

Schriftenreihe
Angewandte Elektrochemie in der Werkstoffwissenschaft
Band V

Symposium
Anodisieren – Oxidschichten von
hart bis smart
24.–25. November 2016

Tagungsband

Alexander Michaelis, Michael Schneider (Hrsg.)
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe

Angewandte Elektrochemie in der Werkstoffwissenschaft

Band V

**Symposium
Anodisieren – Oxidschichten von hart
bis smart
24.–25. November 2016**

Tagungsband

Alexander Michaelis, Michael Schneider (Hrsg.)

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS

FRAUNHOFER VERLAG

Impressum

Symposium

Anodisieren – Oxidschichten von hart bis smart

24.–25. November 2016

Herausgeber: Prof. Dr. Alexander Michaelis, Dr. Michael Schneider

Kontakt

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden
www.ikts.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im
Internet über <http://dnb.de> abrufbar.
ISBN: 978-3-8396-1119-7

Druck und Weiterverarbeitung:
IRB Mediendienstleistungen
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by FRAUNHOFER VERLAG, 2016
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 800469, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 0711 970-2500
Fax 0711 970-2508
verlag@fraunhofer.de
<http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten. Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Inhalt

Vorwort	4
Tagungsbeiträge.....	5
Anodische Oxidbildung, Sauerstoffentwicklung und Metallauflösung – was wir wissen (und was nicht)	6
Untersuchung der anodischen Oxidschichtbildung auf Aluminium in hochviskosen Elektrolyten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie.....	12
Nanoporöses Aluminiumoxid und makroporöses Silizium – eine Plattform für multifunktionale innovative Anwendungen	19
Das ÖKOXAL-Verfahren: Verbesserte Energieausbeute beim Hartanodisieren	27
Untersuchung wärmebedingter Beeinträchtigungen der Schichteigenschaften beim Hartanodisieren	34
Einfluss des Wärmebehandlungszustandes auf Schichtmikrostruktur und Schichteigenschaften bei der anodischen Oxidation der Legierung AlCu4Mg1	40
Alumina nanofibre formation during Al anodizing in oxalic acid at high voltages	47
Plasma electrolytic oxidation coatings on a Mg alloy from particle containing electrolytes.....	53
Ematal – eine alternative Hartanodisierschicht.....	61
<i>In-operando</i> Untersuchung bei der plasmaelektrolytischen Oxidation	67
Anodizing of aluminum for reverse plating metallic membranes	74
Autorenverzeichnis	80

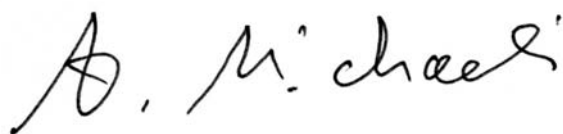
Vorwort

Anodische Oxidschichten können weit mehr als ein guter Korrosionsschutz sein. Das Symposium »Anodisieren – Oxidschichten von hart bis smart« am 24. und 25. November 2016 im Fraunhofer IKTS in Dresden diskutierte aktuelle Entwicklungen und Trends des Anodisierens.

Die Anwendungsgebiete des Anodisierens haben sich in den letzten Jahren deutlich erweitert. Neben klassischen Feldern der Anodisation von Leichtmetallen als Korrosions- oder Verschleißschutz sind nanotechnologische Ansätze, bei denen Anodischichten als Templates oder Membranen eingesetzt werden, ein zunehmender Trend. Weiterhin gewinnt die plasmaelektrolytische Anodisation an industrieller Akzeptanz.

Mit dem fünften Symposium in der Reihe »Angewandte Elektrochemie in der Materialforschung« haben wir dieser Entwicklung Rechnung getragen. Traditionell schlägt das Symposium eine Brücke zwischen Grundlagenforschung und anwendungsorientierten Arbeiten, diesmal auf dem Gebiet der elektrolytischen Oxidation. Auch messtechnische Beiträge zur Untersuchung der Oxidschichtbildung oder des Herstellungsprozesses sind Bestandteil des Vortragsprogramms. Das Symposium wurde durch eine Industrieausstellung abgerundet.

Die Herausgeber möchten sich bei allen Autoren für ihre Beiträge sowie bei Annika Ballin und ihrem Team für die Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung des Symposiums bedanken. Das Organisationskomitee bedankt sich überdies bei allen Ausstellern, die das Tagungsprogramm bereicherten.



Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis



Dr.-Ing. Michael Schneider

Tagungsbeiträge

Anodische Oxidbildung, Sauerstoffentwicklung und Metallauflösung – was wir wissen (und was nicht)

Lohrengel, M. M.

Abstract

Oxidbildung, Sauerstoffentwicklung und Metallauflösung lassen sich grundsätzlich über den quantitativen Nachweis der Produkte (Oxidschichten, Sauerstoffgas, Metallionen im Elektrolyten) trennen, z. B. über Ladungsbestimmung oder photometrische Analyse. Die Oxidbildung lässt sich bei vielen Metallen quantitativ mit dem Hochfeldmodell erklären und vorhersagen. Die quantenmechanischen Prozesse bei der Sauerstoffentwicklung lassen dagegen nur qualitative Vorhersagen zu. Die anodische Metallauflösung erfolgt meist als Nebenreaktion zu Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung, was die Analyse erschwert.

1 Anodische Prozesse

Die grundlegenden anodischen Prozesse Oxidbildung, Sauerstoffentwicklung und Metallauflösung unterscheiden sich in ihrer Kinetik grundlegend, lassen sich aber trotzdem schwer sauber trennen. Das gelingt gewöhnlich über den quantitativen Nachweis der Produkte (Oxidschichten, Sauerstoffgas, Metallionen im Elektrolyten). Eine sinnvolle Abfolge wäre also Quantifizierung der Prozesse, Entwicklung der Modelle und Überprüfung der Vorhersagen aus den Modellen.

2 Oxidbildung

Das grundlegende Modell zur Oxidbildung wurde 1935 von Verwey erstellt [1]. Es beschreibt den Transport von Ionen durch das Oxid als feldunterstützten, thermisch aktivierten Sprungprozess [2]. Daraus folgt eine exponentielle Abhängigkeit des

Oxidwachstums von der elektrischen Feldstärke im Oxid. Diese einfache Gleichung lässt sich experimentell nicht ganz einfach überprüfen, denn beim Wachstum nimmt die Schichtdicke zu und ändert damit die Feldstärke. Die extrem hohen Feldstärken um 1 GV/m, die für das anodische Oxidwachstum notwendig sind, führten zur Bezeichnung ‚Hochfeldmodell‘. Tatsächlich wurde das Hochfeldmodell bei mindestens 20 Metallen angewendet [2]. Ein typisches Verhalten ist die Ausbildung von nahezu konstanten ‚Plateauströmen‘ bei zyklischer Voltammetrie (Abbildung 1), die sich je nach Metall über wenige 100 mV bis zu mehr als 100 V erstrecken können. In Teilen der Fachliteratur fand das Modell angemessene Berücksichtigung, während in manchen Lehrbüchern noch 1998 wunderliche Vorstellungen verbreitet wurden [3].

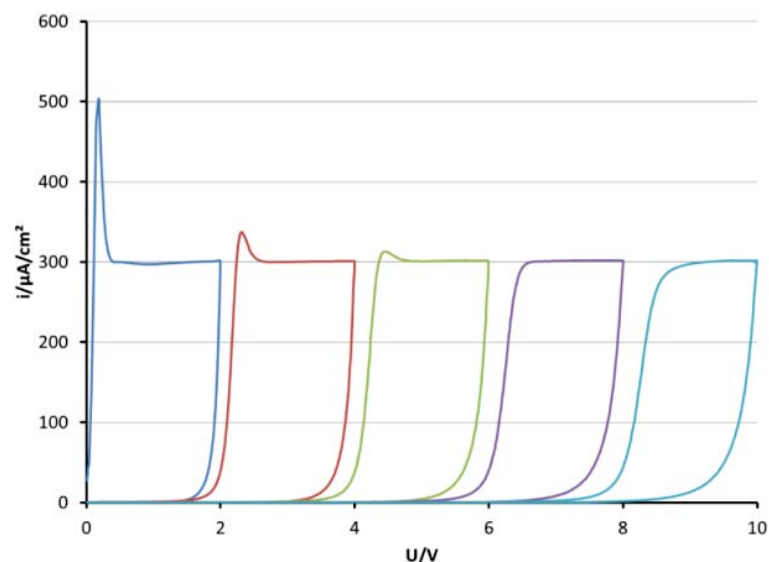


Abb. 1: Experimentelle Zyklovoltammogramme in 1,84 M Schwefelsäure mit zunehmenden Umkehrpotentialen bis 10 V, 25 °C, Vorschub 100 mV/s.

Unglücklicherweise ergibt die mathematische Behandlung des Hochfeldmodells eine Differentialgleichung, die sich nicht geschlossen lösen lässt. Deshalb blieben Simulationsrechnungen extrem selten, obwohl eine Berechnung durch numerische Integration in einem Tabellenkalkulationsprogramm heute leicht möglich ist [4] (Abbildung 2). Experimentell zeigten sich aber auch Abweichungen (z. B. verzögerte Oxidbildung [5], Memoryeffekt [6] oder Overshoot, z. B. [7]), die zu einer größeren Zahl modifizierter Modelle führten. Allerdings lassen sich diese Effekte alle durch eine einfache Erweiterung des Hochfeldmodells mit der Bildung beweglicher Ionen erklären. In einigen Fällen wurden aber auch andere Bildungsmechanismen beobachtet, z. B. bei

elektrisch leitenden Oxiden (Pb , PbO_2) oder Bildung nach einem Korrosions/Ausfällungs-Mechanismus (Zn). Weitere Abweichungen vom Hochfeldverhalten ergeben sich durch Nebenreaktionen wie Korrosion oder Sauerstoffentwicklung.

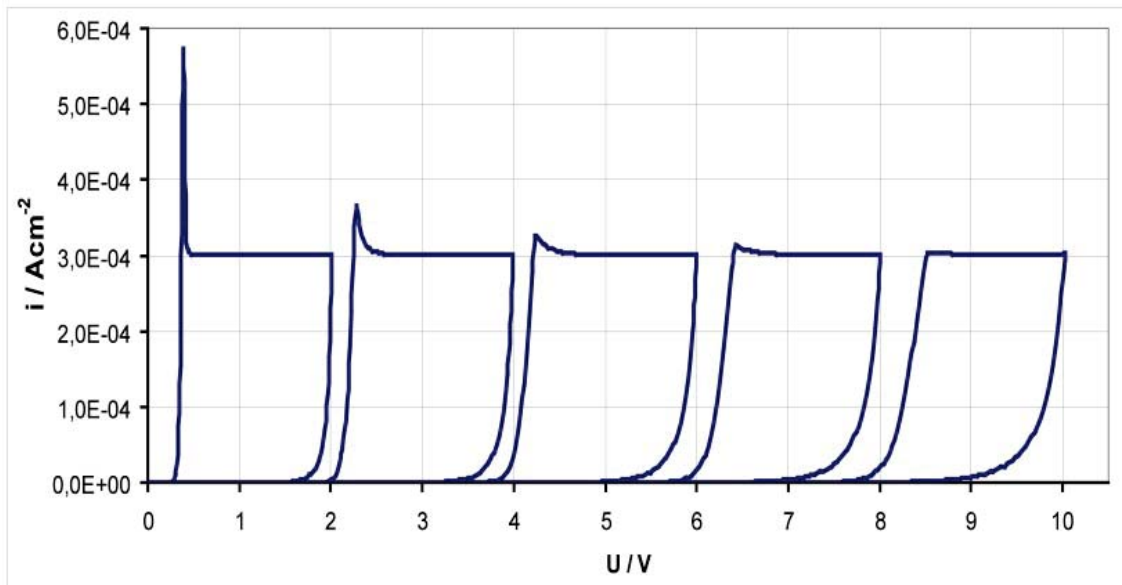


Abb.2: Nach dem modifizierten Hochfeldmodell berechnete Zyklovoltammogramme, Bedingungen wie in Abbildung 1.

3 Sauerstoffentwicklung

Sauerstoffentwicklung wird gewöhnlich durch Blasenbildung entdeckt und durch anschließende Gasanalyse bestätigt. So findet man Sauerstoffentwicklung z. B. bei Fe , Cr , und Edelmetallen, aber nicht bei Ventilmetallen wie Al , Hf , Nb , Ti , Ta , Zr . Allerdings setzt Blasenbildung eine Übersättigung des gelösten Sauerstoffs von einigen 10 bar voraus, die aber Teilstromdichten $>1 \text{ mA/cm}^2$ erfordert. Andernfalls bleibt der Sauerstoff gelöst und wird durch Diffusion abtransportiert und eventuell ignoriert.

Da der Sauerstoffstrom exponentiell mit dem Potential steigt, wurde anfangs ein einfacher Butler-Volmer-Mechanismus (Durchtrittsreaktion am unbedeckten Metall) angenommen. Deutliche Überspannungen der Bildung und besonders der Reduktion zeigten aber, dass der Vorgang komplizierter ist. Experimentell ergab sich ferner, dass Sauerstoffentwicklung an Metallen immer eine Oxidschicht voraussetzt. Die Kinetik wird also eher vom Transport der Elektronen durch die (meist nicht elektronenleitenden) Oxide bestimmt. Man geht von quantenmechanischen Tunnelprozessen aus und

verwendet Halbleitermodelle zur Erklärung (Abbildung 3), die aber nur bedingt anwendbar sind, einmal, weil die Bandstruktur in Schichten von wenigen nm Dicke nur schwer bestimmbar ist, ferner gelten diese Modelle bei den hier auftretenden Dotierungskonzentrationen um 10^{20} cm^{-3} bereits nicht mehr. Meist hat die Sauerstoffentwicklung keinen Einfluss auf das Oxidwachstum, es wächst also weiter.

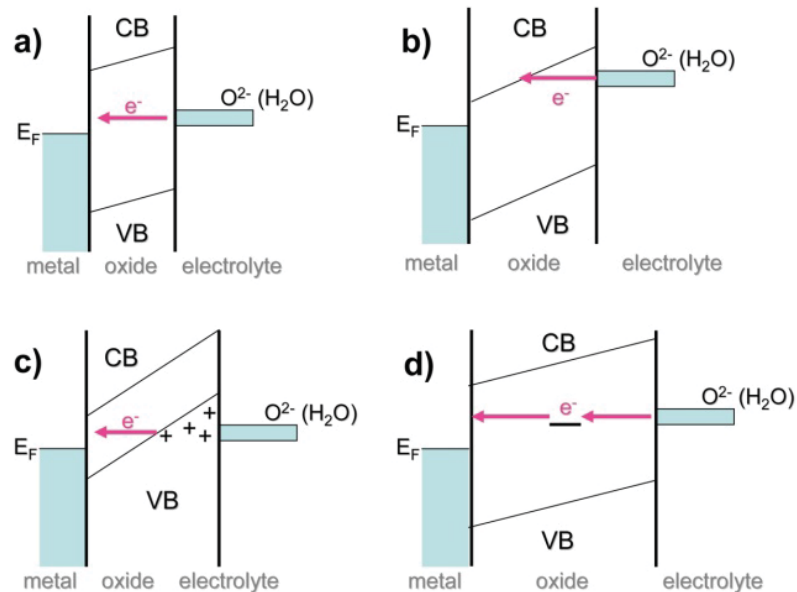


Abb. 3: Tunnelprozesse der Elektronen bei der Sauerstoffentwicklung, Energie der Elektronen als Funktion des Ortes, Valenzband (VB) und Leitungsband (CB) im Oxid. Direkter Tunnelprozess bei dünnen Oxiden (a), Fowler-Nordheim Mechanismus [8] (b), Valenzband-beteiligung (c), Transfer über Intraband-Terme bei dicken Oxiden [4] (d).

Der anodische Gesamtstrom setzt sich aus Oxidbildung, Sauerstoffentwicklung und Metallauflösung zusammen. Eine Erfassung der Sauerstoffmenge kann auf mehrere Arten erfolgen.

- Man simuliert die Oxidbildung nach dem Hochfeldmodell und subtrahiert vom Gesamtstrom. Sauerstoffentwicklung und Metallauflösung lassen sich dann nicht trennen. Metallauflösung lässt sich durch geeignete Elektrolyte vermeiden.
- Man bestimmt die Oxidmenge durch Analyse und hat die gleichen Einschränkungen.

Beide Verfahren scheitern, wenn die Sauerstoffanteile sehr klein sind. Eine quantitative Erfassung sehr kleiner Sauerstoffmengen ist in normalen Labors sehr schwer. Man muss versuchen, die Sauerstoffmengen, die typischerweise im nMol-Bereich

liegen, etwas zu vergrößern, entweder durch Erhöhung der Stromdichte auf Werte um 100 A/cm^2 , wie sie beim Electrochemical Machining technisch üblich sind, oder durch Erhöhung der Elektrodenoberfläche, z. B. Verwendung von Ta-Sinterkörpern. In beiden Fällen gelingt dann der Sauerstoffnachweis durch Fluoreszenzlöschung spezieller Phenanthrolin-Komplexe [9] oder mit Mikro-Gassensoren. So zeigen sich beim Ta bei niedrigen Stromdichten Sauerstoffanteile um 3 %, bei Stromdichten $>30 \text{ A/cm}^2$ Werte zwischen 3 % (Al), 20 % (Fe) oder bis 50 % (Mn) [10].

4 Metallauflösung

An unbedeckten Metallelektroden lassen sich Abscheidung und Auflösung oft mit einem einfachen Butler-Volmer-Modell erklären. Unter anodischen Bedingungen sind aber nahezu alle Metalle passiv (oxidbedeckt), daher muss die Auflösung an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ablaufen. Das Oxid bildet sich nach den Regeln des Hochfeldmodells gleichzeitig nach, so dass die Oxidschichtdicke bei konstantem Potential ebenfalls konstant bleibt. Wir erreichen den Zustand der stationären Korrosion. Die Auflösungsrate wird vorwiegend von pH-Wert bestimmt; für Werte <7 nimmt die Auflösungsrate mit jeder Abnahme um eine Einheit um rund eine Zehnerpotenz zu.

Die Auflösung nimmt mit dem Einsetzen der Sauerstoffentwicklung meist zu. Beim Valenzbandmodell führt die zunehmende Zahl von Löchern im Valenzband zu einem gesteigerten Potentialabfall in der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt und damit zu einem erleichterten Durchtritt der Metallionen in den Elektrolyten. Beim Electrochemical Machining ist die Metallauflösung der erwünschte Prozess, sie hat bei Stromdichten $>10 \text{ A/cm}^2$ Anteile von 50 bis 95 %, allerdings erfolgt die Auflösung bei den von uns untersuchten ca. 40 Systemen fast immer an oxidbedeckten Elektroden (Schichtdicke einige nm); einzige Ausnahme ist Fe in chloridhaltigen Elektrolyten.

5 Zusammenfassung

Oxidbildung, Sauerstoffentwicklung und Metallauflösung lassen sich grundsätzlich über den quantitativen Nachweis der Produkte (Oxidschichten, Sauerstoff, Metallionen im Elektrolyten) trennen. Das bedeutet experimentelle Herausforderungen, da die Oxidschichten sehr dünn (einige nm) und die Sauerstoffmengen sehr klein (nMol-

Bereich) sind. Die Bestimmung der Oxidmengen erfolgt am einfachsten über eine Ladungsbestimmung, Sauerstoff und Metallauflösung lassen sich photometrisch erfassen. Hilfreich kann auch eine Simulationen der einzelnen Prozesse sein, die aber nur bei der Oxidbildung mit dem Hochfeldmodell erfolgreich ist. Die quantenmechanischen Prozesse beim Elektronentransfer zur Sauerstoffentwicklung lassen nur qualitative Vorhersagen zu. Die anodische Metallauflösung erfolgt meist als Nebenreaktion zu Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung, was die Analyse erschwert.

