ \quad (5.14)$$

α : Winkel zwischen Partikelradius R und r

Kontaktwinkel $\geq 90^\circ$ sind nicht von Bedeutung, da der Partikel in diesen Fällen nicht benetzt wird und die Kapillarkraft den Partikel dann nicht in die Lösung zieht.

Um die Energie abzuschätzen, die durch die Kapillarkraft aufgebracht werden kann, wird der maximal mögliche Betrag der Arbeit berechnet. Dies ist die Arbeit, die verrichtet wird, wenn der Partikel von der Kapillarkraft von einem Zustand in dem er noch knapp durch die Lösung benetzt ist bis zum vollständigen Eintauchen in die Lösung bewegt wird.

Die Arbeit berechnet sich zu:

$$W = 2\pi\gamma \left| \int_{-R}^R r(x) \sin(\beta(x)) dx \right| \quad (5.15)$$

Mit $x = R \sin \alpha$ und $r = R \cos \alpha$ und Gleichung (5.14) ergibt sich durch Integralsubstitution:

$$W = 2\pi\gamma R^2 \left| \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^2(\alpha) \cos(\alpha + \theta) d\alpha \right| = \frac{8}{3} \pi R^2 \gamma \cos \theta \quad (5.16)$$

Da Silica-Partikel an der Oberfläche Silanolgruppen aufweisen [182] und diese mit Wasser wechselwirken, ist die Benetzung vollständig und der Kontaktwinkel annähernd null [223]. Mit dem Partikelradius von 4,5 nm und der Oberflächenspannung von Wasser von 71,99 mN/m bei 25°C [224] ergibt sich $W = 1,2 \cdot 10^{-17}$ J. Dies entspricht etwa 3000 $k_B T$ und die Kapillarkraft ist folglich ausreichend groß, um die thermische Energie zu überwinden.

Zudem kann die Kapillarkraft auch innerhalb der Poren bei der weiteren Verdunstung des Lösungsmittels eine Rolle spielen (vgl. Bild 5.34), wenn der Partikel zunächst durch attraktive Kräfte an der Porenwand haftet.

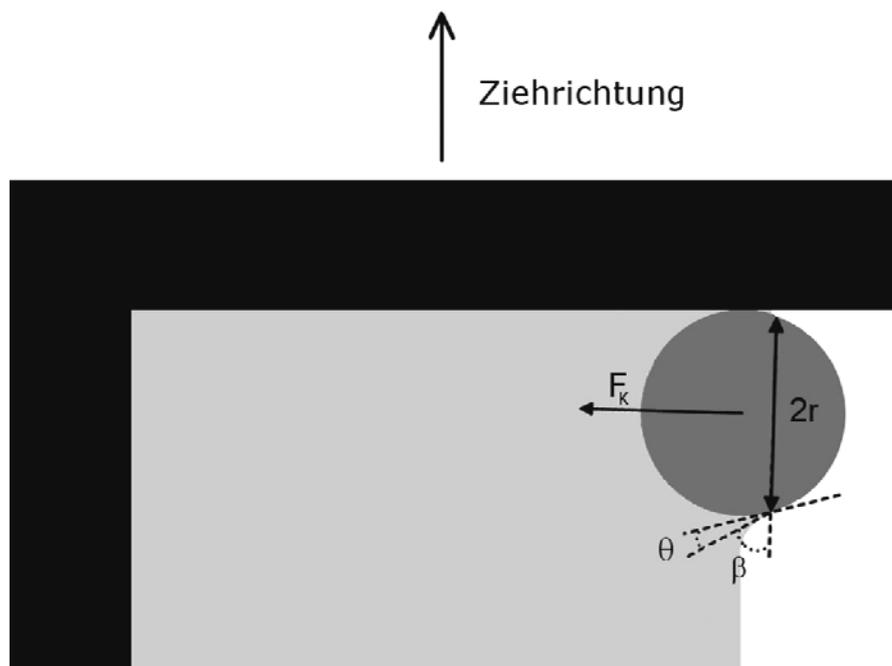


Bild 5.34: Schematische Darstellung der Kapillarkraft bei der Partikeleinlagerung eines an der Porenwand anhängenden Partikels, Benetzungsverhalten der Porenwand wird nicht betrachtet

Dabei ist aber im Gegensatz zu den vorher betrachteten Bedingungen, bei denen der Kontaktwinkel des Substrates vernachlässigt wurde, weil die Kontaktlinie Substrat-Flüssigkeit als weit weg vom Partikel betrachtet wird, der Kontaktwinkel des Substrates nicht mehr vernachlässigbar. Durch die Verbiegung des Meniskus ist es denkbar, dass ein deutlicher Kraftanteil in Richtung der Porenwand wirkt und gemeinsam mit den übrigen Kräften die Haftung begünstigt. Um berechnen zu können, wie stark die Meniskusverbiegung und damit die Kraft und Energie in Abhängigkeit vom Abstand sind, und in welche Richtung die Kraft genau wirkt, wäre eine numerische Modellierung des Flüssigkeitsoberflächenverlaufes zwischen Partikeloberfläche und Porenwandoberfläche während der Verdunstung des Lösungsmittels erforderlich.

Neben den Kapillarkräften zwischen Partikel und Porenwand wechselwirken die Partikel über Kapillarkräfte auch miteinander. Dabei werden zwei Fälle unterschieden: Flotations- und Immersionskräfte. Flotationskräfte treten auf, wenn Partikel frei an der Oberfläche schwimmen, die Oberfläche der Flüssigkeit durch ihr Gewicht deformiert wird und dadurch laterale Kapillarkräfte auftreten. Diese ist jedoch für Partikel kleiner als 5-10 μm deutlich kleiner als $k_B T$ und darum nicht relevant. Die Immersionskräfte, die auch für kleine Partikel wirksam werden, entstehen aufgrund der Oberflächendeformation der Flüssigkeit, die entsteht, wenn Partikel auf einem flachen Substrat aufliegen und nur zum Teil von der Flüssigkeit umgeben sind [225]. Die Oberfläche der Anodisierschichten ist jedoch nicht planar, sondern faserig und zudem nicht durchgängig, sondern porös. Dies erschwert eine Abschätzung der Kraft und selbst eine grobe Abschätzung scheint nur mit numerischen Methoden möglich. Es wird jedoch angenommen, dass diese Kraft für die Einlagerung nicht von entscheidender Bedeutung ist, da sie überwiegend lateral wirkt.

5.5.2 Vorgeschlagene Modellvorstellung

Der vorgeschlagene Mechanismus für die Einlagerung der Partikel ist in Bild 5.35 schematisch dargestellt und wird im Folgenden genauer beschrieben. Zunächst wird die Probe in die Dispersion eingetaucht. Da die Imprägnierung „nass in nass“ erfolgt, sind die Poren zu Beginn der Imprägnierung mit Wasser gefüllt. Partikel können aber während der Eintauchzeit durch Diffusion in die Poren gelangen. Es wird angenommen, dass Diffusion eine untergeordnete Rolle spielt und die Partikel überwiegend erst nach dem Herausziehen aus der Dispersion eingelagert werden. Dies ist wie folgt zu erklären. Nach Herausziehen weist die Probe eine Schicht Dispersion auf der Oberfläche auf. Für poröse Schichten ist keine Näherung für die Schichtdicke dieser Schicht bekannt, aber für glatte Substrate lässt sich bei sehr niedrigen Ziehgeschwindigkeiten die Dicke der entstehenden Schicht nach Gleichung (5.17) berechnen [123, 226-229].

$$h = 0,94 \cdot \frac{(v_0 \eta)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{g \rho}} \quad \text{für} \quad Ca = \left(\frac{v_0 \eta}{\gamma} \right) \ll 1 \quad (5.17)$$

h : Schichtdicke

v_0 : Ziehgeschwindigkeit

η : Viskosität:

γ : Oberflächenspannung

g : Gravitationsbeschleunigung

ρ : Dichte

Ca : Kapillarzahl.

In der Originalpublikation von Landau und Levich [123] ist für diese Gleichung der Vorfaktor mit 2,29 angegeben. Dies ist ein Schreibfehler, der von Levich in [226] zu 0,93 korrigiert wird. In den meisten Publikationen und Fachbüchern (z.B. [90, 227, 228]) wird der Faktor immer mit 0,944 oder gerundet zu 0,94 angegeben. Die genaue Herleitung hierzu findet sich bei Deryagin und Levi [229]

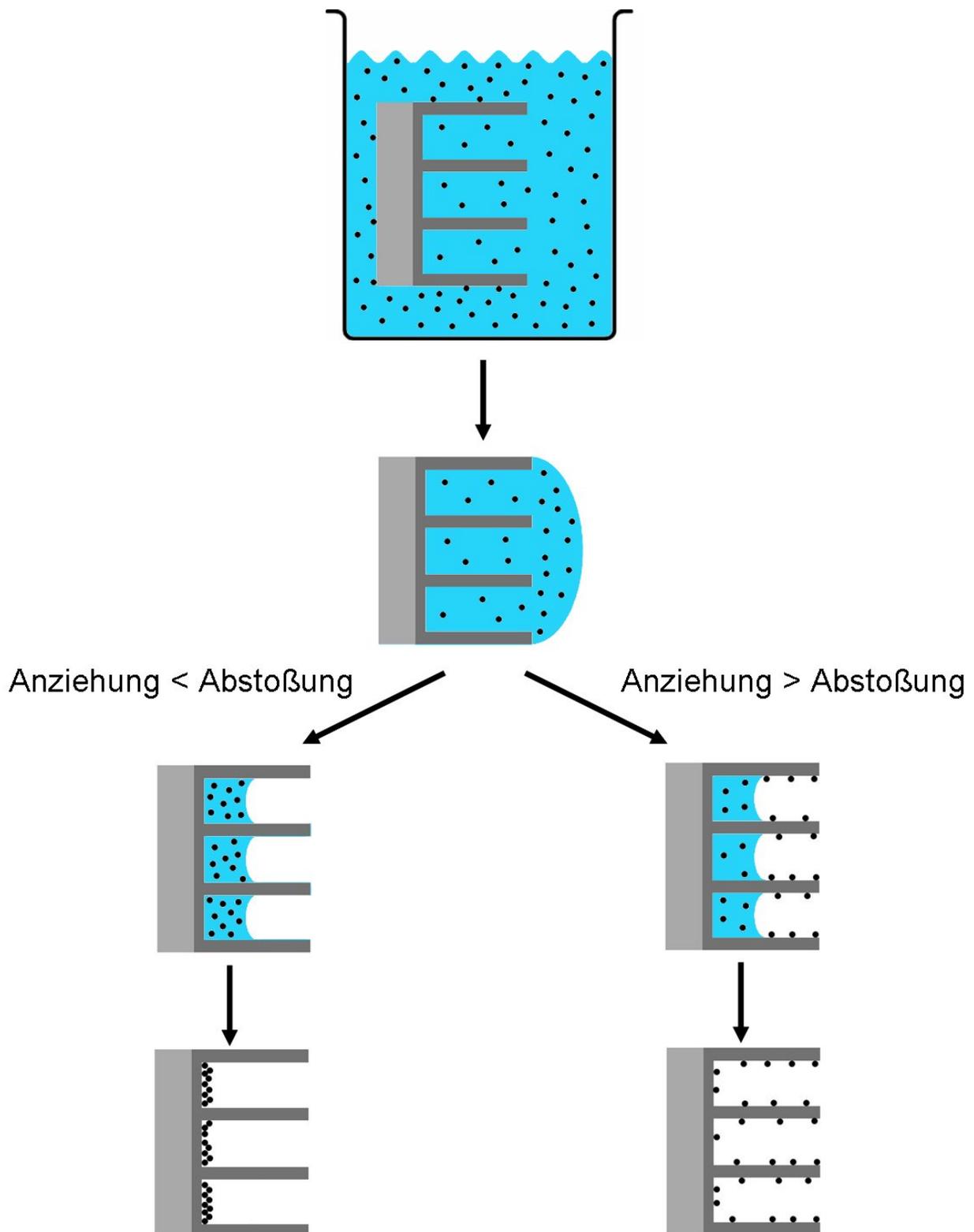


Bild 5.35: schematische Darstellung der Partikeleinlagerung

Bei Ziehgeschwindigkeiten, für die die Kapillarzahl größer als 1 wird, nimmt der Einfluss der Gravitation zu und der der Oberflächenspannung ab. Dann errechnet sich die Schichtdicke nach [228, 229] zu:

$$h = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{v_0 \eta}{g \rho}} \quad \text{für } Ca > 1 \quad (5.18)$$

h : Schichtdicke

v_0 : Ziehgeschwindigkeit

η : Viskosität

g : Gravitationsbeschleunigung

ρ : Dichte

Ca : Kapillarzahl.

Für die hier eingesetzten Parameter ist die Kapillarzahl aber immer sehr viel kleiner als eins und Gleichung (5.17) ist gültig. Die Dicke der Schicht auf der Oberfläche direkt nach dem Herausziehen ist folglich durch Ziehgeschwindigkeit, Viskosität der Dispersion und die Dichte der Dispersion bestimmt. Auch die Oberflächenspannung spielt eine Rolle, der Einfluss wird aber aufgrund der Potenz von $-1/6$ als sehr gering eingestuft und nicht weiter betrachtet. Da durch diese Parameter die Schichtdicke beeinflusst wird, wird folglich auch die Anzahl der Partikel auf der Probe nach dem Herausziehen durch diese Größen bestimmt. Ein weiterer Faktor, der die Zahl der Partikel mitbestimmt, ist der Feststoffgehalt der Dispersion, da umso mehr Partikel in einem bestimmten Volumen Dispersion vorhanden sind, desto höher ihr Gehalt in der Dispersion ist. Nach dem Herausziehen aus der Dispersion kommt es zur Verdunstung des Lösungsmittels und damit zur Aufkonzentration der Partikel in der Dispersion. Im weiteren Verlauf müssen nun zwei Fälle unterschieden werden: die Wechselwirkungsenergie zwischen Partikel und Substrat, resultierend aus van-der-Waals-Kräften, elektrostatischen und Kapillarkräften, ist repulsiv oder attraktiv.

Sind Partikel und Wand gleichsinnig geladen und ist die elektrostatische Energie ausreichend groß, bildet sich eine Energiebarriere analog zur Energiebarriere bei stabilisierten Dispersionen (vgl. Kapitel 2.6.1, Bild 2.5), die so groß ist, dass keine Annäherung der Partikel an die Porenwand möglich ist. Dann werden Partikel, die sich der Porenwand nähern durch die elektrostatische Kraft direkt abgestoßen. Durch die Verdunstung wird die Dispersion aufkonzentriert und die Partikel werden nach der Trocknung im Porengrund nachgewiesen. Ist die elektrostatische Kraft aber zu gering, um eine Anziehung zu verhindern oder weisen die Partikel und die Porenwand eine entgegengesetzte Ladung auf, durch die die Anziehung noch verstärkt wird, können sich die Partikel an der Porenwand anlagern. Sind die Kapillarkräfte in Folge der Verdunstung groß genug, um die anziehenden Kräfte zu überwinden, werden die Partikel in Folge der Kapillarkraft von der Oberfläche und den Porenwänden in die Poren gezogen und dort nachgewiesen. Wenn die Kapillarkräfte nicht ausreichend groß genug sind, um die anziehenden Kräfte zu überwinden, verbleiben die Partikel, die einmal an der Porenwand haften, weiter dort angelagert und werden nach der Trocknung an den Porenwänden nachgewiesen. Dennoch müssen nicht alle Partikel an den Porenwänden abgeschieden werden. Der Porendurchmesser ist mit 100 nm so groß, dass es wahrscheinlich ist, dass die anziehenden Kräfte, die die Porenwände auf die Partikel ausübt, in großen Bereichen der Pore so klein sind, dass sie die Partikel nicht beeinflussen. Folglich werden auch aus dem Bulk Partikel durch die Verdunstung im Porengrund eingelagert.

5.5.3 Weitere Kräfte und Einschränkungen bei der Abschätzung der Wechselwirkungsenergien

Bei der angenommenen Modellvorstellung werden einige Effekte nicht berücksichtigt und bei den im Zusammenhang mit den Ergebnissen folgenden Rechnungen und Diskussionen (vgl. Abschnitt 5.5.5) ebenfalls außer Acht gelassen, sie sollen aber hier angesprochen werden.

Bei der Betrachtung der möglichen wirkenden Kräfte, wurden die Born'sche Abstoßung und die Hydratationsabstoßung nicht berücksichtigt (vgl. Kapitel 2.6.1). Die übrigen Kräfte, die im Zusammenhang mit der Stabilität von Dispersionen in Kapitel 2.6.1 vorgestellt wurden, spielen in diesem System keine Rolle.

Wie bereits bei der Diskussion der elektrostatischen Wechselwirkung angesprochen, wurden Ionen und Moleküle nicht einzeln betrachtet sondern nur kontinuierliche Ladungsverteilungen. Bei sehr kleinen Abständen muss aber der diskrete Charakter berücksichtigt werden [89]. Zudem treten bei kleinen Abständen Ionenkorrelationen auf (vgl. Kapitel 5.5.1) und Van-der-Waals- und elektrostatische Kräfte können nicht mehr als entkoppelt angesehen werden [89]. Diese Effekte führen dazu, dass bei sehr kleinen Abständen keine analytische Abschätzung der Kräfte mehr möglich ist. Um dennoch ohne numerische Berechnung grob den Einfluss der Kräfte abzuschätzen, wird wie folgt vorgegangen. Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Kräfte können für Abstände, die größer sind als einige Atomdurchmesser, als entkoppelt angesehen werden. Atomradien liegen im Ångströmbereich. Als kleinster Abstand für die Summation der Kräfte wird ein Abstand von 0,4 nm angenommen. Dieser Abstand wurde gewählt, da angenommen wird, dass mindestens eine Ionenlage die starre Doppelschicht bildet und somit schon 0,2 bis 0,3 nm Abstand zwischen den Oberflächen von Partikel und Wand sein muss. Um die Effekte bei kleinen Abständen wenigstens zum Teil auszuschließen, wurde ein Abstand von etwa einem Atomradius zwischen den Schichten gewählt. Dennoch ist es möglich, dass die eben diskutierten Einflussfaktoren bei kleinen Abständen noch eine Rolle spielen. Im Fall der Ionenkorrelationseffekte ist bekannt, dass diese sogar bis zu einem Abstand von 4 nm die Wechselwirkung beeinflussen [88]. Berücksichtigt man aber erst Abstände von 4 nm und größer, bei denen diese nicht mehr auftreten, sind die Van-der-Waals und Doppelschichtkräfte bereits sehr klein.

Um nun abzuschätzen, ob die Anziehung durch die Kapillarkraft im attraktiven Fall überwunden werden kann, wird der Verlauf der Wechselwirkungsenergie betrachtet und bewertet, ob die Energie, die die Kapillarkraft aufbringen kann, ausreichend ist, um den Partikel von einem Abstand von 0,4 nm aus von der Wand wegzubewegen. Die Gleichungen zur Berechnung der Energien wurden in Kapitel 5.5.1 bereits diskutiert.

Bei der Berechnung der Ionenkonzentration in der Lösung, der Debye-Länge und in Folge bei der Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung in den konkreten Fällen wurde die Zusammensetzung der Dispersion zu Grunde gelegt. Zumindest zu Beginn des Eintauchens sind aber die Poren nur mit Wasser gefüllt. Um die Abschätzungen so durchführen zu können, muss also angenommen werden, dass die Tauchzeit ausreicht, um den Konzentrationsgradienten der Ionen durch Diffusion auszugleichen. Um die Diffusion genauer zu berücksichtigen, wären numerische Berechnungen mittels des 2. Fick'schen Gesetzes erforderlich.

Bei der Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung und der Van-der-Waals-Wechselwirkung wurde für die Dielektrizitätskonstante der Lösung immer die Dielektrizitätskonstante von Wasser eingesetzt. Die Dielektrizitätskonstante ist zwar von der Elektrolytkonzentration abhängig [230], aber dies wird als vernachlässigbar angesehen.

Im Verlauf der Imprägnierung verdunstet nach und nach das Lösungsmittel. Wenn Partikel, wie im Rahmen der Modellvorstellung vorgeschlagen, an den Porenwänden vorliegen, und dann durch die Kapillarkraft in den Porengrund gezogen werden, sind weder die elektrostatische Wechselwirkung noch die Van-der-Waals-Wechselwirkung einfach abzuschätzen. Die elektrostatische Wechselwirkung ist nur noch für einen Teil des Partikels vorhanden, da an Luft keine elektrolytische Doppelschicht mehr vorliegt. Dadurch wird die elektrostatische Wechselwirkung für teilweise eingetauchte Partikel überschätzt. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung setzt sich für einen nicht mehr vollständig eingetauchten Partikel aus der Wechselwirkung von Aluminiumoxid mit Siliziumdioxid über Wasser und aus Wechselwirkung von Aluminiumoxid mit Siliziumdioxid über Luft zusammen. Darum ist eine genaue Beschreibung des Wechselwirkungsverlaufes nur noch numerisch möglich. Die Berechnung der Hamaker-Konstante für die Wechselwirkung von Aluminiumoxid mit Siliziumdioxid über Luft nach Gleichung (5.3) mit ($n_{\text{Luft}}=1$ und $\varepsilon_{\text{Luft}}=1$ [231]) ergibt einen Wert von etwa $9 \cdot 10^{-20}$ J. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkungsenergie für die Wechselwirkung an Luft fast eine Größenordnung höher ist als in Wasser und demnach für einen nicht vollständig eingetauchten Partikel die Van-der-Waals-Anziehung deutlich unterschätzt wird. Dennoch können die Rechnungen aber dazu dienen, qualitativ Änderungen der Wechselwirkung durch die Dispersionszusammensetzung abzuschätzen.

5.5.4 Zeta-Potential der Anodisierschicht in der Abhängigkeit vom pH-Wert

Für die verschiedenen Aluminiumoxid- und Aluminiumhydroxidmodifikationen sind zahlreiche Zeta-Potential-Messungen und Angaben des isoelektrischen Punktes bekannt. Häufig liegt der isoelektrische Punkt insbesondere für Aluminiumoxid- und Aluminiumhydroxidpartikel in einem pH-Bereich zwischen 8 und 9,5 [185, 232-236]. Der isoelektrische Punkt kann aber auch bei pH-Werten, die größer als 9,5 [185, 237] oder kleiner als 8 [168, 185, 210, 219, 234, 238-240] sind, liegen. Ein isoelektrischer Punkt bei pH-Werten kleiner als 8 wird überwiegend an Aluminiumoxidmembranen [185, 219, 238-240] und kompakten Aluminiumoxidproben [210, 234] beobachtet. Ein direkter Vergleich der Messungen ist schwierig, da Aluminiumoxid und -hydroxid in verschiedenen Modifikationen vorliegen und auch Effekte wie die Alterung [233] das Zeta-Potential beeinflussen können. Zudem ist das Zeta-Potential von der Elektrolytkonzentration [84, 210, 219, 234, 235, 240] und der Wertigkeit der Ionen [84, 219, 241] in der Lösung abhängig. Des Weiteren werden mit verschiedenen Methoden an denselben Werkstoffen unterschiedliche Ergebnisse erzielt [219, 241]. Dennoch scheint die Tendenz zu sein, dass der isoelektrische Punkt, der an Aluminiumoxidmembranen gemessen wird, bei niedrigeren pH-Werten liegt als der an Partikeln gemessene.

Nur wenige Messungen des Zeta-Potentials und des isoelektrischen Punktes an anodisierten Aluminiumoxidmembranen [236, 237, 239] und Anodisierschichten auf Aluminium [168] sind in der Literatur zu finden und diese unterscheiden sich deutlich. So liegt der isoelektrische Punkt von Schwefelsäureanodisierschichten nach [168] bei einem pH-Wert zwischen 7 und

8, aber es wird nicht spezifiziert, wie dieser Wert ermittelt wurde. Für nicht näher beschriebene Aluminiumoxidmembranen wird mittels Durchströmungspotentialmessungen ein isoelektrischer Punkt von ca. 8 gemessen [236]. Dagegen wird mittels Elektrosmose an Membranen, die in Phosphorsäure und in Oxalsäure anodisiert wurden, für beide Membrantypen ein von der Elektrolytkonzentration abhängiger isoelektrischer Punkt bei deutlich niedrigeren pH-Werten ermittelt [239]. So liegt der isoelektrische Punkt der in Phosphorsäure anodisierten Membranen etwa bei einem pH-Wert von 4 bis 4,5. Der isoelektrische Punkt von in Oxalsäure anodisierten Membranen wird bei noch niedrigeren pH-Werten von etwa 3,1 bis 3,8 erreicht. Andere Messungen von in Phosphorsäure und Oxalsäure anodisierten Membranen [237] ergeben jedoch für beide Membrantypen einen isoelektrischen Punkt bei pH-Werten zwischen 9,2 und 12. Diese Messungen wurden im Gegensatz zu den zuerst vorgestellten Ergebnissen nicht mittels Elektrosmose gemessen, sondern die Schichten wurden zerrieben, die Partikel dispergiert und mittels eines Zetasizer gemessen. Es ist aber zumindest für α -Al₂O₃-Einkristalle in (0001) Orientierung bekannt, dass in Überströmungspotentialmessungen ein isoelektrischer Punkt von 4 bis 4,5 erzielt wird, aber der mittels eines Zetasizer Nano Zs der Firma Malvern gemessene isoelektrische Punkt von α -Al₂O₃ bei einem pH um 8,5 liegt [234]. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die α -Al₂O₃ -Pulver hydratisiert als Al(OH)₃ vorliegen, wohingegen die Oberfläche des Einkristalls von \equiv Al₂OH Oberflächen dominiert ist [234]. Es ist zwar nicht bekannt, in welcher Modifikation genau die vorher diskutierten Anodisierschichten vorliegen, aber es ist denkbar, dass durch Zermahlen der Anodisierschicht und der daraus folgenden Vergrößerung der Oberfläche des Aluminiumoxids mehr Aluminiumoxid hydratisiert vorliegt als vor dem Zermahlen und dadurch der isoelektrische Punkt verschoben wird.

Abschließend ist festzustellen, dass keine eindeutigen Angaben zum isoelektrischen Punkt der Aluminiumoxid- und Aluminiumhydroxidmodifikationen, insbesondere der Anodisierschichten zu finden sind. Aus den verschiedenen Werten wird aber gefolgert, dass der isoelektrische Punkt der MPAA-Schichten zwischen pH-Werten von 3 bis 9,5 liegen wird. Es werden zwar wie bereits diskutiert auch Werte größer als pH 9,5 für den isoelektrischen Punkt von Aluminiumoxid beschrieben, aber diese Werte werden selten und nur an Partikeln und nicht an kompakten Schichten gemessen [185, 237]. Auch ein isoelektrischer Punkt bei einem pH-Wert kleiner als 3 scheint unwahrscheinlich, da nur wenige Autoren [185, 239] einen isoelektrischen Punkt für Aluminiumoxid bei diesen pH-Werten beschreiben und auch der isoelektrische Punkt für Oxalsäureanodisierschichten [239] bereits knapp unterschritten ist.

Ebenso unterschiedlich wie die Lage des isoelektrischen Punktes, sind die Angaben über die Beträge des Zeta-Potentials in Abhängigkeit des pH-Wertes. Da außer in zwei Publikationen [168, 239] nicht über Beträge des Zeta-Potentials berichtet wird, die über 100 mV hinausgehen, werden die Rechnungen in Kapitel 5.5.5 nur für Zeta-Potentiale bis 100 mV durchgeführt.

5.5.5 Diskussion der Versuchsergebnisse anhand der Modellvorstellung

Im Folgenden werden die in Kapitel 5.3 und 5.4 dargestellten Ergebnisse in Zusammenhang mit der Modellvorstellung bezogen auf die einzelnen variierten Parameter diskutiert.

Ziehgeschwindigkeit:

Entsprechend des diskutierten Modells nimmt die Menge der auf der Probe verbleibenden Dispersion und damit die Menge der Partikel, die für eine Einlagerung zur Verfügung stehen, mit der Ziehgeschwindigkeit zu. Es wird angenommen, dass die Partikelmenge, die eingelagert wird, in gleichem Maße zunimmt, wie die Schichtdicke der zurückbleibenden Dispersion nach Herausziehen. Werden die Partikel ausschließlich im Porengrund eingelagert, wird folglich erwartet, dass die Füllhöhe genauso mit der Ziehgeschwindigkeit zunimmt, wie die verbleibende Dispersionsmenge auf der Probe. Die Untersuchungen der erzielten Einlagerung in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit in Kapitel 5.4.1 zeigten eine deutliche Zunahme der Füllhöhe bei gleich bleibender Füllhöhe, also einen Anstieg der eingelagerten Partikelmenge mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit. Dies bestätigt folglich die Modellvorstellung. Die quantitative Zunahme der Füllhöhe stimmt aber nicht mit der nach Gleichung (5.17) vorhergesagten Zunahme der Dispersionsmenge überein. Eine quantitative Bewertung der Füllhöhe ist aber auch schwierig, da die Dichte der Verfüllung nicht immer exakt die Gleiche ist und folglich die gleiche Partikelmenge zu einer leicht anderen Füllhöhe führen kann. Ein weiterer Grund für die quantitative Abweichung kann sein, dass sich abstoßende Partikel zu einer Ordnung neigen und dies zu einer Abweichung von der theoretischen Vorhersage führt [90]. Zudem werden in Gleichung (5.17) Effekte durch Verdunstung vernachlässigt, die ebenfalls die Schichtdicke beeinflussen können [90]. Des Weiteren gilt die Gleichung (5.17) für ebene Substrate. Da die Oberfläche der Anodisierungsschichten porös ist und eine faserige Struktur aufweist, wird angenommen, dass dies ebenfalls das Ablaufverhalten und damit die erhaltene Schichtdicke beeinflussen kann. Zudem sind deutliche Schwankungen in der Füllhöhe zwischen einzelnen Proben zu beobachten, die auf Unterschiede im Substrat (vgl. Kapitel 5.4) zurückzuführen sind und eine quantitative Bewertung erschweren.

Tauchzeit:

Durch die Tauchzeit wird beeinflusst, wie viele Partikel bereits während des Eintauchens in die Poren diffundieren. Es wurde aber postuliert, dass der Großteil der Partikel nicht durch Eindiffusion von Partikeln in die zu Beginn mit Wasser gefüllten Poren und damit durch Ausgleich des Konzentrationsgefälles der Partikelverteilung, sondern durch Verdunstung des Lösungsmittels nach dem Herausziehen der Probe und dadurch einsetzende Kapillarkräfte eingelagert wird. Die in Kapitel 5.4.2 beschriebenen Ergebnisse zeigen keine signifikanten Unterschiede für die verschiedenen Tauchzeiten. Daraus kann gefolgert werden, dass entweder der vorgeschlagene Mechanismus richtig ist, oder sich der Gradient der Partikelverteilung schon innerhalb einer Minute durch Diffusion ausgeglichen hat. Möglich ist auch, dass beides der Fall ist. Wäre die Einlagerung nur durch die Eindiffusion bestimmt, kann die Ziehgeschwindigkeit keine Rolle spielen. Da dies jedoch nicht der Fall ist, wird gefolgert, dass die Annahme, dass Diffusion nur eine untergeordnete Rolle spielt, richtig ist und die

Beobachtung, dass die Tauchzeitunterschiede die Einlagerung nicht beeinflussen, nicht der Modellvorstellung widerspricht.