Literatur

- [1] Verwey, E. J. W. (1935); *Z. Krist.* 91, 317.
- [2] Lohrengel, M. M. (1993): *Mater. Sci. Engin.* R11, 243.
- [3] Hamann, C.H.; Vielstich, W. (1998): *Elektrochemie*, Wiley-VCH Weinheim, S. 556.
- [4] Hammer, C.; Walther, B.; Karabulut, H.; Lohrengel, M. M. (2011): *J. Solid State Electrochem.* 15, 1885.
- [5] Güntherschulze, A.; Betz, H. (1934): *Z. Phys.* 92, 367.
- [6] Vermilyea D. A. (1961): *Electrochem J. Soc.* 104 (1957) 427, L. Young, *Proc. Roy. Soc. A* 263, 395.
- [7] Lohrengel, M. M. (1993): *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97, 440.
- [8] Fowler, R. H. (1928): *Nordheim L. W., Proc. Roy. Soc. Lond. A* 119, 173.
- [9] Walther, B.; Schilm, J.; Michaelis, A.; Lohrengel, M. M. (2007): *Electrochim. Acta* 52, 7732.
- [10] Lohrengel, M.M.; Rataj, K.P.; Münninghoff, T. (2016): *Electrochim Acta, Electrochim. Acta*, 348.

Untersuchung der anodischen Oxidschichtbildung auf Aluminium in hochviskosen Elektrolyten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Transmissions-elektronenmikroskopie

Berndt, L.; Burchardt, M.; Dieckhoff, S.; Hartwig, A.; Kleemeier, M.; Thiel, K.

Abstract

Für die lokale Anodisierung von Aluminium wurde ein funktionales Klebeband entwickelt. Die hochviskose, wasserlösliche Polymermatrix des Anodisierklebebandes beinhaltet sowohl den Elektrolyten als auch ein Edelstahlnetz, das als Kathode dient. Die gebildeten porösen Oxidschichten weisen ähnliche Strukturen wie im Bad erzeugte Schichten auf und ermöglichen als Vorbehandlung eine gute Adhäsion für Klebstoffe oder Lacke. Zur prozesssicheren Anwendung dieser neuen lokalen Anodisierertechnik ist es wichtig, den Einfluss des hochviskosen Elektrolyten auf die Eigenschaften der gebildeten Oxidschichten und die elektrochemischen Prozesse zu kennen. Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass die drastisch höhere Viskosität des Elektrolyten eine Verlangsamung der Transportmechanismen von Ladungsträgern und Reaktionsprodukten und folglich der Geschwindigkeit von Oxidbildung und Oxidrücklösung bedingt.

Für eine tiefere Einsicht in den Bildungsmechanismus der anodischen Oxidschicht unter dem Einfluss des hochviskosen Elektrolyten wurden TEM-Untersuchungen und elektrochemische *in-situ*-Impedanzmessungen (*in-situ* EIS) durchgeführt. Ergänzt werden die Untersuchungen um EDX-Messungen.

1 Bad- und Tapeanodisierung

Zur Untersuchung der Unterschiede zwischen Badanodisierung und der Anodisierung mittels Anodisierklebeband (Tapeanodisierung) wurde die Aluminiumlegierung

AA1050A verwendet, um einen möglichen Einfluss anderer Legierungskomponente gering zu halten. Während die Badanodisierung in Aufsatzmesszellen mit einem Elektrolytvolumen von 20 ml in einer 3-Elektroden-Anordnung durchgeführt wurde, wurden für die Tapeanodisierung die Anodiserklebebänder in einer 2-Elektroden-Anordnung angewandt.¹ Für beide Methoden wurde der folgende Spannungsverlauf verwendet (Abb. 1a, gestrichelte Linie).

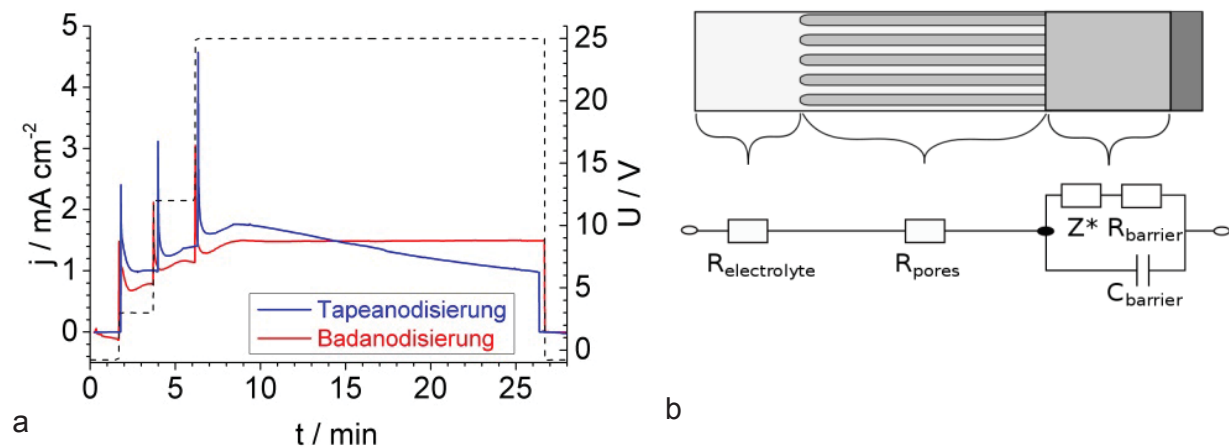


Abb. 1: a) Spannungs- und Stromdichte-Verlauf über die Zeit von Bad- und Tapeanodisierung; b) vereinfachtes Ersatzschaltbild zum Fitten der Impedanzspektren.

Die Dauer der Stufen von OCP auf 3 V, 12 V und 25 V und die Haltezeit wurden so gewählt, dass sie einer in der Industrie üblichen Spannungsrampe von 6 V min^{-1} und einer Halteperiode von 20 min bei 25 V entsprechen. Die Impedanzspektren und Proben fürs TEM sind zu Beginn jeder Stufe bei 3 V, 12 V und 25 V und bei 25 V auch nach 10 und 20 min Haltezeit gemessen. Zum Fitten der EIS-Daten diente das Ersatzschaltbild in Abbildung 1b. Dabei beschreibt $R_{\text{electrolyt}}$ den Widerstand des Elektrolyten, R_{barrier} und C_{barrier} stellen die Eigenschaften der kompakten Barrierschicht dar. R_{pore} ist der Widerstand, der sich durch die Porenstruktur und den eingeschlossenen Elektrolyten ergibt, und kann im Vergleich zur Impedanz der Barrierschicht vernachlässigt werden. Z^* beschreibt Vorgänge an den Grenzflächen.

¹ Zur besseren Lesbarkeit wird in diesem Text für das Potential der Arbeitselektrode in der 3-Elektrodenanordnung und die Spannung in der 2-Elektrodenanordnung der Begriff „Spannung“ verwendet.

2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Messungen bestätigen das Wachstum einer porösen Oxidschicht für beide Anodisierungsmethoden (Abbildung 2). Von 3 V auf 25 V nimmt neben der Barrierschicht auch die poröse Oxidschicht sowohl für Bad- als auch für die Tapeanodisierung proportional mit der Spannung zu (Abbildung 2 a-c und Abbildung 2 d-e) [1]. Für konstante Spannung bei 25 V bleibt die Dicke der Barrierschicht konstant, die der porösen Oxidschicht nimmt weiter zu (keine Abbildung).

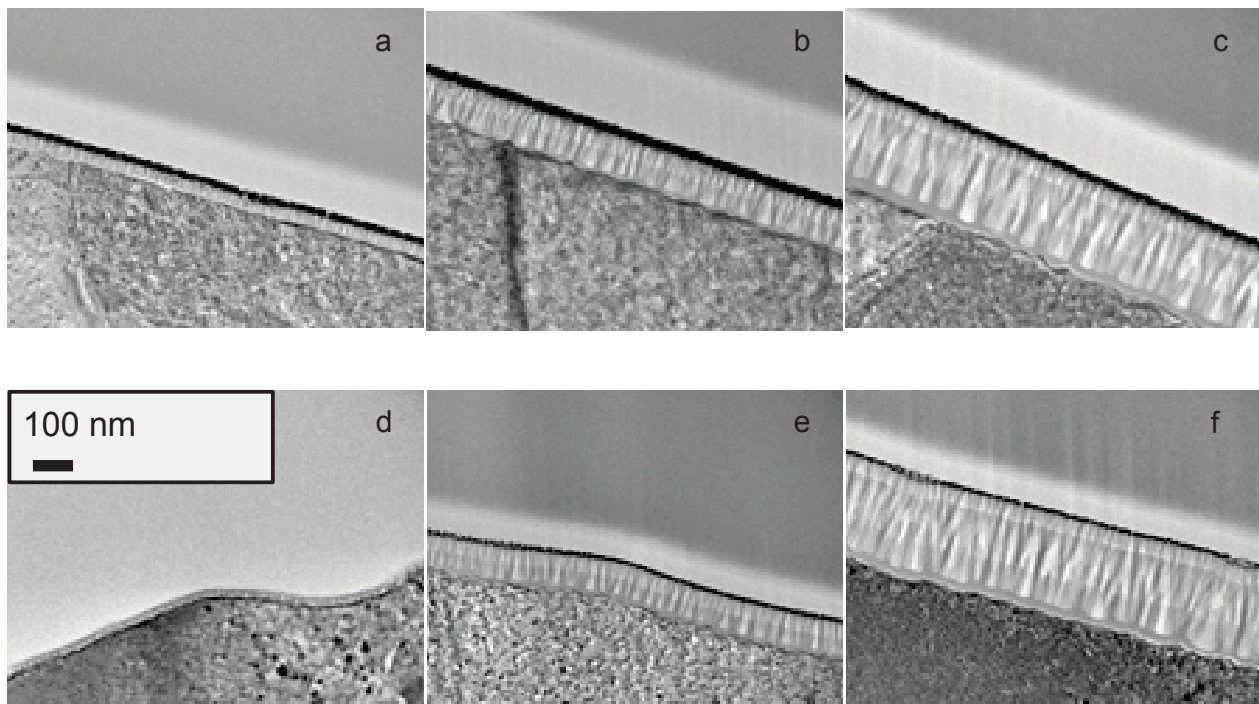


Abb. 2: TEM-Aufnahmen für Bad- (a-c) und Tapeanodisierung (d-f) für 3 V, 12 V und 25 V (von links nach rechts).

Die Proben bei 12 V und 25 V zeigen eine geschichtete Struktur, die gegeben ist durch die Abhängigkeit des Porendurchmessers von der angelegten Spannung [2, 3]. In den äußeren Bereichen der porösen Oxidstruktur bildet sich eine spezielle verästelte Struktur durch die kontinuierlich chemisch Rücklösung des Oxids durch den Elektrolyten.

3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

EIS kann nur angewendet werden, wenn das zu untersuchende System während der Messung stationär ist [4, 5]. Für *in-situ* EIS während der Anodisierung unter hohen Spannungen, ist diese Bedingung erfüllt, wenn die Prozesse quasi stationär sind. Aus diesem Grund wurde nach jedem Spannungssprung 30 s gewartet, bevor die jeweilige EIS-Messung durchgeführt wurde. Exemplarisch für 25 V und 10 min Haltezeit sind die Bodediagramme für Bad- und Tapeanodisierung in Abbildung 3 dargestellt.

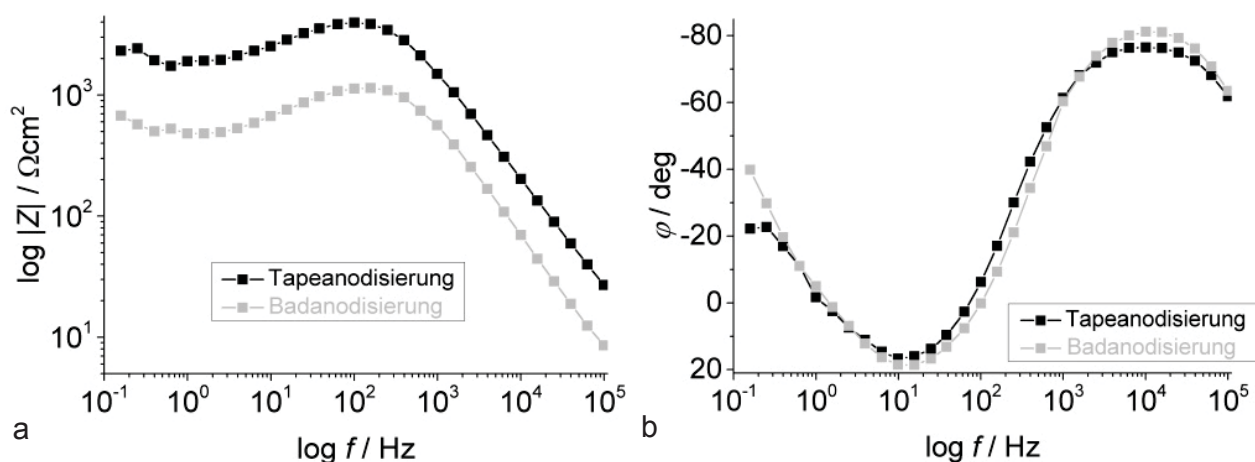


Abb. 3: Bodediagramme für Bad- und Tapeanodisierung.

Aus der Darstellung des Phasenwinkels erkennt man, dass es sich um zwei kapazitive Elemente im hoch- und niedrigfrequenten Bereich und ein induktives Element im mittleren Frequenzbereich handelt. Während für den Phasenwinkel keine signifikanten Unterschiede zwischen Bad- und Tapeanodisierung abzuleiten sind, erkennt man in der Darstellung des Betrags der Impedanz einen deutlich höheren Betrag für die Tapeanodisierung im Vergleich zur Badanodisierung.

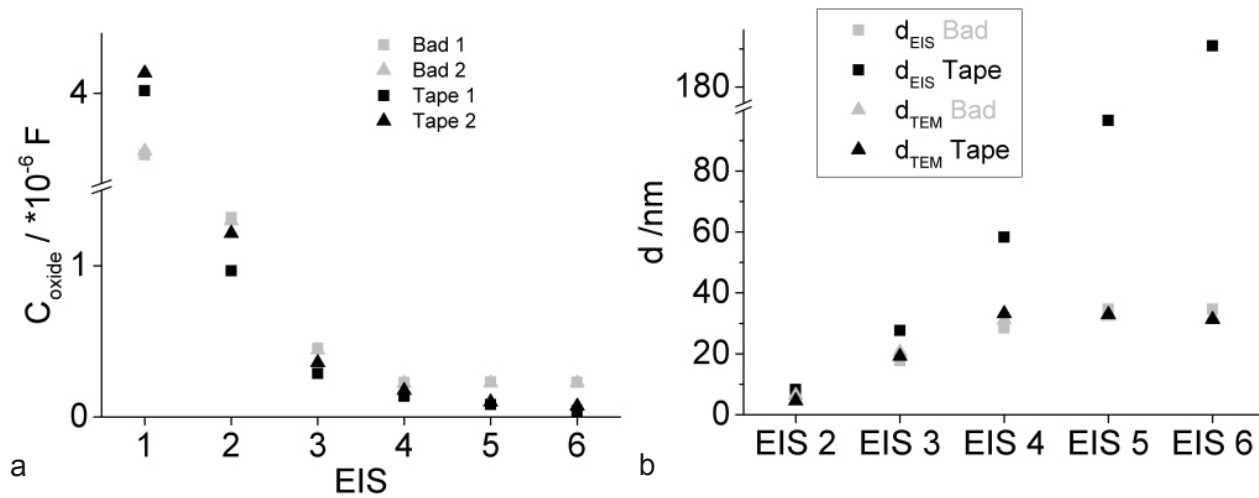


Abb. 4: a) Fitergebnisse der Schichtkapazität für Bad- und Tapeanodisierung; b) Barrierioxidschichtdicke mittels TEM und EIS ermittelt. EIS 1: 0 V; EIS 2: 3 V, EIS 3: 12 V, EIS 4: 25 V 90 s, EIS 5: 25 V 10 min; EIS 6: 25 V 20 min.

Deutlicher wird dieser Unterschied bei Betrachtung der Ergebnisse der Anpassung der Elemente des Ersatzschaltbildes an die Messdaten zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Anodisierung. In Abbildung 4a ist der Verlauf der Schichtkapazität für die Bad- und Tapeanodisierung an je zwei Proben dargestellt.

Mit Zunahme der Spannung von 0 V auf 25 V nimmt die Schichtkapazität ab, da die Dicke der Barrierioxidschicht proportional zur Spannung zunimmt. Für die Badanodisierung bleibt die Schichtkapazität dann bei konstanter Spannung gleich, während für die Tapeanodisierung die Schichtkapazität auch bei konstanter Spannung weiter abnimmt. Betrachtet man die Barrierioxidschicht vereinfachend als Dielektrikum zwischen 2 Platten, kann die Dicke aus der Kapazität berechnet werden (Abbildung 4b). Im Vergleich mit den Schichtdicken aus TEM-Aufnahmen erkennt man eine gute Übereinstimmung für die Badanodisierung. Für die Tapeanodisierung ist die Schichtdicke bei der EIS 6-Messung (25 V, 20 min), die mittels EIS bestimmt wurde, mit 190 nm deutlich zu hoch im Vergleich zur realen Schichtdicke (TEM) mit 35 nm.

Wie die Schichtkapazität zeigen auch die anderen Elemente des Ersatzschaltplans diesen auffälligen Verlauf für die Tapeanodisierung.

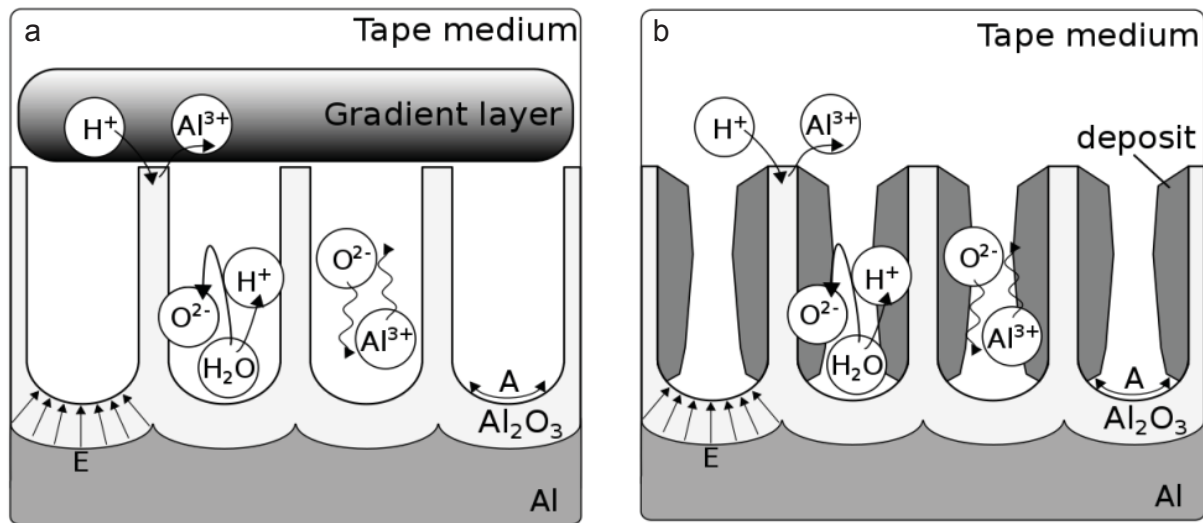


Abb. 5: a) Fitergebnisse des Barrierewiderstands für Bad- und Tapeanodisierung; b) Modell der Flächenreduzierung bei der Tapeanodisierung.