Temperatur:

Nach der Modellvorstellung hängt die Schichtdicke nach dem Herausziehen nach Gleichung (5.17) von der Viskosität, der Oberflächenspannung und der Dichte der Dispersion ab. Da diese Größen temperaturabhängig sind, wurde auch ein Einfluss der Temperatur erwartet. Der Einfluss der Oberflächenspannung wird aufgrund der relativ moderaten Temperaturvariation und des geringen Einflusses in Gleichung (5.17) als vernachlässigbar angesehen. Da sich die Dichte in dem betrachteten Temperaturintervall nur sehr gering ändert (Dichteabnahme Wasser von 15°C auf 40°C ca. 0,7 %) und zudem die Dichte nur unter der Wurzel eingeht, wird der Einfluss der Dichteänderung ebenfalls als vernachlässigbar eingestuft. Die Viskosität der Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 % ist deutlich abhängig von der Temperatur. So ist die Viskosität bei 15°C 1,7 mal so hoch wie bei 40°C (vgl. Kapitel 5.3.3). Dies müsste nach der Modellvorstellung dazu führen, dass die Schichtdicke und damit auch die Partikelmenge und die Füllhöhe nach dem Herausziehen bei einer Temperatur von 15°C 1,4 mal so hoch ist wie bei 40°C. Dies wird aber nicht beobachtet, sondern die Unterschiede sind für Temperaturen von 15°C und 40°C nicht signifikant (vgl. Kapitel 5.4.4). Für diese Beobachtung gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen sind die Temperaturunterschiede während des Versuches kleiner als während der Viskositätsmessung, da während der Imprägnierung die Dispersion nur vortemperiert war und nicht weiter temperiert wurde. Da die Viskosität zudem erst beim Herausziehen eine Rolle spielt, sind die Temperaturunterschiede und damit die Viskositätsunterschiede deutlich kleiner. Dies kann dazu führen, dass die Unterschiede in der Füllhöhe so gering sind, dass sie im Schwankungsbereich liegen. Beim Herausziehen sind die Schichten zudem sehr dünn und es wird für möglich erachtet, dass sich beim Herausziehen der Schicht die Temperatur der Dispersion noch vor der Trocknung angleicht und somit die Viskositätsunterschiede deutlich geringer sind. Wie bereits im Zusammenhang mit der Ziehgeschwindigkeit diskutiert, ist zudem zu erwarten, dass die Gleichung (5.17) nur qualitativ zutrifft, da Verdunstung vernachlässigt wird und die Oberfläche faserig ist. Insbesondere der faserige Charakter kann das Abfließen aber stark beeinflussen und es ist denkbar, dass sich dadurch Viskositätsunterschiede weniger stark auswirken. Die Temperatur beeinflusst ebenso wie die Zeit den Ausgleich der Konzentrationsunterschiede durch Diffusion. Bei höheren Temperaturen würden mehr Partikel in den Poren erwartet, wenn Diffusion eine entscheidende Rolle spielt. Da dies nicht der Fall ist, kann entweder gefolgert werden, dass Diffusion keine Rolle spielt oder, dass sich die Effekte von Diffusion und Viskosität gegenseitig aufheben. Da die Ergebnisse mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten aber zeigen, dass die Diffusion nicht die Einlagerung dominiert, wird angenommen, dass die Diffusion auch hier einen untergeordneten Einfluss hat.

Feststoffgehalt:

Durch Verdünnung der Dispersion nimmt neben dem Feststoffgehalt auch die Viskosität (vgl. Kapitel 5.3.2) der Dispersion ab. Dies führt nach der Modellvorstellung zu einer Abnahme der Menge der zur Einlagerung zur Verfügung stehenden Partikel, da die Schichtdicke nach dem Herausziehen und die Menge der Partikel in dieser Schicht abnehmen. Mit abnehmendem Feststoffgehalt nimmt aber auch die Dichte der Dispersion ab, was zu einer Zunahme der Schichtdicke und der damit möglichen Menge an einlagerbaren Partikeln führt. Berechnet man die erwarteten Schichtdicken und berücksichtigt zusätzlich die verringerte Partikelmenge, wird erwartet, dass im Vergleich zur Imprägnierung mit der ursprünglichen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 %, für einen Feststoffgehalt von 20 % eine Verringerung der Partikelmenge auf 42 %, für einen Feststoffgehalt von 10 % auf 17 % und für einen Feststoffgehalt von 1 % auf 1 % erfolgt. Da die Partikel überwiegend im Porengrund eingelagert werden (vgl. Kapitel 5.4.3), bedeutet dies auch jeweils den gleichen prozentuellen Rückgang in der Füllhöhe. Die Füllhöhe, die tatsächlich mit einem Feststoffgehalt von 20 % erzielt wird, liegt bei etwa 58 % der Füllhöhe der Imprägnierung, die mit einem Feststoffgehalt von 30 % erzielt wurde und die mit einem Feststoffgehalt von 10 % tatsächlich erreichte Füllhöhe liegt bei etwa 19 % der mit der ursprünglichen Dispersion erhaltenen Füllhöhe. Mit einem Feststoffgehalt der Dispersion von 1 % werden keine Partikel mehr in den Poren nachgewiesen. Es ist denkbar, dass in diesem Fall die geringer erwartete Partikelmenge aufgrund der Bruchstrukturen nicht mehr anhand von Kryobrüchen nachweisbar ist. Die Ergebnisse stimmen folglich qualitativ gut mit der Modellvorstellung überein. Im Zusammenhang mit der Temperatur und der Ziehgeschwindigkeit wurden Abweichungen von der Modellvorstellung beschrieben, die auch hier die quantitativen Abweichungen beschreiben können.

Bisher wurde nicht betrachtet, dass sich durch die Verdünnung auch die Ionenstärke der Lösung reduziert, auch wenn sich der pH-Wert aufgrund der Pufferwirkung nur geringfügig ändert (vgl. Kapitel 5.3.1). Die Verringerung der Ionenstärke führt aber zu einer Vergrößerung der Debye-Länge und damit zu einer Veränderung der elektrostatischen Wechselwirkung.

Die Summe der Wechselwirkungsenergie aus Van-der-Waals-Wechselwirkung und elektrostatischer Wechselwirkung ist in Bild 5.36 und Bild 5.37 sowohl in Linearer Superpositions-Näherung (LSA) als auch in Konstanter Potential-Näherung (CPA) (vgl. Kapitel 5.5.1) für die verschiedenen Feststoffgehalte aufgetragen.

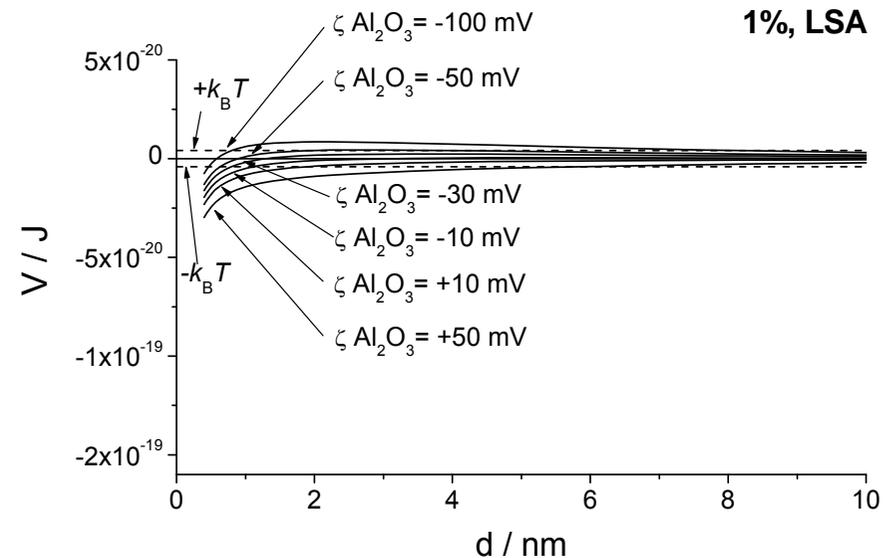
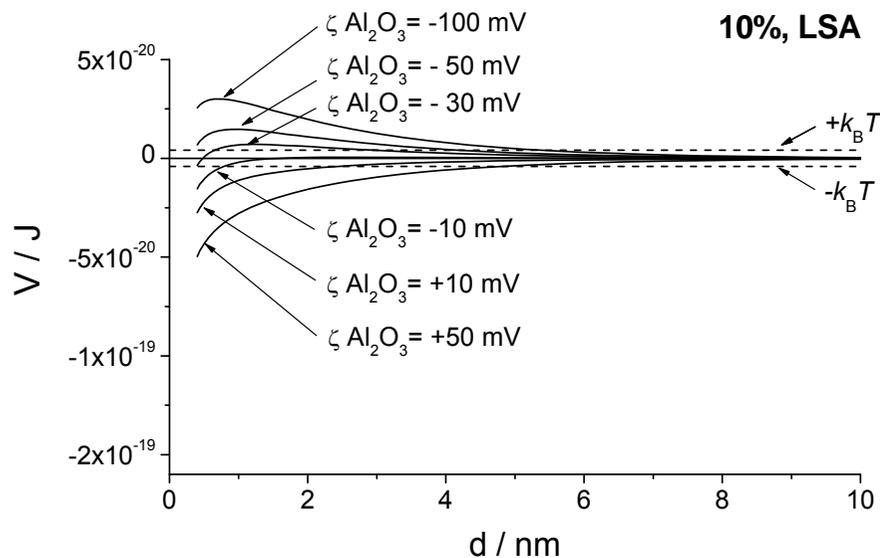
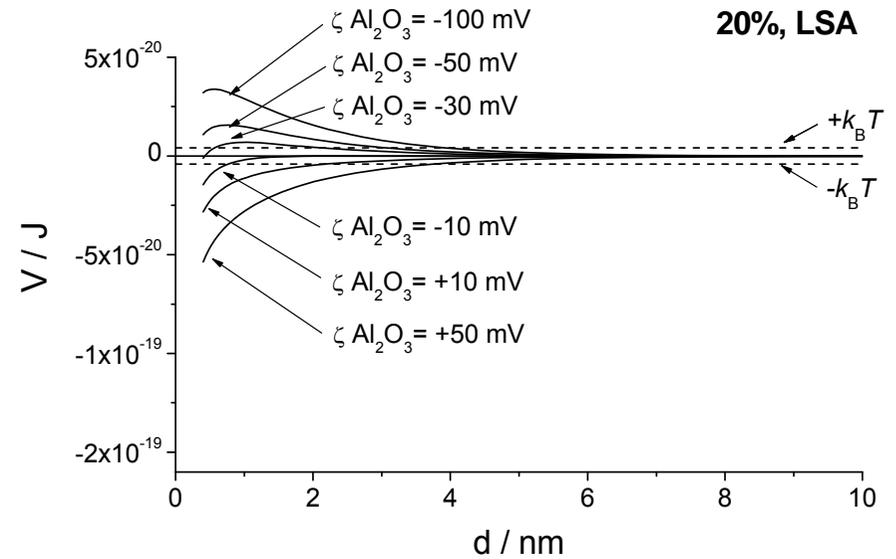
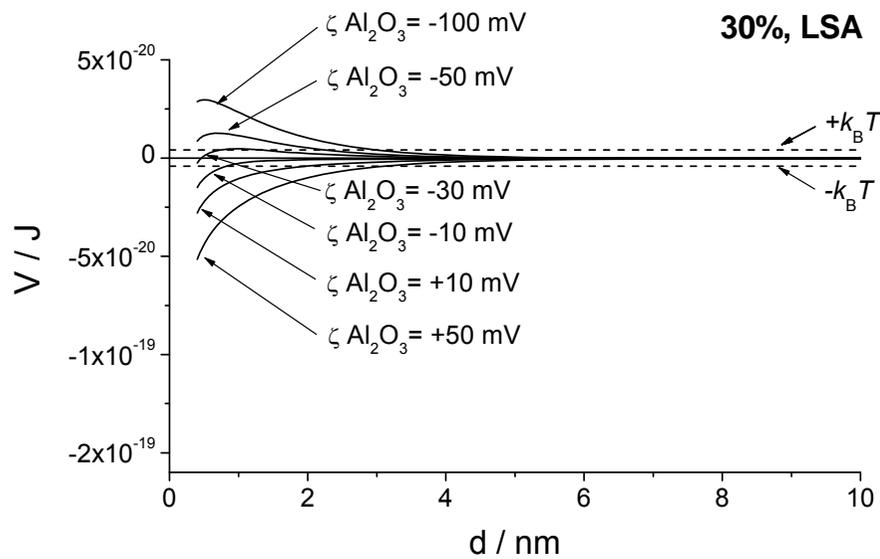


Bild 5.36: Summe aus Van-der-Waals (Gleichung (5.2)) und elektrostatischer Wechselwirkungsenergie in Linearer Superpositions Näherung (LSA) (Gleichung (5.12)); LEVASIL[®]300/30% verdünnt auf verschiedene Feststoffgehalte

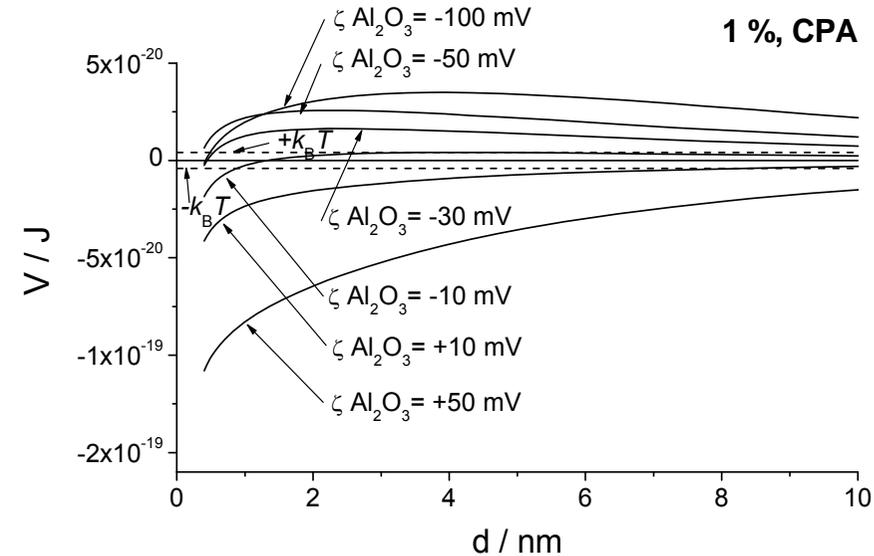
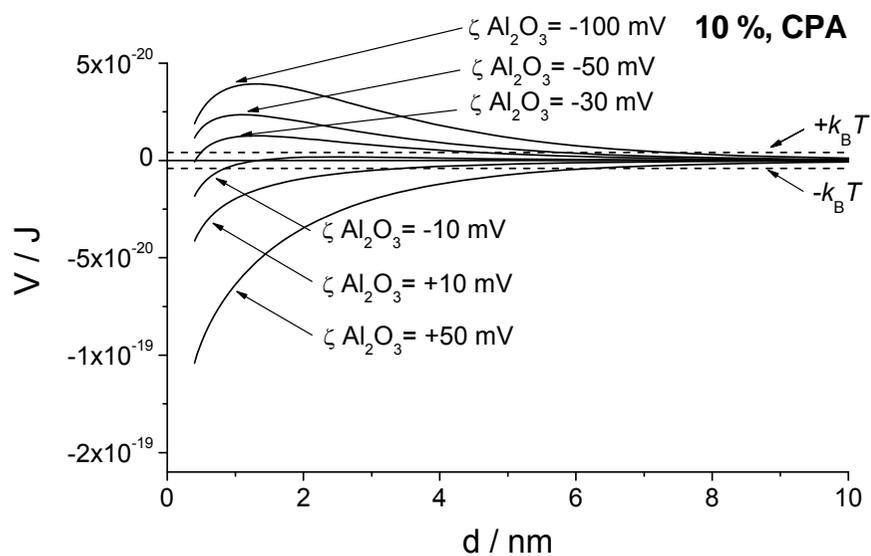
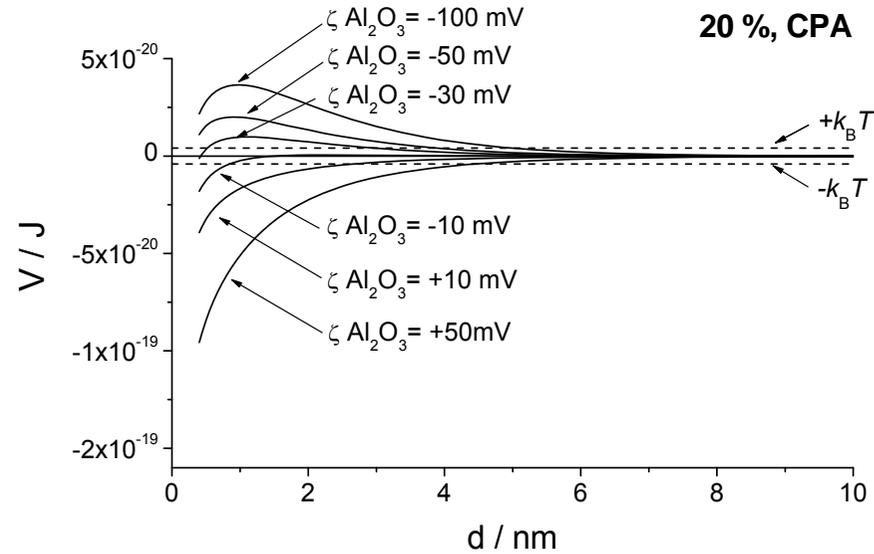
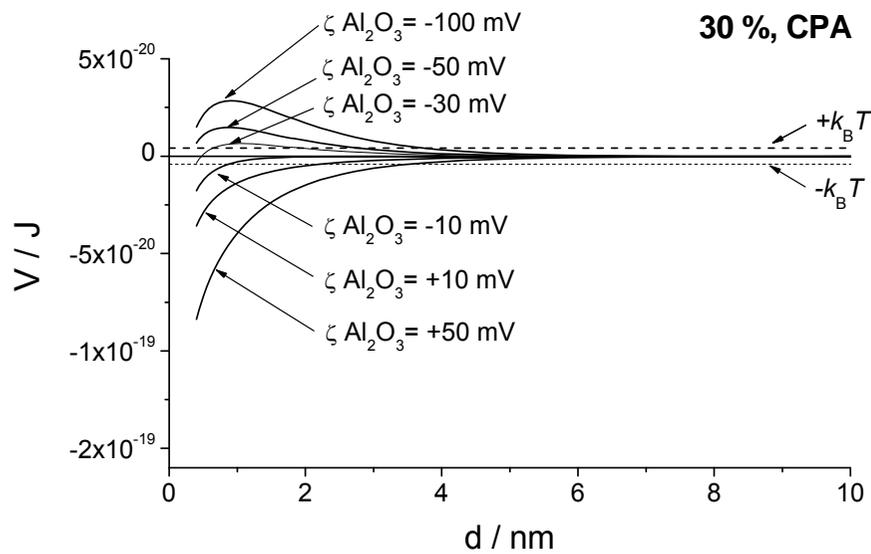


Bild 5.37: Summe aus Van-der-Waals (Gleichung (5.2)) und elektrostatischer Wechselwirkungsenergie in Konstanter Potential Näherung (CPA) (Gleichung (5.8)); LEVASIL[®]300/30% verdünnt auf verschiedene Feststoffgehalte

Da das Zeta-Potential der Aluminiumoxidschichten stark von den Messbedingungen abhängt und das Zeta-Potential poröser Schichten nicht einfach bestimmt werden kann (vgl. Kapitel 5.5.4), wurden die Wechselwirkungsenergien für verschieden angenommene Werte des Zeta-Potentials der Anodisierschicht berechnet und graphisch dargestellt. Nach der Literatur (vgl. Kapitel 5.5.4) liegt der isoelektrische Punkt der Schichten zwischen etwa 3 und 9,5. Für Anodisierschichten werden eher Werte zwischen 3 und 5 als darüber erwartet. Dies bedeutet, dass das Zeta-Potential der Schicht um pH 10 vermutlich leicht bis stark negativ ist. Die Wechselwirkungsenergie wurde als Funktion des Oberflächenabstandes für Zeta-Potential-Werte der Schichten von -10 mV bis -100 mV berechnet. Zudem wurden auch Rechnungen für Werte von 10 und 50 mV durchgeführt, da in einigen Publikationen der IEP von Aluminiumoxid auch bei hohen pH-Werten beschrieben wird (vgl. Kapitel 5.5.4). Nach der LS-Näherung (vgl. Bild 5.36) ist für Feststoffgehalte von 10 und 20 % und negative Zeta-Potentiale mit Beträgen ≥ 30 mV die Energiebarriere höher als $k_B T$ und damit ausreichend, um eine Anlagerung an der Porenwand zu verhindern. Für einen Feststoffgehalt von 30 % ist die maximale repulsive Wechselwirkungsenergie für ein Zeta-Potential von -30 mV gerade noch so hoch wie $k_B T$. Im Falle eines Feststoffgehaltes von 1 % ist ein Zeta-Potential der Aluminiumoxidschicht von -50 mV und negativer erforderlich, um noch eine ausreichende Energiebarriere zu bilden. Für Feststoffgehalte von 10 % bis 30 % bestätigen sich diese Ergebnisse qualitativ mit der CP-Näherung (vgl. Bild 5.37), auch wenn insbesondere für einen Feststoffgehalt von 30 % und ein Zeta-Potential von -30 mV die Energiebarriere noch deutlicher ausgebildet wird als in der LS-Näherung. Da in beiden Näherungen die Wechselwirkungsenergien für Feststoffgehalte von 10, 20 und 30 % sehr ähnlich sind, ist zu erwarten, dass die Imprägnierung nicht durch die Veränderung der elektrostatischen Wechselwirkung beeinflusst wird. Dies spiegelt sich in den Ergebnissen wider, da durch Verringerung des Feststoffgehaltes lediglich die Menge der abgeschiedenen Partikel in den Poren verändert wird, aber nicht deren Verteilung. Die abnehmende Menge wurde bereits zu Beginn erklärt. Unter den gewählten Bedingungen werden unabhängig vom Feststoffgehalt keine Partikel an den Porenwänden nachgewiesen. Dies bedeutet, dass die abstoßende Kraft groß genug sein muss, um ein Haften durch Van-der-Waals-Kräfte zu verhindern. Für Feststoffgehalte von 10, 20 und 30 % liegt der Wert des Zeta-Potentials, bei dem noch eine ausreichende Energiebarriere gebildet wird, zwischen -10 mV und -30 mV. Da der IEP von Aluminiumoxidschichten meist bei pH-Werten deutlich niedriger als 10 liegt, wird erwartet, dass das Zeta-Potential bei dem hier vorliegenden pH-Wert von 10 ausreichend negativ ist, um diese Bedingungen zu erfüllen. Selbst, wenn dies nicht der Fall ist, ist die attraktive Wechselwirkungsenergie bei kleinen Abständen noch deutlich kleiner als die Energie, die durch die Kapillarkraft aufgebracht werden kann. Daher sind selbst dann keine Partikel an den Porenwänden zu erwarten.

Für einen Feststoffgehalt von 1 % unterscheiden sich im Gegensatz zu den anderen betrachteten Feststoffgehalten die Werte der CP-Näherung und LS-Näherung deutlich. So ist nach der LS-Näherung die Wechselwirkungsenergie mit einem angenommenen Zeta-Potential von -50 mV gerade noch in etwa der Höhe der Energiebarriere. Dagegen ist mit der CP-Näherung die Energiebarriere für Zeta-Potentiale von -30 mV bis -100 mV deutlich höher als die thermische Energie und liegt für ein Zeta-Potential von -10 mV in etwa in der Höhe

von $k_B T$. Nach der CP-Näherung ist das Zeta-Potential, für das noch eine ausreichende Energiebarriere ausgebildet wird, in einem ähnlichen Bereich wie für die übrigen Feststoffgehalte, nicht aber nach der LS-Näherung. Die stärkeren Abweichungen zwischen den beiden Näherungen im Falle des Feststoffgehaltes von 1 % im Vergleich zu höheren Feststoffgehalten kann wie folgt begründet werden. Durch die stärkere Verdünnung nehmen die Ionenstärke und die inverse Debye-Länge κ ab und der Unterschied in der inversen Debye-Länge zwischen der Dispersion mit 1 % Feststoffgehalt und den anderen drei Dispersionen ist deutlich größer als der Unterschied zwischen den drei höher konzentrierten Dispersionen (vgl. Tabelle 5.3). Dadurch wird besonders für den sehr niedrigen Feststoffgehalt die Gültigkeitsbedingung $\kappa \cdot d \gg 1$ für die LS-Näherung erst für größere Abstände erfüllt als für die übrigen Feststoffgehalte. Gleichzeitig wird die Bedingung $\kappa R \ll 1$ für die CP-Näherung deutlich besser erfüllt (vgl. Kapitel 5.5.1). Dies erklärt, warum die Abweichungen in diesem Fall größer sind und es wird angenommen, dass die CP-Näherung für einen Feststoffgehalt von 1 % die zutreffendere ist. Da nach der CP-Näherung die Energiebarriere für einen Feststoffgehalt von 1 % für ähnliche Zeta-Potentiale noch ausgebildet wird wie für höhere Feststoffgehalte und die Wechselwirkungsenergie auch bei positiven Zeta-Potentialwerten nicht deutlich attraktiver ist als bei höheren Feststoffgehalten, wird gefolgert, dass anhand der Wechselwirkungsenergien eine ähnliche Verteilung der Partikel in den Poren zu erwarten ist. Die Untersuchung von Proben, die mit einer Dispersion mit 1 % Feststoffgehalt imprägniert wurden, zeigt aber keine Einlagerung von Partikeln. Wie bereits diskutiert, wurde im Vergleich zur Imprägnierung mit der unverdünnten Dispersion, für einen Feststoffgehalt von 1 % eine Reduktion der Füllhöhe auf etwa 1 % erwartet, und es ist möglich, dass diese geringe Partikelmenge nicht mehr anhand von Kryobrüchen nachzuweisen ist.

pH-Wert:

Nach Gleichung (5.17) ist keine Veränderung der Schichtdicke der Dispersion und damit der Partikelmenge auf der Oberfläche nach Herausziehen der Probe zu erwarten, da sich Dichte und Viskosität durch die Einstellung des pH-Wertes nicht ändern. Die Summe aus Van-der-Waals und elektrostatischer Wechselwirkungsenergie wurde für verschieden hohe Zeta-Potentiale der Aluminiumoxidschicht für die vier unterschiedlichen pH-Werte berechnet und die Ergebnisse der LS-Näherung und CP-Näherung sind in Bild 5.38 und Bild 5.39 gezeigt. Qualitativ sind die Ergebnisse der beiden Näherungen sehr ähnlich. Die attraktive Wechselwirkungsenergie wird aber insbesondere für hohe positive Potentiale und kleine Abstände in der Summe aus Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie und elektrostatischer Wechselwirkungsenergie nach Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung durch die CP-Näherung deutlich stärker eingeschätzt als wenn die elektrostatische Wechselwirkungsenergie mit der LS-Näherung berechnet wird.

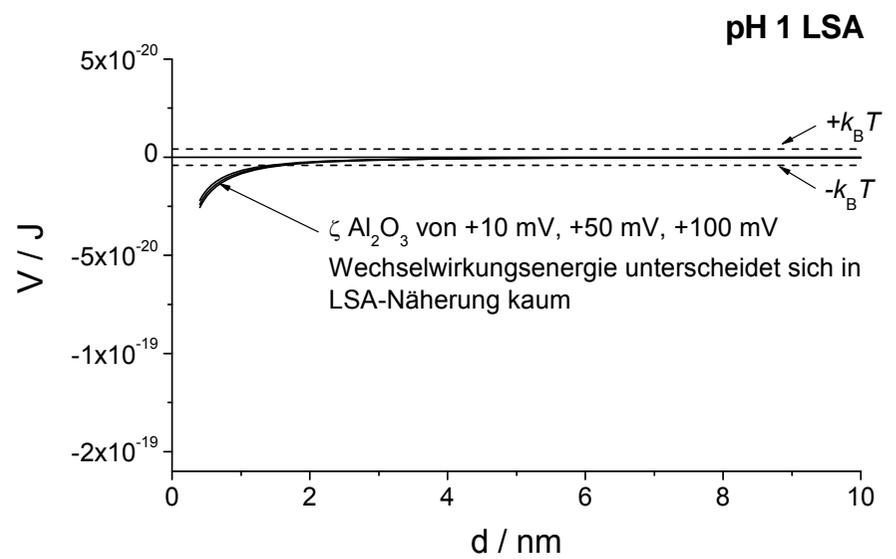
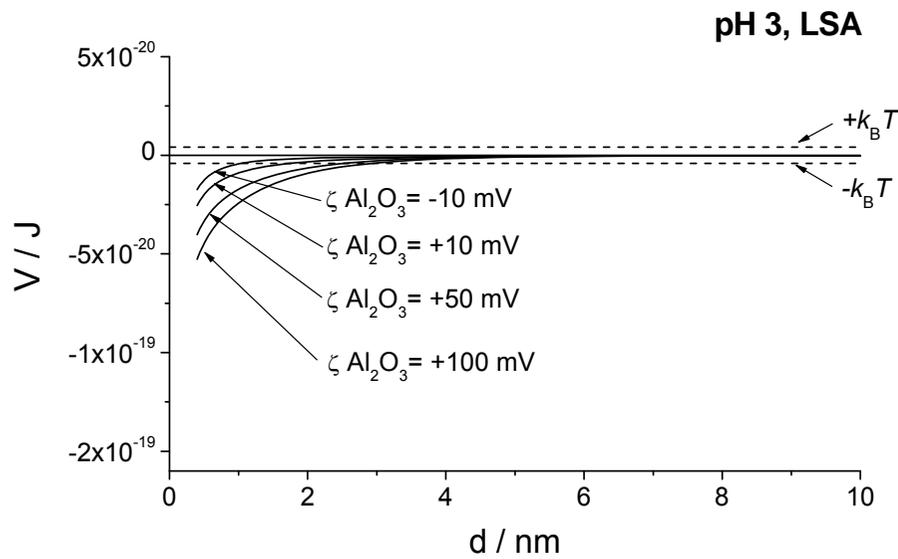
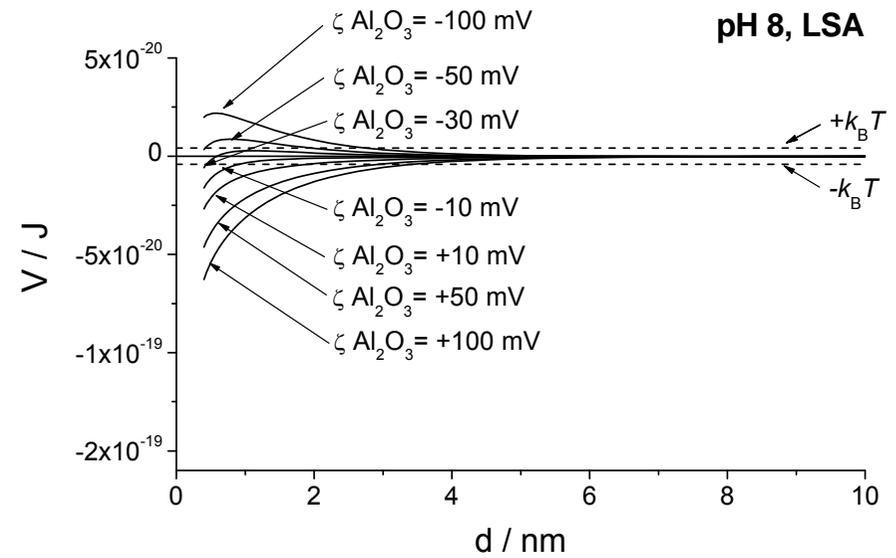
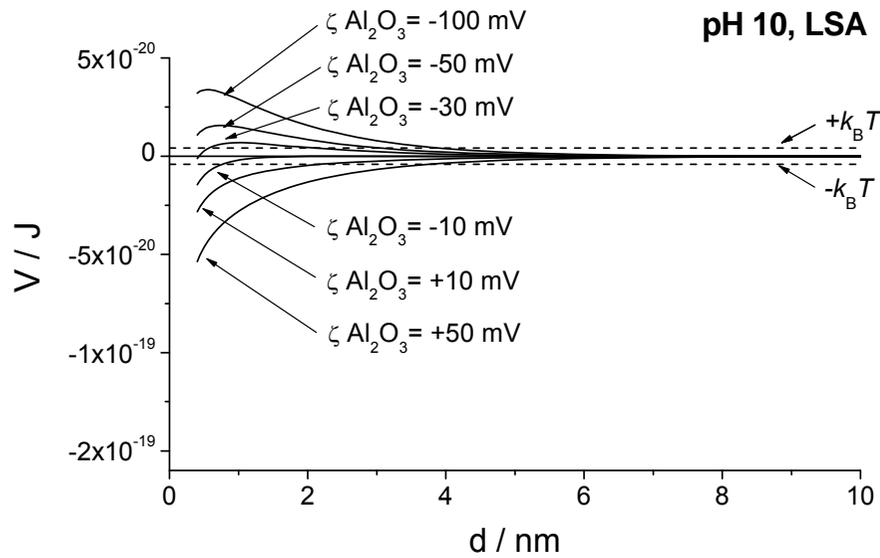


Bild 5.38: Summe aus Van-der-Waals (Gleichung (5.2)) und elektrostatischer Wechselwirkungsenergie in Linearer Superpositions Näherung (LSA) (Gleichung (5.12)); LEVASIL[®] 300/30% angepasst auf verschiedene pH-Werte (Gesamtfeststoffgehalt 20 %)

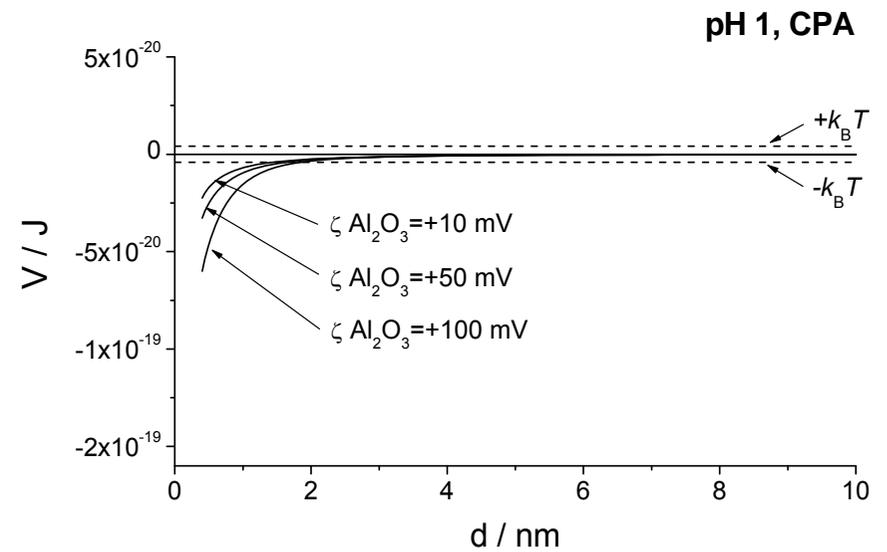
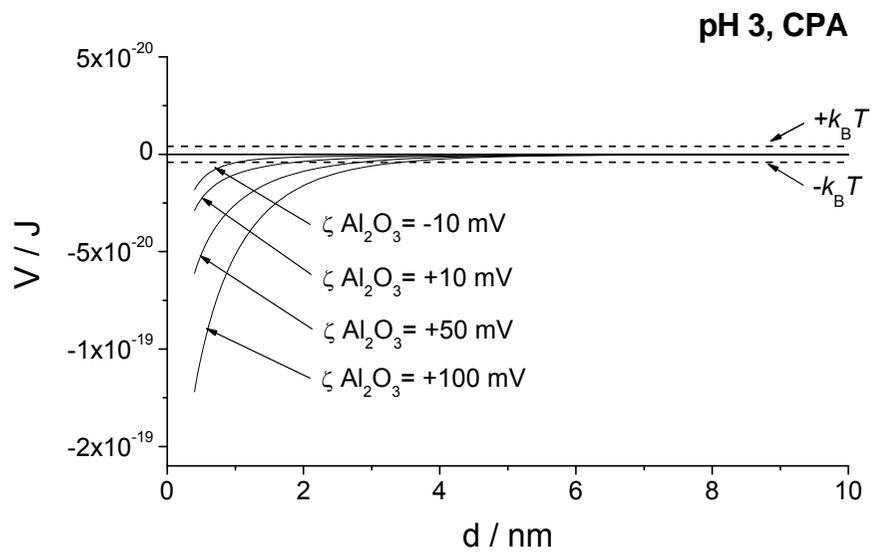
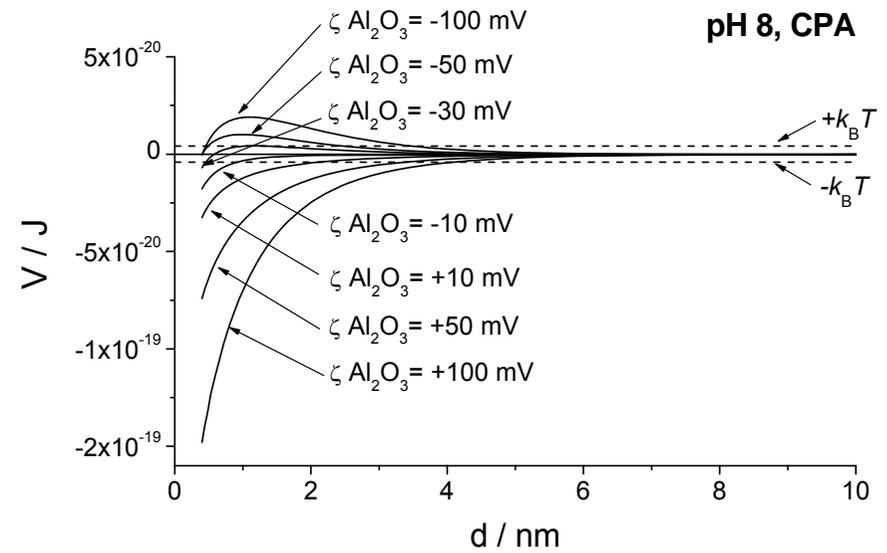
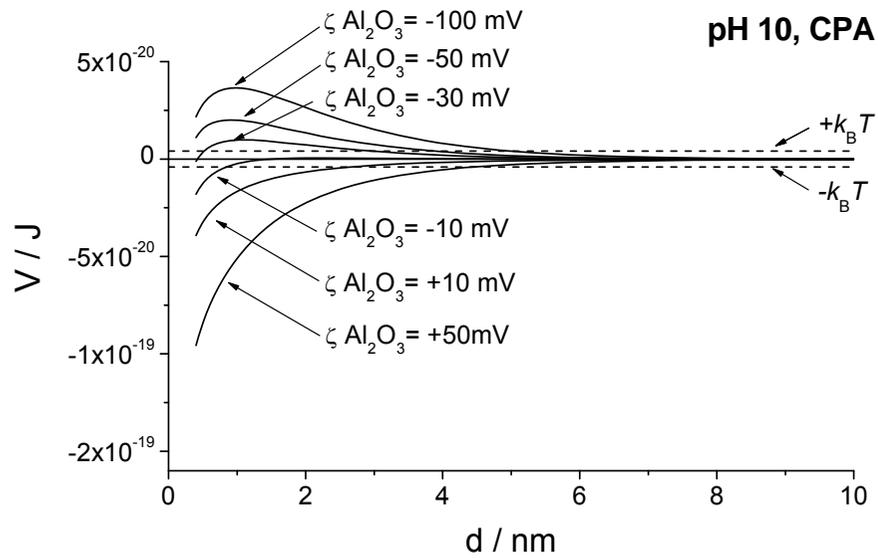


Bild 5.39: Summe aus Van-der-Waals (Gleichung (5.2)) und elektrostatischer Wechselwirkungsenergie in konstanter Potential Näherung (CPA) (Gleichung (5.8)); LEVASIL[®]300/30% angepasst auf verschiedene pH-Werte (Gesamtfeststoffgehalt 20 %)

Im Falle der attraktiven Wechselwirkung ist für beide Näherungen, alle betrachteten Abstände und alle angenommenen Zeta-Potentiale der Betrag der Wechselwirkungsenergie immer etwa mindestens zwei Größenordnungen kleiner als der Betrag der Energie, die durch die Kapillarkraft aufgebracht werden kann. Daher sollte für keinen der Fälle eine Anlagerung der Partikel an der Porenwand erfolgen. Dennoch wird diese Anlagerung für pH 3 und pH 8 beobachtet. Diese Beobachtung deutet daraufhin, dass die Wirkung der Kapillarkraft bei der Einlagerung überschätzt wird, was nach den Überlegungen in Kapitel 5.5.1 denkbar ist. Zudem ist zu berücksichtigen, dass dagegen die anziehende Van-der-Waals-Kraft in den Rechnungen für nicht vollständig eingetauchte Partikel unterschätzt wird (vgl. Kapitel 5.5.3), da dieser attraktive Beitrag zur Wechselwirkungsenergie in Luft um fast eine Größenordnung höher ist als in Wasser. Diese Effekte können zwar erklären, warum die Kapillarkraft nicht ausreicht, um eine Anlagerung zu verhindern, aber die Unterschiede zwischen den pH-Werten ist nur durch genauere Betrachtung der elektrostatischen Wechselwirkung zu erklären. Wie bereits bei der Diskussion der verschiedenen Feststoffgehalte erläutert, kann für pH 10 ein ausreichend negatives Zeta-Potential von Partikeln und Schicht angenommen werden, so dass sich Partikel erst gar nicht an den Porenwänden anlagern. Im Falle von pH 8 kann weder ein positives noch ein negatives Zeta-Potential der Schicht ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 5.5.4). Da eine Anlagerung der Partikel an den Porenwänden erfolgt, wird angenommen, dass das Zeta-Potential nur noch schwach negativ ist und die Van-der-Waals-Kräfte überwiegen oder das Zeta-Potential bereits positiv ist. Bei pH 3 werden ebenfalls die Partikel an den Wänden angelagert und basierend auf der Literatur und den Ergebnissen bei pH 8 wird gefolgert, dass das Zeta-Potential der Schichten bei pH 3 positiv ist. Das Zeta-Potential der Partikel ist auch bei pH 3 noch stark negativ, die elektrostatische Wechselwirkung trägt folglich deutlich zur Anziehung bei und die Partikel haften an den Porenwänden. Bei pH 1 ist zwar ein noch höheres positives Zeta-Potential der Aluminiumoxidschichten zu erwarten als bei pH 3, aber der Betrag des negativen Zeta-Potentials der Partikel ist deutlich niedriger. Dadurch kann die attraktive Wechselwirkung für pH 1 geringer sein als bei pH 3. Nimmt man z.B. für die Porenwände ein Zeta-Potential von 50 mV für pH 3 an und von 100 mV für pH 1 an, ist nach der LS-Näherung die attraktive Wechselwirkung für pH 1 aufgrund des niedrigeren Zeta-Potentials der Partikel geringer (vgl. Bild 5.38). Nach der CP-Näherung ist die Wechselwirkungsenergie aber für beide Fälle vergleichbar hoch (Bild 5.39). Sowohl für pH 1 als auch für pH 3 wird aber die LS-Näherung als die zutreffendere angesehen, weil die für die Gültigkeit erforderliche Bedingung $\kappa d \gg 1$ schon für relativ kleine Abstände erfüllt ist. $\kappa d = 1$ ist für pH 3 bei einem Abstand von 1 nm und pH 1 bei einem Abstand von 0,7 nm erfüllt. Dagegen ist κR mit 4,3 (pH 3) und 6,3 (pH 1) nicht $\ll 1$ und die CP-Näherung wird als weniger zutreffend eingestuft als die LS-Näherung. Aus der Beobachtung, dass bei pH 3 Partikel an den Wänden angelagert werden, bei pH 1 aber nicht, wird gefolgert, dass die attraktive Wechselwirkung bei pH 3 stärker ist. Die Beobachtung bei pH 1 stützt die Vermutung, dass die Porenwände bei pH 8 bereits eine positive Oberflächenladung aufweisen. Wären sie schwach negativ geladen, müsste die elektrostatische Wechselwirkung zumindest schwach repulsiv sein. Da bei pH 1 die elektrostatische Wechselwirkung sicher zumindest leicht attraktiv ist, aber keine Partikel angelagert werden, muss die Wechselwirkung bei pH 8 stärker attraktiv und damit die Porenwände positiv ge-

laden sein, also ein positives Zeta-Potential aufweisen. Zum einen wird durch die bisherigen Rechnungen die elektrostatische Wechselwirkung unterschätzt, da das Zeta-Potential und nicht das Oberflächenpotential für die Berechnungen verwendet wird. Zum anderen wird aber die elektrostatische Wechselwirkung im Falle von nicht mehr vollständig eingetauchten Partikeln überschätzt (vgl. Kapitel 5.5.1 und 5.5.3). Demnach ist nicht klar, ob in Summe nun eine Über- oder Unterschätzung der elektrostatischen Kraft für nicht mehr vollständig vom Lösungsmittel bedeckte Partikel vorliegt. Diese qualitativen Rechnungen zeigen aber dennoch deutlich die qualitativen Unterschiede in der elektrostatischen Wechselwirkung für die verschiedenen pH-Werte. Wie bereits in Kapitel 5.5.3 diskutiert wird angenommen, dass die Kapillarkraft überschätzt und die Van-der-Waals-Kraft im Falle nicht mehr vollständig vom Lösungsmittel bedeckter Partikel unterschätzt wird. Dies kann zusammen mit den Unterschieden in der elektrostatischen Wechselwirkung für die verschiedenen pH-Werte die Unterschiede der Einlagerung zumindest qualitativ erklären.

Obwohl bei den Untersuchungen mit verschiedenen pH-Werten für pH 3 und pH 8 eine Anlagerung der Partikel an den Porenwänden beobachtet wurde, werden dennoch keine Partikel auf der Oberfläche nachgewiesen. Dafür sind verschiedene Gründe denkbar. Das Zeta-Potential auf der Oberfläche und in den Poren kann unterschiedlich sein. Zudem kann die Kapillarkraft, die auf Partikel auf der Oberfläche wirkt, einen deutlich stärkeren Beitrag in Richtung Poreninneres bewirken, als die Kapillarkraft bei der Anhaftung an der Porenwand (vgl. Kapitel 5.5.1). Es ist auch denkbar, dass bei Haftung an der Porenwand die Kapillarkraft sogar einen Beitrag zur Kraft in Richtung Porenwand beiträgt. Des Weiteren ist möglich, dass Partikel auf der Probenoberfläche angelagert werden, aber nicht mittels der raster-elektronenmikroskopischen Untersuchung nachgewiesen werden, sondern wie bei der Betrachtung des Probeninneren Feldemissionsraster-elektronenmikroskopie erforderlich wäre. Ob Partikel auf der Oberfläche nachgewiesen werden oder nicht, ist aber für die Kontrolle der Einlagerung von untergeordneter Bedeutung, solange die Poren an der Oberfläche offen bleiben. Für die Modellvorstellung wäre die genaue Berechnung der Kapillarkraft auf der Oberfläche und an den Porenwänden interessant, aber dies ist nur numerisch möglich.

Die Ergebnisse mit verschiedenen pH-Werten zeigen die Grenzen des Modells auf, da sich die Resultate nicht vollständig mit den durchgeführten Abschätzungen erklären lassen. Zur Erklärung der Unterschiede bei den verschiedenen pH-Werten sind insbesondere die Kräfte auf nicht mehr vollständig vom Lösungsmittel umgebene, an der Porenwand anhaftende Partikel interessant. Eine genauere Bewertung dieser Kräfte ist jedoch ohne numerische Simulationsrechnungen nicht möglich. Die Einschränkungen für nicht vollständig eingetauchte Partikel gelten dann auch für die Untersuchungen mit verschiedenen Feststoffgehalten. Bei pH-Werten um 10 ist es aber wahrscheinlich, dass aufgrund gleichsinniger negativer starker Ladung von Partikeln und Porenwand die elektrostatische Abstoßung, die Van-der-Waals-Kraft in der Lösung deutlich überwiegt und die Effekte für nicht vollständig eingetauchte Partikel an den Porenwänden unerheblich werden, da sich erst gar keine Partikel an der Porenwand anlagern.

Mögliche Gründe dafür, dass sich die Ergebnisse nicht vollständig erklären lassen, können auch die in Kapitel 5.5.1 und 5.5.3 diskutierten Einschränkungen bezüglich der Gültigkeit der gemachten Annahmen und durchgeführten Rechnungen sein. Diese gelten dann ebenfalls

auch für die Betrachtungen der verschiedenen Feststoffgehalte. Eine genauere Betrachtung ist aber auch diesbezüglich nur noch numerisch möglich.

5.5.6 Zusammenfassende abschließende Bewertung der Modellvorstellung

Eine Modellvorstellung zur Beschreibung der Partikeleinlagerung basierend auf Kapillar-, Van-der-Waals, und elektrostatischen Kräften wurde entwickelt.

Bezüglich der verschiedenen Einflussfaktoren können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Ergebnisse mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten stimmen qualitativ gut mit der vorgeschlagenen Modellvorstellung überein.
- Im Einklang mit der Modellvorstellung beeinflusst die Tauchzeit die Imprägnierung nicht. Dennoch lässt sich ohne numerische Simulation nicht festlegen ob die Einlagerung nur nach dem Herausziehen erfolgt oder Diffusion während der Tauchzeit an der Einlagerung beteiligt ist.
- Die Beobachtung, dass die verschiedene Vortemperierung der Dispersion keinen Einfluss auf die Imprägnierung hat, lässt sich trotz der mit zunehmender Temperatur abnehmenden Viskosität begründen. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass Diffusion auch eine Rolle spielt.
- Die Imprägnierresultate mit unterschiedlichen Feststoffgehalten bestätigen qualitativ die entwickelte Modellvorstellung.
- Es wurde eine deutliche Beeinflussung der Wechselwirkungsenergie von den Partikeln mit der Porenwand durch die Veränderung des pH-Wertes gezeigt. Die berechneten Unterschiede sind jedoch nicht ausreichend groß, um die Unterschiede bei den verschiedenen pH-Werten zu begründen, können diese aber qualitativ erklären. Dies wird auf die Grobheit der Näherung und die Vielzahl der nötigen Annahmen zurückgeführt.

Das Modell beschreibt folglich den Einfluss einiger Parameter sehr gut. Insbesondere in Bezug auf den Einfluss des pH-Wertes ist eine rein analytische Abschätzung nicht mehr möglich, sondern numerische Simulationsrechnungen sind erforderlich. Dennoch lässt sich zumindest qualitativ die Einlagerung und der Einfluss der Parameter erklären und es ist bereits durch den erzielten Kenntnisstand möglich, durch Variation der Parameter die Imprägnierung und dabei insbesondere die Höhe der Porenverfüllung gezielt zu steuern.

6 Untersuchung der Schichteigenschaften mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS)

Um den Einfluss der Imprägnierung auf die Schutzwirkung der Schichten bewerten zu können, wurden elektrochemische Untersuchungen an nicht imprägnierten und imprägnierten Schichten durchgeführt. Chromsäureanodisierschichten dienen als Referenz, da es das Ziel des neuen Verfahrens ist, vergleichbare Eigenschaften zu erreichen. In Tabelle 6.1 sind die MPAA-Schichtsysteme, die für elektrochemische Messungen verwendet wurden, zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Überblick über die mittels EIS untersuchten MPAA-Schichtsysteme

Name	Haltezeit beim Anodisieren (Anodisierschichtdicke)	Imprägniermedium	Ziehgeschwindigkeit	Kryobruchbild
MPAA1a	420 s (ca. 3,5 μm)	-	-	Bild 4.3 unten
MPAA1b	420 s (ca. 3,5 μm)	LEVASIL [®] 300/30%, verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt	15 mm/min	Bild 5.25 oben

6.1 Ergebnisse der EIS dargestellt als Bode-Diagramm

Für die verschiedenen Schichten wurden Impedanzmessungen über mehrere Stunden in 1 M Natriumacetatpufferlösung durchgeführt. Die Impedanzspektren dieser Messungen sind in den folgenden drei Unterkapiteln als Bode-Diagramme dargestellt. Des Weiteren wurden für einige Schichten Vergleichsmessungen in 0,1 M Natriumsulfatlösung durchgeführt, die im vierten Unterkapitel präsentiert werden.

6.1.1 Chromsäureanodisierschichten

In Bild 6.1 und Bild 6.2 sind exemplarisch Impedanzspektren, die an zwei CAA-Proben gemessen wurden, als Bode-Diagramme gezeigt. In Bild 6.1 sind insbesondere in der Phase deutlich zwei Zeitkonstanten zu erkennen. Die Zeitkonstante im höherfrequenten Bereich verändert sich nicht mit der Zeit. Dagegen wird insbesondere in der Phase sichtbar, dass sich die Zeitkonstante im niederfrequenten Bereich mit der Zeit verändert und zu einer schwächeren Separation der beiden Zeitkonstanten im Laufe der Immersionszeit führt. Die deutlichen Abweichungen der Spektren nach einer Immersionszeit von einer Stunde und zwei Stunden im Vergleich zu den übrigen Spektren werden darauf zurückgeführt, dass das System noch nicht vollständig im Gleichgewicht ist.

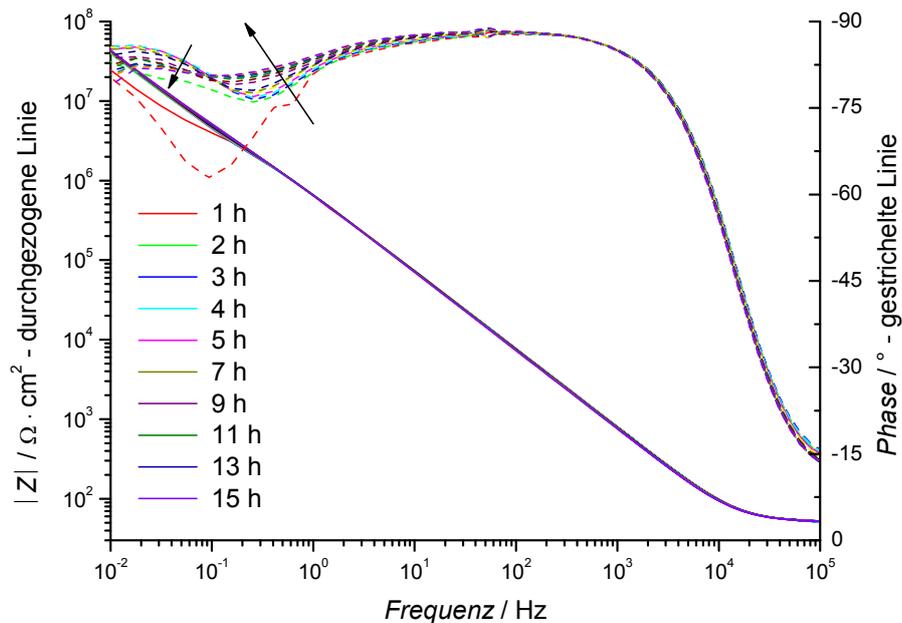


Bild 6.1: Bode-Diagramm von Impedanzspektren einer CAA-Schicht auf AA 1050, gemessen in 1 M Natriumacetatpufferlösung nach 1 bis 15 h Immersionszeit, $E=E_{\text{Korr}}$, Amplitude 10 mV

In Bild 6.2 sind ebenfalls in der Phase zwei Zeitkonstanten zu erkennen, aber diese sind nicht so deutlich separiert wie in Bild 6.1. Im höherfrequenten Bereich treten während der Immersion keine Veränderungen auf. Im Bereich sehr niedriger Frequenz wird mit der Zeit eine Verringerung des Betrages der Phasenverschiebung und folglich ein weniger kapazitives Verhalten beobachtet.

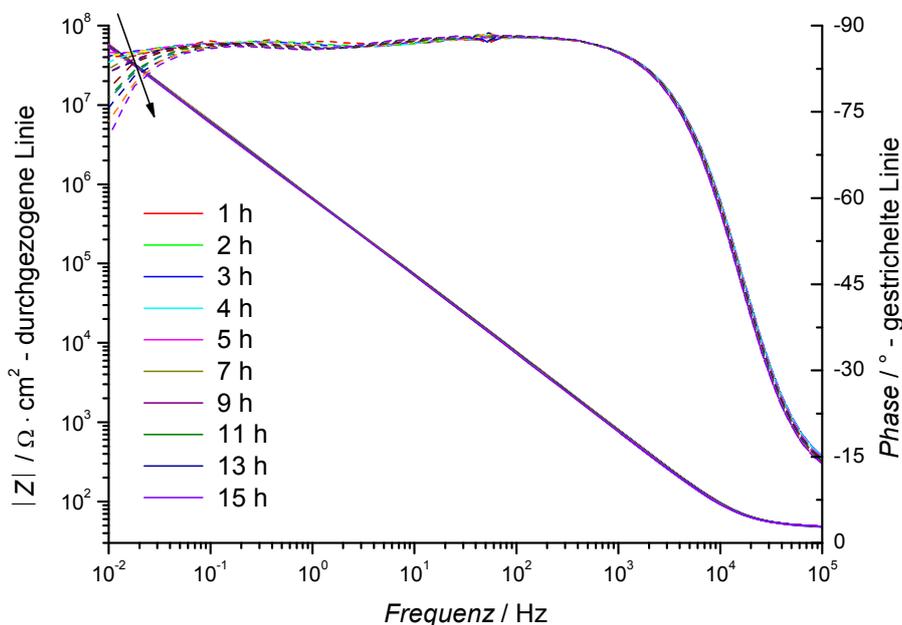


Bild 6.2: Bode-Diagramm von Impedanzspektren einer CAA-Schicht auf AA 1050, gemessen in 1 M Natriumacetatpufferlösung nach 1 h bis 15 h Immersionszeit, $E=E_{\text{Korr}}$, Amplitude 10 mV

6.1.2 MPAA-Schichten (Anodisierzeit 420 s) ohne Imprägnierung (MPAA1a)

In Bild 6.3 und Bild 6.4 sind exemplarisch typische Ergebnisse von EIS-Messungen an nicht imprägnierten MPAA-Schichten als Bode-Diagramme gezeigt. In Bild 6.3 sind sowohl in der

Phase als auch im Betrag der Impedanz zwei deutlich separierte Zeitkonstanten zu erkennen, die sich im Laufe der Messzeit kaum verändern.

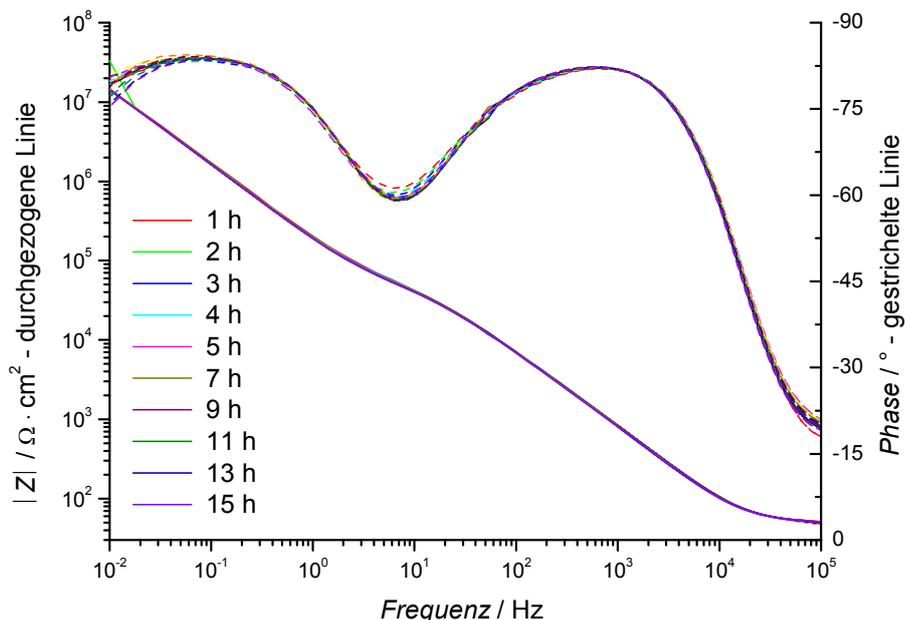


Bild 6.3: Bode-Diagramm von Impedanzspektren einer nicht imprägnierten MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1a), gemessen in 1 M Natriumacetatpufferlösung nach 1 h bis 15 h Immersionszeit, $E=E_{\text{Korr}}$, Amplitude 10 mV

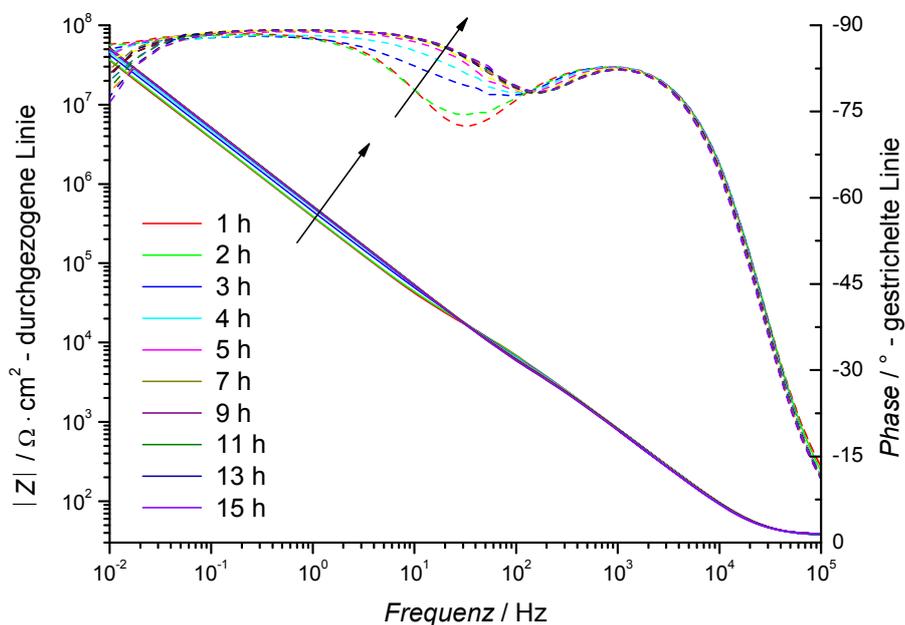


Bild 6.4: Bode-Diagramm von Impedanzspektren einer nicht imprägnierten MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1a), gemessen in 1 M Natriumacetatpufferlösung nach 1 h bis 15 h Immersionszeit, $E=E_{\text{Korr}}$, Amplitude 10 mV

In Bild 6.4 sind die beiden Zeitkonstanten weniger separiert und die Separation ist nur in der Phase zu erkennen. Zudem verändert sich die Schicht während der Immersion im Elektrolyten. Der Betrag der Phasenverschiebung im mittleren Frequenzbereich nimmt zu. Folglich wird das Verhalten stärker kapazitiv. Gleichzeitig nimmt der Betrag der Impedanz im

niedrigen bis mittleren Frequenzbereich geringfügig zu. Dagegen zeigt die Zeitkonstante im höherfrequenten Bereich keine ausgeprägte Veränderung mit der Zeit.

Diese Messungen zeigen, dass sich die Schichten trotz gleicher Vorbehandlung, Herstellung und Messung in impedanzspektroskopischen Untersuchungen unterschiedlich verhalten.

6.1.3 MPAA-Schichten (Anodisierzeit 420 s) mit Imprägnierung (MPAA1b)

In Bild 6.5 bis Bild 6.7 sind exemplarisch typische Impedanzspektren als Bode-Diagramme für imprägnierte MPAA-Schichten gezeigt. Die Spektren zeigen, dass sich die Schichten in ihrem Verhalten während der EIS-Messungen unterscheiden können. In den in Bild 6.5 dargestellten Spektren sind sowohl im Betrag als auch in der Phase zwei deutlich separierte Zeitkonstanten sichtbar. Die Zeitkonstante, die bei hohen Frequenzen das Verhalten bestimmt, ändert sich nicht mit der Immersionszeit im Elektrolyten. Im mittleren Frequenzbereich nimmt der Betrag der Phasenverschiebung zunächst leicht ab, bevor er ab einer Messzeit von 7 h stark ansteigt. Bei niedrigen Frequenzen nimmt der Betrag der Phasenverschiebung dagegen zunächst geringfügig zu, bevor er ebenfalls nach einer Immersionzeit von 7 h deutlich abnimmt. Dies führt dazu, dass am Ende der Immersionszeit die Separation der Zeitkonstanten nicht mehr so ausgeprägt ist wie zu Beginn der Messung.

Zudem nimmt der Betrag der Impedanz im niedrigen bis mittleren Frequenzbereich während der Immersion zunächst geringfügig ab und im weiteren Verlauf leicht zu.