Aus diesem Grund ist eine Änderung der effektiven, vom Strom durchfließenden Fläche die wahrscheinlichste Ursache für diesen Effekt. Diese Änderung kann infolge einer vermehrten Blasenbildung als Nebenreaktion an der Aluminiumoberfläche und der daraus folgenden Ablösung des Anodisierklebebands eintreten. Des Weiteren wäre möglich, dass sich ein Teil der Poren möglicherweise mit Nebenprodukten, die aufgrund der reduzierten Transsportraten nicht mehr wegtransportiert werden können, zusetzen. Diese beiden Möglichkeiten können aber mit Hilfe von homogenen Oxidschichten in den TEM-Aufnahmen ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist die Bildung von Ablagerungen in den Poren (Abbildung 5b) oder die Bildung einer Gradientenschicht oberhalb der porösen Oxidschicht. Diese Phänomene würden den Stromfluss nicht komplett unterbinden und den homogenen Oxidwachstum nicht stören. Ursache wären hierfür die Anreicherung und Verarmung von Reaktionsspezies als eine Art lokale Badalterung [6]. Ein erhöhter Anteil von Phosphor-Verbindungen im porösen Teil der Oxidschicht bei der Tapeanodisierung wurde mittels EDX an TEM-Lamellen bestätigt (Tabelle 1).

Tab. 1: Ergebnisse der EDX-Messung für Bad- und Tapeanodisierung (25 V, 20 min)

	O [at.%]	Al [at.%]	P [at.%]
Badanodisierung	62,7	36,6	0,7
Tapeanodisierung	62,8	35,8	1,3

Während beide Anodisiermethoden ein Aluminiumoxid mit einem ähnlichen Verhältnis von Sauerstoff zu Aluminium von ungefähr 1.7 erreichen, unterscheidet sich der Phosphor-Gehalt. Der erhöhte Phosphorgehalt in den Oxidschichten der Tapeanodisierung deutet darauf hin, dass Phosphate während der Anodisierung im hochviskosen Elektrolyten schlechter abtransportiert werden können als im wässrigen Elektrolyten bei der Badanodisierung. Ob der Phosphor dann verstärkt im Oxid eingebaut wird oder auf dem Oxid in Form von schwerlöslichen Ablagerungen (Abbildung 5b) vorhanden ist, lässt sich aus diesen Ergebnissen nicht ablesen.

Für eine genaue Zuordnung des Phosphors ist eine örtlich aufgelöste Analytik mittels EDX-Mapping geplant.

Literatur

- [1] Diggle, J.W.; Downie, T.C; Goulding, C. (1969): *Anodic oxide films on aluminum*, *Chemical Reviews*, 69, 365-405.
- [2] Berndt, L.; Hartwig, A.; Kleemeier, M.; Krieger, A.; Thiel, K.; Burchardt, M. (2016): *Functional pressure-sensitive adhesive tapes for local anodization of aluminium surfaces*, *Surface and Interface Analysis*, 48, 926-933.
- [3] Put, M.v. (2013): *Potentiodynamic anodizing and adhesive bonding of aluminium for the aerospace industry*, *Department of Materials Science and Engineering*, *Delft University of Technology*, *Delft*.
- [4] Park, S.-M.; Yoo, J.-S. (2003): *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements (Peer Reviewed)*, *Analytical Chemistry*, 75, 455 A-461 A.
- [5] Van Gheem, E.; Pintelon, R.; Vereecken, J.; Schoukens, J.; Hubin, A.; Verboven, P.; Blajiev, O. (2004): *Electrochemical impedance spectroscopy in the presence of non-linear distortions and non-stationary behaviour: Part I: theory and validation*, *Electrochimica Acta*, 49, 4753-4762.
- [6] Schneider, M.; Kremmer, K. (2014): *The effect of bath aging on the microstructure of anodic oxide layers on AA1050*, *Surface and Coatings Technology*, 246, 64-70.

Nanoporöses Aluminiumoxid und makroporöses Silizium – eine Plattform für multifunktionale innovative Anwendungen

Göring, P.; Lelonek, M.

Abstract

SmartMembranes, am 20.07.2009 von Dr. Petra Göring und Monika Lelonek in Halle (Saale) gegründet, ist der weltweit führende Hersteller von porösen hochgeordneten Materialien aus Aluminiumoxid und Silizium mit definiert einstellbaren Membraneigenschaften und Strukturparametern.

Das Unternehmen produziert nicht nur die Membranen nach Kundenwunsch, sondern entwickelt auch neue Prozesse und Produkte rund um das Kerngeschäft.

Als Spin-Off des Fraunhofer-Instituts für Werkstoffmechanik in Halle (Saale) arbeitet SmartMembranes eng mit dem Institut zusammen, aber auch mit der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg wie auch dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle.

1 Einleitung

Eloxieren ist perfekt geeignet für die Massenproduktion – das Anodisierungsverfahren ist der Standard der industriellen Oberflächenbehandlung zum Schutz gegen Alterung, Grundlage für die Färbung oder Funktionalisierung. Es gibt mehr als tausend Patente zur Herstellung von Aluminiumoxid und diese Behandlungen. Die Produktion freistehender nanoporöser Membranen mit gut kontrollierten Poren erfordert eine erweiterte technische Kontrolle. Diese Membranen sind durch eine hexagonal hochgeordnete Waben- oder kubische Struktur mit geringer Standardabweichung der Porendurchmesser und Interpore Abstand definiert [1-2].

2 Experimentelles

Poröses Aluminiumoxid (PAO) ist eine Keramik in einem Anodisierungsprozess aus reinem Aluminium gebildet, welche die definierte Anordnung von außergewöhnlich dichten und regelmäßigen Nanoporen in einer planaren Membran ermöglicht. Als Folge hat PAO eine hohe Porosität, Nanoporen mit hohem Aspektverhältnis, Biokompatibilität und das Potenzial für eine hohe Empfindlichkeit und diverse Oberflächenmodifikationen [1]. Diese Eigenschaften machen das ungewöhnliche Material attraktiv für eine disparate Gruppe von Anwendungen. PAO ermöglicht vielfältige Anwendungen in der Biotechnologie, Sensorik, Energy Harvesting und Metamaterialien aufgrund der Steuerbarkeit des Herstellungsprozesses.

Die grundlegenden Mechanismen der Oxidschichtbildung sind inzwischen weitestgehend verstanden [3-10].

Entscheidend für das Ausbilden einer porösen Schicht ist die simultane Bildung und Auflösung von Aluminiumoxid. Abbildung 1 zeigt den Stromdichteverlauf bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes in Abhängigkeit von der Oxidationszeit und vergleichend schematisch den Verlauf der Oxidschichtbildung auf einem Aluminiumsubstrat.

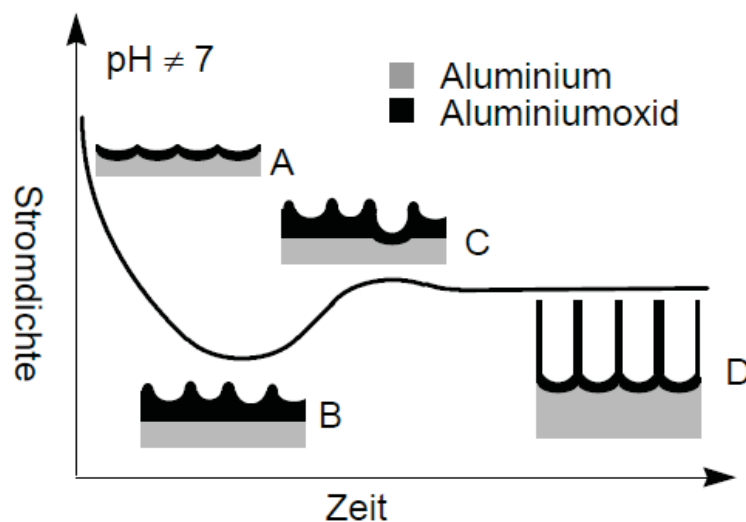


Abb. 1: Stromdichteverlauf bei der Bildung poröser Aluminiumoxidschichten [aus 15].

In polyprotischen Elektrolyten mit $\text{pH} \neq 7$ kommt der Stromfluss jedoch nicht zum Erliegen, sondern stellt sich nach einiger Zeit auf einen konstanten, von Null verschiedenen Wert ein [14]. Die zunächst gebildete Oxidschicht weist Fehlstellen auf, die auf Unregelmäßigkeiten im Metallgitter zurückzuführen sind. Hierdurch kommt es unter

Einfluss des externen Feldes zum Ausbilden von oberflächennahen Poren, die durch das feldunterstützte Auflösen der Oxidschicht gebildet werden. Im Zustand des stationären Oxidschichtwachstums bleibt der Stromfluss konstant, die Schichtdicke nimmt zu und es bilden sich Porenkanäle aus. Das Entstehen gleichmäßiger und teilweise geordneter Oxidschichten kann durch die Feldliniendichte an der Porenbasis erklärt werden. Abbildung 2 zeigt die Oberfläche einer porösen Aluminiumoxidschicht, die elektrolytisch oxidiert wurde.

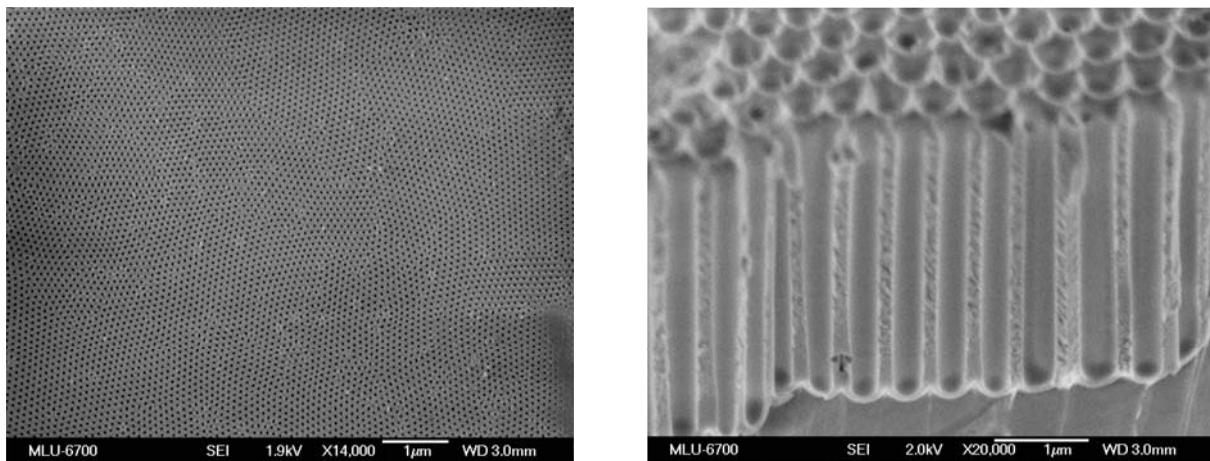


Abb. 2: REM Aufnahmen von nanoporösen Aluminiumoxid – Oberseite und Seitenansicht.

Aluminium ist ein Multikristall. Daraus resultiert die hexagonale Hochordnung nur innerhalb eines Kristallits. Ändert das Kristallgitter zum nächst liegenden Kristallit seine Ausrichtung, bewirkt das eine Verschiebung der Anordnung dieser hexagonalen Struktur (Abbildung 3).

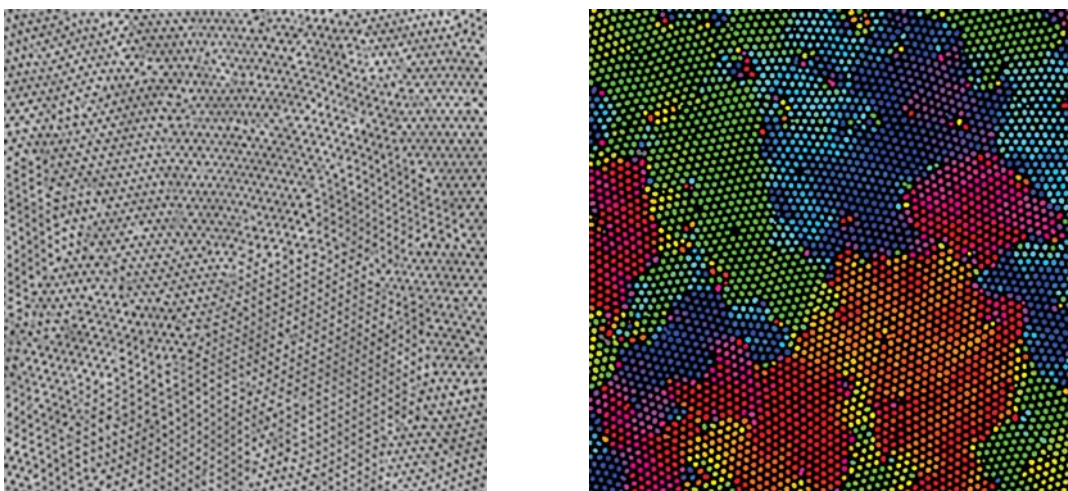


Abb. 3: REM Aufnahmen der PAO: 24 h Anodisation (links) sowie Kennzeichnung der Porendomänen mittels numerischer Bildverarbeitung (rechts).

Neben dem Aluminiumoxid ist das Silizium ein weiteres wichtiges Materialsystem, welches es uns ermöglicht, geordnete Porenstrukturen mit Luftporen im Makrometerbereich zu generieren.

In den vergangenen zwei Jahrzehnten wurde makroporöses Silizium durch photoelektrochemisches Ätzen von n-Typ-Silizium gefertigt [11, 12]. Durch eine geeignete Steuerung der Rückseitenbeleuchtung und Vorspannung kann der Porendurchmesser während des Ätzprozesses variiert werden. Hierdurch erzeugte 3D periodische Strukturen dienen u. a. als photonische Kristalle [13]. Die Periodizität senkrecht zu den Poren ist durch die Lithographie gegeben (Abbildung 4).

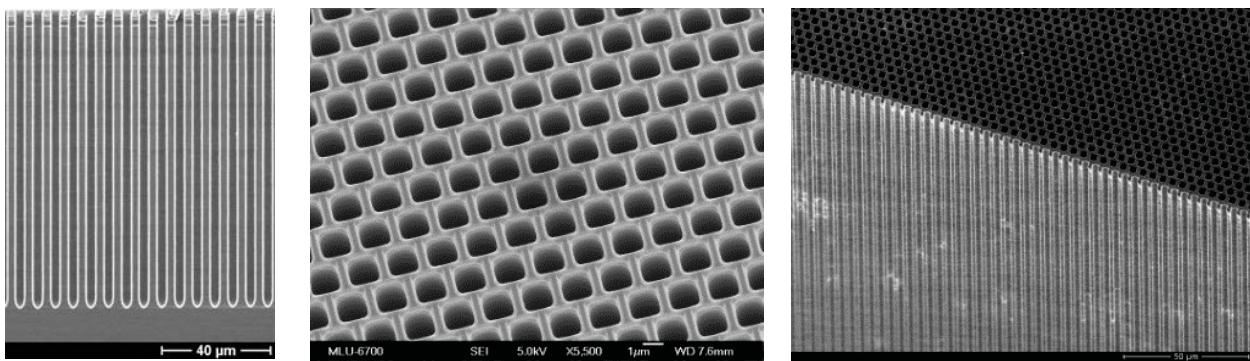


Abb. 4: REM-Aufnahme von makroporösem Silizium: Seitenansicht (links), Draufsicht (Mitte) und Schrägansicht (rechts).

Nach dem Strukturübertrag ins Silizium mittels KOH Ätze und der folgenden Restlackentfernung (Abbildung 5 links) erfolgt der bei der SmartMembranes GmbH entwickelte photo-elektrochemische Ätzprozess auf 6 Zoll n(100)-FZ-Siliziums. Während des Ätzprozesses wird die Vorderseite des Silizium-Wafers mit einer Flusssäurelösung elektrolytisch geätzt. Hierbei wirkt der Silizium-Wafer als Anode und ein Platindraht als Gegenelektrode. Die Rückseite des Silizium-Wafers wird über ein LED-Array beleuchtet. Das Licht generiert Elektronen-Lochpaare im Silizium, die durch den Silizium-Wafer diffundieren. Auf der anderen Seite des Siliziums werden diese Elektronen-Lochpaare durch das elektrische Feld auf die Spitzen der Ätzgruben (Pits) fokussiert (Abbildung 5 rechts). Die Ätzung des Silizium-Wafers findet somit nur an den Spitzen der Ätzgruben statt und es kommt zur Bildung der Poren. Die Struktur des Porenarrays sowie die Gitterkonstante werden für jede Struktur durch Festlegen des Zusammenspiels der Vorstrukturierung mit den darauf abgestimmten Ätzparametern optimiert und angepasst.

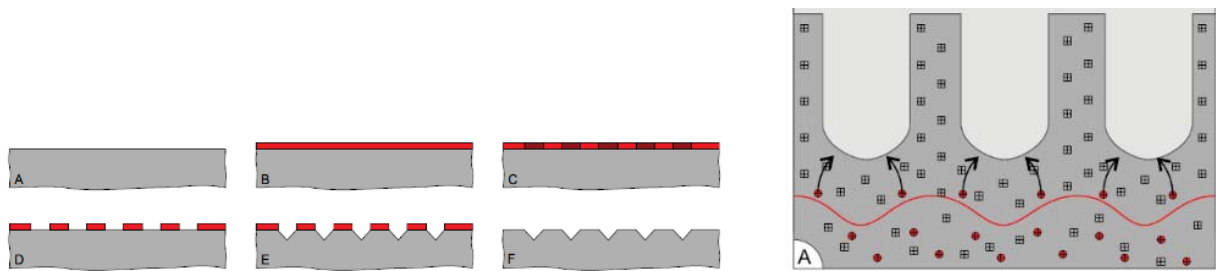


Abb. 5: Strukturübertrag ins Silizium mittels KOH Ätze (links), schematische Darstellung des photoelektrochemische Ätzprozesses.

3 Anwendungen

Basierend auf der Erfahrung des Unternehmens in vielen Bereichen der Materialwissenschaften sowie der Nano- und Mikroherstellung, können die Membranen der SmartMembranes GmbH ein großes Anwendungsportfolio aufweisen:

- Membranen für Gastrennung und Schutz gegen Kontamination (Staub, Bakterien, Viren etc.)
- Steril- und Virenfiltration
- Festkörpersensoren, Multifunktionelle Sensoren für Gase
- Lab-on-Chip Systeme, Diagnostik
- Bioanalyse und Separation
- Mikroreaktor
- Katalyse
- Template für neuartige Komposite

Ein interessantes Anwendungsbeispiel ist ein multifunktionaler Biochipsensor, welcher mit der Firma Axela Inc. (Toronto, Kanada) in Kooperation entwickelt wurde. Diese Flow-Through Chip basiert auf einem labordiagnostischen Verfahren zur Bestimmung von DNA- und Protein-Spezies. Hierbei werden bestehende aufwendige Sequenzierungsverfahren durch substanzselektive Trennungen in den Poren (Übergang von 2D zu 3D Strukturen mit definierter Oberflächenmodifizierung der Poreninnenwände) ersetzt und die Retentionszeiten beim Durchfluss durch die extrem

dünne Membran erheblich verkürzt (Abbildung 6). Durch Verwendung elektrosensorischer Messtechnik konnte ein hochselektives, multifunktionales Biosensoren-System realisiert werden.