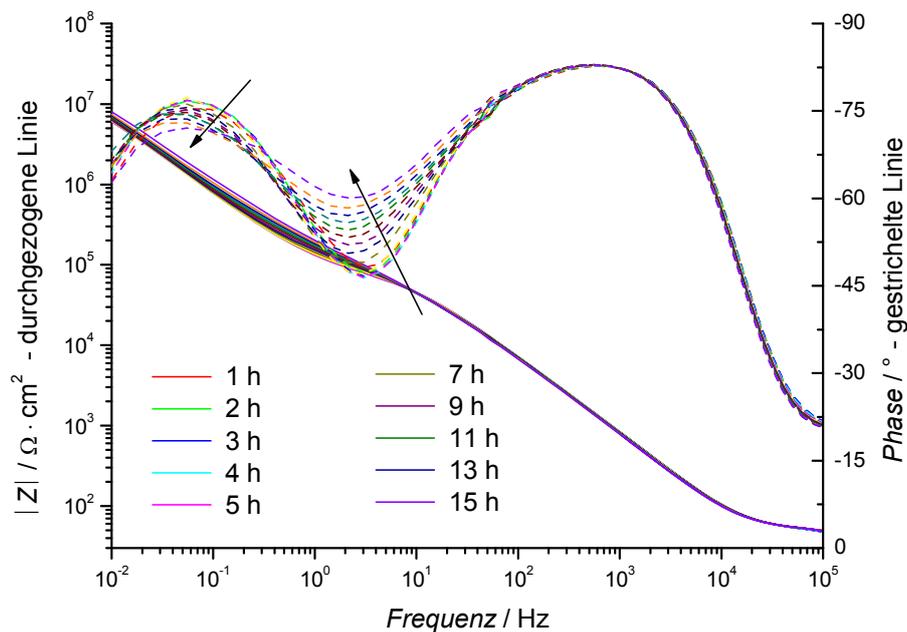


Bild 6.5: Bode-Diagramm von Impedanzspektren einer imprägnierten (LEVASIL® 300/30% verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt, pH 10, Raumtemperatur, Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min) MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1b), gemessen in 1 M Natriumacetatpufferlösung nach 1 h bis 15 h Immersionszeit, $E=E_{\text{Korr}}$, Amplitude 10 mV

In den in Bild 6.6 gezeigten Impedanzspektren an einer imprägnierten Probe sind zu Beginn der Immersionszeit in Betrag und Phase zwei separierte Zeitkonstanten zu erkennen. Mit zunehmender Messzeit nimmt der Betrag der Phasenverschiebung bei niedrigen Frequenzen ab und bei mittleren Frequenzen zu. Im mittleren Frequenzbereich wird so zunächst eine

dritte Zeitkonstante sichtbar, die insbesondere in der Phase zu erkennen ist. Im weiteren Immersionsverlauf nimmt der Betrag der Phasenverschiebung im Bereich sehr niedriger Frequenzen weiter ab und im mittleren Frequenzbereich weiter zu, so dass ab 11 h nur noch zwei Zeitkonstanten separiert zu erkennen sind. Der Betrag der Impedanz im selben Frequenzbereich nimmt zunächst geringfügig ab und im weiteren Verlauf der Immersion leicht zu. Die im Bereich höherer Frequenzen beobachtete Zeitkonstante verändert sich während der gesamten Messzeit nicht. Der Betrag der Impedanz, der bei der niedrigsten Messfrequenz von 10 mHz gemessen wird, ist um fast eine Größenordnung höher als in dem in Bild 6.5 diskutierten Spektrum.

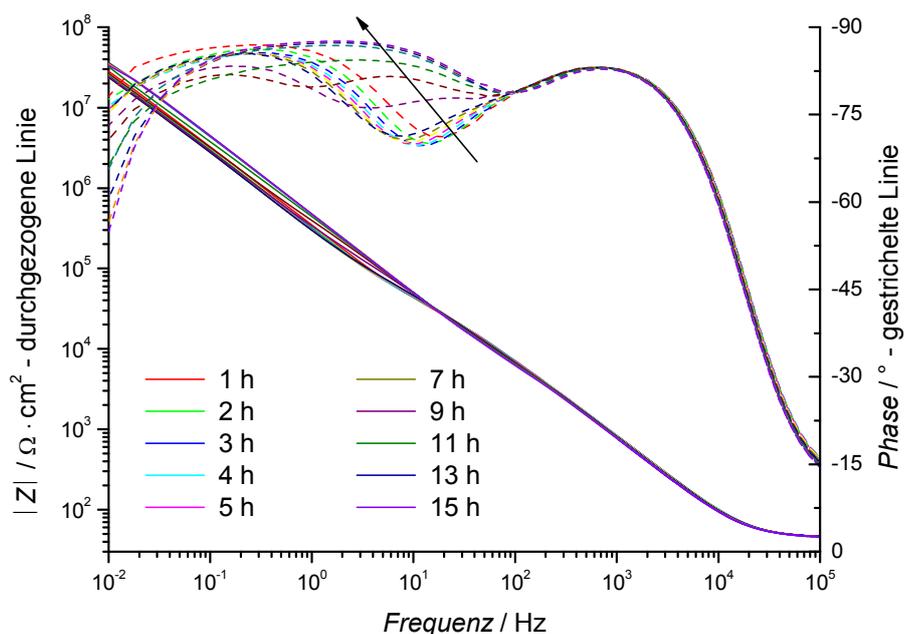


Bild 6.6: Bode-Diagramm von Impedanzspektren einer imprägnierten (LEVASIL[®] 300/30% verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt, pH 10, Raumtemperatur, Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min) MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1b), gemessen in 1 M Natriumacetatpufferlösung, nach 1 h bis 15 Immersionszeit, $E=E_{Korr}$, Amplitude 10 mV

In Bild 6.7 sind Impedanzmessungen nach verschiedenen Zeiten für eine weitere MPAA-Schicht gezeigt. In diesen Spektren sind zu Beginn der Immersion zunächst zwei Zeitkonstanten zu erkennen. Mit zunehmender Immersionszeit im Elektrolyten wird eine dritte Zeitkonstante sichtbar und die drei Zeitkonstanten bleiben bis zum Ende der Messung separiert. Im Vergleich zu den bisher betrachteten imprägnierten MPAA-Schichten ist der bei 10 mHz gemessene Betrag der Impedanz wesentlich geringer, insbesondere im Vergleich zu den in Bild 6.6 gezeigten Messungen. Im Verlauf der Messreihe nimmt der Betrag der Impedanz bei sehr niedrigen Frequenzen zwar mehr zu als für die bisher diskutierten Schichten, erreicht aber deren Wert nicht. Der Betrag der Phasenverschiebung im Frequenzbereich von etwa 0,1 bis 1 Hz nimmt während der Auslagerung zu, was bedeutet, dass das Verhalten in diesem Bereich immer stärker kapazitiv wird. Die Zeitkonstante im höherfrequenten Bereich ändert sich wie bei den anderen Proben nicht signifikant mit der Zeit.

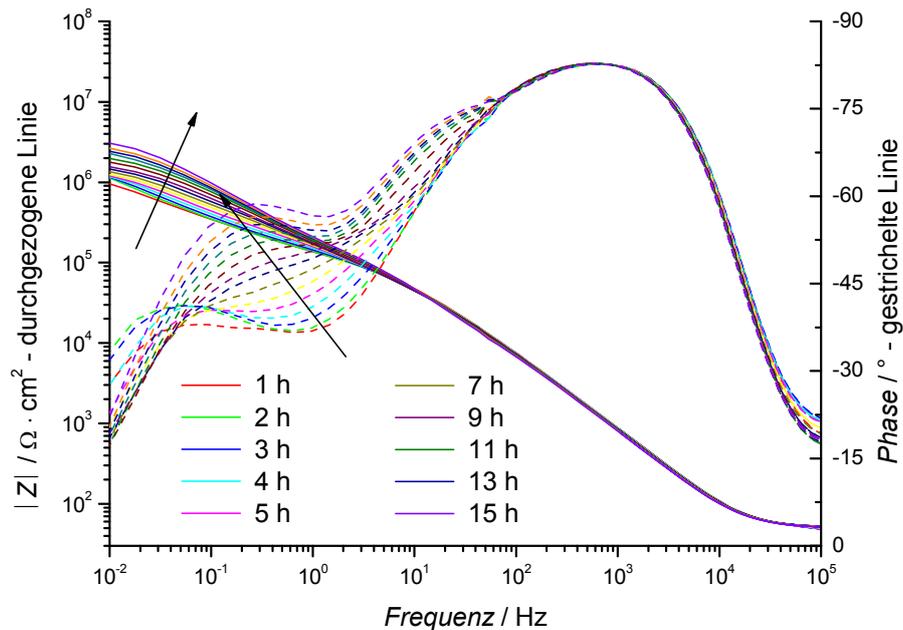


Bild 6.7: Bode-Diagramm von Impedanzspektren einer imprägnierten (LEVASIL[®] 300/30% verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt, pH 10, Raumtemperatur, Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min) MPA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1b), gemessen in 1 M Natriumacetatpufferlösung nach 1 h bis 15 Immersionszeit, $E=E_{Korr}$, Amplitude 10 mV

6.1.4 Impedanzspektren in Natriumsulfatlösung für nicht imprägnierte und imprägnierte Systemen

Die in Bild 6.8 gezeigten Impedanzspektren einer nicht imprägnierten, in Natriumsulfatlösung untersuchten Probe weisen über die gesamte Immersionszeit zwei deutliche Zeitkonstanten auf.

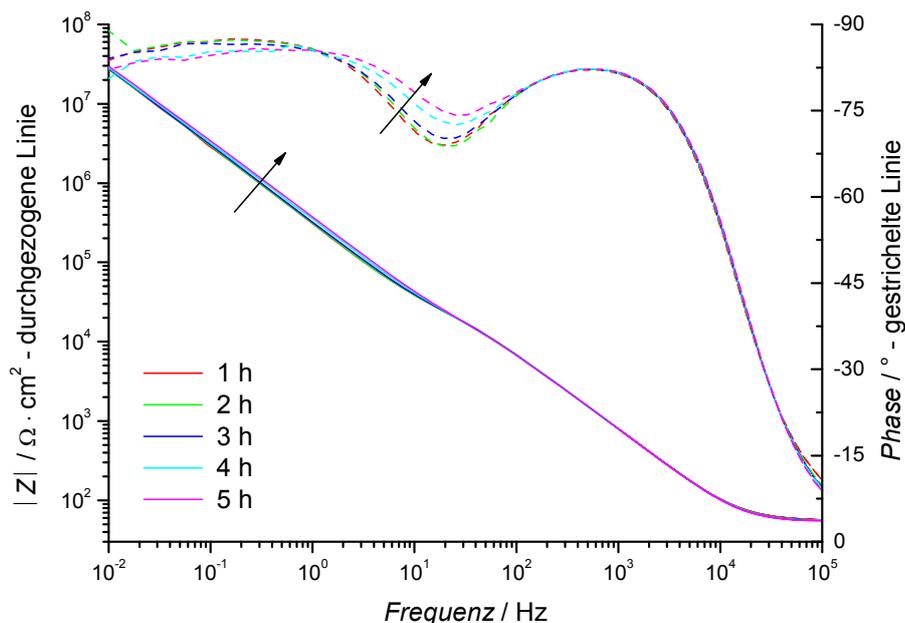


Bild 6.8: Bode-Diagramm von Impedanzspektren einer nicht imprägnierten MPA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1a), gemessen in 0,1 M Natriumsulfatlösung nach 1 h bis 5 h Immersionszeit, $E=E_{Korr}$, Amplitude 10 mV

Die bei niedrigeren Frequenzen sichtbare Zeitkonstante verschiebt sich mit der Immersionszeit zu höheren Frequenzen. Dies führt dazu, dass die Separation der Zeitkonstanten mit der Zeit schwächer wird. Die Zeitkonstante im hochfrequenten Bereich ändert sich nicht im Laufe der Immersionszeit.

Bild 6.9 zeigt die Bode-Diagramme der Impedanzspektren einer versiegelten MPAA-Probe (System MPAA1b) in Natriumsulfatlösung. Zu Beginn der Messung sind insbesondere in der Phase zwei deutlich separierte Zeitkonstanten zu erkennen. Die Zeitkonstante bei hohen Frequenzen verändert sich mit der Zeit nicht. Der Betrag der Phasenverschiebung nimmt mit der Zeit im niedrigeren Frequenzbereich ab und im Bereich sehr niedriger und mittlerer Frequenzen zu. Im mittleren Frequenzbereich wird mit zunehmender Immersionszeit eine weitere Zeitkonstante sichtbar, die bis zum Ende der Messzeit deutlich erkennbar bleibt. Der Betrag der Impedanz nimmt im niedrigen und mittleren Frequenzbereich mit der Zeit leicht zu.

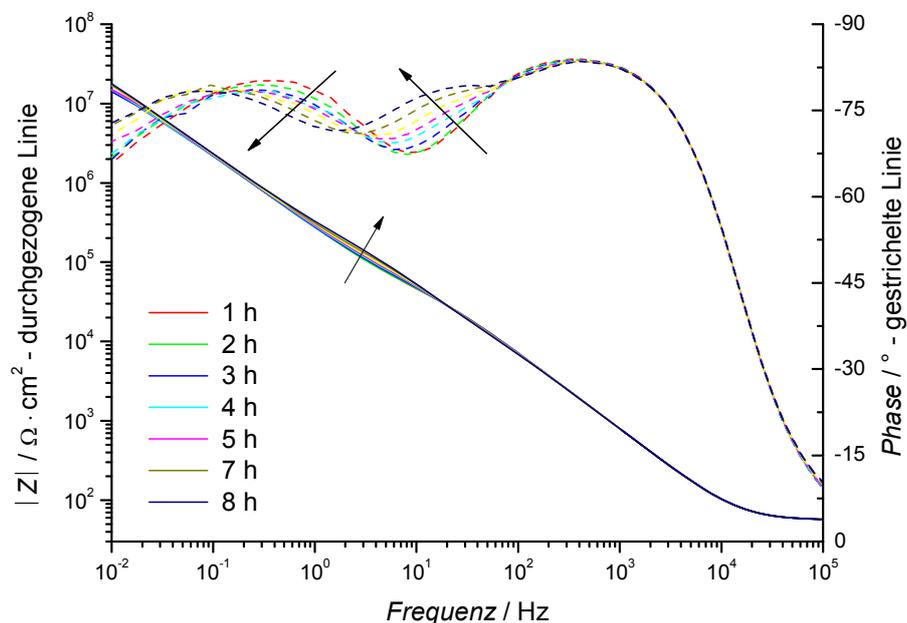


Bild 6.9: Bode-Diagramm von Impedanzspektren einer imprägnierten (LEVASIL[®]300/30% verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt, pH 10, Raumtemperatur, Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min) MPAA-Schicht ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1b), gemessen in 0,1 M Natriumsulfatlösung nach 1 h bis 8 h Immersionszeit, $E=E_{\text{Korr}}$, Amplitude 10 mV

6.2 Entwicklung von passenden Ersatzschaltbildern für CAA- und MPAA-Schichten

Im Folgenden werden etablierte Ersatzschaltbilder für Anodisierschichten auf Aluminiumlegierungen vorgestellt und Ersatzschaltbilder zur Beschreibung der in dieser Arbeit gemessenen Impedanzspektren vorgeschlagen.

6.2.1 Ersatzschaltbilder für Anodisierschichten auf Aluminiumlegierungen

Zur Beschreibung der Impedanzspektren von Anodisierschichten sind verschiedene Ersatzschaltbilder bekannt. Jason und Wood [242] führten bereits 1955 das in Bild 6.10 gezeigte

Ersatzschaltbild A zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens unversiegelter Anodisierungsschichten ein. Die dortigen Messungen wurden aber nicht in einem Elektrolyten durchgeführt, sondern zur Messung wurde auf die Aluminiumoxidschicht eine leitfähige Aluminiumschicht aufgebracht und die Messungen wurden trocken durchgeführt. Der Widerstand dieser leitfähigen Schicht ist dabei im Vergleich zum Widerstand der Oxidschicht so gering, dass er vernachlässigt werden kann. Nach Jason und J. L. Wood [242] beschreibt C_0 die Kapazität zwischen zwei leitfähigen Schichten, die durch ein Dielektrikum bestehend aus Luft, Aluminiumoxid und Wasser getrennt sind und die Dicke dieses Dielektrikums entspricht der gesamten Schichtdicke bestehend aus Barrierschicht und poröser Schicht. R_0 ist der Widerstand der dieser Gesamtschichtdicke zugeordnet wird und zu C_0 parallelgeschaltet ist. Die übrigen Elemente des Ersatzschaltbildes sind durch die Poren bedingt. C_2 ist die Kapazität des Porengrundes und R_2 der ohmsche Widerstand der Barrierschicht im Porengrund. R_1 ist der Widerstand entlang der Porenwand zwischen der äußeren leitfähigen Schicht und dem Porengrund.

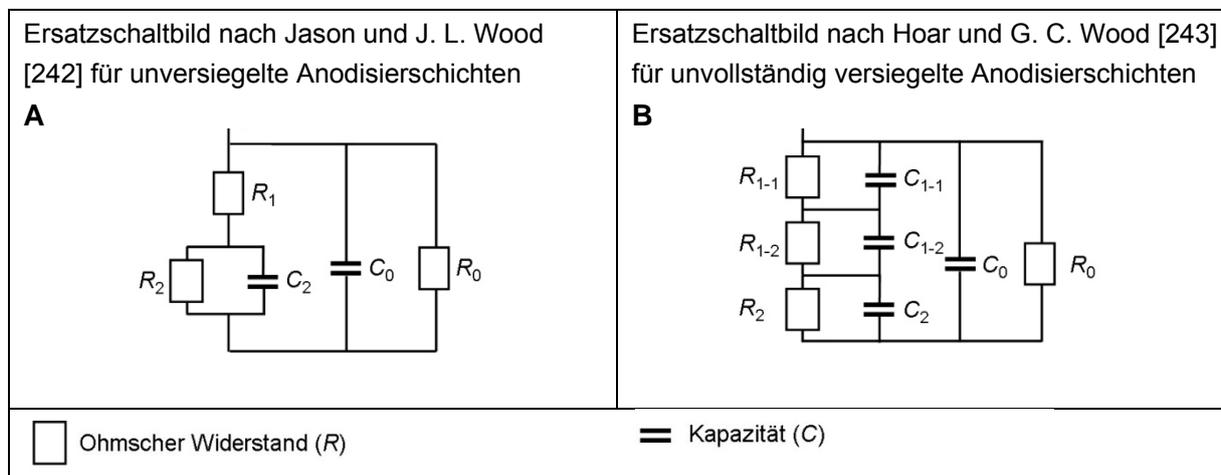


Bild 6.10: verbreitete Ersatzschaltbilder zur Beschreibung von Impedanzmessungen an Anodisierungsschichten auf Aluminiumwerkstoffen

Das diskutierte Schaltbild wird von Hoar und G. C. Wood [243] zur Beschreibung von Impedanzmessungen an nicht versiegelten Anodisierungsschichten verwendet. Dabei wird R_1 dem Widerstand der Elektrolytlösung in den Poren zugeordnet. Die Barrierschicht wird durch R_2 und C_2 beschrieben. R_0 entspricht den Porenwänden und C_0 beschreibt die dazu parallele Kapazität der Porenwände. Um näherungsweise die Kapazität der gesamten Fläche abzuschätzen wird die Gesamtkapazität einer Parallelschaltung aus C_0 und einer Kapazität, die den Poreninhalt beschreibt, berechnet. Hoar und G. C. Wood [243] merken an, dass, streng genommen, eine Kapazität die den Beitrag des Poreninhaltes beschreibt, parallel zu R_1 geschaltet werden muss, aber die im Ersatzschaltbild gezeigte Schaltung zulässig ist, da C_2 im Vergleich zur Kapazität der porösen Schicht sehr groß ist. Zudem kann R_0 im Schaltbild vernachlässigt werden, weil der Widerstand sehr hoch ist. Hoar und G. C. Wood [243] entwickelten auch ein Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Entwicklung der Versiegelung von Anodisierungsschichten in Nickelacetat-Lösung (vgl. Bild 6.10 Schaltbild B). R_0 , R_2 und C_2 behalten ihre Bedeutung, C_0 beschreibt die Porenwände und R_1 wird durch zwei in Reihe geschaltete RC-Elemente ersetzt. Diese beiden RC-Glieder beschreiben den Pfropfen, der

am Porenmund bei der Versiegelung entsteht (Element 1-1) und den Bereich der Pore zwischen dem Pfropfen und der Barrierschicht (Element 1-2).

Nach Hitzig et al. [244] lässt sich die poröse versiegelte Schicht als quasi-homogene Oxidphase ansehen, die durch die Parallelschaltung der Elemente R_P und C_P beschrieben wird, die mit dem ohmschen Widerstand des Elektrolyten R_{EI} in Reihe geschaltet ist. Die dichte Barrierschicht wird durch ein weiteres RC -Element mit den Elementen R_B und C_B dargestellt, das in Reihe zu dem RC -Element aus R_P und C_P geschaltet ist (vgl. Bild 6.11, Ersatzschaltbild C). Der Widerstand R_B ist häufig so hoch, dass er in vielen Spektren nicht sichtbar wird. Durch die Inhomogenitäten der porösen Schicht kann das einfache Ersatzschaltbild nach Hitzig die experimentellen Ergebnisse nicht exakt abbilden. Mansfeld modifizierte das bisher diskutierte Modell von Hitzig, in dem er zum Porenwiderstand R_P ein Constant Phase Element (CPE) in Reihe schaltet (vgl. Bild 6.11, Ersatzschaltbild D), um die Inhomogenitäten mit zu beschreiben und erhielt so deutlich verbesserte Anpassungen [245]. Eine weitere Möglichkeit, Inhomogenitäten zu berücksichtigen, ist der Austausch einer idealen Kapazität durch ein CPE [187]. So wird zum Beispiel zur Anpassung von Impedanzspektren, die an versiegelten Anodierschichten gemessen wurden, Schaltbild C verwendet aber C_P durch ein CPE ersetzt, um statistische Unterschiede der Poreneigenschaften zu beschreiben [246].

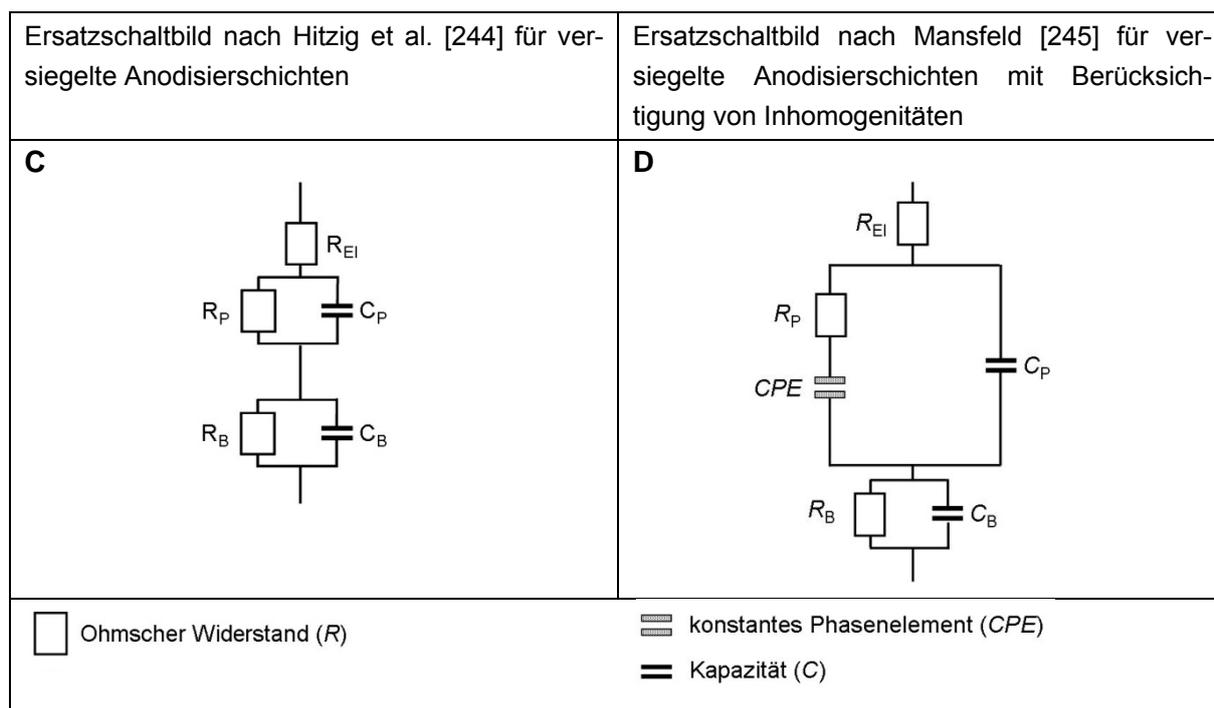


Bild 6.11: verbreitete Ersatzschaltbilder zur Beschreibung von Impedanzmessungen an Anodierschichten auf Aluminiumwerkstoffen

An unversiegelten Schichten wird überwiegend nur das RC -Element beobachtet, das der Barrierschicht zugeordnet wird [52, 187, 247, 248]. Durch die hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren kann die poröse Schicht nicht nachgewiesen werden [52, 247]. Im Falle einer unversiegelten Schicht reduziert sich also das in Bild 6.10 gezeigte Ersatzschaltbild C auf eine Reihenschaltung aus dem Elektrolytwiderstand R_{EI} und dem RC -Glied bestehend

aus R_B und C_B . Dabei wird in der Literatur zur Beschreibung der Inhomogenitäten C_B durch CPE_B ersetzt [187] (vgl. Bild 6.12).

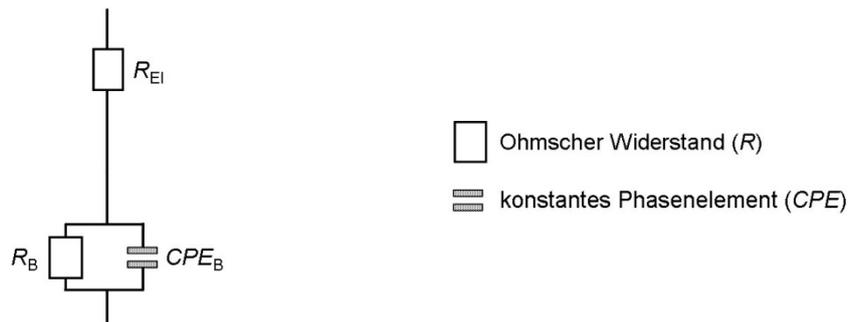


Bild 6.12: modifiziertes Ersatzschaltbild C (vgl. Bild 6.10) für unversiegelte Anodisierschichten mit Berücksichtigung von Inhomogenitäten, nach [187, 248]

In von Mansfeld und Kendig [249] an unversiegelten Anodisierschichten gemessenen Impedanzspektren sind zwei schwach separierte Zeitkonstanten zu erkennen, aber es wird nicht näher darauf eingegangen. Auch Boisier et al. [77] beschreiben zwei Zeitkonstanten für unversiegelte Anodisierschichten und ordnen die zweite Zeitkonstante, die bei hohen Frequenzen beobachtet wird, den Porenwänden zu. Zwei Zeitkonstanten werden auch dann an unversiegelten Anodisierschichten beobachtet, wenn Alterung [250] oder Lagerung im Mess-elektrolyten [187] zu einer Selbstversiegelung der Schichten führt.

6.2.2 Ersatzschaltbild für CAA-Schichten

In den Impedanzspektren der CAA-Proben sind deutlich zwei Zeitkonstanten zu erkennen. Dies zeigt, dass zusätzlich zum RC-Glied der Barrierschicht und zum Elektrolytwiderstand noch weitere Effekte zum elektrochemischen Verhalten der Anodisierschicht beitragen. Die deutliche Separation der zwei Zeitkonstanten war zunächst überraschend, da, wie bereits diskutiert, üblicherweise für unversiegelte Anodisierschichten nur eine Zeitkonstante oder schwach separierte Zeitkonstanten beobachtet werden. Es wurde daraufhin versucht mit den in Bild 6.10 und Bild 6.11 gezeigten etablierten Ersatzschaltbildern mit mindestens zwei RC-Gliedern die erhaltenen Spektren anzupassen, aber die Abweichungen bei der Anpassung waren sehr groß. Daraufhin wurde basierend auf dem von Hitzig et al. [244] für versiegelte Schichten vorgeschlagenen Ersatzschaltbild (vgl. Bild 6.11 Ersatzschaltbild C), das in Bild 6.13 gezeigte Ersatzschaltbild zur Beschreibung der CAA-Schichten entwickelt.

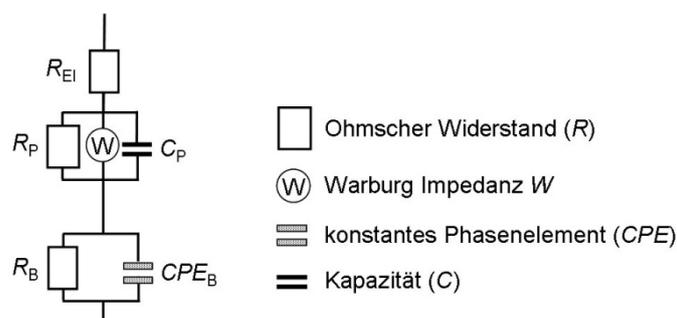


Bild 6.13: vorgeschlagenes Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Impedanzmessungen an CAA-Schichten auf AA 1050

Im Vergleich zu dem etablierten Ersatzschaltbild wurde C_B durch CPE_B zur Beschreibung von Inhomogenitäten ersetzt. Zusätzlich wurde zu R_P und C_P eine Warburg Impedanz, die Diffusionsprozesse beschreibt [251], parallel geschaltet. Dieses Ersatzschaltbild beschreibt die gemessenen Impedanzspektren mathematisch sehr gut und die physikalische Bedeutung wird im Folgenden diskutiert. R_{E1} und R_B entsprechen im neu vorgeschlagenen Modell den Elementen in dem von Hitzig et al. [244] vorgeschlagenen Ersatzschaltbild und behalten ihre Bedeutung. CPE_B übernimmt die Bedeutung von C_B . Die Elemente R_P , C_P und W werden der porösen Schicht zugeordnet. Ein Grund für die Sichtbarkeit der zweiten Zeitkonstante kann die Struktur der CAA-Schichten sein, da die Porenstruktur nicht kolumnar, sondern eher fischgratartig und dadurch eher weniger offen ist (vgl. Bild 6.14).

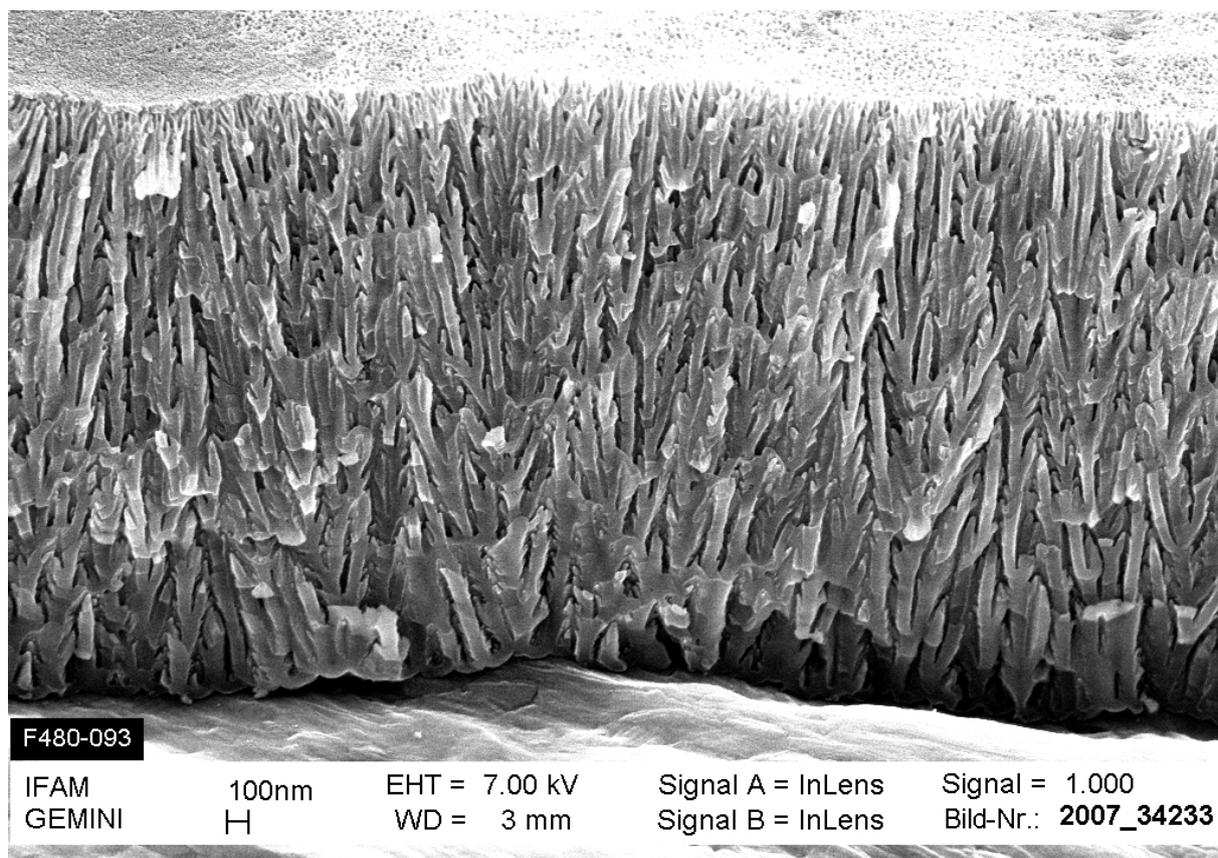


Bild 6.14: FEREM-Bild eines Kryobruches einer CAA-Schicht

Diese Struktur kann auch die Begründung für das Auftreten von diffusiven Anteilen und die Notwendigkeit der Warburg Impedanz darstellen. Für organische Schutzschichten ist auch bekannt, dass es möglich ist, dass sich Impedanzspektren durch eine Parallelschaltung von einer Warburg Impedanz, einer echten Kapazität und eines ohmschen Widerstandes besser beschreiben lassen als durch eine Parallelschaltung eines CPE mit einem Widerstand [252]. Von einer quantitativen Bewertung der Diffusion wurde wegen der parallelen Anordnung von drei Elementen und der damit verbunden größeren Ausweichmöglichkeiten abgesehen.

In der Literatur wird die Sichtbarkeit der zweiten Zeitkonstante für Schwefelsäureanodisierungsschichten durch Selbstversiegelung, aber nur nach langen Lagerzeiten, beschrieben [250]. Die Impedanzmessungen an den CAA-Schichten wurden auch nicht direkt, sondern erst nach etwa zwei Wochen nach der Herstellung durchgeführt. Der Kryobruch wurde aber

ebenfalls an einer älteren Probe durchgeführt und eine Selbstversiegelung ist nicht deutlich sichtbar, so dass davon ausgegangen wird, dass dies für die hier betrachteten CAA-Schichten keine Rolle spielt.

Zusätzlich zu den bisher diskutierten Elementen wurde teilweise zur Verbesserung der Anpassung im hochfrequenten Bereich eine Korrekturkapazität zum gesamten betrachteten Ersatzschaltbild parallel geschaltet. Diese Kapazität beträgt meist weniger als 3 nF und wird durch die Gerätekapazität bedingt. Es ist nicht auszuschließen, dass die Porenwände in diese Kapazität mit einfließen. Aufgrund der Lage des Signals außerhalb des Messbereiches ist eine Separierung allerdings nicht möglich.

6.2.3 Ersatzschaltbild für MPAA-Schichten

Auch im nicht imprägnierten Zustand treten in den Impedanzspektren der MPAA-Proben zwei deutlich separierte Zeitkonstanten auf (vgl. Kapitel 6.1.2). Es wurde versucht, die Impedanzspektren der nicht imprägnierten MPAA-Schichten mit den in Bild 6.10 und Bild 6.11 gezeigten Ersatzschaltbildern anzupassen. Dabei wurde zu den beiden in Bild 6.10 gezeigten Ersatzschaltbildern noch jeweils der Elektrolytwiderstand in Reihe geschaltet. Mit den bekannten Ersatzschaltbildern waren die Abweichungen bei der Anpassung der gemessenen Spektren hoch. Auch für die Impedanzspektren der imprägnierten Proben war mit den etablierten Ersatzschaltbildern überwiegend keine Anpassung mit geringen Abweichungen möglich. Darum wurden neue Ersatzschaltbilder zur Beschreibung der Spektren entwickelt. Zur Berücksichtigung von Inhomogenitäten wurden CPE anstelle von Kapazitäten benutzt [187]. Die vorgeschlagenen Ersatzschaltbilder sind in Bild 6.15 gezeigt.

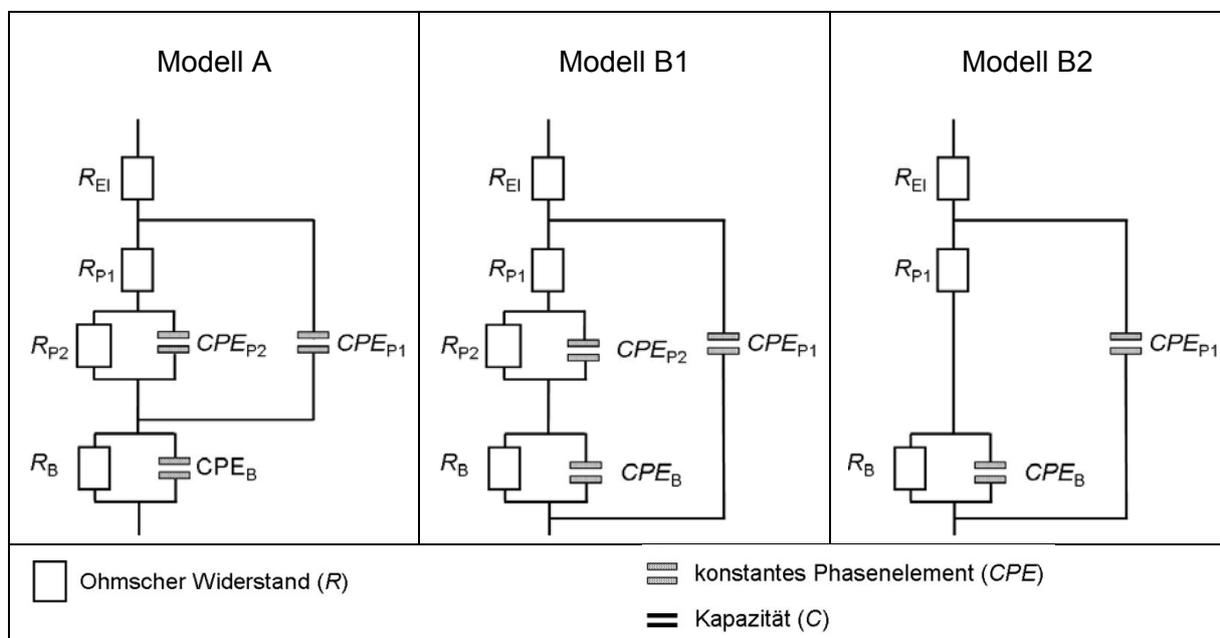


Bild 6.15: verschiedene untersuchte Ersatzschaltbilder zur Beschreibung der Impedanzmessungen an imprägnierten und nicht imprägnierten MPAA-Schichten auf AA 1050

Für die Anpassung der Spektren mit nur zwei deutlich erkennbaren Zeitkonstanten aller imprägnierten Proben und einiger nicht imprägnierten Proben war es dennoch erforderlich, ein Modell mit drei Zeitkonstanten einzusetzen. Mit Modell A und Modell B1 lassen sich viel-

fach Anpassungen erzielen, die die Spektren gut beschreiben. Modell A ließ sich aber nicht auf alle Spektren anwenden. Modell B1 führt immer zu mathematisch guten Beschreibungen der Spektren, auch wenn in einigen Fällen die Anpassung mit Modell A die Spektren besser beschreibt. Da sich Werte, die mit verschiedenen Ersatzschaltbildern als Grundlage erzielt werden, nicht direkt vergleichen lassen, wurde Modell B1 für die Anpassungen ausgewählt. Bei der Simulation der Spektren mit Modell B1 verloren für einige an nicht imprägnierten Schichten gemessene Spektren die Elemente R_{P2} und CPE_2 so stark an Relevanz, dass sie für die Simulation nicht mehr von Bedeutung waren. In diesen Fällen wurde das Ersatzschaltbild B2 für die Anpassung der Ergebnisse verwendet. Ob Ersatzschaltbild B1 oder B2 verwendet wurde, ist bei der jeweiligen Diskussion der Ergebnisse vermerkt. Für die Spektren, die mit Modell B2 angepasst wurden, war auch das Ersatzschaltbild von Hitzig et al. [244] (vgl. Bild 6.11 links) anwendbar. Um jedoch die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurde Modell B2 für die Anpassung verwendet. Im Falle der nicht imprägnierten Schicht, die sowohl in Natriumacetatpufferlösung als auch in Natriumsulfatlösung gemessen wurde, konnten die Spektren der Messungen in Natriumsulfatlösung mathematisch mit Modell B1 etwas besser beschrieben werden als mit Modell B2. Für die Spektren, die in Natriumacetatlösung aufgenommen wurden, waren die Abweichungen bei der Anpassung mit Modell B2 deutlich geringer als mit Modell B1. Um die Spektren vergleichen zu können, wurden darum die in beiden Elektrolyten erzielten Messergebnisse mit B2 angepasst. Die physikalische Bedeutung des Ersatzschaltbildes B1 ist in Bild 6.16 dargestellt.

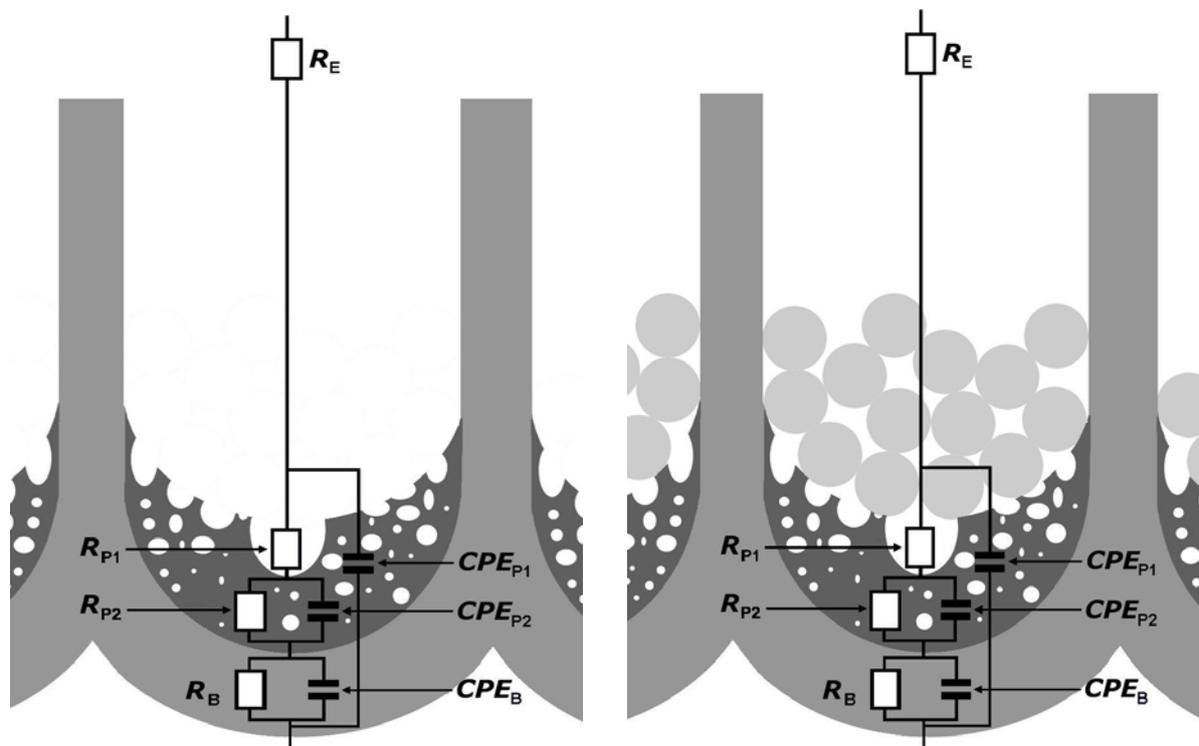


Bild 6.16: Vorgeschlagenes Ersatzschaltbild und schematische Darstellung der physikalischen Interpretation der EIS-Ergebnisse für nicht imprägnierte Poren (links) und imprägnierte Poren (rechts)

Die Schichten scheinen keine homogene Barrierschicht aufzuweisen, sondern es wird ein zweischichtiger Aufbau der Barrierschicht angenommen. Der untere Teil der Barrierschicht, stellt eine gute, dichte Barrierschicht dar und wird durch ein RC-Element bestehend aus R_B und C_B beschrieben. Es wird angenommen, dass der obere Teil der Barrierschicht, im Gegensatz zum unteren Teil, Poren und Defekte aufweist, die durch die starke Rücklösung im Elektrolyten bedingt sind. Zudem ist es auch möglich, dass sich die chemische Zusammensetzung im oberen und unteren Teil der Barrierschicht unterscheidet. So ist für Phosphorsäureanodisierungsschichten bekannt, dass die Barrierschicht nahe dem Metall aus relativ reinem Aluminiumoxid besteht, aber im porenzugewandten Bereich Phosphationen enthält [10]. Der weniger dichte äußere Anteil der Barrierschicht wird, wie in Bild 6.16 dargestellt, durch die Elemente R_{P1} , R_{P2} , C_{P1} und C_{P2} beschrieben. Es wird angenommen, dass die Unterschiede zwischen den beiden verschiedenen Teilschichten der Barrierschicht mal stärker und mal weniger stark ausgeprägt sein können und dadurch oft sowohl Ersatzschaltbild A als auch Ersatzschaltbild B1 Anpassungen liefern, die die Spektren mathematisch gut beschreiben. Je stärker die Unterschiede sind, um so eher wird folglich Ersatzschaltbild A zutreffen. Ersatzschaltbild B2 trifft dann zu, wenn die Unterschiede so gering sind, dass nicht mehr zwischen zwei Schichten unterschieden werden kann. Die drei vorgeschlagenen Ersatzschaltbilder beschreiben also dasselbe System und Ersatzschaltbild A und B2 stellen Extreme für deutliche bzw. verschwindende Unterschiede in der Schichtzusammensetzung dar. Die Imprägnierung führt nicht zum Auftreten von zusätzlichen Elementen im Ersatzschaltbild, beeinflusst aber insbesondere im Verlauf der Messzeit einige der Elemente. Dies wird in Kapitel 6.3 ausführlich diskutiert.

Wie bei den CAA-Schichten war auch hier vielfach für die Anpassung eine zusätzliche Korrekturkapazität, die zu den Ersatzschaltbildern parallel geschaltet wird, erforderlich.

6.3 Diskussion der EIS-Elemente

In den folgenden Unterkapiteln wird die Entwicklung der Schichteigenschaften im Verlaufe der Immersion im Messelektrolyten und im Falle der MPAA-Schichten auch der Einfluss der Imprägnierung diskutiert.

6.3.1 CAA-Schichten

In Bild 6.17 ist die Entwicklung der Barrierschichtwiderstände in Abhängigkeit der Immersionszeit im Elektrolyten gezeigt. Zu Beginn der Messung betragen die Barrierschichtwiderstände zwischen etwa $430 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und $1,8 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Im Verlauf der Messung schwanken die Werte zum Teil und über die gesamte Immersionszeit nehmen die Widerstände deutlich ab. Dies kann auf die Schädigung des Oxids durch den Angriff des Elektrolyten und auf Wasseraufnahme zurückgeführt werden.

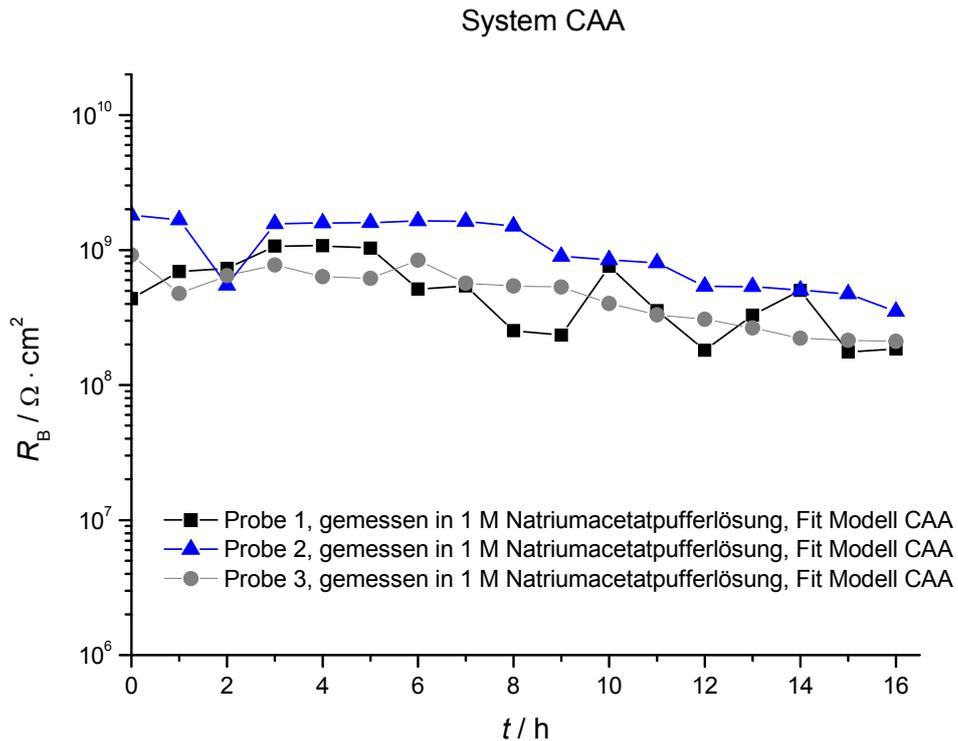


Bild 6.17: Entwicklung von R_B von CAA-Schichten in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Die Kapazitäten der Barrierschichten liegen außer zu Beginn für Probe 2 nahe beieinander und ändern sich über die Immersionszeit nach Einstellung des Gleichgewichtes nicht signifikant (vgl. Bild 6.18).

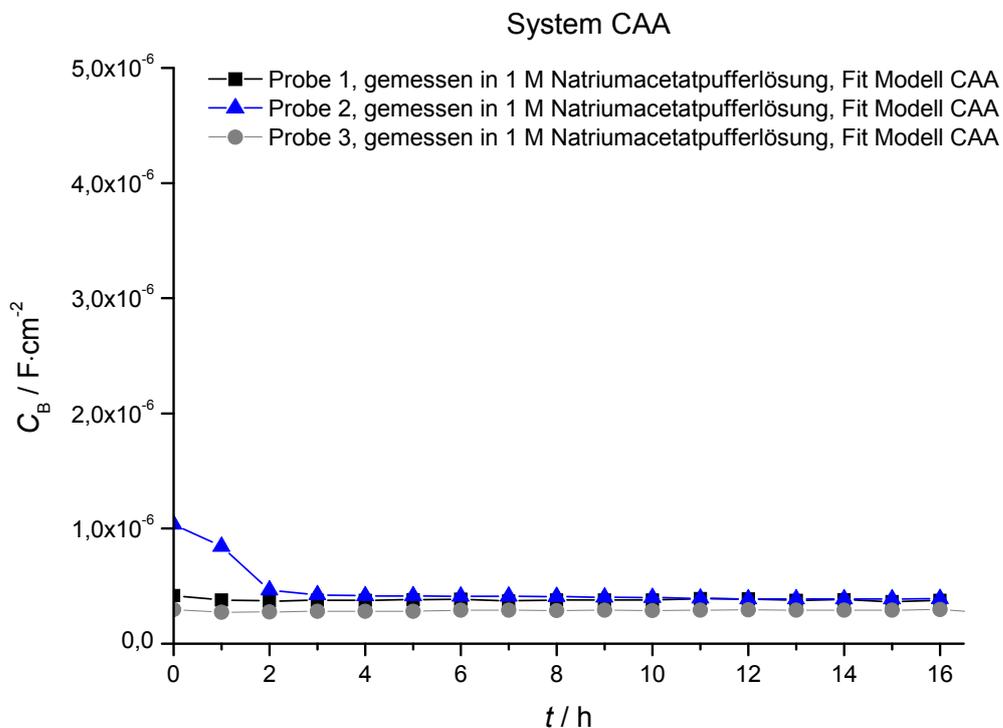


Bild 6.18: Entwicklung von C_B von CAA-Schichten in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Die Kapazität von Probe 2 nimmt bis zur Erreichung des Gleichgewichtes deutlich ab. Es ist bekannt, dass sich für organische Schichten die Kapazität durch Wasseraufnahme oder Quellen ändern kann. Dabei führt Wasseraufnahme zu einer Zunahme der Kapazität, da die Dielektrizitätskonstante von Wasser höher ist als die von typischen organischen Schichten. Quellen führt dagegen bei organischen Schichten zu einer Abnahme der Kapazität, aber normalerweise überwiegt die Wasseraufnahme [253]. Da für Probe 2 die Kapazität abnimmt, scheinen Quell- oder Ausheileffekte eine Rolle zu spielen. Der niedrige Barrierewiderstand bei einer Messzeit von zwei Stunden wird als Ausreißer angesehen.

Ab einer Messzeit von vier Stunden liegen die Werte der Kapazitäten für alle drei Proben zwischen etwa 270 und 390 nF·cm⁻². Die Kapazität eines Kondensators berechnet sich nach Gleichung (6.1):

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (6.1)$$

C: Kapazität k_B : Boltzmann-Konstante

A: Fläche einer Kondensatorplatte

ε : Dielektrizitätskonstante

d: Abstand der Kondensatorplatten

ε_0 : elektrische Feldkonstante

Bei bekannter Kapazität pro Fläche lässt sich folglich die Barrierschichtdicke berechnen und mit einer Dielektrizitätskonstanten von Aluminiumoxid von etwa 10,1 (vgl. Tabelle 5.2) ergibt sich eine Barrierschichtdicke der CAA-Schichten von etwa 33 bis 23 nm.

Die CAA-Schichten unterscheiden sich in den Porenwiderständen sehr deutlich (vgl. Bild 6.19).

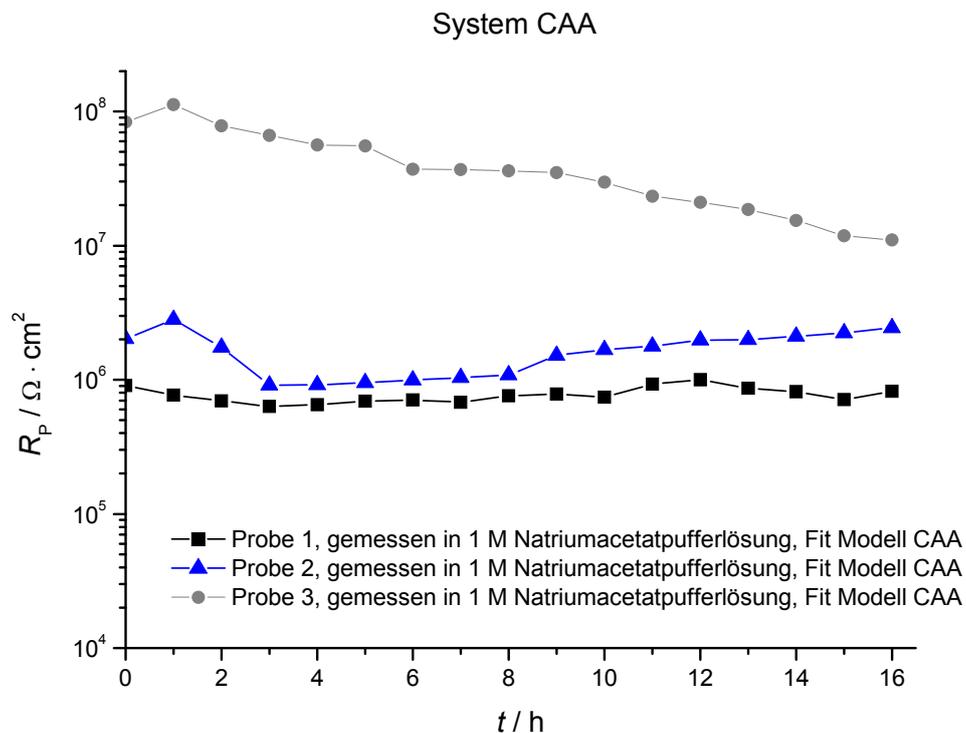


Bild 6.19: Entwicklung von R_p von CAA-Schichten in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Der Porenwiderstand von Probe 1 schwankt etwas im Verlauf der Messung beträgt aber immer zwischen etwa $0,6$ und $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Nach Einstellung des Gleichgewichtes beträgt der Porenwiderstand von Probe 2 knapp $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und steigt im weiteren Verlauf der Messung auf etwa $2,4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ an. Der Porenwiderstand von Probe 3 ist dagegen deutlich höher. Zu Beginn der Messung beträgt er um $100 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Im Verlauf der Messung nimmt er zwar deutlich bis auf etwas mehr als $10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ab, ist aber noch immer deutlich höher als der der anderen beiden Schichten. Dies ist bereits in den Bode-Diagrammen der entsprechenden Proben anhand der Separation der Zeitkonstanten zu erkennen (vgl. Bild 6.1 und Bild 6.2).

Diese Unterschiede werden auch in der Porenkapazität deutlich (Bild 6.20).

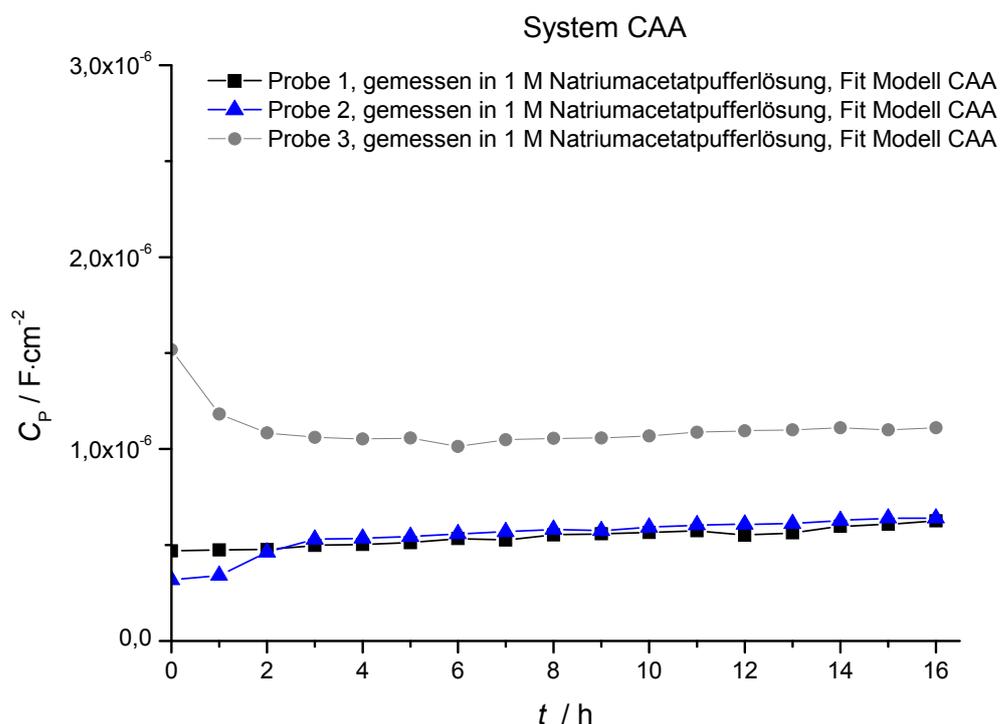


Bild 6.20: Entwicklung von C_p von CAA-Schichten in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

So ist die Kapazität mit $1-1,1 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ der porösen Schicht von Probe 3 nach Einstellung des Gleichgewichtes fast doppelt so hoch wie die von Probe 1 und 2 und ändert sich während der Messung nicht signifikant. Dagegen nimmt die Kapazität der Schichten auf Probe 1 und 2 etwas zu, was durch Wasseraufnahme bedingt sein kann. Da sowohl der Porenwiderstand als auch die Porenkapazität von Probe 3 höher ist als bei den übrigen beiden Proben, können die Unterschiede nicht nur durch die Schichtdicke der porösen Schicht bedingt sein. Eine höhere Schichtkapazität bedeutet bei gleicher Fläche eine niedrigere Schichtdicke. Dann würde aber auch ein niedrigerer Schichtwiderstand erwartet, aber der Schichtwiderstand ist höher. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, dass die poröse Schicht von Probe 3 verzweigter ist. Dies erhöht die Zahl der geschlossenen Poren und damit die Fläche und so die Größe der zugehörigen Kapazität, bei gleichzeitig höherem Widerstand. Die Gründe für die Unterschiede zwischen den Proben waren nicht zu klären und sind vermutlich auf den Anodisierprozess zurückzuführen.

Die Warburg Impedanz ist für alle drei Proben in der gleichen Größenordnung und ändert sich nach Einstellung des Gleichgewichtes nur gering. Daraus kann gefolgert werden, dass die diffusiven Anteile, die vermutlich auf die Diffusion der Ionen durch die verzweigten Poren zurückzuführen sind, für alle untersuchten Proben vergleichbar sind und sich während der Messzeit nur geringfügig ändern.

6.3.2 MPAA-Schichten

Für die nicht imprägnierten MPAA Schichten zeigt sich, dass sich die Widerstände der Barrierschicht deutlich unterscheiden können und sich zwei Systeme ergeben (vgl. Bild 6.21). So weisen die MPAA-Schichten der Proben 1 und 2 Barrierewiderstände auf, die im Laufe der gesamten Immersionszeit zwischen etwa 90-145 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ betragen. Die Barrierewiderstände der anderen beiden Proben sind dagegen insbesondere zu Beginn der Immersionszeit bis zu etwa zehnmal so hoch. Zwar nehmen diese Barrierewiderstände mit der Zeit ab oder schwanken stark, sind aber immer mindestens fast doppelt so hoch wie die der Schichten mit den niedrigeren Barrierewiderständen.

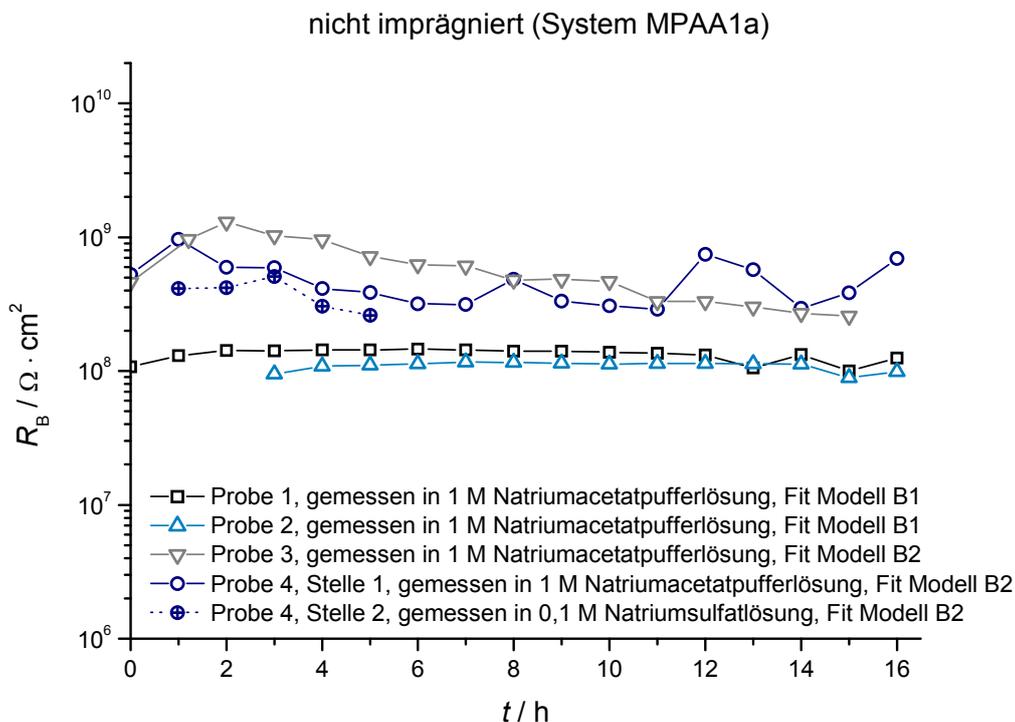


Bild 6.21: Entwicklung von R_B von nicht imprägnierten MPAA-Schichten ($dE/dt=300 \text{ mV/s}$, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1a) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

In den Messergebnissen der imprägnierten Schichten zeigen sich keine deutlichen Systeme, sondern die Barrierewiderstände streuen stark und die Unterschiede von Probe zu Probe können bis zu etwa 2 Größenordnungen betragen (Bild 6.22). Insbesondere Probe C zeigt einen sehr geringen Barrierewiderstand, der aber ab einer Messzeit von etwa 9 h kontinuierlich zunimmt (vgl. auch Bild 6.7). Die Proben mit den höchsten Barrierewiderständen (Probe B und D) zeigen in den Bode-Diagrammen die Entwicklung einer deutlich zu erkennenden dritten Zeitkonstante, die im weiteren Messverlauf dann wieder weniger stark separiert ist und mit der Zeitkonstante, die der Barrierschicht zugeordnet wird,

verschmilzt (vgl. Bild 6.6). Der Barrierewiderstand von Probe D nimmt mit der Zeit zu, wohingegen der von Probe B leicht abnimmt. Da der Barrierewiderstand der Probe A mit der Zeit leicht zunimmt, deutet dies auf ein Ausheilen der Barrierschicht hin.