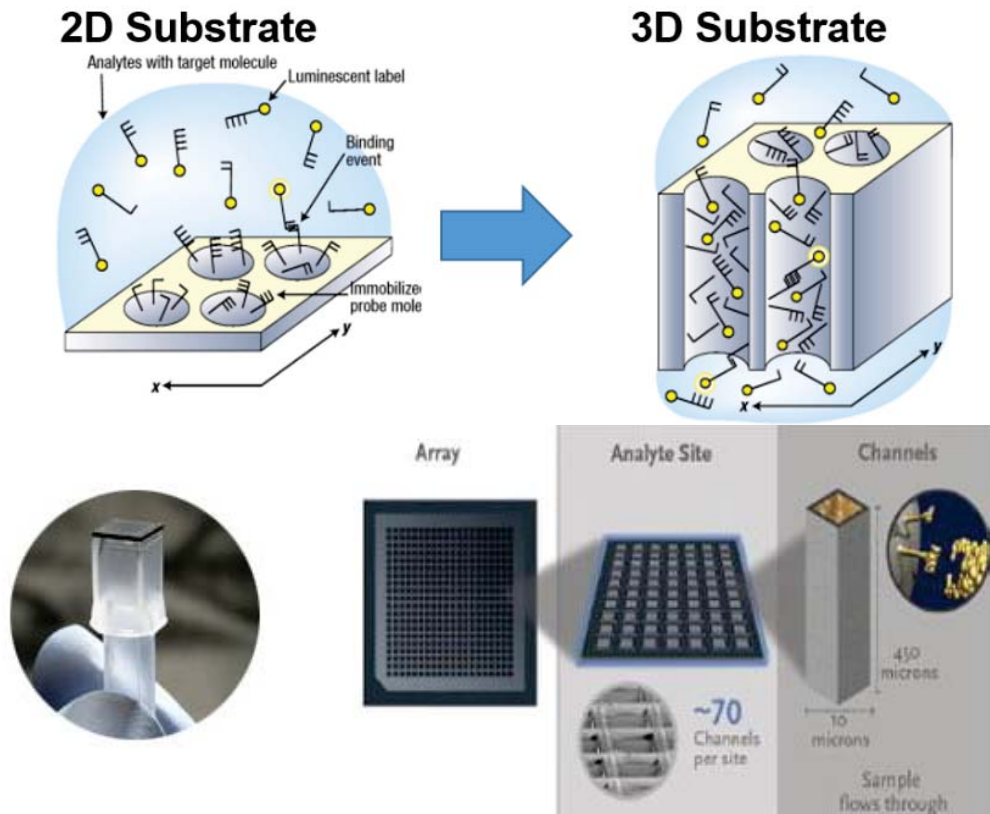


Abb. 6: 3D Flow-tru Tip- Chip (Axela Inc.).

Nanoporöse Materialien können zur Speicherung verschiedener Gase und Flüssigkeiten in einer sicheren effizienten Weise genutzt werden. Es besteht eine Anforderung an die neuen Materialien hinsichtlich der Speicherung großer Mengen an Gasen wie Methan oder Wasserstoff, der als alternativer Brennstoff statt den bisher verwendeten Flüssigbrennstoffe genutzt werden soll. Hierbei wird auf die Speicherung des Wasserstoffs das Hauptaugenmerk gelegt.

Prinzipiell ist die Gasspeicherung ein „high risk – high reward area“. Das Marktpotenzial ist riesig, enthält aber auch Risiken bisher nicht erreichter Anforderungen.

In diesem Zusammenhang soll ein weiteres interessantes Anwendungsbeispiel aufgeführt werden, die Entwicklung einer Methanol-Brennstoffzelle mit der Firma Neah Power Systems in den USA (Abbildung 7). Hier fungiert das makroporöse Silizium als Elektrodenmaterial. Die enorme Vergrößerung der Gesamtoberfläche durch definiert

einstellbare Porosität und die geradlinigen sowie einheitlichen Kanäle erlauben nicht nur hohe Durchflüsse ohne die Bildung von Verblockungen, sondern ermöglichen auch eine deutliche Miniaturisierung bei gleicher bzw. verbesserter Leistung.

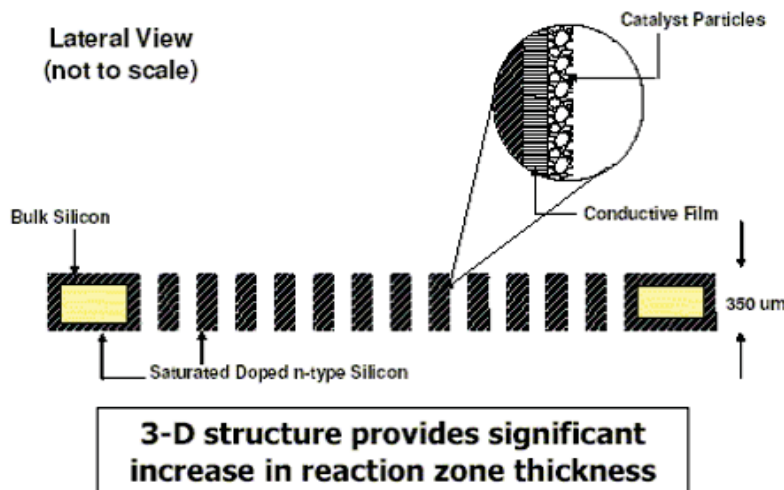


Abb. 7: Mikrobrennstoffzelle Neah-DMFC.

Die Innovation ist vielseitig anwendbar, jedoch handelt es sich um ein Nischenprodukt. Der Prozess zur Herstellung ist sehr empfindlich und aufwendig, so dass die Membranen ein höheres Preisniveau haben. Kunden, die diese Parameter benötigen, sind jedoch bereit, die entsprechende Qualität zu bezahlen, da sie ihr eigenes Produkt damit erheblich verbessern und somit höhere Umsätze erzielen können.

Mit eigenen Produktentwicklungen, die diese Membranen enthalten, kann Smart-Membranes nachhaltig Marktführer bleiben.

Literatur

- [1] Wehrspohn R. B (2005): *Ordered Porous Nanostructures and Applications*, Springer US.
- [2] Lehmann, V. (1995): *The physics of macroporous silicon formation*, *Thin Solid Films* 255, 1-4.

- [3] Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. (2002): Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule, *Nano letters*, vol. 2, pp. 677-680.
- [4] Masuda, H.; Asoh, H.; Watanabe, M.; Nishio, K.; Nakao, M.; Tamamura, T. (2001): Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina, *Advanced Materials*, vol. 13, pp. 189-192.
- [5] Masuda, H.; Yada, K.; Osaka, A. (1998): Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, p. L1340.
- [6] Li, A.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. (1998): Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 6023-6026.
- [7] O'sullivan, J.; Wood, G. (1970): The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pp. 511-543.
- [8] Mikulskas, I.; Juodkazis, S.; Tomasiūnas, R.; Dumas, J. G. (2001): Aluminum oxide photonic crystals grown by a new hybrid method, *Advanced Materials*, vol. 13, pp. 1574-1577.
- [9] Parkhutik, V.; Shershulsky, V. (1992): Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 25, p. 1258.
- [10] Sawitowski, T. (1999): Neue Nanokomposite: Goldcluster, Goldkolloide und Silizium in Aluminiumoxidmembranen; *Struktur und Eigenschaften*, Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie, Anorganische Chemie.
- [11] Birner, A.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. M.; Busch, K. (2001): Silicon-based photonic crystals, *Advanced Materials*, vol. 13, pp. 377-388.
- [12] Yablonovitch, E. (1987): Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics, *Physical review letters*, vol. 58, p. 2059.
- [13] Matthias, S.; Müller, F. (2003): Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel brownian ratchets, *Nature*, vol. 424, pp. 53-57.

Das ÖKOXAL-Verfahren: Verbesserte Energieausbeute beim Hartanodisieren

Kölle, S.; Schmid, K.; Metzner, M.; Mock, C.

Abstract

Aluminium ist bekannt als einer der meist eingesetzten Werkstoffe im Bereich des Leichtbaus. Einschränkungen bezüglich seiner Verwendung sind lediglich durch eine geringe Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit gegeben. Dieser Mangel lässt sich durch das Aufbringen von beständigen Schichten durch Hartanodisation beseitigen. Die Hartanodisation gehört jedoch zu den energieintensivsten Verfahren innerhalb der Galvanotechnik, was bei steigenden Energiekosten und der zunehmenden ökologischen Fokussierung die Entwicklung effizienterer Verfahren bedingt. Durch das Projekt »ÖKOXAL« ist es gelungen, eine verfahrenstechnische Energieeinsparung in Höhe von ca. 40 Prozent gegenüber der konventionellen Hartanodisation zu erreichen. Diese Einsparungen werden durch ein Pulsverfahren ermöglicht, bei dem die Elektrolyttemperatur bei gleichbleibender Schichtqualität erhöht werden kann. ÖKOXAL ist ein Gemeinschaftsprojekt des Fraunhofer-Instituts für Produktionstechnik und Automatisierung IPA und der Galvano Weis GmbH. Es wurde gefördert mit Mitteln der Bayerischen Forschungstiftung.

1 Einleitung

Aluminiumwerkstoffe sind sehr gut verfügbar und werden in der Luft- und Raumfahrt, dem Automobilbau sowie dem Maschinen- und Anlagenbau vielseitig eingesetzt, da sie ein günstiges Verhältnis von Gewicht und Festigkeit bieten. Allerdings weisen Aluminium und seine Legierungen eine geringe Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit auf, sodass sie für den technischen Einsatz meist beschichtet werden müssen. Dazu eignet sich besonders die Anodisation, bzw. bei hohen Anforderungen die Hartanodisation, die auch unter dem Begriff Harteloxal bekannt ist [1].

2 Energieverbrauch bei der Hartanodisation

Die Hartanodisation gehört zu den energieintensivsten Verfahren innerhalb der Galvanotechnik. Steigende Energiekosten und eine zunehmende ökologische sowie politische Bedeutung der Energieeffizienz machen die Entwicklung von effizienten Verfahren notwendig.

Beim Hartanodisieren ergibt sich der hohe Energieverbrauch durch die hohen Gleichrichterspannungen, die für den Aufbau der Schichten notwendig sind. Mit zunehmender Schichtdicke steigt der elektrische Widerstand der nichtleitenden Schichten, der überwunden werden muss, um einen konstanten Stromfluss zu gewährleisten. Dies führt zur Entstehung von Joulescher Wärme, die vereinfacht nach $E = R \cdot I^2 \cdot t = U \cdot I \cdot t$ berechnet werden kann [2].

In eigenen Vorarbeiten (Projekt ÖKOXAL) konnte empirisch ermittelt werden, dass 70 % der Energie, die über den Gleichrichter in den Prozess eingebracht wird, an den zu beschichtenden Bauteilen in Joulesche Wärme umgewandelt wird. Da beim Hartanodisieren die Schichteigenschaften durch ein sensibles Verhältnis aus Schichtaufbau und Schichtrücklösung bestimmt werden, muss die entstehende Wärme mit Hilfe von Kühleinrichtungen abgeführt werden. Bei konventionellen Hartanodisationsverfahren beträgt die Elektrolyttemperatur daher meist um 0 °C [1].

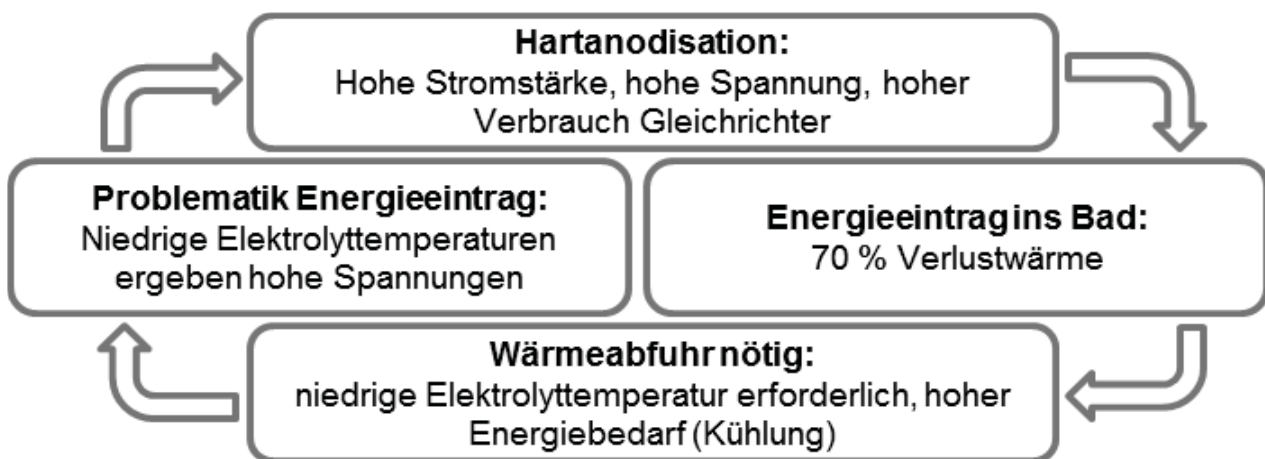


Abb. 1: Gegenseitige Einflussnahme aus Energieeintrag und Wärmeabfuhr.

Die niedrigen Elektrolyttemperaturen erfordern allerdings aufgrund höherer Widerstände nochmals höhere Badspannungen. Der Zusammenhang zwischen Elektrolyttemperatur, Wärmeentwicklung in der Schicht und der Spannungsentwicklung

während der Abscheidung wurden in eigenen Vorarbeiten eingehend untersucht [3]. Daraus ergibt sich eine wechselseitige Beeinflussung des Energieeintrags und der Wärmeabfuhr (vgl. Abbildung 1).

Eine Reduktion des Energieverbrauchs kann ausgehend von den oben dargestellten Zusammenhängen durch eine Reduktion der Spannung erfolgen, die sich bspw. durch eine Erhöhung der Elektrolyttemperatur senken lässt.

Um bei höheren Elektrolyttemperaturen gleichbleibende Eigenschaften zu erzielen, wurde im Projekt ÖKOXAL der Ansatz der Pulsanodisation verfolgt, bei dem Schichtaufbau und Wärmeabtransport zeitlich voneinander getrennt werden. Als weiterer positiver Effekt können höhere Abscheidegeschwindigkeiten erreicht werden, die nochmals zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beitragen.

3 Projekt ÖKOXAL

3.1 Ausgangssituation und Zielsetzung

Das Ziel des Projekts ÖKOXAL, das von der Bayerischen Forschungstiftung gefördert wurde, war es im Vergleich zum konventionellen Hartanodisieren 25 % Energie einzusparen und dabei die sehr guten Schichteigenschaften zu erhalten. Der Fokus des vom Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA zusammen mit der Firma Galvano Weis GmbH bearbeiteten Projekts lag dabei auf der industriellen Umsetzbarkeit des entwickelten Verfahrens.

3.2 Die Pulsanodisation

In der Literatur werden verschiedene Ansätze des Pulsanodisierens beschrieben, die sich in drei Gruppen unterteilen lassen: (1) niederfrequentes Pulsanodisieren, (2) hochfrequentes Pulsanodisieren und (3) reverses hochfrequentes Pulsanodisieren.

Erste Arbeiten zum niederfrequenten Pulsanodisieren gehen auf Yokoyama et al. zurück, die mit rechteckigen Spannungspulsen im Sekundenbereich und mit Elektrolyten bei Raumtemperatur Harteloxalschichten erzeugten [4]. Mit der Entwicklung von Pulsleichrichtern entstand die Möglichkeit Pulse im hochfrequenten Bereich unter

1 s zu fahren [5]. Nach Okubo lassen sich mit dem reversen Pulsanodisieren ebenfalls Schichten bei höheren Stromdichten und höheren Elektrolyttemperaturen erzeugen [6].

Trotz der bereits seit langem bekannten Veröffentlichungen konnte sich die Pulsanodisation nicht in breitem Maße durchsetzen. Dies hängt sicherlich mit der komplexeren Prozessführung und der teilweise teuren Anlagentechnik bei hochfrequenten Verfahren (Pulsleichrichter) zusammen. Im Gegensatz hierzu sollte durch die Fokussierung auf die industrielle Umsetzbarkeit in Kombination mit der gezielten Entwicklung hinsichtlich der Energieeinsparung die Einführung des Pulsanodisationsverfahrens attraktiver gestaltet werden. Dies bedeutet zum einen, dass gezielt und bewusst auf Parameter hingearbeitet wurde, die sich ohne spezielle Pulsleichrichter einfach über eine zyklische Änderung der Sollwerte eines normalen Thyristorgerätes erreichen lassen. Zum anderen wurde auch die Ausrüstung der Eloxalbäder bis hin zur Kontakttechnik betrachtet und optimiert. Die direkte Umsetzung der Ergebnisse in die industrielle Praxis ist somit gewährleistet.

3.3 Durchführung

Das Projekt wurde in zwei Phasen gegliedert. In der ersten Phase wurde das Verfahren im Labormaßstab entwickelt, wobei das Verfahren an vier marktüblichen Aluminiumlegierungen untersucht wurde, um die Übertragbarkeit in die industrielle Praxis gewährleisten zu können.

Die Pulsanodisation ist dadurch gekennzeichnet, dass in einer Hochstromphase die harte Oxidschicht aufgebaut und in einer Niedrigstromphase die Wärme abtransportiert wird. Im entwickelten Verfahren ergibt sich eine mittlere Stromdichte, die höher ist als beim konventionellen Hartanodisieren (0 °C , 3 A/dm^2), wodurch die Bauteile dem Elektrolyt kürzer ausgesetzt sind. Bei der Entwicklung wurden im „IPA Elektrolytprüfstand“ Probekörper mit komplexer Geometrie jeweils 30 min beschichtet, um bereits frühzeitig mit praxisnahen Verhältnissen zu arbeiten. Für die Auswertung wurde an den beschichteten Probekörpern die Schichtdicke, die Härte, die Rauheit und der Verschleiß (Taber Abraser) untersucht. Zum Vergleich der Schichteigenschaften wurden ebenfalls Probekörper mit Parametern der konventionellen Hartanodisation (0 °C , 3 A/dm^2) ausgewertet.

Nach der Entwicklungsphase im Labor wurden die besten Parameter in den industriellen Maßstab übertragen. Dort lag der Fokus auf der Entwicklung optimaler Anlagentechnik wie bspw. Kontaktierungs- und Gestelltechnik, da durch die höheren Stromdichten wesentlich höhere Anforderungen bestanden, um die geforderten Schichteigenschaften erreichen zu können.

3.4 Ergebnisse

In Abbildung 2 ist der Vergleich der Härtewerte des ÖKOXAL-Verfahrens mit den Härtewerten des konventionellen Hartanodisierens dargestellt. Zwischen den Ergebnissen der beiden Verfahren kann kein Unterschied festgestellt werden. Zur Einordnung der Werte wurden die Vorgaben der Norm ISO 10074 ebenfalls in das Diagramm aufgenommen.

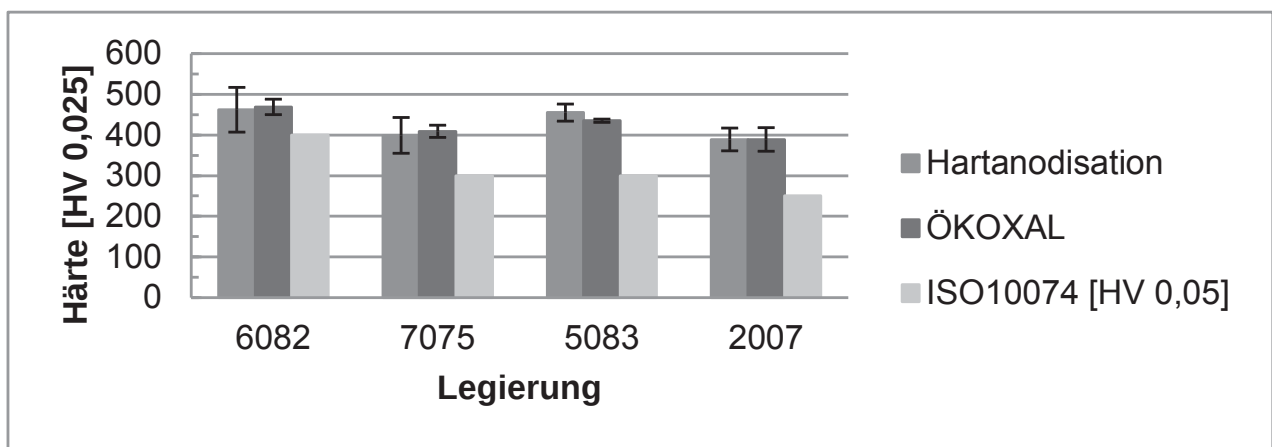


Abb. 2: Vergleich Härte: konventionelle Hartanodisation vs. ÖKOXAL-Verfahren.

Ein ähnliches Bild stellt sich bei den anderen untersuchten Schichteigenschaften dar. Rauheit und Verschleiß befinden sich ebenfalls auf einem Niveau mit dem konventionellen Hartanodisationsverfahren. Damit konnte die Vorgabe, bei niedrigerem Energieverbrauch gleichwertige Schichteigenschaften zu erreichen, vollständig erfüllt werden.

Die verfahrenstechnische Energieeinsparung durch das neue Pulsverfahren beträgt ca. 40 %, aufgeteilt in eine Reduktion des Gleichrichter Verbrauchs, die wiederum zu einer Reduktion der Kühlleistung führte. Damit konnte das festgelegte Ziel von 25 %

Einsparung gegenüber dem konventionellen Verfahren bei weitem übertroffen werden. Der Grund für die massive Einsparung liegt in der höheren Verfahrenstemperatur. Durch die verfahrenstechnische Erhöhung der Elektrolyttemperatur entstehen weitere Möglichkeiten Energie einzusparen. Im genannten Projekt konnten dadurch optimale Voraussetzungen für ein speziell abgestimmtes Energiekonzept erreicht werden. Diese sich ergebenden weiteren Möglichkeiten der Energieeinsparung sind natürlich im Gegensatz zu den genannten verfahrenstechnischen Einsparungen stark von den individuellen Rahmenbedingungen der Betriebe abhängig und lassen sich somit nicht generell angeben.

4 Zusammenfassung und Fazit

Im Projekt ÖKOXAL sollten 25 % Energie gegenüber der konventionellen Hartanodisation bei gleichbleibenden Schichteigenschaften eingespart werden. Mit dem Ansatz der Pulsanodisation konnte die Elektrolyttemperatur erhöht werden, wodurch sowohl der Gleichrichterverbrauch als auch der Kältebedarf gesenkt werden konnten. Durch eine gezielte Pulsparameterentwicklung für vier marktübliche Aluminiumlegierungen und der anschließenden Übertragung der Ergebnisse in den industriellen Maßstab konnten die Projektziele voll umfänglich erreicht und der Industrie ein funktionierendes Pulsanodisationsverfahren zur Verfügung gestellt werden.

Das diesem Aufsatz zugrunde liegende Vorhaben wurde von der Bayerischen Forschungsförderung gefördert.

Literatur

- [1] Jelinek, T.W. (1997): *Oberflächenbehandlung von Aluminium: Mit 159 Tabellen*. Leuze, Saalgau/Württ.
- [2] Chowdhury, P.; Thomas, A.N.; Sharma, M. et al. (2014): *An approach for in situ measurement of anode temperature during the growth of self-ordered nanoporous anodic alumina thin films: Influence of Joule heating on pore microstructure*. *Electrochimica acta* 115: 657-664. doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.178.

-
- [3] Mock, C.; Kölle, S.; Schmid, K. (2015): *Neue Erkenntnisse beim Hartanodisieren - Muss der Elektrolyt auf 0 °C gekühlt werden? WOMag: Kompetenz in Werkstoff und funktioneller Oberfläche*(11): 23-25.
 - [4] Yokoyama, K.; Konno, H.; Takahashi, H. et al. (1982): *Advantages of Pulse Anodizing. Plating and Surface Finishing* 69: 62-65.
 - [5] Colombini, C. (1992): *The use of pulse rectifiers in anodizing and plating. Metal Finishing* 90(5): 31-36.
 - [6] Okubo, K. (1983): *Anodizing High-Strength and Free-Cutting Aluminium-Alloys - Studies using Rectangular Alternating-Current. Metal Finishing* 81: 63-66.

Untersuchung wärmebedingter Beeinträchtigungen der Schichteigenschaften beim Hartanodisieren

Lämmel, C.; Schneider, M.; Heubner, C.; Michaelis, A.

Abstract

Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit der Wärmentwicklung während des Hartanodisierens von Aluminium und der dadurch hervorgerufenen Veränderungen des Oxidschichtgefüges. Zu diesem Zweck wurde technisch reines Aluminium (AA1050) in Schwefelsäure anodisiert. Der Wärmeeintrag in den Werkstoff wurde mittels Thermoelementen direkt während des Anodisierens (*in-operando*) untersucht. Dabei traten, lateral unterschiedlich, erhebliche Temperaturanstiege auf, die sich mit sichtbaren lokalen Veränderungen der Oxidschichtoberfläche korrelieren ließen. Die morphologischen Details wurden anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Lokale Wärmeentwicklung und morphologisches Erscheinungsbild ließen sich gut miteinander korrelieren. Der gestufte Übergang einzelner Wärmeeinflusszonen wurde auf thermomechanischen Stress während des Anodisierens zurückgeführt.

1 Einleitung

Hartanodisieren ist aufgrund der relativ hohen Stromdichten (und hohen Spannungen) stärker von wärmebedingten Effekten betroffen als andere Anodisierverfahren [1]. Die Wärmeentwicklung während des Anodisierens kann mit lokaler Überhitzung bis hin zum „Brennen“ der Oxidschicht einhergehen [2]. Dabei ist das „Brennen“ ein Synonym für eine partielle oder vollständige Zerstörung der Oxidschicht [3]. Um solche unerwünschten Veränderungen der Oxidschichten zu vermeiden sind im industriellen Bereich aufwändige Anlagen zur Elektrolytumwälzung und Kühlung notwendig. Ein besseres Verständnis des Zusammenhangs zwischen lokalem Wärmeeintrag und Oxidwachstum kann helfen diese Anlagen bzw. den Anodisierprozess zu optimieren.

Typischerweise wird nahezu ausschließlich die Badtemperatur während des Anodisierens erfasst. Es konnte aber wiederholt gezeigt werden, dass die Temperatur in der Probe also nahe am Reaktionsort deutlich von der Badtemperatur abweicht [4]. Eine Betrachtung der thermischen Verhältnisse während des Brennens wurde bisher in der einschlägigen Literatur noch nicht diskutiert.

In dieser Untersuchung wird mittels *in-situ* bzw. *in-operando* Temperaturmessung die Wärmeentwicklung bis hin zum sogenannten „Brennen“ untersucht. Sich daran anschließende rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sollen den Zusammenhang zwischen Wärmeeintrag und Veränderung der Schichtmorphologie bis hin zur Schichtzerstörung detaillierter beschreiben.

2 Experimentelles

Die zu untersuchenden Proben bestanden aus Blechen der Legierung AA1050 (Al99,5) mit einer Dicke von 1 mm. Diese wurden vor dem Anodisieren mit Aceton entfettet, anschließend mit 25 g/l Alfinal 204® (Alufinish) bei 45 °C für eine Minute gebeizt und zuletzt in deionisierten Wasser gespült. Die Versuche wurden in einem Doppelwand-Becherglas mit 500 ml Volumen durchgeführt. Als Elektrolyt wurde Schwefelsäure mit 150 g L⁻¹ verwendet. Dieser wurde mit einem Magnetrührer umgewälzt (500 U/min). Die Badtemperatur wurde über einen Kryostat Ecoline Staredition RE207 (Lauda) aktiv kontrolliert. Die Anodisation erfolgte potentiodynamisch im Spannungsbereich 0 V–35 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s durchgeführt. Als Spannungsquelle diente ein Labornetzteil BOP 100-10MG (Kepco). Die anodisierte Fläche betrug ca. 8,6 cm². Zur Erfassung der Temperatur wurden fünf Thermoelemente vom Typ K mit einem Durchmesser von 0,25 mm im Abstand von ca. 1 cm entlang einer Diagonalen auf der Rückseite der Blechprobe angebracht und rückseitig durch die Probenhalterung aus Kunststoff isoliert. Die Datenerfassung erfolgte über eine Messkarte NI USB-9213 (National Instruments).

3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1a zeigt den Strom-Spannungsverlauf während des Anodisierens. Der Verlauf kann im Wesentlichen in 3 Bereiche eingeteilt werden. Im Bereich I (bis ca. 20 V)

resultiert aus dem Spannungsanstieg nur ein vergleichsweise niedriger Strom, der die Oxidbildung widerspiegelt. Im Bereich II kommt es zu einem deutlichen Stromdichteanstieg. Diese starke Veränderung der Reaktionskinetik wird in der Literatur als Durchbruch beschrieben [5]. Im weiteren Verlauf (Bereich II) tritt zunächst ein Strommaximum ein, gefolgt von einem Minimum und einem sich daran anschließenden Plateaubereich mit, durch das Labornetzteil limitierter, Maximalstromdichte. Mit darauffolgender Reduzierung der Spannung geht der Stromverlauf in den Bereich III über, der wie Bereich I durch vergleichsweise niedrige Stromdichten gekennzeichnet ist. Der scharfe Wechsel zwischen den Bereichen unterschiedlicher Reaktionskinetik ist offensichtlich an eine Spannungsschwelle geknüpft. Somit kann gezielt zwischen den Bereichen gewechselt werden. In der Abbildung 1b sind die resultierenden Temperaturen an der Aluminiumprobe dargestellt. Auch hier zeigen sich die drei Bereiche die bereits in der Abbildung 1a gefunden wurden. Für den Bereich I treten vergleichsweise geringe Temperaturänderungen auf. Auch die Temperaturunterschiede zwischen den Thermoelementen fallen moderat aus. Dagegen steigen die Temperaturen im Bereich II generell stark an (max. ca. 136 °C), zeigen dabei jedoch lokal große Unterschiede. Beim Übergang zu Bereich III fallen die lokal gemessenen Probentemperaturen wieder stark ab. Die Temperaturdifferenzen untereinander werden ebenfalls wieder deutlich reduziert. Gegen Ende des Bereiches III gleicht sich die Temperatur der gesamten Probe der Badtemperatur an. Die strikte Verknüpfung zwischen dem Strom-Spannungs- und den Temperaturverläufen ist darauf zurückzuführen, dass der Großteil der elektrischen Leistung in Joule'sche Wärme umgesetzt wird. Dies konnte bereits in vorangegangenen Untersuchungen gezeigt werden [6].

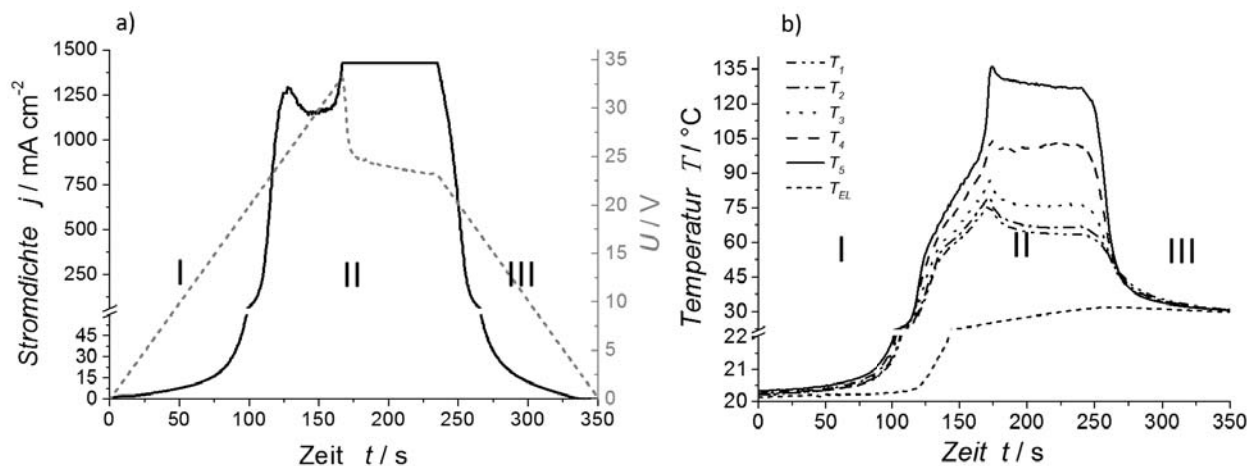


Abb. 1: a) Strom-Spannungsverlauf und b) resultierender Temperaturverlauf während des Anodisierens.

Die lokal teilweise sehr starke Wärmeentwicklung in der Aluminiumprobe lässt vermuten, dass dadurch die Oxidschichteigenschaften deutlich verändert werden und sich dies in der Morphologie widerspiegelt. Die Abbildung 2a zeigt eine lichtoptische Aufnahme der Probenoberfläche nach dem Anodisierexperiment. Mit den Pfeilen sind die Positionen der rückseitigen Thermoelemente und die jeweiligen Maximaltemperaturen gekennzeichnet. Bereits lichtoptisch ist zu erkennen, dass die Temperaturunterschiede mit deutlichen Veränderungen im Erscheinungsbild der Oxidschicht einhergehen. Im linken oberen Bereich ist eine vergleichsweise dunkle Oxidschicht zu erkennen. Die Schicht erscheint entlang einer nach rechts unten verlaufenden Diagonale immer heller. Dabei treten deutliche Grenzlinien auf. In der Abbildung 2b ist der Übergang zwischen zwei Schichtbereichen, getrennt durch eine solche Grenzlinie, in höherer Vergrößerung rasterelektronenmikroskopisch dargestellt. Die Grenze zwischen den beiden Bereichen ist als Bruchkante zu erkennen. Zudem scheint sich die Dicke der Oxidschicht zu unterscheiden. Darüber hinaus lassen sich die erwarteten starken morphologischen Veränderungen der Oxidschicht erkennen. Während im linken oberen Bereich eine homogene, feinporige Oxidstruktur zu erkennen ist, zeigt sich für den rechten unteren Bereich eine stark zerklüftete Oxidstruktur. Da die Temperatur entlang dieses Pfades stetig zugenommen hat, ist davon auszugehen, dass die Oxidschicht als Folge der höheren Temperaturen immer stärker geschädigt wird. Eine Erklärung ist, dass die höheren Temperaturen zu einer verstärkten Rücklösung des Aluminiumoxids durch die Schwefelsäure führen. Ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich durch Betrachtung der Trennlinien zwischen den Bereichen. Wie in der Abbildung 2 zu sehen, zeigt die Morphologie abrupte Übergänge. Da sich die Temperatur nicht sprunghaft zwischen den Bereichen ändern kann, kann sich auch die Rücklösung zwischen den Bereichen kaum sprunghaft ändern. Die Autoren gehen deshalb davon aus, dass es als Folge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Aluminium und Aluminiumoxid (ca. Faktor 4 [7]) zur Ausbildung von thermomechanischem Stress kommt. Aufgrund der Dickenverhältnisse wird die Ausdehnung des Aluminiums dominieren, was zu einer Zugbeanspruchung in der Oxidschicht führt. Durch diese Beanspruchung kann es bei Überschreitung von mechanischer Grenzspannung zu Rissen in der Oxidschicht kommen und infolge dessen zum Ablösen ganzer Oxidteile entlang dieser Risslinien. Trotz des „Brandes“ der Probe im rechten unteren Bereich wird im linken oberen Bereich, also in nur ca. 4 cm Abstand, eine nahezu fehlerfreie und homogene Oxidschicht gefunden. Mit Temperaturen um die 76 °C ist die Differenz zur Elektrolyttemperatur zwar erheblich, jedoch

ganz offensichtlich noch nicht kritisch, sodass die strukturelle Integrität der Oxidschicht noch gewährleistet ist.

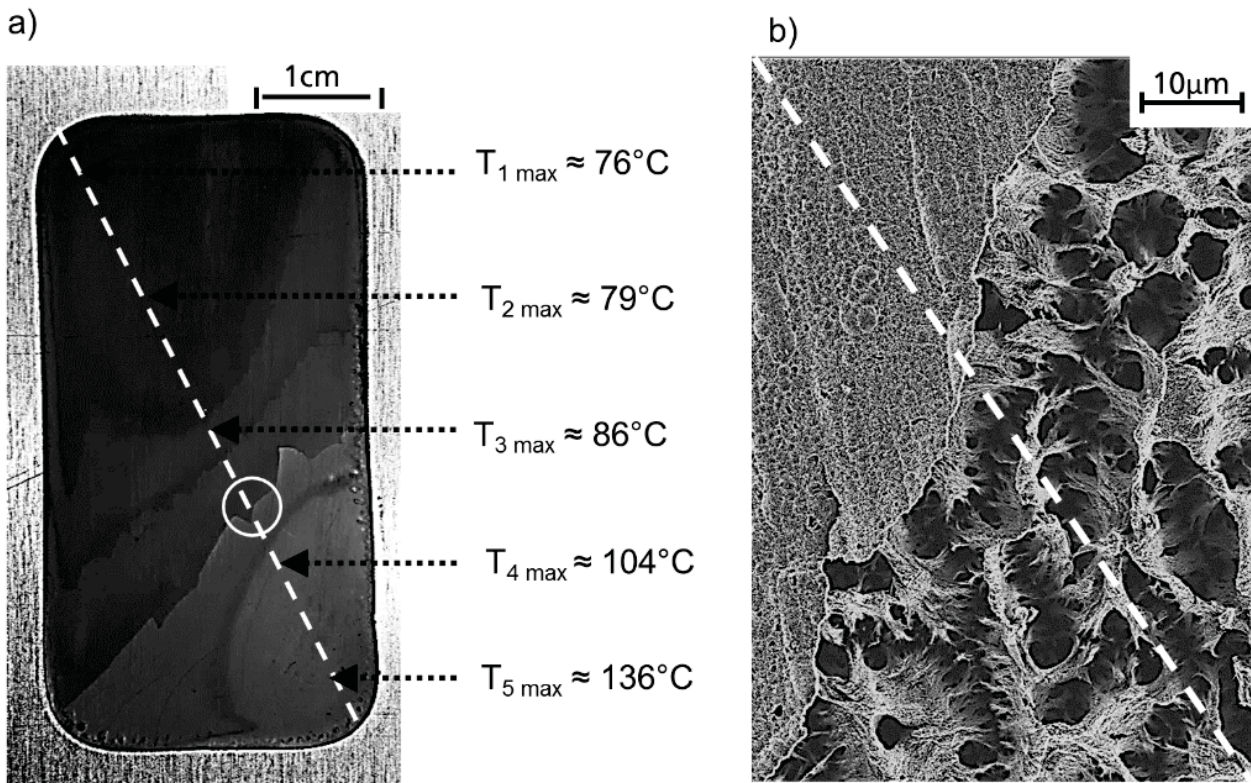


Abb. 2: a) Strom-Spannungsverlauf und b) resultierender Temperaturverlauf während des Anodisierens mit Brennen.

4 Zusammenfassung

Die orts- und zeitaufgelöste Temperaturmessung während des Anodisierens hat gezeigt, dass sowohl innerhalb der Aluminiumprobe als auch gegenüber dem Elektrolyt erhebliche Temperaturdifferenzen auftreten. Dies geht mit dem Wechsel der Reaktionskinetik, der sich in der potentiodynamischen Strom-Spannungscharakteristik äußert, einher. Zwischen den beiden Bereichen scheint eine Grenzspannung zu existieren. Als Folge der lokal sehr hohen Wärmeentwicklung kommt es zu deutlichen Unterschieden im Erscheinungsbild der Oxidschicht. Der Wechsel zwischen den morphologisch unterscheidbaren Bereichen ist durch Bruchstufen im Oxid gekennzeichnet, die das Resultat thermomechanischen Stresses in der Oxidschicht sind.

Zwischen den Bereichen intakter und zerstörter Oxidschicht liegen Temperaturunterschiede von bis zu 60 K innerhalb weniger Zentimeter Schichtausdehnung in lateraler Richtung.