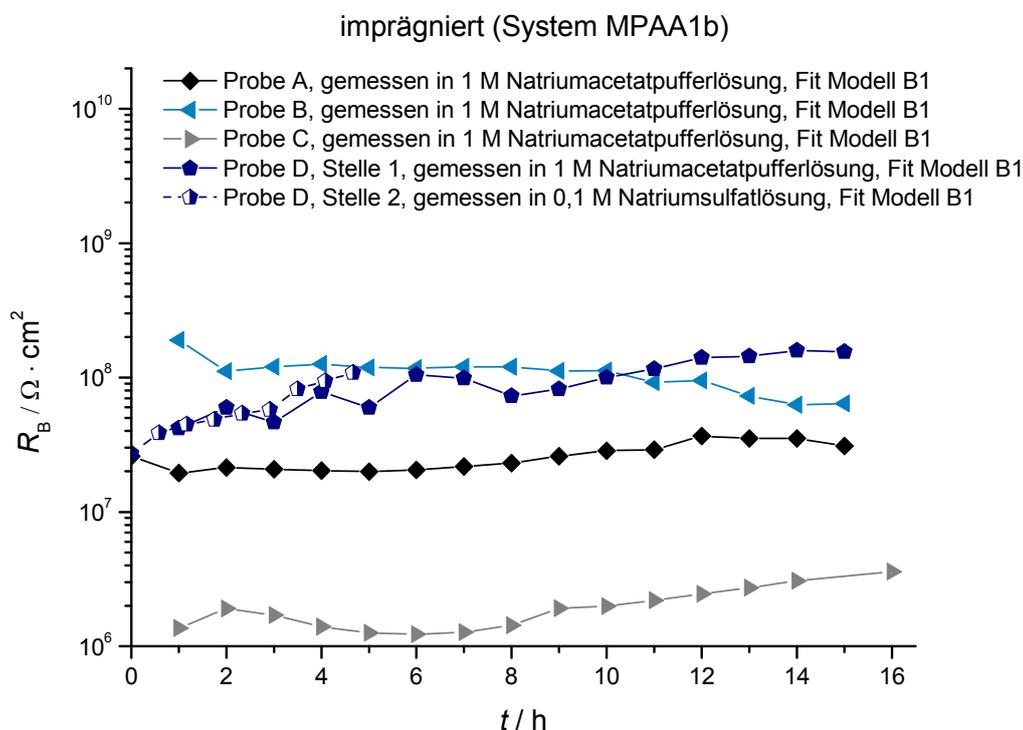


Bild 6.22: Entwicklung von R_B von imprägnierten (LEVASIL[®]300/30% verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt, pH 10, Raumtemperatur, Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min) MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1b) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Die Barrierewiderstände der imprägnierten Schichten sind maximal etwa genauso hoch wie die der nicht imprägnierten Schichten. Dies muss aber nicht bedeuten, dass die Imprägnierung die Barrierewirkung verschlechtert, sondern es ist möglich, dass nur Schichten mit nicht so hohen Ausgangsbarrierewiderständen imprägniert wurden. Zudem nimmt der Barrierewiderstand einiger nicht imprägnierter Schichten über die Immersionszeit leicht ab, aber der überwiegende Teil der imprägnierten Proben weist eine leichte Zunahme des Barrierewiderstands auf.

Die Auswertung der Barrierschichtkapazitäten bestätigt die Unterschiede der Barrierschichten der nicht imprägnierten Schichten deutlich, da wie für den Barrierewiderstand zwei deutliche Systeme zu erkennen sind (vgl. Bild 6.23). Die Barrierschichtkapazität von Probe 2 nimmt mit der Zeit zunächst ab, aber nach Einstellen des Gleichgewichtes beträgt die Barrierschichtkapazität sowohl für Probe 1 also auch für Probe 2 etwa $900 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ und nach Gleichung (6.1) ergibt sich eine Barrierschichtdicke von etwa 10 nm. Die Barrierschichtkapazität von Probe 3 und 4 ist deutlich niedriger und nach Einstellung des Gleichgewichtes weisen beide Probenstellen, die in Natriumacetatlösung gemessen wurden, eine Barrierschichtkapazität zwischen 90 und $100 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf. Daraus folgt eine Barrierschichtdicke nach Gleichung (6.1), von etwa 100 bis 90 nm, also dem zehnfachen Wert der anderen

beiden Proben. Mit einer Anodisierspannung von 50 V werden in etwa Anodisierschichtdicken von 75 nm erwartet (1,5 nm/V, vergleiche Kapitel 2.5.1). Die starke Rücklösung beim MPAA-Verfahren sollte eher zu etwas niedrigeren als den vorhergesagten Schichtdicken führen. Die berechneten niedrigen Schichtdicken sind gut erklärbar, da eine zweischichtige Barriere angenommen wird. Dadurch geht bei der Berechnung der Schichtdicke aus C_B nur der dichtere Teil der Barrierschicht ein und der übrige, weniger dichte Anteil wird nicht mitberücksichtigt. Die Proben mit hohen Kapazitäten und folglich niedrigen Schichtdicken (Probe 1 und 2), weisen dann übereinstimmend auch den niedrigeren Widerstand der Barrierschicht auf. Die hohen berechneten Barrierschichtdicken werden auf Messunsicherheiten zurückgeführt. Die Barrierschichtkapazität der in Natriumsulfatlösung gemessenen Probe ist etwas höher als die in Natriumacetatlösung gemessenen. Dies wird auf Unterschiede zwischen den Probenstellen zurückgeführt.

Trotz der Abnahme und der Schwankungen des Barrierewiderstandes weisen die Proben 3 und 4 keine Zunahme oder Schwankungen der Barrierschichtkapazität auf. Die Veränderung des Barrierewiderstandes scheint also nicht auf eine Veränderung der Barrierschichtdicke zurückzuführen zu sein.

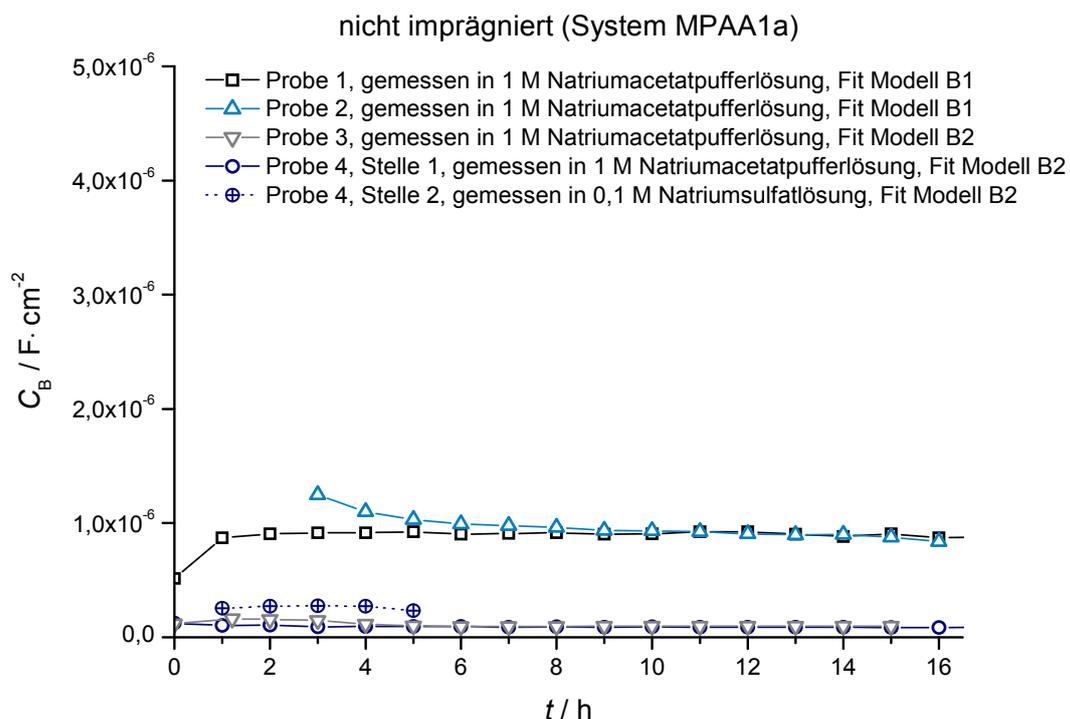


Bild 6.23: Entwicklung von C_B von nicht imprägnierten MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1a) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Auch die Barrierschichtkapazitäten von imprägnierten Proben unterscheiden sich von Probe zu Probe stark (vgl. Bild 6.24).

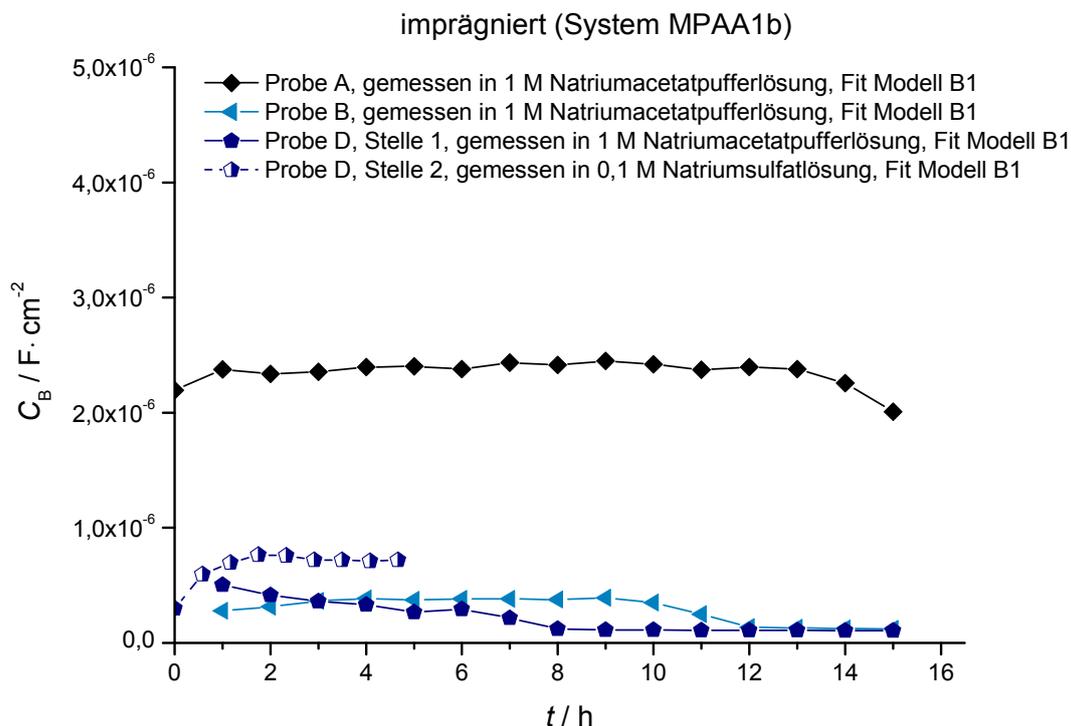


Bild 6.24: Entwicklung von C_B von imprägnierten (LEVASIL®300/30% verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt, pH 10, Raumtemperatur, Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min) MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1b) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Die Barrierschichtkapazität ist für Probe C nicht mehr aus dem CPE berechenbar, da der Verlustfaktor häufig kleiner als 0,75 ist und damit die Bedingung für die Anwendbarkeit von Gleichung (3.3) nicht mehr erfüllt ist. Dieses starke Abweichen von idealen Kapazitäten wird auch in der Literatur beschrieben [77] aber dort ebenfalls nicht genauer betrachtet. Probe A weist eine deutlich höhere Barrierschichtkapazität auf als Probe B und D, wobei diese zum Ende der Immersionszeit abfällt. Da der Barriere Widerstand dieser Schicht leicht zunimmt kann die Abnahme der Barrierschichtkapazität durch Ausheilung der Schicht begründet sein. In den Bode-Diagrammen der Impedanzspektren von Probe A sind über den gesamten Messverlauf nur zwei Zeitkonstanten deutlich separiert zu erkennen (vgl. Bild 6.5), aber für die Anpassung sind drei Zeitkonstanten erforderlich. Darum ist denkbar, dass für Probe A, trotz einer mathematisch guten Anpassung der Spektren, die einzelnen Zeitkonstanten und Elemente nicht mehr sauber zu trennen sind. Die Proben mit den höheren Barriere Widerständen (Probe B und D) weisen deutlich niedrigere Barrierschichtkapazitäten auf. Die Barrierschichtkapazität von Probe B beträgt zu Beginn der Messzeit etwas über $210 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$, steigt dann zunächst bis auf etwa $390 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ an bevor sie nach 10 Stunden beginnt zu sinken und am Ende der Messung nur noch um $110 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt. In dem Zeitbereich in dem die Barrierschichtkapazität stark sinkt, nimmt R_{P2} stark zu (siehe unten, vgl. Bild 6.30), so dass es auch hier möglich ist, dass die Elemente ab diesem Zeitpunkt nicht mehr trennbar sind. Die Barrierschichtkapazität von Probe D liegt zu Beginn der

Messung in Acetatlösung bei etwa $500 \text{ nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ und nimmt im Verlauf der Messung auf etwa $130 \text{ nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ab. In Natriumsulfatlösung liegen die Werte darüber und die Kapazität nimmt von etwa 300 bis $720 \text{ nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu. Dies kann zumindest teilweise durch die andere Messstelle bedingt sein. Da auch bei nicht imprägnierten Schichten die Barrierschichtkapazität in Natriumsulfatlösung höher ist, scheint auch der Elektrolyt eine Rolle zu spielen.

Der Porenwiderstand R_{P1} von nicht imprägnierten Schichten beträgt für alle Proben, die in Natriumacetatpufferlösung gemessen wurden, außer für Probe 2, nach Einstellung des Gleichgewichtes etwa 10 bis $20 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und ändert sich während der weiteren Messungen nicht signifikant (vgl. Bild 6.25). Der Widerstand R_{P1} von Probe 2 ist mit etwa $50 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ deutlich höher. Diese Beobachtung kann bisher nicht begründet werden, aber die Unterschiede müssen durch den Anodisierprozess bedingt sein. Der Widerstand R_{P1} der in Natriumsulfatlösung gemessenen Probe ist etwa $4,5$ mal so hoch wie der Widerstand, der an einer anderen Stelle derselben Probe in Natriumacetatpufferlösung gemessen wurde. Da der Widerstand R_{P1} dem Widerstand in den Poren der äußeren weniger dichten Schicht der Barrierschicht (vgl. Bild 6.16) zugeordnet wird, kann der höhere Widerstand R_{P1} in Natriumsulfatlösung teilweise über die Leitfähigkeit des Elektrolyten begründet werden, da diese in Natriumsulfatlösung mit $3,2 \text{ mS/cm}$ deutlich niedriger ist als $5,5 \text{ mS/cm}$ in Natriumacetatpufferlösung. Allerdings können auch Unterschiede auf der Probe und größere Abweichungen bei der Anpassung die Unterschiede verursachen (vgl. Kapitel 6.2.3).

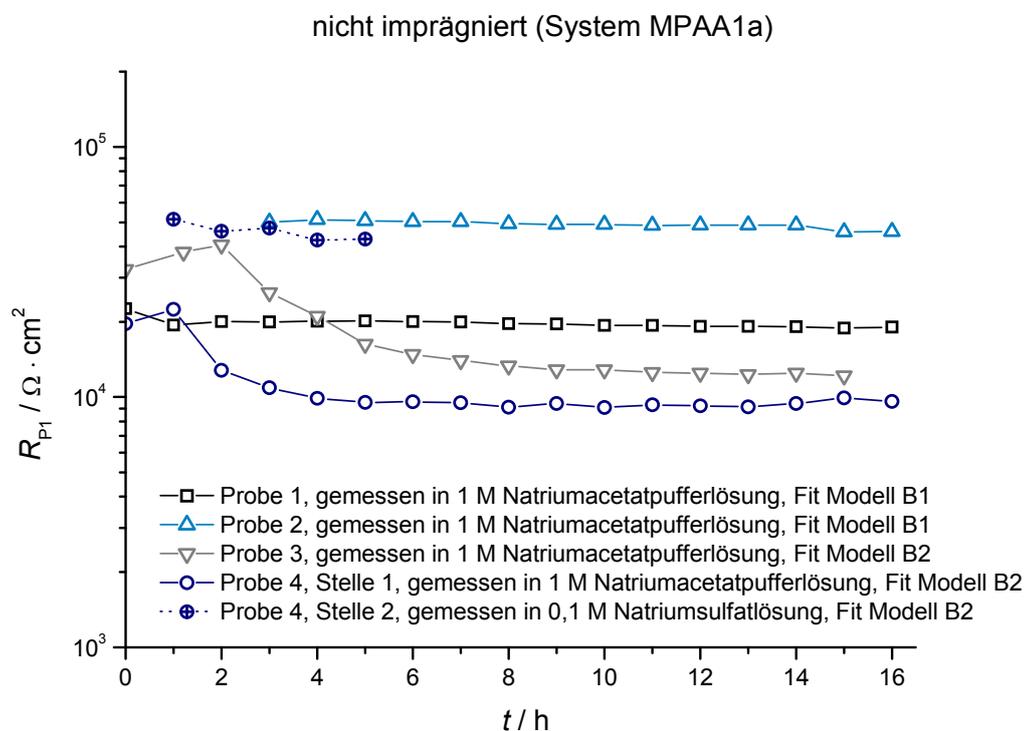


Bild 6.25: Entwicklung von R_{P1} von nicht imprägnierten MPAA-Schichten ($dE/dt=300 \text{ mV/s}$, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1a) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Im Vergleich zu den nicht imprägnierten Schichten liegen die Widerstände R_{P1} der imprägnierten Schichten dichter beieinander und sind im Mittel geringfügig höher (vgl. Bild 6.25 und Bild 6.26). Durch die Imprägnierung mit den SiO_2 -Partikeln wird zwar in den Impedanzspektren keine zusätzliche Schicht sichtbar, aber die durch die Partikel entstehende poröse Schicht in den Poren scheint zu einer Erhöhung von R_{P1} zu führen.

R_{P1} ist für die Schicht, die in Natriumsulfatlösung gemessen wurde, höher als für alle in Natriumacetatpufferlösung gemessenen Schichten. Im Vergleich zu der Messung, die in Natriumacetatpufferlösung an einer anderen Stelle derselben Probe durchgeführt wurde, ist R_{P1} für die Messung in Natriumsulfatlösung etwa zwei bis drei Mal so hoch. Dies kann entsprechend dem Verhältnis der Leitfähigkeit zwischen den beiden Elektrolyten sehr gut erklärt werden.

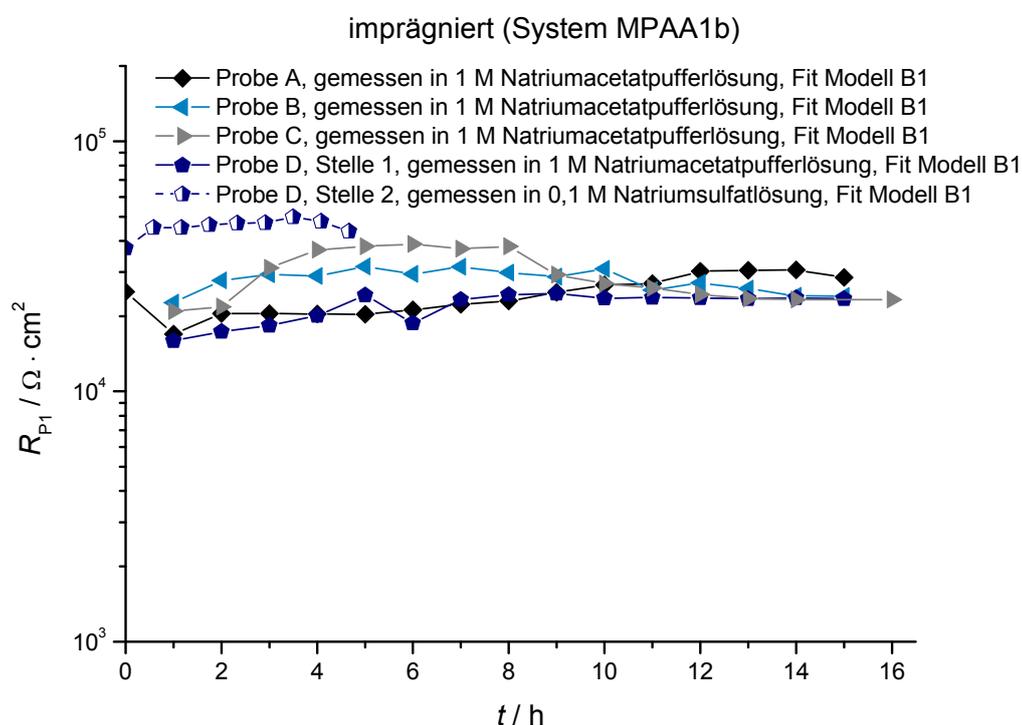


Bild 6.26: Entwicklung von R_{P1} von imprägnierten (LEVASIL[®] 300/30% verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt, pH 10, Raumtemperatur, Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min) MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1b) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Die Kapazitäten C_{P1} der nicht imprägnierten Schichten, die in Natriumacetatlösung gemessen wurden, betragen nach Einstellung des Gleichgewichtes zwischen 200 und 230 $\text{nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ und nehmen überwiegend im Verlauf der Messung leicht zu (vgl. Bild 6.27). Die Zunahme der Kapazitäten wird auf Wasseraufnahme zurückgeführt. Die Kapazität C_{P1} der in Natriumsulfatlösung gemessenen Probe ist mit etwa 230-240 $\text{nF} \cdot \text{cm}^{-2}$ leicht höher als die Kapazität C_{P1} der in Natriumacetatpufferlösung gemessenen Probe und aufgrund der kürzeren Messzeit ist eine Aussage über das Verhalten während der Messzeit nicht möglich. Der Wert von C_{P1} von Probe 2 ist zwar nur wenig höher als bei den übrigen Proben, bestätigt aber die schon bei der Betrachtung des Widerstandes R_{P1} angesprochene Beobachtung, dass das Verhalten von Probe 2 deutlich von dem der anderen Proben abweicht.

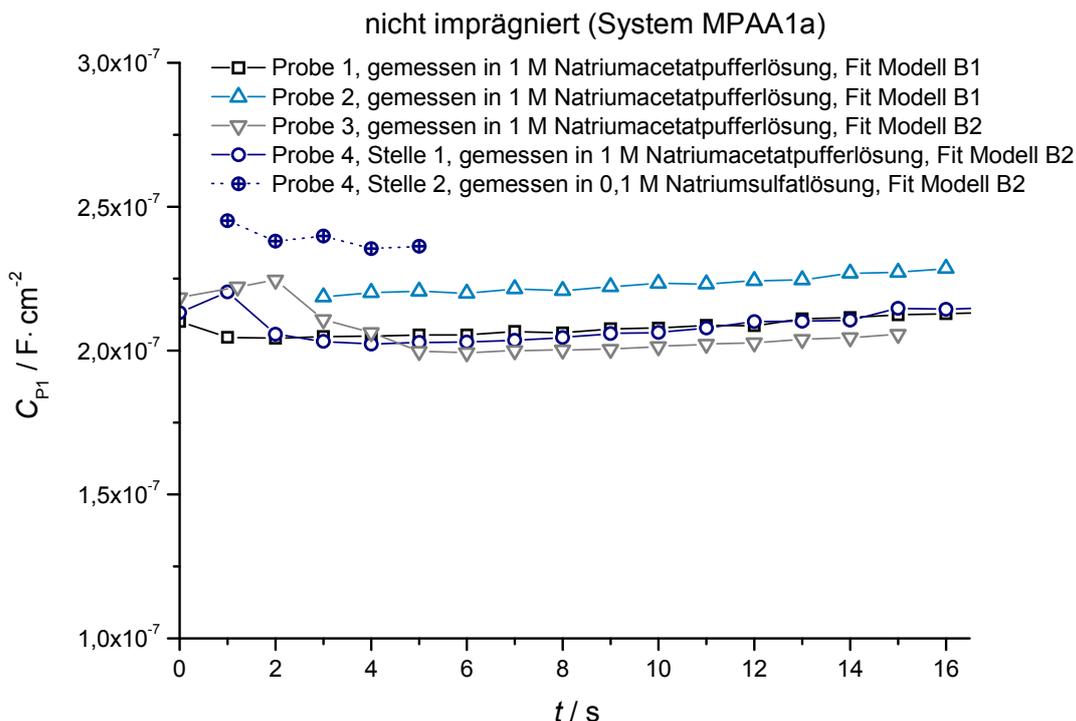


Bild 6.27: Entwicklung von C_{P1} von nicht imprägnierten MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1a) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Die imprägnierten Schichten weisen zu Beginn der Messungen Kapazitäten C_{P1} von etwa $190\text{-}210$ nF·cm⁻² auf, die überwiegend im Verlauf der Immersionszeit leicht ansteigen (vgl. Bild 6.28). Der Anstieg ist wieder durch Wasseraufnahme zu erklären.

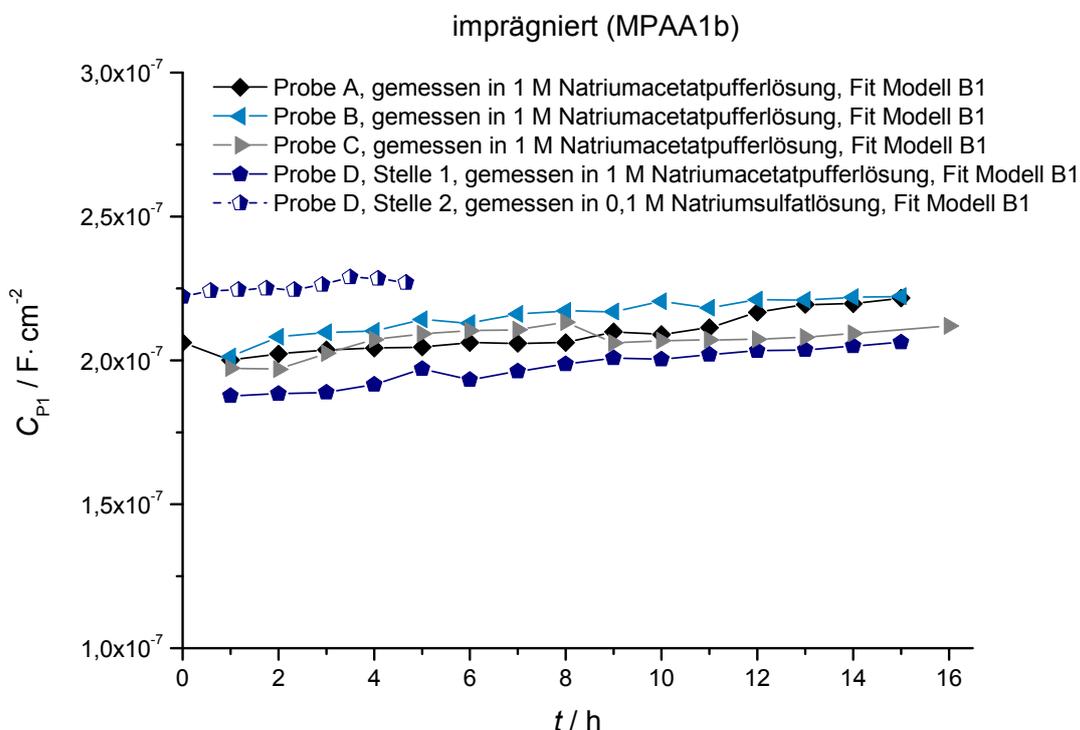


Bild 6.28: Entwicklung von C_{P1} von imprägnierten (LEVASIL[®] 300/30% verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt, pH 10, Raumtemperatur, Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min) MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1b) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Die Kapazität C_{P1} der in Natriumsulfatlösung gemessenen Probe ist dabei mit 220-230 nF·cm⁻² etwas höher als der an derselben Probe an einer anderen Stelle in Natriumacetatpufferlösung ermittelte Wert. Dies kann durch die andere Messstelle begründet sein. Da aber sowohl für imprägnierte als auch für nicht imprägnierte Proben jeweils der Wert von C_{P1} in Natriumsulfatlösung höher ist als in Natriumacetatpufferlösung scheint auch der Elektrolyt eine Rolle zu spielen. Die Kapazitäten C_{P1} der imprägnierten Schichten sind im Mittel etwas niedriger als die der nicht imprägnierten Schichten. Dies deutet auf eine dazugehörige höhere Schichtdicke hin. Bereits bei der Diskussion von R_{P1} wurde diskutiert, dass durch die Partikel eine poröse Schicht in den Poren entsteht, die zwar in den Impedanzspektren nicht als zusätzliche Schicht sichtbar wird, aber die bisherigen Elemente beeinflussen kann. Dies wird durch die Abnahme der Kapazität durch die Imprägnierung bestätigt.

Die nicht imprägnierten Proben 1 und 2, an denen R_{P2} und C_{P2} auftreten, sind die mit dem niedrigsten Barrierewiderstand und der niedrigsten berechneten Barrierschichtdicke. R_{P2} beträgt für Probe 1 etwa 50-60 kΩ·cm² und für Probe 2 etwa 120-130 kΩ·cm² und ändert sich jeweils mit der Zeit nach Einstellung des Gleichgewichtes nicht signifikant (vgl. Bild 6.29). Für die Proben mit hohen Barrierschichtwiderständen verlieren R_{P2} und C_{P2} dagegen an Relevanz. Dies bestätigt die Annahme einer unterschiedlich ausgeprägten zweischichtigen Barriere. Im Falle der Proben 1 und 2 ist die gute Barrierschicht dünn und ihr Widerstand ist niedrig. Darum ist der weniger dichte Teil der Barrierschicht relativ ausgeprägt und R_{P2} und C_{P2} sind von Relevanz. Die Barrierschichten der Proben mit hohen Barrierschichtwiderständen sind dagegen durchgehend dichter. Deshalb verlieren R_{P2} und C_{P2} für diese Proben ihre Bedeutung.

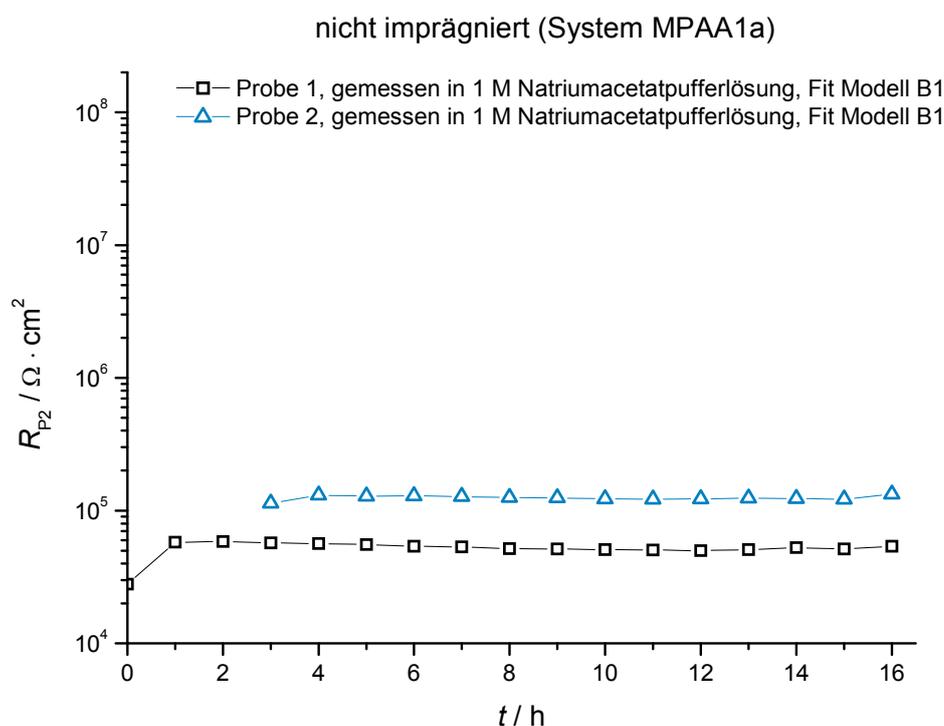


Bild 6.29: Entwicklung von R_{P2} von nicht imprägnierten MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1a) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Der Verlustfaktor von CPE_{P_2} ist für Spektren von nicht imprägnierten und imprägnierten Proben überwiegend niedrig. Nur für Probe B der imprägnierten Proben ist der Verlustfaktor α immer größer als 0,9. Für alle übrigen Proben sind die Werte immer oder überwiegend kleiner als 0,75. Die Werte liegen also meist deutlich niedriger als bei einer echten Kapazität mit einem Verlustfaktor von $\alpha=1$, aber höher als bei einer Warburg Diffusionsimpedanz mit einem Verlustfaktor von $\alpha=0,5$. Daher spielen hier neben der Kapazität vermutlich Diffusionsprozesse eine Rolle. Da diese nicht vollständig separiert werden können, ist eine quantitative Aussage nicht möglich, aber die diffusiven Anteile scheinen mal mehr und mal weniger stark ausgeprägt zu sein.

Für imprägnierte Schichten sind R_{P_2} und C_{P_2} in allen Fällen relevant (vgl. Bild 6.30).

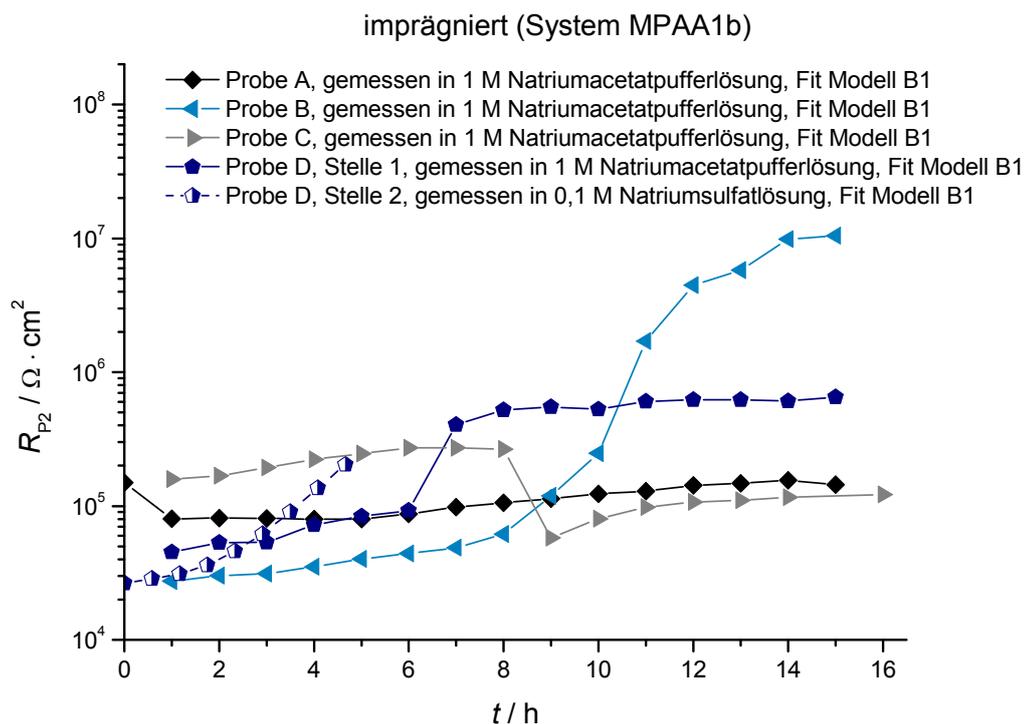


Bild 6.30: Entwicklung von R_{P_2} von imprägnierten (LEVASIL[®] 300/30% verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt, pH 10, Raumtemperatur, Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min) MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050 (MPAA1b) in Abhängigkeit von der Immersionszeit im Elektrolyten

Die Werte von R_{P_2} von imprägnierten Schichten sind zu Beginn der Immersionszeit im Elektrolyten ähnlich wie die von nicht imprägnierten Schichten (vgl. Bild 6.29 und Bild 6.30). Im Verlauf der Zeit nimmt aber R_{P_2} für beide Elektrolyten bei allen imprägnierten Schichten deutlich zu (vgl. Bild 6.30). Nur an Probe C wird nach einem leichten Anstieg eine deutliche Abnahme des Widerstandes R_{P_2} beobachtet, bevor ein leichter Wiederanstieg folgt. Dies ist aber die Probe, die auch in den Bode-Diagrammen (vgl. Bild 6.7) ein deutlich abweichendes Verhalten zeigt. R_B dieser Probe nimmt im Verlauf der Messung insbesondere ab der Zeit zu, von der an R_{P_2} deutlich abnimmt. Deshalb ist denkbar, dass für diese Probe R_B und R_{P_2} mathematisch bei der Anpassung der Spektren nicht mehr deutlich getrennt werden können. Die SiO_2 -Partikel erhöhen folglich den Widerstand des weniger dichten Teils der Barrierschicht und scheinen so zu einem Ausheilen der weniger dichten Barrierschicht

beizutragen. Der Einfluss auf den Gesamtwiderstand der Schichten ist gering, aber dennoch ist durch das Ausheilen ein positiver Effekt auf die Korrosionseigenschaften zu erwarten.

6.4 Zusammenfassende Bewertung der EIS-Untersuchungen

Die EIS-Untersuchungen zeigen, dass sich die einzelnen CAA- und MPAA-Schichten in ihrem Barrierewiderstand und damit in der zu erwartenden Korrosionsbeständigkeit unterscheiden. Die Barrierewiderstände R_B der MPAA-Schichten sind überwiegend niedriger als die der CAA-Schichten. Die Barrierschicht der MPAA-Schichten scheint aber zweischichtig zu sein und aus einer dichten, guten Barrierschicht und einer weniger dichten Schicht zu bestehen, die im hier vorgeschlagenen Ersatzschaltbild durch die Elemente R_{P1} , C_{P1} , R_{P2} und C_{P2} beschrieben wird. Der Widerstand R_B lässt sich durch die Imprägnierung nicht verbessern, aber durch die Imprägnierung wird eine leichte Zunahme von R_{P1} erreicht. Deutlich stärker wird R_{P2} durch die Imprägnierung beeinflusst. Zu Beginn der Immersion im Elektrolyten unterscheidet sich R_{P2} von imprägnierten und nicht imprägnierten MPAA-Schichten zwar kaum, aber R_{P2} von imprägnierten MPAA-Schichten nimmt mit der Immersionszeit zu. Dies deutet auf ein Ausheilen des weniger dichten Teils der Barrierschicht durch die SiO_2 -Partikel und damit einen zu erwartenden positiven Einfluss der Imprägnierung auf die Korrosionseigenschaften hin.

7 Adhäsionseigenschaften der Schichtsysteme

Die Adhäsionseigenschaften wurden mittels Zug-Scherversuchen an verschiedenen MPAA-Schichtsystemen, die in Tabelle 7.1 zusammengefasst dargestellt sind, untersucht.

Tabelle 7.1: Überblick über die mittels Zug-Scher-Versuchen untersuchten MPAA-Schichtsysteme

Name	Haltezeit beim Anodisieren (Anodisierschichtdicke)	Imprägniermedium	Ziegeschwindigkeit	Kryobruchbild
MPAA1a	420 s (ca. 3,5 µm)	-	-	Bild 4.3 unten
MPAA1b	420 s (ca. 3,5 µm)	LEVASIL [®] 300/30%, verdünnt auf 20 % Feststoffgehalt	15 mm/min	Bild 5.25 oben
MPAA1c	420 s (ca. 3,5 µm)	LEVASIL [®] 300/30%	15 mm/min	Bild 5.23
MPAA2a	60 s (1,5-2 µm)	/	-	Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. unten
MPAA2b	60 s (1,5-2 µm)	LEVASIL [®] 300/30%	7,5 mm/min	Bild 5.29 bis Bild 5.31

Im Vergleich zu den EIS-Untersuchungen wurden hier zusätzliche Systeme ausgewählt. Da am System MPAA1c häufig eine ungleichmäßige Schichtbildung (vgl. Kapitel 5.4.1) beobachtet wurde, wurde dieses System nicht für Korrosionsuntersuchungen verwendet. Zug-Scherversuche wurden dennoch an diesem System durchgeführt, um im Vergleich zum System MPAA1b ein System mit höher verfüllten Poren zu untersuchen. Dazu wurden nur MPAA1c Proben mit gleichmäßiger, wenig opaquer Schichtbildung verwendet (vgl. Kapitel 5.4.1). Aus der Literatur ist bekannt, dass zumindest bei Schwefelsäureanodisierschichten große Schichtdicken zu einer Abnahme der Klebefestigkeit führen, da die Wahrscheinlichkeit für Fehlstellen, die die Festigkeit beeinflussen, mit der Schichtdicke steigt [67, 195]. Darum wurden mit den Systemen MPAA2a und MPAA2b ein nicht imprägniertes und ein imprägniertes Schichtsystem mit dünnerer Anodisierschichtdicke ausgewählt, um den Einfluss der Schichtdicke auf die Zugscherfestigkeit für das neue Schichtsystem zu untersuchen.

In Bild 7.1 sind Zugscherkurven für die verschiedenen Schichtsysteme gezeigt. Die Kurven der Klebsysteme der Proben des MPAA1a-, MPAA1c-, MPAA2a- und MPAA2b-Systems weisen einen ausgeprägteren nicht linearen Kurvenverlauf auf als bei den anderen beiden Systemen und deuten folglich auf eine stärkere plastische Verformung hin. Dies bedeutet, dass nach Versagen eine nachweisbare Deformation zurückbleibt. Da alle Proben nach dem Versagen eine deutliche plastische Biegeverformung des Grundwerkstoffes aufweisen, geht folglich das Versagensverhalten des Grundwerkstoffes in die Zugscherkurve ein und es können der Kurve keine Aussagen zur plastischen Verformung des Klebstoffes entnommen werden.

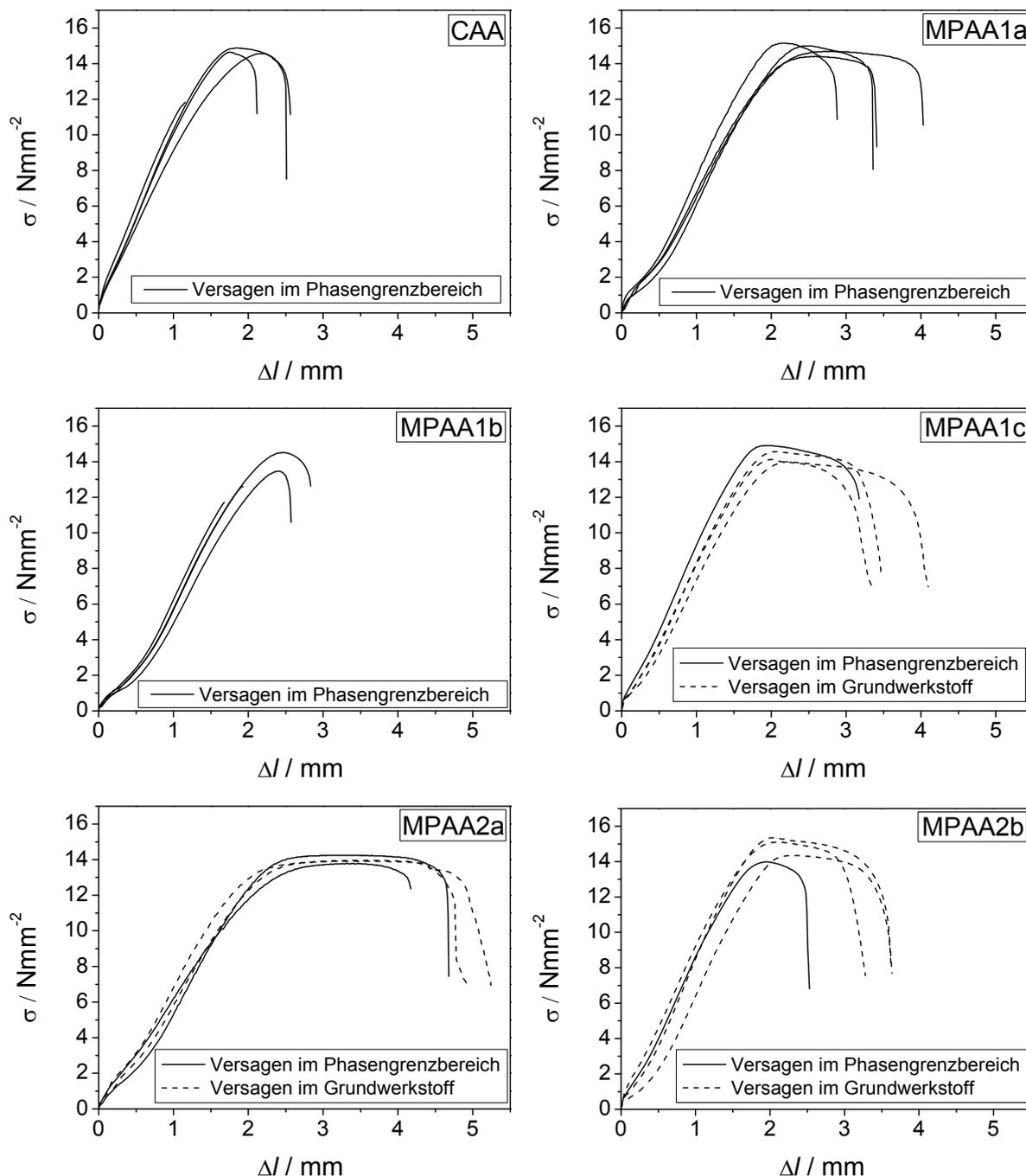


Bild 7.1: Zugscherkurven von verschiedenen vorbehandelten AA 1050 Proben, verklebt mit Hysol® EA 9394, nicht imprägniert: CAA, MPAA1a, MPAA2a; imprägniert: MPAA1b, MPAA1c, MPAA2b (Imprägnierung siehe Tabelle 7.1)

Alle Systeme versagen bei ähnlicher Belastung. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, dass die Proben nicht alle im Bereich der Phasengrenze sondern einige auch im Grundwerkstoff versagen. Im Falle des MPAA1c-, MPAA2a und MPAA2b-Systems erfolgt für mindestens die Hälfte der Proben das Versagen im Grundwerkstoff, wohingegen die

Systeme MPAA1a, MPAA1b und CAA nur innerhalb des Phasengrenzbereiches versagen. Um das Versagensverhalten der Verklebung vom Versagensverhalten des Grundwerkstoffes trennen zu können, wäre es erforderlich die neuen Schichtsysteme auf weitere, höherfeste Legierungen zu übertragen oder weiter auf AA 1050 aber walzplattiert auf einem höherfesten Werkstoff zu arbeiten und die Versuche erneut durchzuführen und zu bewerten.

Zumindest die Angabe von Mindestzugscherfestigkeiten, also der Zugscherfestigkeit, die mindestens erreicht wird, ist aber möglich. Die mittleren Mindestzugscherfestigkeiten sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst und es zeigt sich, dass diese für die verschiedenen Systeme sehr ähnlich sind und keines der neuen Schichtsysteme eine signifikant niedrigere Mindestzugscherfestigkeit aufweist als das CAA-System.

Tabelle 7.2: Mindestzugscherfestigkeiten für die verschiedenen Schichtsysteme verklebt mit Hysol® EA 9394

System	Mindestzugscherfestigkeit / Nmm ⁻²
CAA	14,0±1,5
MPAA1a	14,8±0,3
MPAA1b	13,0±1,2
MPAA1c	14,4±0,4
MPAA2a	14,0±0,2
MPAA2b	14,7±0,6

Die beobachteten Mindestzugscherfestigkeiten reichen aber nicht an die typische Zugscherfestigkeit von 28,9 Nmm⁻² heran, die mit dem selben Kleber für Phosphorsäureanodisierschichten nach ASTM D3933 auf AA 2024-T3 erzielt wird [254] und als Stand der Forschung angesehen werden muss. Diese Werte wurden aber auch mit einem Grundwerkstoff mit höherer Festigkeit erzielt, so dass eine Biegeverformung der Probe und damit auch eine Biegebelastung der Verklebung deutlich verringert oder vermieden wird. Um die Resultate der MPAA-Schichten mit diesen Werten vergleichen zu können, müsste auch das Grundmaterial das gleiche sein.

Mit unversiegelten MPAA-Schichten wurden hohe Festigkeiten erwartet, da bereits ein Phosphorsäureanodisierungsprozess als Oberflächenvorbereitung für die Strukturklebung etabliert ist [3] und angenommen wurde, dass die poröse Struktur der MPAA-Schichten einen guten Haftgrund für die Verklebung bietet. Zudem wurde erwartet, dass wie auch für Schwefelsäureanodisierschichten [67, 195] die Zugscherfestigkeit mit abnehmender Schichtdicke zunimmt, da die Wahrscheinlichkeit für Fehlstellen in der Schicht abnimmt. Aufgrund des Versagens des Grundwerkstoffes ist es nicht möglich, endgültige quantitative Aussagen über die Schichtsysteme zu treffen. Zumindest die Mindestzugscherfestigkeiten der dickeren und der dünneren MPAA-Schichten unterscheiden sich nicht deutlich. Beim Vergleich der dickeren und dünneren MPAA-Schichten ist aber auch zu beachten, dass die Poren der dünneren Schichten mit etwa 60 nm kleiner sind als die der dickeren Schichten mit einem Porendurchmesser von etwa 100 nm und auch für die kleineren Porendurchmesser ein ausreichendes Eindringen des Klebers gewährleistet sein muss, um gute Adhäsionseigenschaften zu erzielen.

Das Eindringverhalten des Klebers wurde an Querschliffen von MPAA1c- und MPAA2b-Schichten untersucht (vgl. Bild 7.2 und Bild 7.3). Im Falle der dünneren imprägnierten MPAA-Schichten (vgl. Bild 7.2) ist zu erkennen, dass die Poren der links in Bild 7.2 gezeigten imprägnierten MPAA-Schicht Probe weniger mit Partikeln verfüllt sind, als die Poren der rechts in Bild 7.2 gezeigten imprägnierten MPAA-Schicht. Die Unterschiede in der Partikelfüllung zwischen den beiden Proben waren aufgrund der in Kapitel 5.4.6 gezeigten Ergebnisse zu erwarten. An der weniger stark mit Partikeln verfüllten MPAA-Schicht (vgl. Bild 7.2 links) ist ein deutliches Eindringen des Klebers in den oberen Bereich der Poren zu erkennen. Es ist also eindeutig, dass der Kleber gut auch in die Poren mit einem Porendurchmesser von nur 60 nm eindringen kann und somit auch hier eine gute Verbindung von Kleber und Oxidschicht besteht. Ob der Kleber bis auf den Porengrund die Poren durchdringt und dabei die Partikel umschließt, ist nicht nachweisbar. Deutlich ist nur, dass weder Kleber noch Partikel das Porenvolumen vollständig verschließen. An der deutlich stärker mit Partikeln gefüllten dünnen MPAA-Schicht ist nicht zu erkennen, ob der Kleber durch die starke Partikelfüllung überhaupt in die Porenstruktur eindringt oder nur eine Schicht auf der Oberfläche ausbildet.

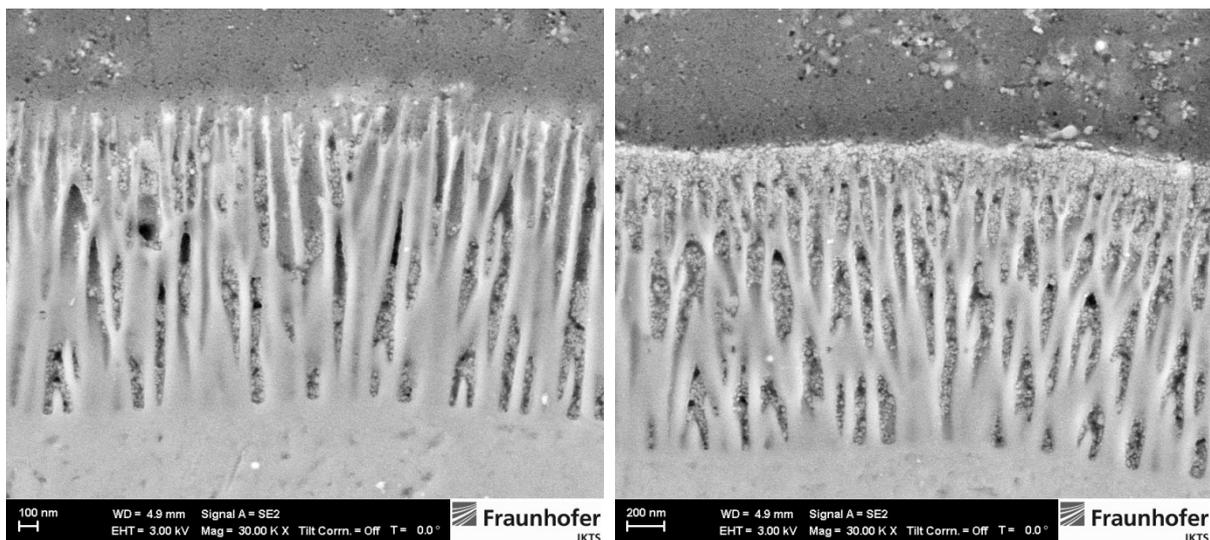


Bild 7.2: FESEM-Untersuchungen von Schliffen von miteinander mit Hysol[®] EA 9394 verklebten MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 60 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL[®] 300/30% (pH 10), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 7,5 mm/min, Tauchzeit 1 min (System MPAA2b)

Die dickeren imprägnierten MPAA-Schichten (MPAA1c) zeigen beide, wie erwartet (vgl. Kapitel 5.4.1, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min) eine deutliche Verfüllung des Porenvolumens durch Partikel im Porengrund (vgl. Bild 7.3). Im oberflächennahen Probenbereich ist ein deutliches Eindringen des Klebers in die Poren nachweisbar, aber ähnlich wie bei dünnen imprägnierten MPAA-Schichten ist nicht zu erkennen, ob der Kleber die Partikel umschließt und das Porenvolumen wird weder durch die Partikel noch durch den Kleber vollständig verschlossen. Ob durch die Partikelfüllung eine Abnahme der Zugscherfestigkeit bedingt wird, kann aufgrund der Verformung und des Versagens des Grundwerkstoffes weder für die dünneren noch für die dickeren MPAA-Schichten festgestellt werden.

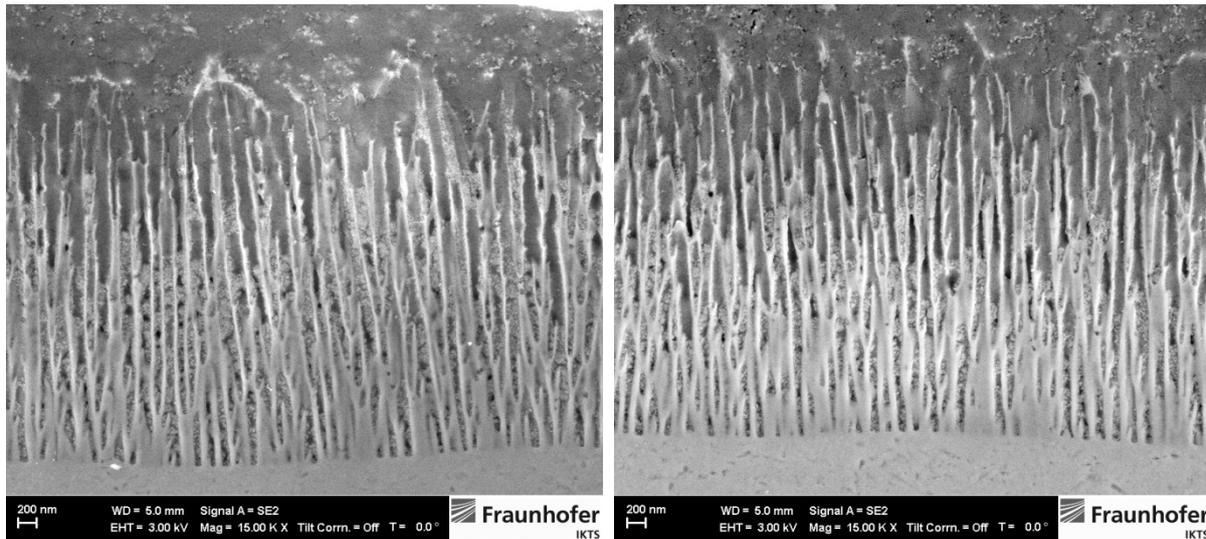


Bild 7.3: FESEM-Untersuchungen von Schliffrillen von miteinander mit Hysol® EA 9394 verklebten MPAA-Schichten ($dE/dt=300$ mV/s, Haltezeit 420 s) auf AA 1050, imprägniert mit LEVASIL®300/30% (pH 10), Tauchbeschichtung, Ziehgeschwindigkeit 15 mm/min, Tauchzeit 1 min, verklebt mit Hysol® EA 9394 (System MPAA1c)

Eine abschließende Bewertung der Zugscherfestigkeit der verschiedenen Schichtsysteme ist folglich aufgrund der Verformung des Grundwerkstoffes und des bei einigen Proben auftretenden Versagens innerhalb des Grundwerkstoffes nicht möglich. Die neuen Schichtsysteme scheinen aber vielversprechend, da zumindest die Mindestzugscherfestigkeiten vergleichbar mit denen des CAA-Systems sind.

8 Zusammenfassung

Es wurde ein modifizierter Phosphorsäureanodisierprozess (MPAA-Prozess) entwickelt, der eine geeignete Vorbehandlung für einen nachfolgenden Imprägnierschritt auf der Basis chemischer Nanotechnologie darstellt. Der Prozess wurde für industrielle Anwendungen angepasst und hinsichtlich Robustheit und Parameterfenster optimiert. Das Porendesign von Oxidschichten wird durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst. Schichtdicke und Porengröße reagieren sehr empfindlich auf Veränderungen der Anodisierparameter, lassen sich jedoch über Variation der Haltezeit in einem kleinen Zeitfenster gut beeinflussen. Geringe Änderungen in der Badtemperatur hin zu höheren Werten verstärken das Rücklöseverhalten der Oxidschicht und reduzieren somit das zur Verfügung stehende Haltezeitfenster für das Poren- und Schichtdesign. Bei Badtemperaturen von 50°C sinkt die Härte der Oxidschicht sehr stark ab, so dass solche Schichten nicht für nachfolgende Klebetests in Frage kommen. Auch die Variation des Anodisierpotentials beeinflusst Schichtdicke und Porengröße, aber in einem nicht ganz so starken Umfang.

Die AlMgSi-Legierung (5005) verhält sich ähnlich wie das technisch reine Aluminium (1050) und reagiert ebenfalls mit Änderungen in der Schichtmorphologie auf Veränderungen der Haltezeit.

Die Kleinanodisieranlage für industriennahe Tests wurde erfolgreich angefahren. Erste Versuche belegten, dass der Temperatur- und Potentialabfall während des Anodisierprozess beim up-scaling keine Probleme bereitet. Es erfolgten Versuche zur Variation der Haltezeit für technisch reines Aluminium. Die Resultate entsprachen den schon im Labormaßstab erzielten Ergebnissen. Die Arbeiten an der Kleinanodisieranlage wurden mit einem kompletten Test/Durchlauf von Vorbehandlung-Anodisieren-Imprägnieren (nass in Nass) abgerundet. Im Labormaßstab gefundene Zusammenhänge zwischen Feststoffgehalt und Ziehgeschwindigkeit beim Imprägnieren konnten für AA1050 auch auf der Kleinanodisieranlage bestätigt werden. Der Zusammenhang zwischen Füllhöhe und Ziehgeschwindigkeit konnte nicht bestätigt werden. Die Poren der Legierung 5005 ließen sich unter Standardimprägnierbedingungen entsprechend verfüllen.

Verdichtungsversuche nach dem Anodisieren mittels konventioneller Sealing-Verfahren führten, wie erwartet, nicht zu einer Versiegelung der Schicht.

Nach dem Ende des MPAA-Prozesses ist darauf zu achten, dass die Schichten umgehend aus dem Anodisierbad genommen werden, da sonst eine vollständige Rücklösung der Schichten einsetzt.

Da im industriellen Einsatz hohe Standzeiten des Elektrolyten wünschenswert sind, wurden Untersuchungen zur Badalterung angestellt und ihr Einfluss auf das Anodisierergebnis abgeschätzt. Ab einem Eintrag von +8g/l Aluminiumionen in das Bad zeigen sich Veränderungen in der Schichtmorphologie. Schichtdicke und Porengröße nehmen ab, die fadenförmigen Resten der Porenwände verschwinden. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten nimmt mit dem Eintrag an Al³⁺ Ionen ins Bad ab, der pH-Wert steigt. Wobei die Veränderung des pH-Wertes die Ursache für die Änderung in der Schichtmorphologie ist.

Es wurde ein Imprägnierverfahren für Modifizierte Phosphorsäureanodisierschichten (MPAA-Schichten) entwickelt, welches es ermöglicht, die Barrierschichtwirkung der Anodisierschichten zu verbessern, um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Gleichzeitig wurden die Poren durch die Imprägnierung nicht vollständig verschlossen, um gute Adhäsionseigenschaften für die Strukturklebung zu erhalten.

Tauchbeschichtung und elektrophoretische Abscheidung wurden 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 eines Tauchbeschichtungsprozesses ist besonders geeignet, da sich mit dieser Imprägnierung der Porengrund deutlich 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.

Zum Verständnis der Einlagerung wurde eine Modellvorstellung erarbeitet. Diese wurde anhand von analytischen Modellrechnungen und den experimentellen Ergebnissen diskutiert. Der Einfluss des Feststoffgehaltes und der Ziehgeschwindigkeit stimmt qualitativ gut mit der Modellvorstellung überein. Auch die Unabhängigkeit der Einlagerung von Temperatur und Tauchzeit lässt sich begründen. Bezüglich des pH-Wertes werden in den Modellrechnungen zwar Unterschiede zwischen den verschiedenen pH-Werten deutlich, aber quantitativ reichen diese nicht aus, um die Unterschiede in der Partikeleinlagerung zu erklären. Qualitativ lassen sich aber die Unterschiede begründen und durch den bisher erzielten Kenntnisstand kann die Einlagerung der Partikel im Porengrund gezielt beeinflusst werden.

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.

9 Ausblick

Die Schichteigenschaften, die durch eine nachfolgende Imprägnierung von modifizierten Phosphorsäureanodisierungsschichten erzielt werden, sind sehr vielversprechend. Die bisher verwendeten Parameter bei der Imprägnierung sind jedoch noch nicht für eine industrielle Anwendung geeignet, da die Ziehgeschwindigkeit beim Tauchprozess sehr niedrig ist. Nächste Schritte sind daher die Findung eines Parametersatzes aus Ziehgeschwindigkeit und reduziertem Feststoffgehalt, damit sich die gewünschte Imprägnierung auch in industriellen Anlagen umsetzen lässt. Dabei ist auch zu untersuchen, wie das Ablaufverhalten durch größere Probengeometrien beeinflusst wird.

Bezüglich der Korrosionseigenschaften ist interessant, ob der Einsatz von Inhibitoren die Ausheilung der Barrierschicht weiter verbessern kann. Bisher führt die Imprägnierung zwar zu einer Ausheilung der Barrierschicht, stellt aber dadurch, dass keine dichte Schicht erzielt wird, keine Verstärkung der Barrierschicht dar. Eine denkbare Möglichkeit, um nicht nur Ausheilung, sondern auch eine dichte zusätzliche Schicht im Porengrund zu erzielen, kann die Kombination von Nanopartikeln mit einem polymeren Sol, entweder in einem Imprägnierschritt oder als zweistufiges Verfahren, sein.

Bisher wurde die Korrosionsbeständigkeit durch elektrochemische Messungen untersucht. Mit praxisnahen, industriellen Tests sollten die Korrosionseigenschaften weiter geprüft werden. Des Weiteren sollte das Korrosionsverhalten im verklebten Zustand zur Bewertung der Beständigkeit gegen „bond-line“-Korrosion untersucht werden.

Alle Untersuchungen wurden fast ausschließlich auf technisch reinem Aluminium durchgeführt. Für die industrielle Anwendung sind insbesondere auch höherfeste Legierungen von großer Bedeutung. Daher ist es wünschenswert, weiterführende Untersuchungen, bezüglich MPAA-Prozess und anschließende Imprägnierung durchzuführen.

Bisher konnte keine abschließende quantitative Bewertung der Zug-Scher-Festigkeit von Verklebungen basierend auf dem neuen Schichtsystem erfolgen, da die Proben nach den Zug-Scher-Versuchen eine deutliche plastische Verformung des Grundwerkstoffes aufweisen und folglich Versagen von Verklebung und Grundwerkstoff nicht mehr trennbar sind. Nach erfolgreichem Übertrag des Gesamtverfahrens auf höher feste Werkstoffe sollten mit diesen Materialien Zug-Scher-Versuche durchgeführt werden, um die Zug-Scher-Festigkeit abschließend zu quantifizieren. Auch die Korrosionseigenschaften sind für die weiteren Werkstoffe zu untersuchen und zu bewerten.