Literatur

- [1] Aerts, T.; Graeve, I. de; Terryn, H. (2008): *Study of initiation and development of local burning phenomena during anodizing of aluminium under controlled convection*. In: *Electrochimica Acta* 54, 2, S. 270-79.
- [2] Graeve, I. de; Terryn, H.; Thompson, G. (2006): *AC-anodising of aluminium: Contribution to electrical and efficiency study*. In: *Electrochimica Acta* 52, 3, S. 1127-34.
- [3] Juhl, A. D. (1999): *Pulse Anodising of Extruded and Cast Aluminium Alloys: Ph.D. Thesis*.
- [4] Graeve, I. de; Terryn, H.; Thompson, G. E. (2002): *Influence of heat transfer on anodic oxidation of aluminium*. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 32, 1, S. 73-83.
- [5] Yahalom, J.; Hoar, T. P. (1970): *Galvanostatic anodizing of aluminium*. In: *Electrochimica Acta* 15, 6, S. 877-84.
- [6] Schneider, M.; Lämmel, C.; Heubner, C.; Michaelis, A. (2013): *In situ temperature measurement on the metal/oxide/electrolyte interface during the anodizing of aluminum*. In: *Materials and Corrosion* 64, 1, S. 60-68.
- [7] Suganuma, K.; Okamoto, T.; Koizlmi, M.; Shimada, M. (1984): *Effect of Interlayers in Ceramic-Metal Joints with Thermal Expansion Mismatches*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 67, 12, C-256-C-257.

Einfluss des Wärmebehandlungszustandes auf Schichtmikrostruktur und Schichteigenschaften bei der anodischen Oxidation der Legierung AlCu4Mg1

Morgenstern, R.; Dietrich, D.; Sieber, M.; Lampke, T.

Abstract

Hochfeste, aushärtbare Aluminiumlegierungen besitzen aufgrund ihrer hervorragenden spezifischen mechanischen Eigenschaften ein großes Potenzial für Leichtbauweisen sicherheitsrelevanter Bauteile. Wegen der Anfälligkeit von kupferhaltigen Aluminiumlegierungen gegenüber selektiver Korrosion sowie der mäßigen Verschleiß-beständigkeit dieser Werkstoffe ist ihre Anwendung jedoch beschränkt. Durch die Erzeugung oxidkeramischer Schutzschichten mittels anodischer Oxidation können diese Einschränkungen überwunden und das Anwendungsgebiet erweitert werden. Im Unterschied zur anodischen Oxidation von reinem Aluminium weisen die Oxidschichten auf Cu-reichen Legierungen eine abweichende, wesentlich komplexere Porenstruktur auf. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss werkstoffseitiger Parameter wie Größe und Verteilung der festigkeitsbestimmenden Ausscheidungen auf Schichtmikrostruktur und Schichteigenschaften aufzuklären.

Als Substratwerkstoff dient die technische Legierung EN AW-2024 (AlCu4Mg1) in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen. Der Einfluss von Größe und Verteilung der festigkeitsbestimmenden Ausscheidungen auf die Ausbildung der charakteristischen Porenstruktur wird mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zur Beschreibung der integralen Schichteigenschaften werden zerstörungsfreie und lichtmikroskopische Methoden zur Schichtdickenmessung sowie instrumentierte Eindringprüfungen verwendet.

1 *Einleitung*

Kohärente und teilkohärente Teilchen tragen in aushärtbaren Aluminiumlegierungen durch den Mechanismus der Ausscheidungshärtung wesentlich zur Festigkeitssteigerung bei. Bei der Legierung EN AW-2024 (AlCu_4Mg_1) gelten Cu- und Mg-reiche Atomcluster sowie Guinier-Preston-Bagaryatsky-Zonen (GPB-Zonen) als festigkeitsbestimmend [1]. Beim Warmauslagern entstehen darüber hinaus plattenförmige Al_2CuMg -Ausscheidungen (S-Phase), nanoskalige Al_2Cu -Ausscheidungen mit unterschiedlichem Kohärenzgrad und unterschiedlicher Gitterstruktur sowie verschiedene nanoskalige Fe-, Si- und Mn-haltige Ausscheidungen [2].

Im Vergleich zu der regelmäßigen, gerichteten Porenstruktur, welche bereits 1953 von Keller et al. [3] beschrieben wurde, weisen anodische Oxidschichten auf Cu-haltigen Aluminiumlegierungen eine zusätzliche Porosität auf. Liegt das Legierungselement Cu fein verteilt im Aluminium-Mischkristall (Al-MK) oder in nanoskaligen Clustern vor, wird infolge bevorzugter Oxidation des Aluminiums eine Cu-Anreicherung in Form Cu-reicher Nanopartikel am Substrat-Schicht-Interface beobachtet. Die Oxidation dieser Partikel erfolgt aufgrund der im Vergleich zum Aluminiumoxid geringeren elektrischen Isolationswirkung des gebildeten Kupferoxids unter verstärkter Sauerstoffentwicklung. Da sich Cu-Anreicherung und Cu-Oxidation periodisch wiederholen, wird die gerichtete Porenstruktur von regelmäßig angeordneten Poren überlagert [4].

Die vorliegende Arbeit untersucht das Anodisierverhalten der Legierung EN AW-2024 in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen, um den Einfluss von verschiedenen Teilchengrößen (Cluster, GPB-Zonen, S-Phase) und unterschiedlich stark ausgeprägten Verarmungszonen im Al-MK auf Schichtmikrostruktur und Schichteigenschaften aufzuklären.

2 *Experimentelles*

Als Untersuchungswerkstoff diente die Legierung EN AW-2024 (Sollzusammensetzung in Gew.-%: 3.8–4.9 Cu, 1.2–1.8 Mg, 0.3–0.9 Mn, ≤ 0.5 Si, ≤ 0.5 Fe, ≤ 0.1 Cr, ≤ 0.25 Zn, ≤ 0.15 Ti, Rest Al). Zur Einstellung der Wärmebehandlungszustände wurden alle Bleche lösungsgeglüht (505 °C, 1 h) und in Wasser abgeschreckt (Zustand W). Daran schlossen sich an: Kaltauslagern (RT, > 14 Tage, Zustand T4), Warmauslagern (180 °C, 16 h, Zustand T6), Überaltern (220 °C, 20 h, Zustand T7).

Die Probenvorbehandlung umfasste Beizen in 3 Gew.-% NaOH-Lösung bei 50 °C für 5 min und Dekapieren in 1:1 verdünnter HNO₃-Lösung bei RT für 30 s. Nach jedem Schritt wurden die Proben in deionisiertem Wasser gespült. Die anodische Oxidation erfolgte in 20 Vol.-% H₂SO₄ mit einer anodischen Stromdichte von 2 A/dm² für 60 min bei RT. Die Messung der Schichtdicke erfolgte zerstörungsfrei nach dem Wirbelstromprinzip mit dem Messgerät Fischerscope MMS (Fischer).

Die materialografische Präparation des Schichtquerschnitts umfasste die Arbeitsschritte Probennahme, Einbetten, Schleifen und Polieren. Mittels Lichtmikroskopie erfolgte die Validierung der zerstörungsfrei gemessenen Schichtdicken. Zur Untersuchung der Schichtmikrostruktur diente das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) NEON40EsB (Zeiss). Die Aufnahme des Härteverlaufs über der Schichtdicke erfolgte mittels Nanoindentation (UNAT) mit einem Berkovich-Indenter bei einer Prüfkraft von 5 mN.

3 *Ergebnisse und Diskussion*

3.1 Substratgefüge und Schichtmikrostruktur

Bereits wenige Stunden nach dem Lösungsglühen und Abschrecken werden aus dem übersättigten Al-MK Cluster ausgeschieden, welche aus Cu-Atomen, Mg-Atomen oder beiden Atomarten bestehen [1]. Die Gefügezustände W und T4 unterscheiden sich hinsichtlich Clustergröße und -anzahl sowie dem Gehalt der im Al-MK verbliebenen Legierungselemente Cu und Mg. Da diese Unterschiede auf FE-REM-Aufnahmen nicht erkennbar sind, kann das Gefügebild für den Zustand T4 in Abbildung 1a auch als repräsentativ für den Zustand W betrachtet werden. Zu erkennen sind auf dem Rückstreuелеktronenbild (BSD, Abbildung 1a) helle Ausscheidungen, die im Vergleich zum Al schwerere Elemente wie z. B. Fe, Mn und Si enthalten. Nach der anodischen Oxidation hinterlassen diese Ausscheidungen Hohlräume oder stärker poröse Bereiche in der Schicht. Als strukturbestimmend kann jedoch die zyklische Anreicherung und unter Gasentwicklung ablaufende Oxidation des im Substrat relativ fein verteilten Kupfers am Substrat-Schicht-Interface angesehen werden. Daraus resultiert, wie eingangs beschrieben, die Überlagerung der senkrechten Porenstruktur durch feine Poren (Abbildung 1b).

Während des Warmauslagerns auf den Zustand T7 erfolgt die Ausscheidung der S-Phase insbesondere an Korngrenzen direkt aus dem Al-MK. In Abbildung 1c sind einige Korngrenzen sowie ein Tripelpunkt deutlich anhand der im Elementkontrast hell erscheinenden Ausscheidungen zu erkennen. Im Korninneren liegen plattenförmige Ausscheidungen der S-Phase vor. In unmittelbarer Umgebung der S-Phase deuten dunklere Bereiche auf eine Cu-Verarmung hin.

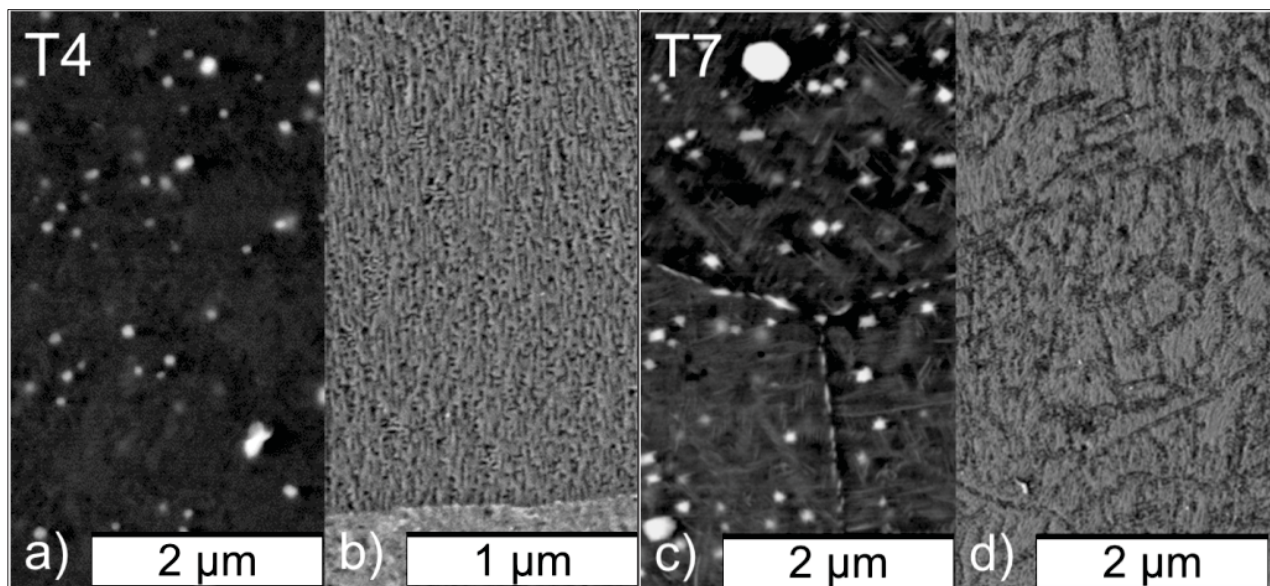


Abb. 1: FE-REM-Aufnahmen von Substrat (BSD-Bilder a, c) und Schicht (SE-Bilder b, d) für die Wärmebehandlungszustände T4 und T7.

Bei der anodischen Oxidation der S-Phase entstehen ausgeprägte Hohlräume in der Schicht, diese sind in Abbildung 1d als längliche Vertiefungen entlang der Korngrenzen sowie im Korninneren zu erkennen. Die unmittelbar an die Vertiefungen angrenzenden Schichtbereiche wirken im Vergleich zu anodischen Oxidschichten auf Proben der Zustände W und T4 kompakter; sie weisen eine gerichtete Porenstruktur auf, die nicht durch feine Poren überlagert wird. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Cu-Verarmung in diesen Bereichen. Während der anodischen Oxidation tritt dort keine signifikante Cu-Anreicherung am Substrat-Schicht-Interface auf und es kommt nicht zur Ausbildung feiner Gaseinschlüsse.

3.2 Schichteigenschaften

Anhand von Abbildung 2a wird deutlich, dass die Zustände W und T4 trotz gleicher zugeführter elektrischer Ladungsmenge deutlich geringere Schichtdicken aufweisen als die Zustände T6 und T7. Ursächlich hierfür ist die Nebenreaktion der Sauerstoffentwicklung, welche infolge der Cu-Anreicherung am Substrat-Schicht-Interface verstärkt auftritt und neben der Ausbildung feiner Poren offensichtlich auch in einer Abnahme des Schichtbildungswirkungsgrades resultiert. Mit zunehmender Segregation der Legierungselemente (Cluster → GPB-Zonen → S-Phase) nimmt die Dicke der anodischen Schichten dagegen zu. Möglicherweise sind an der Auflösung der S-Phase in stärkerem Maße chemische als elektrochemische Prozesse beteiligt, sodass weniger elektrische Ladung in Nebenreaktionen verbraucht wird.

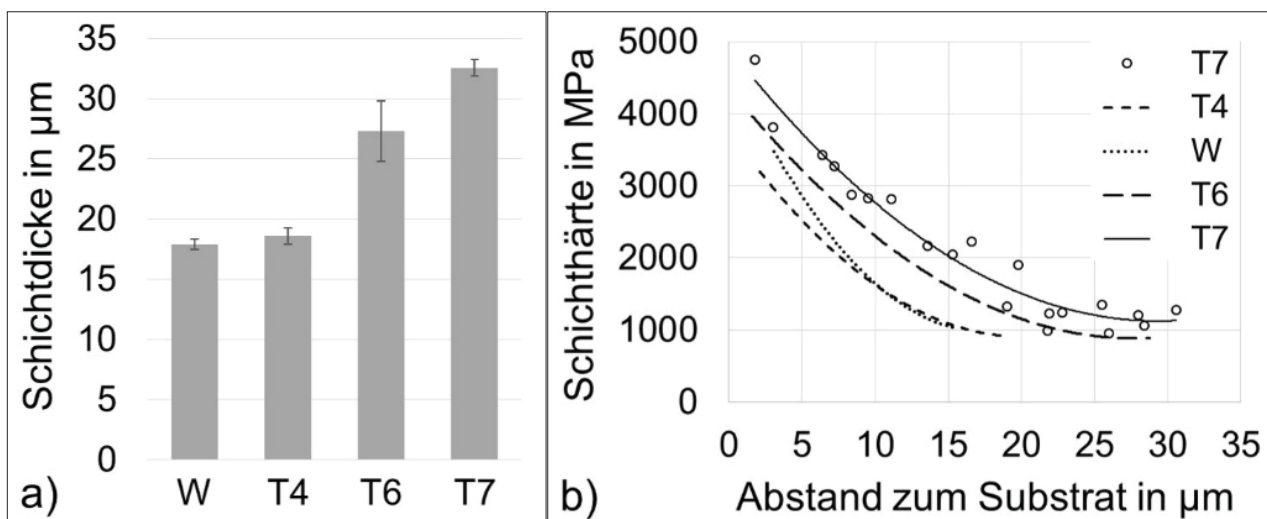


Abb. 2: Dicke (a) und Härteverläufe (b) der anodischen Oxidschichten für unterschiedliche Wärmebehandlungszustände.

Wie aus Abbildung 2b hervorgeht, nimmt die Schichthärte im Allgemeinen mit zunehmender Entfernung zum Substrat ab. Dies ist auf die zunehmende Aufweitung der Porenkanäle nach außen hin infolge der chemischen Rücklösung zurückzuführen. Zur Veranschaulichung der typischen Streubreite wurden für den Zustand T7 alle Einzelwerte aufgetragen. Die Messwerte sind stets als integrale Härte eines größeren Schichtvolumens zu verstehen. Da die Härtewerte für den Zustand T7 tendenziell auf einem höheren Niveau liegen, lässt sich schlussfolgern, dass die heterogene, aus

kompakten Bereichen und länglichen Hohlräumen bestehende Mikrostruktur (Abbildung 1d) eine größere Härte aufweist als die von feinen Poren überlagerte Porenstruktur in den Zuständen W und T4 (Abbildung 1b).

4 Zusammenfassung

Es zeigte sich, dass Mikrostruktur und Eigenschaften von anodischen Oxidschichten wesentlich durch den Wärmebehandlungszustand der Substratlegierung AlCu4Mg1 beeinflusst werden. Liegt Cu im Al-MK gelöst oder fein verteilt in Form atomarer Cluster vor, findet infolge der zyklischen Cu-Anreicherung und -Oxidation am Substrat-Schicht-Interface die Nebenreaktion der Sauerstoffentwicklung statt. Daraus resultiert neben der Ausbildung feiner Poren entlang der gerichteten Porenkanäle auch die Reduzierung des Schichtbildungswirkungsgrades und folglich eine geringere Schichtdicke. Dieser Effekt nimmt mit zunehmender Segregation ab, da sich an Cu-armen Materialvolumina während des Anodisierens eine ausreichend große Cu-Anreicherung nicht ausbilden kann. Insbesondere Cu-reiche Al_2CuMg -Teilchen werden während der anodischen Oxidation aufgelöst und hinterlassen Hohlräume in der Schicht. Dennoch weisen die aus kompakten Schichtbereichen und Hohlräumen bestehenden Schichten eine geringfügig höhere Härte auf als die homogenen Schichtmikrostrukturen der Zustände W und T4.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung der vorgestellten Arbeiten im Rahmen des SFB 692.

Literatur

- [1] Sha, G. et al. (2011): Nanostructure of aluminium alloy 2024: Segregation, clustering and precipitation processes. In: *Acta Materialia* 59, p. 1659-1670.

- [2] Zhang, F. et al. (2016): *In situ structural characterization of ageing kinetics in aluminum alloy 2024 across angstrom-to-micrometer length scales. In: Acta Materialia 111, p. 385-398.*
- [3] Keller, F. et al.: *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. In: Journal of the Electrochemical Society, p. 411-419.*
- [4] Curioni, M. et al. (2010): *Enrichment, incorporation and oxidation of copper during anodizing of aluminium–copper alloys. In: Surface and Interface Analysis 42, p. 234-240.*

Alumina nanofibre formation during Al anodizing in oxalic acid at high voltages

Vrublevsky, I.; Chernyakova, K.; Ispas, A., Bund, A.

Abstract

The surface morphology of oxalic acid anodic alumina formed at 100 V under conditions of high anodizing current density and local overheating was studied by scanning electron microscopy. It was detected that alumina nanofibres of (50 ± 5) nm in diameter and (6 ± 0.5) μm in length are formed at the surface of the samples at the beginning of anodizing process. As the next stage, the anodizing process changes to the common process of ordered porous alumina growth without any nanofibre formation.

1 Introduction

Due to its well-ordered structure and unique electronic, optical, and physical chemical properties, porous alumina is widely used in nanotechnology for the design of membranes, nanowires, composite materials and optical structures [1-4].

The present study deals with the formation of the oxalic acid anodic alumina at 100 V, and investigation of the effect of the local overheating driven by high anodizing current density on the surface morphology of the samples.

2 Experimental

High-purity aluminum foil (99.99 wt. %, 100 μm thick, AlfaAesar, 13 × 20 mm) was used in the experiments. The aluminum specimens were pretreated in a hot solution of 1.5 M NaOH for 15 s, neutralized in 1.5 M HNO₃ for 2 min, then carefully rinsed in distilled water and air-dried. Anodic alumina was formed by double-sided anodizing of Al specimens in 0.3 M aqueous solution of oxalic acid at 100 V until Al was completely oxidized. The anodizing process was carried out in a two-electrode glass cell, in which

platinum grid was used as a counter electrode. The solution was stirred by a magnetic stirrer, and the temperature was maintained at a constant value of $(15.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ by cryostat FT 901 (Julabo). The anodizing process was controlled by a direct current power supply NTN 700-125 (FuG Elektronik GmbH). Surface morphology of the samples was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) on a LEO 1402 microscope. Image analysis was performed by ImageJ software.

3 Results and discussion

As it can be seen in Figure 1 there is an alumina nanofibre array at the surface of the oxalic acid anodic alumina obtained at 100 V.

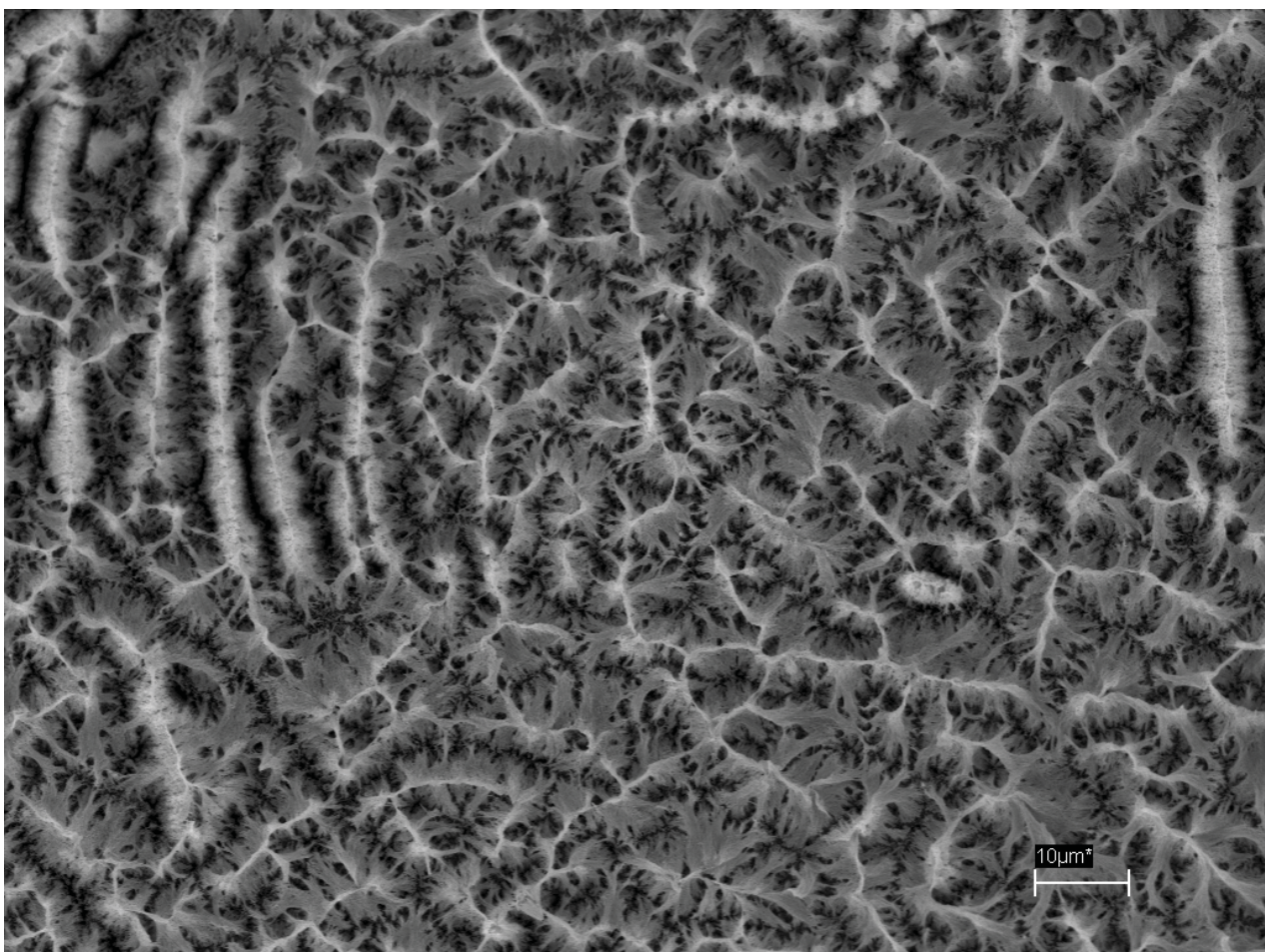


Fig. 1: SEM image of the surface of the oxalic acid anodic alumina at $U_a = 100\text{ V}$.

Obviously, at the very beginning of anodizing the nanofibre formation is caused by the intensive dissolution of pore walls under conditions of high current density flow, which is caused by local overheating.

The analysis of SEM images allows us to determine the size of nanofibres at the surface of the oxalic acid anodic alumina, which is (50 ± 5) nm in diameter and (6 ± 0.5) μm in length (Figure 2).

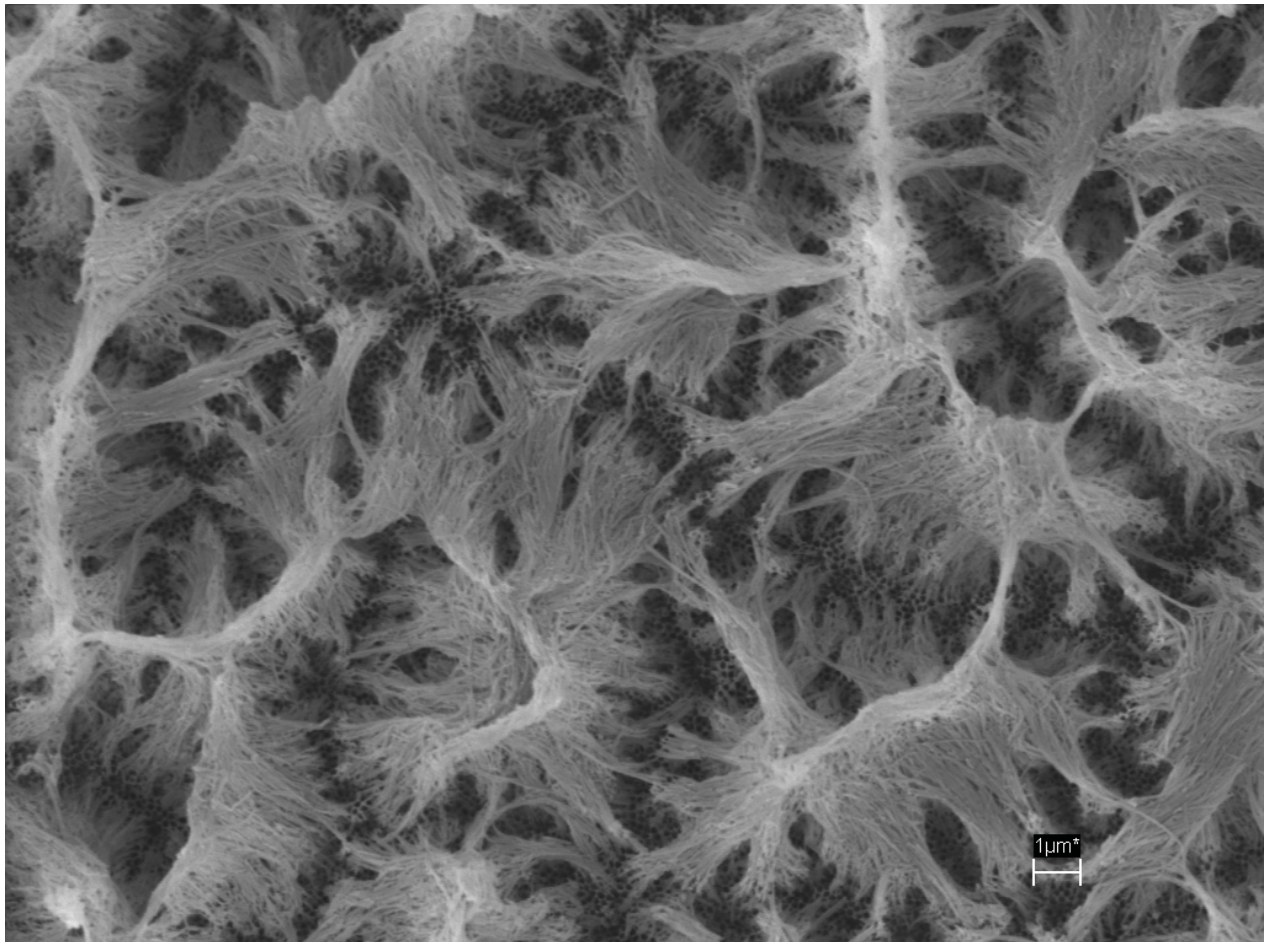


Fig. 2: SEM image of the alumina nanofibres at the surface of oxalic acid anodic alumina.

As it is known, the pore walls and barrier layer of anodic alumina consist of outer layer, that contains electrolyte species, and a relatively pure inner layer of Al_2O_3 . Anodic alumina layer is the thickest at the edge of three neighbor pores. Therefore, the formation of alumina nanofibres takes place in the areas that are resistant to chemical dissolution at high anodizing voltages. Figure 3 demonstrates that anodic alumina nanofibres start to grow at the point the edge of three neighbor pores.

It can be also seen that under the nanofibre layer there is a surface of anodic alumina with an ordered pore distribution. Thus, anodic alumina formed in oxalic acid at 100 V contains the main layer of porous anodic alumina and the thin upper layer of alumina nanofibres. Therefore, at first, porous anodic alumina is growing followed by nanofibre formation, and subsequently the growth process changes to the ordered porous alumina growth without any nanofibre formation.

According to the SEM studies (Figure 3), the anodic films are characterized by the following pore and cell diameter: (86 ± 1) and (212 ± 8.5) nm respectively. Interpore distance was determined to be (184 ± 8) nm. In this case, coefficients of the wall thickness and pore diameter per 1 V of anodizing voltage were equal to 0.92 and 0.86 nm V⁻¹, respectively. The coefficients obtained are lower than the ones for anodic films formed at mild anodizing modes: 1.25 and 1.3 nm V⁻¹, respectively [5].

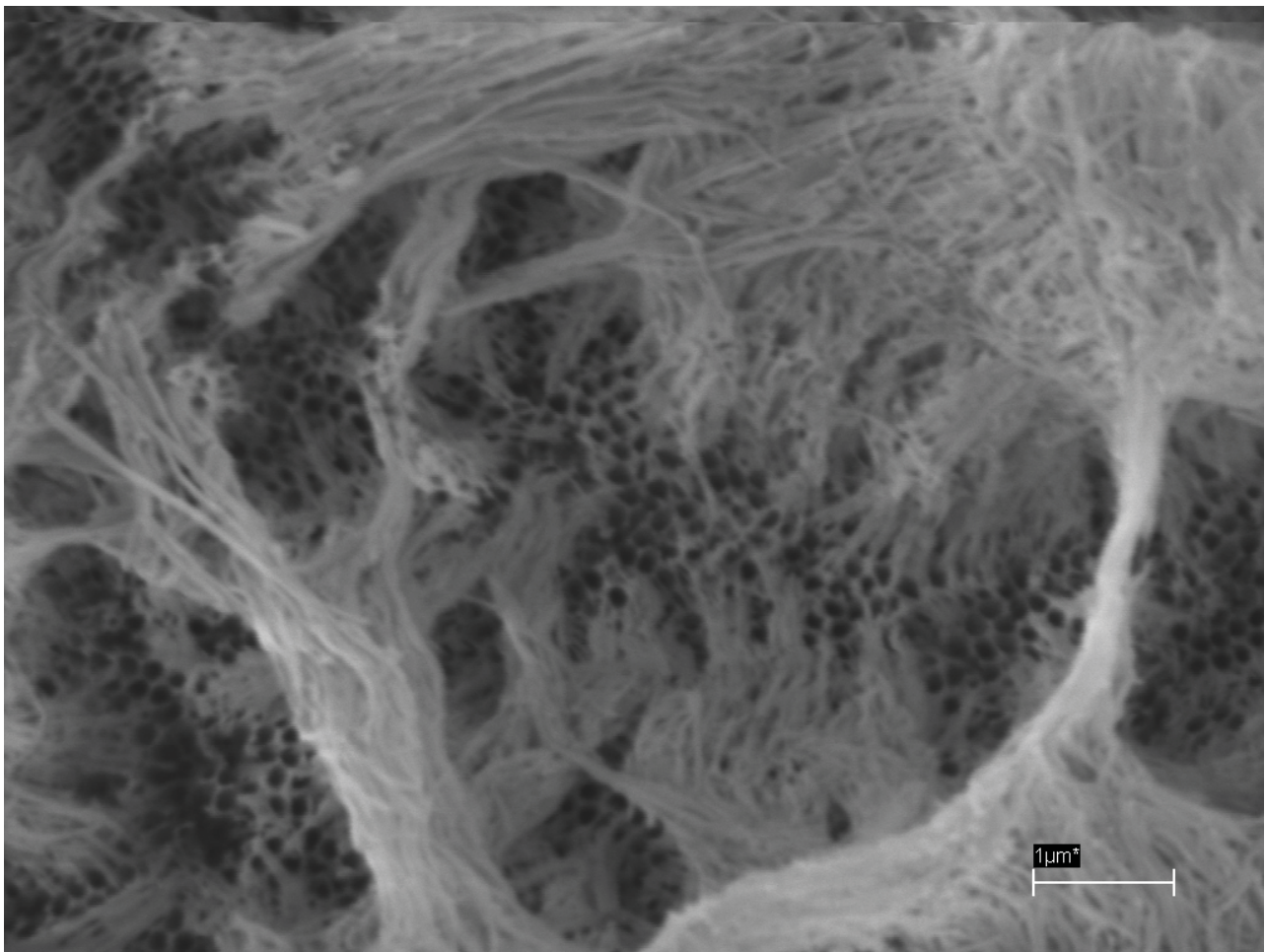


Fig. 3: SEM image at the edge of alumina nanofibres and porous anodic alumina layer.

It is known that right after the start of anodizing the pores are randomly formed at the alumina surface. Therefore, interpore distance and pore arrangement are non-uniform. When the process of non-uniform pore growth ends, anodizing changes to the stage of ordered pore growth. In our experiments, the anodic alumina dissolves completely at the initial stage of anodizing in the areas where the interpore distance is lower than the one at the stage of ordered pore growth. At the same time, anodic alumina nanofibres are formed in other areas where the interpore distance is larger than the one at the stage of ordered pore growth, due to the incomplete dissolution. As a consequence, the nanofibres are formed up to a certain point of aluminum anodizing process, and then the process changes to the formation of ordered porous anodic alumina. It can be assumed that ordered porous alumina is more resistant to the dissolution than the disordered one.

4 Conclusions

It was defined that at the beginning of the process of aluminum anodizing in oxalic acid at 100 V, the alumina nanofibres of (50 ± 5) nm in diameter and (6 ± 0.5) μ m in length are formed at the surface of the samples. Then, the process changes to the formation of ordered porous anodic alumina without any nanofibre formation. The anodic alumina films are characterized by pore and cell diameter (86 ± 1) and (212 ± 8.5) nm, respectively. Interpore distance was determined to be (184 ± 8) nm.

References

- [1] Zaraska L, Sulka GD, Jaskuła M.: Anodic alumina membranes with defined pore diameters and thicknesses obtained by adjusting the anodizing duration and pore opening/widening time. *J Solid State Electrochem*, 15, 2011, p. 2427-2436.
- [2] Kikuchi T., Nishinaga O., Nakajima D., Kawashima J., Natsui S., Sakaguchi N., Suzuki R.: Ultra-high density single nanometer-scale anodic alumina nanofibers fabricated by pyrophosphoric acid anodizing. *Sci Rep.*, 4, 2014, p. 7411.

- [3] Sun XX., Liang J., Zhao JF., Ma Q., Xu BS.: *Preparation of alumina nanowires, nanorods, and nanowalls by chemical etching. Appl Phys A*, 98, 2010, p. 263-267.
- [4] Lee W, Park SJ.: *Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. Chem Rev*, 114, 2014, p. 7487-7556.
- [5] Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K.: *Fast Fabrication of Long-Range Ordered Porous Alumina Membranes by Hard Anodization. Nat. Mater*, 5, 2006, p. 741-747.

Plasma electrolytic oxidation coatings on a Mg alloy from particle containing electrolytes

Lu, X.; Blawert, C.; Kainer, K. U.; Zheludkevich, M. L.

Abstract

Plasma electrolytic oxidation (PEO) processing for Mg alloy has been known for decades and has been established as a well-known industrial surface treatment offering a reasonable wear and corrosion protection. However, the long-term protection is often limited by the intrinsic porosity present in the PEO layer. A novel approach is to introduce particles to the electrolyte, aiming at their in-situ incorporation into PEO coatings during growth. The idea is that with the help of particles the defects can be sealed, and the composition range and the functionalities of produced coatings can be enhanced. The nature of particle itself, together with electrical and electrolyte parameters during the process determine the way and efficiency of particle up-take and incorporation into PEO coatings. Normally incorporation of the particles into the coating can range from fully inert to fully reactive.

1 Introduction

Plasma electrolytic oxidation (PEO), also often referred to as microarc oxidation (MAO), is a promising process derived from conventional anodizing to form ceramic-like coatings on light metals and their alloys (Al, Mg, Ti and Zr). The main advantages of PEO coatings are enhanced wear and corrosion performance together with other features, such as improved biocompatibility, biodegradability, thermal stability and dielectric properties [1–6]. PEO usually employs eco-friendly alkaline electrolytes and the coatings are formed under high voltage, when short-lived discharges occur locally on the coating surface leading to a conversion of the surface to an oxide based layer. Metals or alloys are normally treated in silicate, phosphate, fluoride or aluminate

containing electrolytes, resulting in coatings consisting of amorphous and/or crystalline phases stemming from the substrate and electrolyte components. The formation mechanisms of the PEO coatings are complex due to the involvement of electro-, thermal-, and plasma-chemical reactions at metal/electrolyte interface [7]. However, high porosity, limited range of chemical compositions and high energy consumption are the main restrictions for PEO coatings to achieve a wider range of applications and desirable properties, such as long-term corrosion protection without post treatments. In general, the properties of PEO coatings mainly depend on their microstructure and composition, which are determined by the process and electrolyte parameters as well as the substrate. The major strategy to gain improved properties for PEO coating is to optimize the process parameters and electrolyte compositions. In the case of process parameters, various investigations have been performed to optimize the electrical parameters of PEO processing, such as applied voltage/current magnitude, mode, frequency and duty cycle [8-10]. Changing the electrical parameters can change the PEO process characteristics, including the breakdown voltage and the discharge events, both in terms of discharge intensity and density, which in turn have a profound effect on the coating microstructure and properties. Nevertheless, it is unlikely to avoid high porosity for PEO coatings, especially for Mg alloys, and also the coating properties are confined due to the limited influence of the electrical properties on coating composition.

Altering the electrolyte composition is another effective way to optimize the microstructure and to improve properties of PEO coatings [11, 12], since the composition of the electrolyte plays a decisive role in the formation of coating microstructure and its composition which finally determine the coating properties. Recent developments in this area are focused on the addition of particles into the electrolyte, aiming to achieve in-situ incorporation or sealing of the porous PEO coatings, and also endowing the coatings with more functionality. The addition of particles into the electrolyte influences the PEO processing since it can change the fundamental electrolyte properties, i.e. pH value, conductivity, viscosity and discharge conditions. The involvement of the particles in the growing coating will change the coating morphology and properties. If particles are incorporated without reaction or no new phase formation, it is considered as an inert incorporation. The second possibility is reactive or partly reactive incorporation, since the particles can be melted by the high-energy discharges during the PEO processing leading to formation of a new phase.