Literaturverzeichnis

1. C. Kammer, Aluminium-Taschenbuch, Band 1: Grundlagen und Werkstoffe, 16. Aufl., Aluminium-Verl., Düsseldorf, 2002.
2. T. W. Jelinek, Oberflächenbehandlung von Aluminium, Leuze, Bad Saulgau, 1997.
3. J. R. Davis (Ed.), Aluminum and Aluminum Alloys, 2. ed. ASM Specialty Handbook, ASM International / Handbook Committee, Materials Park, OH, 1994.
4. K. Wefers, Aluminium, 57 (1981) 722.
5. W. Kaßner, H. Mayfarth, H. Pöschmann, W.-D. Schulz, Korrosionsschutz von Aluminium durch anodische und chemische Oxidschichten, Anstriche, Emails und metallische Schutzschichten, Zentrale für Korrosionsschutz, Dresden, 1980.
6. F. Ostermann, Anwendungstechnologie Aluminium, 2. neu bearbeitete und aktualisierte Aufl., Springer, Berlin, 2007.
7. C. Vargel, Corrosion of Aluminium, 1. ed., Elsevier Ltd., Amsterdam, 2004.
8. R. G. Buchheit, R. K. Boger, in G.S.Frankel (Ed.), Localized Corrosion : Proceedings of the Corrosion 2001 Research Ropical Symposium, vol. Houston, TX, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX (2001), 265, <http://www.mse.eng.ohio-state.edu/~bruedigam/RGB03.pdf>, Download 19.06.2008
9. R. L. Cook, A. W. Myers, J. E. Elliot, Tri-Service Corrosion Conference 2005, Orlando, FL, November 14-18, 2005, http://www.tda.com/Library/docs/Tri_Service%202005Paper%20Final.pdf, Download 18.06.2008
10. G. E. Thompson, G. C. Wood, Nature, 290 (1981) 230.
11. G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1480.
12. J. F. Murphy, Plating, 54 (1967) 1241.
13. C. J. Amore, J. F. Murphy, Met. Finish., 63 (1965) 50.
14. G. D. Bengough, H. Sutton, Engineering, 122 (1926) 274.
15. N. D. Pullen, The Metal Industry, Electrometallurgy (1939) 327.
16. S. M. Cohen, Corrosion, 51 (1995) 71.
17. M. W. Kendig, R. G. Buchheit, Corrosion, 59 (2003) 379.
18. G. W. Critchlow, K. A. Yendall, D. Bahrani, A. Quinn, F. Andrews, Int. J. Adhes. Adhes., 26 (2006) 419.

19. S. Kaßner, BWB-ANODIZETTE Das Kundenmagazin der BWB Gruppe-Ihr Partner für Oberflächentechnik, 5 (2010) 4,
http://www.bwb-group.com/docs/Anodizette/20101209_BWB_Kundenmagazin_5_D.pdf,
Download 07.07.2011
20. A. Fangmeier, Long Term Performance and Corrosion Testing of Surface Protection Schemes at Airbus, Vortragsunterlagen, 4. Korrosionsschutzsymposium Korrosionsschutz durch Beschichtungen in Theorie und Praxis, Trent/Rügen 25.-27.5.2011.
21. E. Kock, P. Vulliet, Verfahren zum Aufbringen einer multifunktionellen Beschichtung auf Aluminiumteile und beschichtete Werkstücke, Patent DE 102008008055, 2009.
22. W. Schatt (Hrsg.), Einführung in die Werkstoffwissenschaft, 7., überarbeitete Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991.
23. H.-J. Bargel, H. Hilbrans, K.-H. Hübner, O. Krüger, G. Schulze, Werkstoffkunde, 9. bearbeitete Aufl, Springer, Berlin, 2005.
24. E. Hornbogen, Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen, 6., Neubearb. u. erw. Aufl., Springer, Berlin, 1994.
25. E. Macherauch, Praktikum in Werkstoffkunde: Skriptum für Ingenieure, Metall- und Werkstoffkundler, Werkstoffwissenschaftler, Eisenhüttenleute, Fertigungs- und Umformtechniker, 10. verbesserte Aufl., Vieweg, Braunschweig, 1992.
26. K.-H. Tostmann, Korrosion: Ursachen und Vermeidung, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
27. R. Holze, Leitfaden der Elektrochemie, Teubner, Stuttgart, 1998.
28. C. H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 4. vollständig überarbeitete und aktualisierte Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
29. B. Wielage, G. Alisch, Th. Lampke, D. Nickel, Key Eng. Mater., 384 (2008) 263.
30. V. F. Henley, Anodic oxidation of aluminium & its alloys, Pergamon Pr., Oxford, 1982.
31. B. Gaida, B. Andreas, K. Aßmann, Technologie der Galvanotechnik, Teil 2, 2. Aufl., Leuze, Bad Saulgau, 2008.
32. M. Fröba, W. Scheld, C. Gath, F. Hoffmann, Chem. unserer Zeit, 38 (2004) 162.
33. G. Drossel, S. Friedrich, W. Huppertz, C. Kammer, W. Lehnert, O. Liesenberg, M. Paul, K. Schemme, Aluminium-Taschenbuch Band 2: Umformen von Aluminiumwerkstoffen, Gießen von Aluminium-Teilen, Oberflächenbehandlung von Aluminium, Recycling und Ökologie, 15. Aufl., 1. überarbeitete Ausgabe, Aluminium-Zentrale, Düsseldorf, 1999.
34. W. Baumann, Zeitschrift für Physik A, 111 (1939) 708.
35. F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 411.

36. S. K. Weidmann, U. Sydow, O. Yezerska, M. Schneider, W. Fürbeth, Modifikation von Anodierschichten auf Aluminiumwerkstoffen durch chemische Nanotechnologie, Schlussbericht zum AiF-Vorhaben 195 ZBG (01.02.2006 - 31.01.2009), DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 2010.
37. T. Rummel, Zeitschrift für Physik A, 99 (1936) 518.
38. J. F. Murphy, C. E. Michelson, Proceedings of a Conference on Anodising Aluminum, Aluminium Development Association, Nottingham, London, 1962, Ch.Session 3, Paper 6.
39. J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, Proc. Royal Soc. London, Ser. A, 317 (1970) 511.
40. V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, J. Phys. D, 25 (1992) 1258.
41. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 1173.
42. C. Sample, A. A. Golovin, Phys. Rev. E, Top., 74 (2006) Paper 041606.
43. S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, Electrochim. Acta, 52 (2006) 681.
44. G. Patermarakis, H. Karayianni, Ch. Michali, Proceedings Euro Interfinish 2007, Athen, 2007, 286,
45. M. Sheintuch, Y. Smagina, Physica D, 226 (2007) 95.
46. Z. Su, W. Zhou, Adv. Mater., 20 (2008) 3663.
47. J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, Chem. Rev., 69 (1969) 365.
48. H. Ginsberg, K. Wefers, Metall, 16 (1962) 173.
49. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, J. Appl. Phys., 84 (1998) 6023.
50. G. Alisch, S. Steinhäuser, B. Wielage, H. Podlesak in Neue Materialien und Verfahren in der Beschichtungstechnik: Tagungsband zum 7. Werkstofftechnischen Kolloquium, 30.September bis 1.Oktober 2004, Chemnitz, Werkstoffe und Werkstofftechnische Anwendungen, Eigenverlag, Chemnitz, 2004, 314.
51. J. S. Solomon, D. E. Hanlin, Appl. Surf. Sci., 4 (1980) 307.
52. J.-P. Dasquet, D. Caillard, E. Conforto, J.-P. Bonino, R. Bes, Thin Solid Films, 371 (2000) 183.
53. M. Schneider, O. Yezerska, M. M. Lohrengel, Corros. Eng. Sci. Technol., 43 (2008) 304.
54. M. A. Páez, T. M. Foong, C. T. Ni, G. E. Thompson, K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. C. Wood, Corros. Sci., 38 (1996) 59.
55. H. Habazaki, K. Shimizu, M. A. Paez, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, X. Zhou, Surf. Interface Anal., 23 (1995) 892.
56. H. Habazaki, M. A. Paez, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, X. Zhou, Corros. Sci., 38 (1996) 1033.

57. M. A. Paez, O. Bustos, G. E. Thompson, P. Skeldon, K. Shimizu, G. C. Wood, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 1015.
58. S. Ono, N. Masuko, Surf. Coat. Technol., 169-170 (2003) 139.
59. J. D. Venables, D. K. McNamara, J. M. Chen, T. S. Sun, R. L. Hopping, Appl. Surf. Sci., 3 (1979) 88.
60. G. E. Thompson, G. C. Wood, R. Hutchings, Trans. Inst. Met. Finish., 58 (1980) 21.
61. R. B. Mason, J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 671.
62. N.-Q. Zhao, X.-X. Jiang, C.-S. Shi, J.-J. Li, Z.-G. Zhao, X.-W. Du, J. Mater. Sci., 42 (2007) 3878.
63. M. A. Kashi, A. Ramazani, J. Phys. D, 38 (2005) 2396.
64. M. S. Hunter, P. Fowle, J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 514.
65. Y.-C. Kim, B. Quint, R. W. Kessler, D. Oelkrug, J. Electroanal. Chem., 468 (1999) 121.
66. G. W. Critchlow, D. M. Brewis, Int. J. Adhes. Adhes., 16 (1996) 255.
67. J. D. Minford, Handbook of Aluminium Bonding Technology and Data, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
68. J. Bischoff, O. D. Hennemann, Mater. Corros., 50 (1999) 12.
69. E. Wistuba, Chem. Unserer Zeit, 14 (1980) 124.
70. G. E. Thompson, L. Zhang, C. J. E. Smith, P. Skeldon, Corrosion, 55 (1999) 1052.
71. L. Domingues, J. C. S. Fernandes, M. Da Cunha Belo, M. G. S. Ferreira, L. Guerra-Rosa, Corros. Sci., 45 (2003) 149.
72. K. A. Yendall, G. W. Critchlow, Int. J. Adhes. Adhes., 29 (2009) 503.
73. J. S. Zhang, X. Zhao, Y. Zuo, J. Xiong, Surf. Coat. Technol., 202 (2008) 3149.
74. A. Pakes, G. E. Thompson, P. Skeldon, P. C. Morgan, Corros. Sci., 45 (2003) 1275.
75. V. Moutarlier, S. Pelletier, F. Lallemand, M. P. Gigandet, Z. Mekhalif, Appl. Surf. Sci., 252 (2005) 1739.
76. A. Bjørgum, F. Lapique, J. Walmsley, K. Redford, Int. J. Adhes. Adhes., 23 (2003) 401.
77. G. Boisier, N. Pébère, C. Druetz, M. Villatte, S. Suel, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) C521-C529.
78. M. Curioni, P. Skeldon, E. Koroleva, G. E. Thompson, J. Ferguson, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) C147-C153.

-
79. C. W. Matz, B. Hilling., W. Kelm, E. Kock, Environmentally Compliant Surface Treatment of Materials for Aerospace Applications, Report AGARD-R-816, 83rd Meeting of the AGARD SMP on "Environmentally Compliant Surface Treatment of Materials for Aerospace Applications", 1997. Paper 11.
 80. L. Velterop, ATB Metallurgy, 43 (2003) 284.
 81. H. P. Meissner, A. S. Michaels, R. Kaiser, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 3 (1964) 197.
 82. E. F. Adams in A.M.Alper (Ed.), High Temperature Oxides, Acad. Press, New York, NY, 1971, Ch.7.
 83. P. A. Hartley, G. D. Parfitt, L. B. Pollack, Powder Technol., 42 (1985) 35.
 84. R. H. Müller, Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation ; Colloidal Drug Carriers - cdc - 1st Expert Meeting Berlin 15. - 17. 6 1995, Wiss.-Verl.-Ges., Stuttgart, 1996.
 85. G. Brezesinski, H.-J. Mögel, Grenzflächen und Kolloide: physikalisch-chemische Grundlagen, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, 1993.
 86. T. Cosgrove (Ed.), Colloid Science: Principles, Methods and Application, Blackwell Publishing Ltd., Bristol, 2005.
 87. G. Meichsner, T. G. Mezger, J. Schröder, Lackeigenschaften messen und steuern: Rheologie, Grenzflächen, Kolloide, Vinzentz, Hannover, 2003.
 88. J. N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, 2. ed., Academic Press, London, 1997.
 89. H.-J. Butt, M. Kappl, Surface and Interfacial Forces, WILEY-VCH, Weinheim, 2010.
 90. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc., Boston, 1990.
 91. F. Hinze, S. Ripperger, M. Stintz, Chem. Ing. Tech., 71 (1999) 338.
 92. P. Ney, Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralien, Springer, Wien, 1973.
 93. Zeta-potential: A Complete Course in 5 Minutes, <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>, Download 10.06.08, Zeta-Meter Inc.
 94. J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, Sol-gel materials: chemistry and applications, Gordon and Breach, Amsterdam, 2001.
 95. H. K. Schmidt, Chem. unserer Zeit, 35 (2001) 176.
 96. A. D. Pomogailo, V. N. Kestelmann, Metallopolymer Nanocomposites, vol. 81, Springer, Berlin, 2005, 273.
 97. J. Livage, M. Henry, in J.D. Mackenzie, D.R.Ulrich (Eds.), Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Wiley, New York, 1988, 183.
 98. D. Gallagher, T. A. Ring, Chimia, 43 (1989) 298.

99. A. Pechenik, G. J. Piermarini, S. C. Danforth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 3283.
100. R. S. Averback, H. J. Höfler, H. Hahn, J. C. Logas, *Nanostruct. Mater.*, 1 (1992) 173.
101. H. Q. Nguyen, W. Fürbeth, M. Schütze, Thermische Aufbringung neuartiger Korrosionsschutzschichten für Leichtmetalle auf Basis oxidischer Nanopartikel, Schlussbericht zum AiF-Vorhaben 66/ZN1, DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 2004.
102. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26 (1968) 62.
103. S. K. Park, K. D. Kim, H. T. Kim, *Colloids Surf. A*, 197 (2002) 7.
104. I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, M. Abu Bakar, R. Adnan, C. K. Chee, *Colloids Surf. A*, 294 (2007) 102.
105. A. K. van Helden, J. W. Jansen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.*, 81 (1981) 354.
106. E. A. Barringer, H. K. Bowen, *Langmuir*, 1 (1985) 414.
107. F. Feil, W. Fürbeth, M. Schütze in Tagungsband 4. Kolloquium Gemeinsame Forschung im Korrosionsschutz, Forschung für die Praxis: Nachhaltige Oberflächenschutzkonzepte - Innovative Entwicklungen, GfKORR e.V., Frankfurt am Main (2007) 57.
108. M. Crisan, M. Zaharescu, A. Jitianu, D. Crisan, M. Preda, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19 (2000) 409.
109. D. Y. Kong, M. Yu, C. K. Lin, X. M. Liu, J. Lin, J. Fang, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) H146-H151.
110. T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, 124 (1988) 252.
111. T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.*, 132 (1989) 13.
112. G. De, B. Karmakar, D. Ganguli, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 2289.
113. G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids*, 104 (1988) 95.
114. G. H. Bogush, C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, 142 (1991) 1.
115. G. H. Bogush, C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.*, 142 (1991) 19.
116. K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino, *J. Colloid Interface Sci.*, 289 (2005) 125.
117. S.-S. Kim, H.-S. Kim, S. G. Kim, W.-S. Kim, *Ceram. Int.*, 30 (2004) 171.
118. M. T. Harris, R. R. Brunson, C. H. Byers, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1990) 397.
119. E. Mine, D. Nagao, Y. Kobayashi, M. Konno, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 35 (2005) 197.
120. C. G. Tan, B. D. Bowen, N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.*, 118 (1987) 290.

-
121. F. Feil, W. Fürbeth, M. Schütze, Nanopartikel-basierte Schutzschichten für Magnesiumwerkstoffe mit hoher thermischer und mechanischer Stabilität, Schlussbericht zum AiF-Vorhaben 14385 N (01.05.2005 - 31.12.2007), DECHEMA e.V., Frankfurt am Main, 2008.
 122. C. J. Brinker, A. J. Hurd, K. J. Ward, in J.D.Mackenzie, D.R.Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, San Diego, California, USA, San Diego, Calif., Wiley, New York, 1988, 223.
 123. L. Landau, B. Levich, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, XVII (1942) 42.
 124. P. Sarkar, P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 1987.
 125. O. O. van der Biest, L. J. Vandeperre, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29 (1999) 327.
 126. L. Besra, M. Liu, *Prog. Mater. Sci.*, 52 (2007) 1.
 127. F. Grillon, D. Fayeulle, M. Jeandin, *J. Mater. Sci. Lett.*, 11 (1992) 272.
 128. Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim, P. S. Nicholson, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 787.
 129. K. Kato, *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 1445.
 130. K. Kishida, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102 (1994) 336.
 131. M. Guglielmi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 8 (1997) 443.
 132. G. P. Thim, M. A. S. Oliveira, E. D. A. Oliveira, F. C. L. Melo, *J. Non-Cryst. Solids*, 273 (2000) 124.
 133. X. F. Yang, D. E. Tallman, V. J. Gelling, G. P. Bierwagen, L. S. Kasten, J. Berg, *Surf. Coat. Technol.*, 140 (2001) 44.
 134. R. L. Parkhill, E. T. Knobbe, M. S. Donley, *Prog. Org. Coat.*, 41 (2001) 261.
 135. N. N. Voevodin, N. T. Grebasch, W. S. Soto, L. S. Kasten, J. T. Grant, F. E. Arnold, M. S. Donley, *Prog. Org. Coat.*, 41 (2001) 287.
 136. M. Sheffer, A. Groysman, D. Mandler, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2893.
 137. A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, R. A. Mantz, *Thin Solid Films*, 483 (2005) 191.
 138. M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 3084.
 139. A. S. Hamdy, D. P. Butt, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 401.
 140. A. S. Hamdy, D. P. Butt, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 53 (2006) 240.
 141. A. S. Hamdy, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 2633.
 142. W. Fürbeth, H. Q. Nguyen, M. Schütze, *Int. J. Mater. Res.*, 98 (2007) 589.
 143. A. S. Hamdy, D. P. Butt, *J. Mater. Process. Technol.*, 181 (2007) 76.
 144. M. Atik, P. de Lima Neto, L. A. Avaca, M. A. Aegerter, *Ceram. Int.*, 21 (1995) 403.

145. M. Mennig, C. Schelle, A. Duran, J. J. de Damborenea, M. Guglielmi, G. Brusatin, J. Sol-Gel Sci. Technol., 13 (1998) 717.
146. S. Ono, Y. Nishi, S. Hirano, J. Am. Ceram. Soc., 84 (2001) 3054.
147. E. Szalkowaka, J. Masalski, J. Gluszek, Mater. Sci., 21 (2003) 367.
148. J. Gallardo, A. Duran, I. Garcia, J. P. Celis, M. A. Arenas, A. Conde, J. Sol-Gel Sci. Technol., 27 (2003) 175.
149. T. P. Chou, C. Chandrasekaran, G. Z. Cao, J. Sol-Gel Sci. Technol., 26 (2003) 321.
150. Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, A. Durán, J. Sol-Gel Sci. Technol., 35 (2005) 51.
151. F. Feil, W. Fürbeth, M. Schütze, Metalloberfläche, (2006) 38.
152. B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin, Chem. Mater., 9 (1997) 2544.
153. H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, K. Nishio, Adv. Mater., 15 (2003) 161.
154. T. Kyotani, W. Xu, Y. Yokoyama, J. Inahara, H. Touhara, A. Tomita, J. Membr. Sci., 196 (2002) 231.
155. Y. Ishikawa, Y. Matsumoto, Solid State Ionics, 151 (2002) 213.
156. S. J. Limmer, T. P. Chou, G. Z. Cao, J. Mater. Sci., 39 (2004) 895.
157. S. J. Limmer, T. P. Chou, G. Z. Cao, J. Sol-Gel Sci. Technol., 36 (2005) 183.
158. S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, Adv. Funct. Mater., 12 (2002) 59.
159. Y. C. Wang, I. C. Leu, M. H. Hon, J. Mater. Chem., 12 (2002) 2439.
160. Y.-C. Wang, I.-C. Leu, M.-H. Hon, Electrochem. Solid-State Lett., 5 (2002) C53-C55.
161. Y. Lin, G. S. Wu, X. Y. Yuan, T. Xie, L. D. Zhang, J. Phys. : Condens. Matter, 15 (2003) 2917.
162. J. J. Hill, S. P. Cotton, K. J. Ziegler, Chem. Mater., 21 (2009) 1841.
163. S. Hirai, K. Shimakage, S. Aizawa, K. Wada, J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998) 3087.
164. S. Hirai, K. Shimakage, M. Sekiguchi, K. Wada, A. Nukui, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 2011.
165. H. Sato, S. Hirai, K. Shimakage, K. Wada, J. Japan Inst. Metals, 66 (2002) 1362.
166. M. Zemanová, P. Fellner, M. Chovancová, Chem. Pap., 50 (1996) 55.
167. M. Zemanová, M. Chovancová, Met. Finish., 101 (2003) 14.
168. K. Kamada, H. Fukuda, K. Maehara, Y. Yoshida, M. Nakai, S. Hasuo, Y. Matsumoto, Electrochem. Solid-State Lett., 7 (2004) B25-B28.
169. K. Kamada, M. Tokutomi, N. Eanomoto, J. Hojo, J. Mater. Chem., 15 (2005) 3388.

-
170. O. Zubillaga, F. J. Cano, I. Azkarate, I. S. Molchan, G. E. Thompson, A. M. Cabral, P. J. Morais, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 5936.
 171. O. Zubillaga, F. J. Cano, I. Azkarate, I. S. Molchan, G. E. Thompson, P. Skeldon, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 1494.
 172. O. Zubillaga, F. J. Cano, I. Azkarate, I. S. Molchan, G. E. Thompson, P. Skeldon, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 6742.
 173. K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Takahiro, S. Nagata, S. Hirai, J. *Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B473-B481.
 174. K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, S. Hirai, S. Yamaguchi, J. *Electroanal. Chem.*, 473 (1999) 250.
 175. Levasil® Die vielseitigen Kieselsole mit breitem Anwendungsspektrum, http://www.hcstarck.com/medien/dokumente/document_17_LEVASIL_D_032007web.pdf, H.C. Starck GmbH, Download 12.10.2007.
 176. Principles of Operation, Manual zetasizer 1000/2000/3000/ manual number MAN 0152, Issue 1.1, Malvern Instruments, 1996.
 177. Zetasizer Nano Series User Manual, MAN0317, Issue 4.0, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK, 2008.
 178. DIN EN 1465, Klebstoffe - Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen, Deutsche Fassung 1465:2009, Europäisches Komitee für Normung, 2009.
 179. F. Chen, M. Liu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 127.
 180. Z. Peng, M. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 283.
 181. R. K. Iler in E. Matijevic (Ed.), *Surface and Colloid Science*, vol. 6, Wiley, New York, 1973, 1.
 182. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
 183. J. Lyklema, F. Dumont, A. Watillon, Th. F. Tadros, M. A. Malati, S. F. Estefan, T. W. Healy, S. G. Dick, G. D. Parfitt, J. a. Kitchener, *Discuss. Faraday Soc.*, 52 (1971) 372.
 184. G. A. Parks, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 177.
 185. M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.*, 298 (2006) 730.
 186. D. Ende, K.-M. Mangold, *Chem. Unserer Zeit*, 27 (1993) 134.
 187. M. García-Rubio, M. P. de Lara, P. Ocón, S. Diekhoff, M. Beneke, A. Lavía, I. García, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 4789.
 188. C. A. Schiller, W. Strunz, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3619.

189. Application Note-Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/Basics_Of_%20EIS.pdf, GAMRY INSTRUMENTS, Warminster PA, Download 01.10.2011.
190. Capacitance Value from CPE, R_{Parallel} : A Calculator (03.06.2011), Research Solutions and Resources, LLC, <http://www.consultsr.com/resources/eis/cpecalc.htm>, Download 24.09.2011.
191. Another Way to View the CPE – ZARCs (03.06.2011), Research Solutions and Resources, LLC, <http://www.consultsr.com/resources/eis/zarc.htm#eqn3>, Download 24.09.2011.
192. M. Schneider, U. Sydow, S. K. Weidmann, W. Fürbeth, in J.Hirsch, B.Skrotzki, G.Gottstein (Eds.), Aluminium alloys: their physical and mechanical properties, Vol.2, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
193. S. K. Weidmann, W. Fürbeth, O. Yezerska, U. Sydow, M. Schneider, Galvanotechnik, 101 (2010) 1728.
194. J. Ye, Q. Yin, Y. Zhou, Thin Solid Films, 517 (2009) 6012.
195. J. D. Minford, SAMPE Quarterly, (1978) 18.
196. G. Wang, P. Sarkar, P. S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 80 (1997) 965.
197. I. Seo, C.-W. Kwon, H. H. Lee, Y.-S. Kim, K.-B. Kim, T.-S. Yoon, Electrochem. Solid-State Lett., 12 (2009) K59-K62.
198. J. A. Liddle, Y. Cui, A. P. Alivisatos, J. Vac. Sci. Technol. B, 22 (2004) 3409.
199. R. Moreno, B. Ferrari, Mater. Res. Bull., 35 (2000) 887.
200. W. Amann, W. Eisner, P. Gietz, J. Maier, W. Schierle, R. Stein, Elemente Chemie II, Klett, Stuttgart, 1989.
201. A. F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. stark umgearbeitete und verbesserte Aufl., de Gruyter, Berlin, 2007.
202. C. E. Mortimer, Chemie: das Basiswissen der Chemie, 5. völlig neubearb. u. erw. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1987.
203. Novelis J57S[®] Verarbeitungsrichtlinien (12/2009), Novelis Deutschland GmbH, http://www.tkmetallcenter.de/tl_files/ThyssenKrupp/PDF/J57S-Verarbeitungsrichtlinie.pdf, Download 20.04.2011.
204. F. Pichler, Info für Eloxalkunden, ESP Südeloxal GmbH (01/2010), http://www.suedeloxal.de/files/PDF-Dokumente/Info_Neukunden_Eloxal_2010.pdf, Download 20.04.11.
205. E. W. Otten, Repetitorium Experimentalphysik: Für Vordiplom und Zwischenprüfung, Springer, Berlin, 1998.
206. D. R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press LCC, Boca Raton, Florida, 2001.

-
207. F. Burmeister, J. Boneberg, P. Leiderer, *Phys. Bl.*, 56 (2000) 49.
 208. H. C. Hamaker, *Physica*, 4 (1937) 1058.
 209. D. Tabor, R. H. S. Winterton, *Proc. Royal Soc. A*, 312 (1969) 435.
 210. I. Larson, C. J. Drummond, D. Y. C. Chan, F. Grieser, *Langmuir*, 13 (1997) 2109.
 211. L. Bergström, *Adv. Coll. Int. Sci.*, 70 (1997) 125.
 212. R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 1638.
 213. J. Gregory, *J. Colloid Interface Sci.*, 51 (1975) 44.
 214. M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. A. Williams, *Particle Deposition & Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1995.
 215. F. R. Zypman, *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 (2006) 2795.
 216. G. M. Bell, S. Levine, L. N. McCartney, *J. Colloid Interface Sci.*, 33 (1970) 335.
 217. H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, 162 (1994) 487.
 218. H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.*, 170 (1995) 439.
 219. P. Arki, *Untersuchung des Einflusses der Oberflächenladung von keramischen Ultra- und Nanofiltrationsmembranen auf deren Filtrationseigenschaften in wässrigen Medien*, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2002.
 220. R. Herbig, R. E. Bräunig, G. Tomandl, *Colloids Surf. A*, 222 (2003) 79.
 221. S. Bhattacharjee, M. Elimelech, *J. Colloid Interface Sci.*, 193 (1997) 273.
 222. Y. Cui, M. T. Björk, J. A. Little, C. Sönnichsen, B. Boussert, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.*, 4 (2004) 1093.
 223. T. H. Muster, C. A. Prestidge, R. A. Hayes, *Colloids Surf. A*, 176 (2001) 253.
 224. N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12 (1983) 817.
 225. P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Adv. Coll. Int. Sci.*, 85 (2000) 145.
 226. V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
 227. L. E. Scriven, in C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Eds.), *Better ceramics through chemistry III*, *Mat. Res. Soc. Proc.* 121 (1988) Material Research Society, Pittsburgh, 717.
 228. P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls and Waves*, Springer, New York, NY, 2004.
 229. B. M. Deryagin, S. M. Levi, *Film Coating Theory: The Physical Chemistry of Coating Thin Layers on a Moving Support*, The Focal Press, London, 1964.
 230. J. M. G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, *Physical chemistry of electrolyte solutions: modern aspects*, Steinkopff, Darmstadt, 1998.

231. Gerthsen Physik, 21. völlig Neubearb. Aufl., Meschede (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 2002.
232. E.-J. Teh, Y. K. Leong, Y. Liu, B. C. Ong, C. C. Berndt, S. B. Chen, Powder Technol., 198 (2010) 114.
233. M. Polat, K. Sato, T. Nagaoka, K. Watari, J. Colloid Interface Sci., 304 (2006) 378.
234. D. Yang, M. Krasowska, R. Sedev, J. Ralston, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 13724.
235. R. Sprycha, J. Colloid Interface Sci., 127 (1989) 1.
236. B. H. Winkler, R. E. Baltus, J. Membr. Sci., 226 (2003) 75.
237. K. S. Seshadri, R. Kesavamoorthy, M. P. Srinivasan, K. Varatharajan, J. Ahmed, V. Krishnasamy, Bull. Electrochem., 14 (1998) 16.
238. P. Narong, A. E. James, Sep. Purif. Technol., 49 (2006) 149.
239. W. R. Bowen, D. T. Hughes, J. Colloid Interface Sci., 143 (1991) 252.
240. Y. Zhao, W. Xing, N. Xu, F.-S. Wong, Sep. Purif. Technol., 42 (2005) 117.
241. A. Szymczyk, P. Fievet, M. Mullet, J. C. Reggiani, J. Pagetti, J. Membr. Sci., 143 (1998) 189.
242. A. C. Jason, J. L. Wood, Proc. Phys. Soc. B, 68 (1955) 1105.
243. T. P. Hoar, G. C. Wood, Electrochim. Acta, 7 (1962) 333.
244. J. Hitzig, K. Jüttner, W. J. Lorenz, W. Paatsch, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 887.
245. F. Mansfeld, An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement, Technical Report No. 26, Solatron, 1999.
246. F. Mansfeld, G. Zhang, C. Chen, Plat. Surf. Finish., 84 (1997) 72.
247. N. Celati, M. C. Sainte Catherine, M. Keddou, M. Takenouit, Material Science Forum, 192-194 (1995) 335.
248. M. García-Rubio, P. Ocón, M. Curioni, G. E. Thompson, P. Skeldon, A. Lavía, I. García, Corros. Sci., 52 (2010) 2219.
249. F. Mansfeld, M. W. Kendig, Corrosion, 41 (1985) 490.
250. J. A. González, V. López, A. Bautista, E. Otero, X. R. Nóvoa, J. Appl. Electrochem., 29 (1999) 229.
251. D. D. Macdonald, Electrochim. Acta, 51 (2006) 1376.
252. S. Skale, V. Dolecek, M. Slemnik, Corros. Sci., 49 (2007) 1045.
253. D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, JCT Coatings Tech, (2004), October, 88.
254. Henkel Corporation Aerospace Group, HYSOL® EA 9394 Epoxy Paste Adhesive, [https://tds.us.henkel.com//NA/UT/HNAUTTDS.nsf/web/D61948C932B43DF38525715C001BD400/\\$File/Hysol_EA_9394-EN.pdf](https://tds.us.henkel.com//NA/UT/HNAUTTDS.nsf/web/D61948C932B43DF38525715C001BD400/$File/Hysol_EA_9394-EN.pdf), Download 13.10.2011

255. G.D. Sulka, Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-organized Anodizing in Nanostructured materials in Electrochemistry (Ed. A. Eftekhari), Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim 2008, pp.1-116
256. Datta, Aluminium-Schlüssel 2002, Aluminium Verlag Düsseldorf
257. J.Ye, Q.Yin, Y. Zhou, Thin Solid Films 517 (2009) 6012