2 Results and Discussion

2.1 Influence of particle addition on PEO processing

Generally, current or voltage control is used for PEO treatment. As a result, the voltage increases or the current decreases proportionally as a function of the treatment time because the insulating property of the dielectric ceramic layer is continuously strengthened. Since alkaline electrolytes are commonly used, particles become negatively charged and are moving towards the anode (Mg alloy) together with anions under the applied electrical potential. Subsequently, the particles can be involved in PEO processing and coating formation process.

Addition of particles into the electrolyte generally has an effect on the PEO process. This is associated with the change of the composition and conductivity of the electrolyte, which plays an important role in the PEO process [13, 14]. As shown in Figure 1, it is evident that the addition of particles influences the PEO process e.g. the evolution of voltage and current during the treatment. In the case of constant current regime, the voltage increases more quickly after the breakdown potential and reaches higher values with particles addition. The current decreases earlier and faster in the presence of particles under constant voltage mode.

Moreover, it was found that SiO₂ nanoparticles have a more remarkable effect on the PEO process in comparison to micro-sized SiO₂ particles, resulting in faster evolution of the voltage or current. This size effect was also confirmed by optical emission spectroscopy (OES) measurements [15]. Detectable discharges with higher intensity occur first for coatings with SiO₂ nanoparticles, followed by micro-sized SiO₂ particles and the particle-free coatings, indicating that PEO coatings loaded with particles might have higher barrier properties.

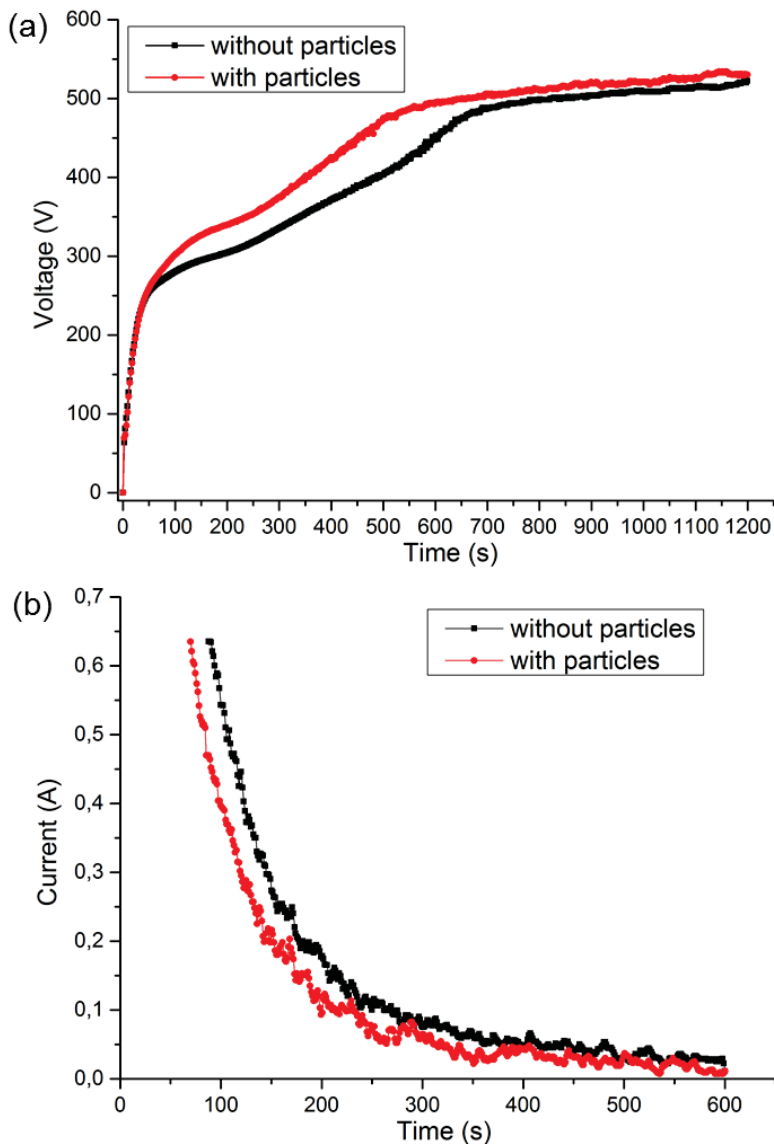


Fig. 1: (a) Voltage evolution under current control (27 mA/cm^2), and (b) current evolution under voltage control (450 V) during PEO processing in electrolytes with and without SiO_2 particles [15].

At the final stage of the treatment, the discharge intensity measured by OES for coatings with SiO_2 nanoparticles in the electrolyte is the strongest among all three coatings. The intensity level of the discharges for treatment in the presence of SiO_2 micro-particles is also higher than that of particle-free electrolyte. In addition, it was found that the emission of the discharges essentially comes from the electrolyte and substrate, i.e., excited species of Na, OH, K and Mg. SiO_2 particles are not directly involved in the plasma discharges, since no excited states of Si are observed by OES [15].

2.2 Change of phase composition of the coating

It is apparent that the composition of the coatings loaded with particles are different in comparison to the particle-free coatings, as the introduced particles have an effect on PEO processing and participate in the coating formation process. Introduction of particles can open up new ranges of phase composition of PEO coatings (Figure 2).

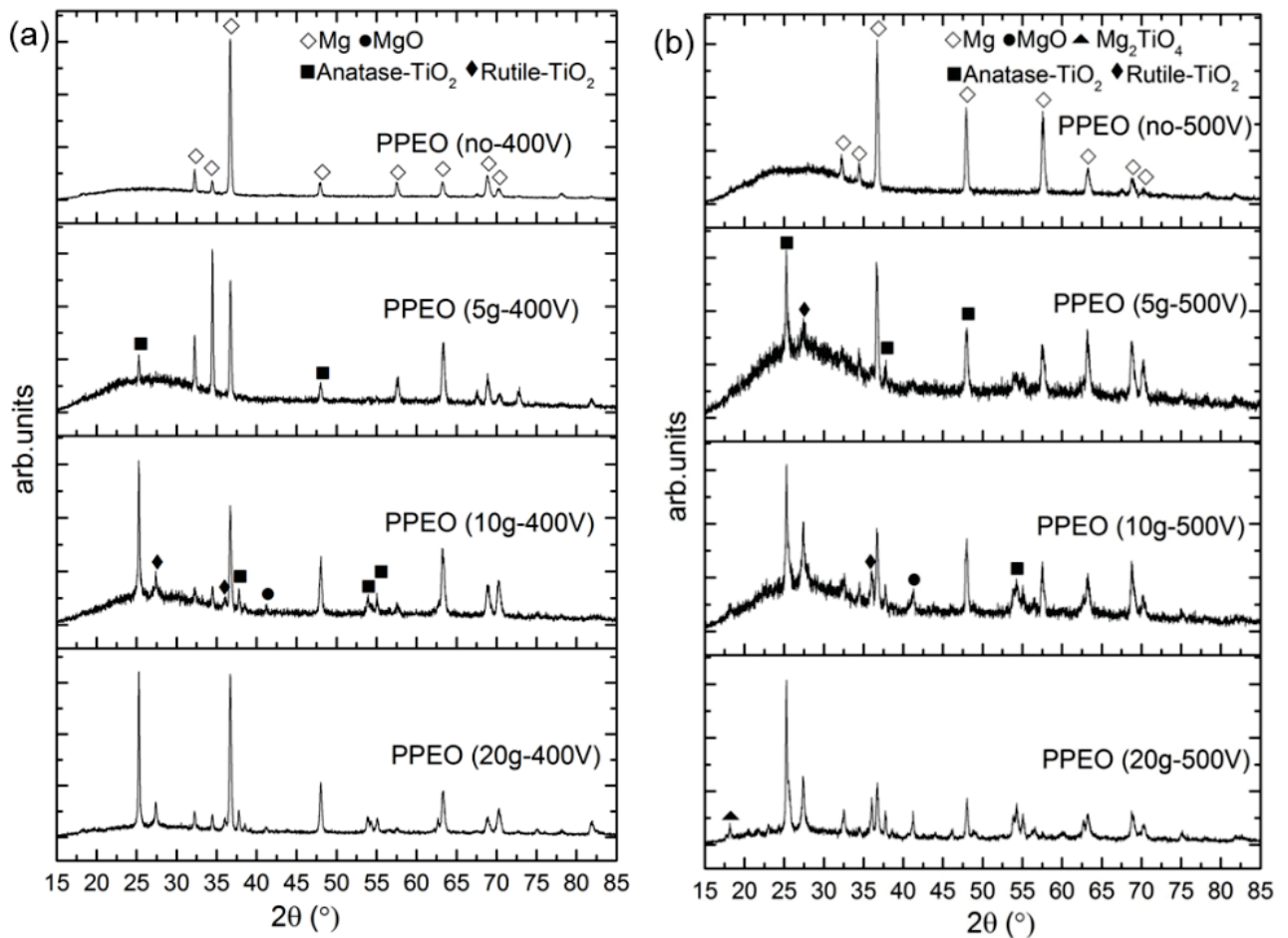


Fig. 2: XRD patterns of the different coatings obtained from 20 g/L $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ + 8 g/L KOH + 5 g/L, 10 g/L and 20 g/L anatase under constant voltage regime (a) coatings produced under 400 V, (b) coatings produced under 500 V [16].

The particles contribute to the coating composition either as additionally independent phase or formation of new reactive phases, which is related to the incorporation mode of the particles. The transformation of anatase particles under different voltages has further corroborated that the incorporation mode of particles relies on the electrical parameters during PEO treatment. Some of the original anatase was transformed to

rutile when applying higher voltage. In particular, small amount of reactive phase (Mg_2TiO_4) was detected for coatings with 20 g/L particle addition under 500 V, indicating that incorporation of particles can be controlled and changed from inert to partly reactive incorporation using different electrical parameters to increase energy input [16].

2.3 Influence of particle addition on coating properties

Owing to the altered morphology and phase composition, the properties of PEO coating have been changed and/or enhanced in the presence of particles. Figure 3 shows the photocatalytic activity of the anatase doped PEO coatings in methylene blue solution. It was found that the coatings synthesized under 400 V with addition of 20 g/L particles demonstrated the optimum photoactivity. Although higher voltage leads to incorporation of more particles into the coating, it is detrimental to the photocatalytic activity of the coatings. This is probably due to the transformation of anatase to rutile and/or Mg_2TiO_4 [16].

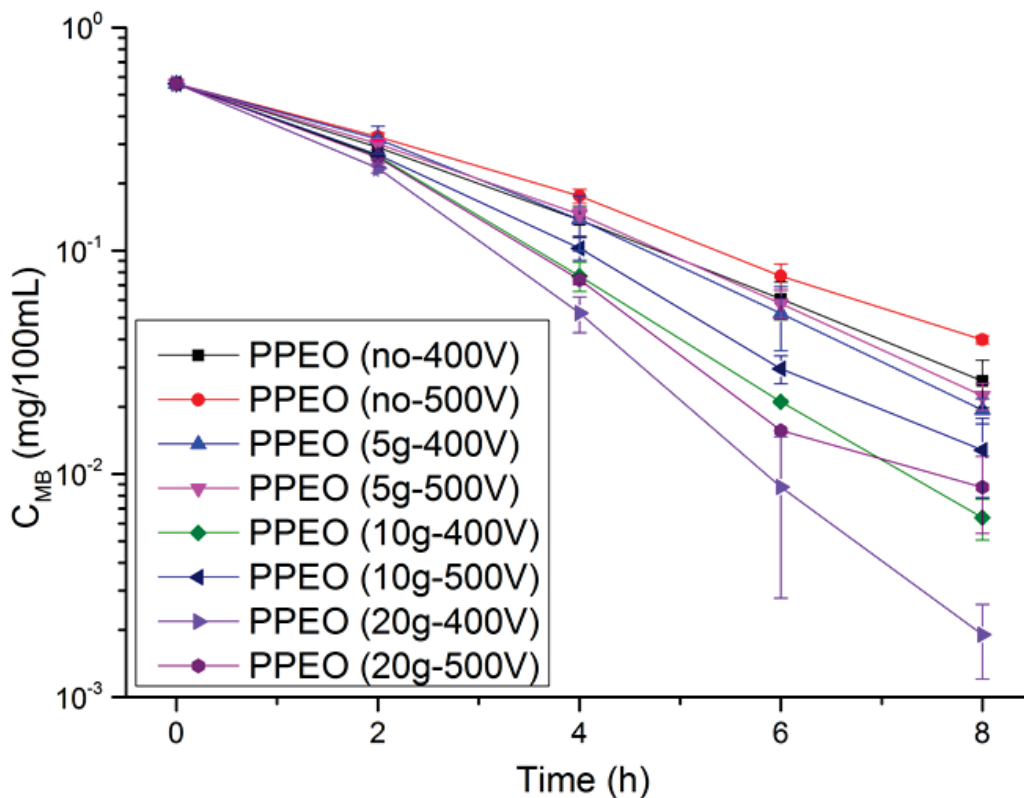


Fig. 3: Photocatalytic activity of the PEO coatings [16].

3 Conclusions

In short, addition of particles into the electrolyte has an effect on the PEO processing, as reflected by the faster evolution of the current/voltage response. The coating formation is influenced by the particles via modification of the electrolyte composition. The wider range of phase composition provided by the particles can confer new and/or enhanced functionalities to PEO coatings.

References

- [1] Yerokhin, A. L.; Nie, X.; Leyland, A.; Matthews, A.; Dowey, S. J. (1999): *Plasma electrolysis for surface engineering, Surface and Coatings Technology*, 122, 73-93.
- [2] Curran, J. A.; Clyne, T. W. (2005): *Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium, Surface and Coatings Technology*, 199, 168-176.
- [3] Arrabal, R.; Matykina, E.; Hashimoto, T.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. (2009): *Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys, Surface and Coatings Technology*, 203, 2207-2220.
- [4] Song, Y.; Dong, K.; Shan, D.; Han, E.-H. (2013): *Investigation of a novel self-sealing pore micro-arc oxidation film on AM60 magnesium alloy, Journal of Magnesium and Alloys*, 1, 82-87.
- [5] Yagi, S.; Kuwabara, K.; Fukuta, Y.; Kubota, K.; Matsubara, E. (2013): *Formation of self-repairing anodized film on ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, Corrosion Science*, 73, 188-195.
- [6] Cheng, Y.; Wu, F.; Matykina, E.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. (2012): *The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2, Corrosion Science*, 59, 307-315.
- [7] Hussein, R. O.; Northwood, D. O.; Nie, X. (2013): *The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys, Surface and Coatings Technology*, 237, 357-368.

- [8] Barchiche, C. E.; Rocca, E.; Juers, C.; Hazan, J.; Steinmetz, J. (2007): *Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods*, *Electrochimica Acta*, 53, 417-425.
- [9] Bala Srinivasan, P.; Liang, J.; Blawert, C.; Störmer, M.; Dietzel, W. (2009): *Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy*, *Applied Surface Science*, 255, 4212-4218.
- [10] Hussein, R. O.; Zhang, P.; Nie, X.; Xia, Y.; Northwood, D. O. (2011): *The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62*, *Surface and Coatings Technology*, 206, 1990-1997.
- [11] Blawert, C.; Heitmann, V.; Dietzel, W.; Nykyforchyn, H. M.; Klapkiv, M. D. (2007): *Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys*, *Surf Coat Tech*, 201, 8709-8714.
- [12] Ghasemi, A.; Raja, V. S.; Blawert, C.; Dietzel, W.; Kainer, K. U. (2010): *The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 204, 1469-1478.
- [13] Duan, H.; Yan, C.; Wang, F. (2007): *Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D*, *Electrochimica Acta*, 52, 3785-3793.
- [14] Mori, Y.; Koshi, A.; Liao, J.; Asoh, H.; Ono, S. (2014): *Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate – Silicate mixture electrolytes*, *Corrosion Science*, 88, 254-262.
- [15] Lu, X.; Blawert, C.; Huang, Y.; Ovri, H.; Zheludkevich, M. L.; Kainer, M. L. (2016): *Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles*, *Electrochimica Acta*, 187, 20-33.
- [16] Lu, X.; Schieda, M.; Blawert, C.; Kainer, K. U.; Zheludkevich, M. L. (2016): *Formation of photocatalytic plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy by incorporation of TiO₂ particles*, *Surface and Coatings Technology*, 307, Part A, 287-291.

Ematal – eine alternative Hartanodisierschicht

Pfenninger, M.

Abstract

Das Anodisieren in einem titanhaltigen Oxalsäure-Elektrolyten (Ematal-Anodisierverfahren) kann als Alternative zur konventionellen Hartanodisation eingesetzt werden. Die Vorteile des Ematal sind die verbesserten Eigenschaften im Bereich Korrosionsbeständigkeit, Härte, Rauheit, und Streuung, aber auch in der Haptik. Die Nachteile liegen vor allem darin, dass die industrielle Prozessführung anspruchsvoller ist und die Anlagenperipherie aufwändiger, was das Verfahren verteuert. Insgesamt gibt es verschiedene Anwendungszwecke, die auf die verbesserten Eigenschaften des Verfahrens angewiesen sind.

1 Das Ematal-Verfahren

1.1 Ursprung

Das Ematal-Verfahren ist kein neues Verfahren. Die entsprechenden Patente wurden bereits 1936 und 1937 an M. Schenk erteilt [1]. Eine sehr ausführliche Untersuchung von verschiedenen möglichen Ematal-Elektrolyten führte Hübner 1948 in seiner Dissertation durch [2]. In den folgenden Jahren wurde das Verfahren technisch verbessert und in die industrielle Fertigung überführt. Seit den 1950er-Jahren wird das Verfahren am Markt angeboten. Es führte jedoch immer ein Nischendasein im Eloxal-Markt.

1.2 Heutige Bedeutung

Das Ematal-Verfahren wird von verschiedenen, hauptsächlich europäischen, Oberflächen-Spezialisten am Markt angeboten. Nach wie vor ist es ein Nischenverfahren, das jedoch für verschiedene spezifische Einsatzzwecke durchaus auch in der Großserien-Fertigung zum Einsatz kommt (z. B. Automobil-Industrie, Maschinenbau, Consumer-Werkzeugbau, etc.).

1.3 Verfahrensparameter

Das Ematal-Verfahren wird in einem Oxalsäure-Elektrolyten gefahren. Eine aus der Literatur stammende exemplarische Zusammensetzung des Elektrolyten besteht aus folgenden Inhaltsstoffen [3]:

- Kalium-Titan-Oxalat 40 g/l
- Borsäure 8 g/l
- Zitronensäure 1 g/l
- Oxalsäure 1,2 g/l

Der Elektrolyt wird bei einem tiefen pH-Wert (i.e. $< 2,0$) geführt, kann aber in einem weiten Temperatur-Range (25–70 °C) gehalten werden. Die Anodisation wird bei üblichen 2 A/dm² durchgeführt [3].

In der Praxis haben sich teilweise deutlich abweichende Werte von diesen ursprünglichen Literaturwerten durchgesetzt, v. a. um eine industrielle (d. h. weitgehend automatisierte) Fertigung zu ermöglichen.

2 Untersuchungen

2.1 Messungen

Es wurden verschiedene Eigenschaften zwischen Ematal (BWB-Standardverfahren, 12–18 µm Schichtdicke) und konventioneller GSX-Hartanodisation verglichen (d. h. im Schwefelsäure/Oxalsäure-Elektrolyten, mit Gleichstrom bei Temperaturen um

0 °C, Schichtdicke 30–40 µm). Die Untersuchungen wurden mit folgenden Legierungen durchgeführt:

- EN AW-6082 (AlSi1MgMn)
- EN AW-5083 (AlMg4,5Mn0,7)
- EN AW-6061 (AlMg1SiCu)
- EN AW-2024 (AlCu4Mg1)
- EN AW-7075 (AlZn5,5MgCu)
- EN AW-5005 (AlMg1)

Tab.1: Vergleich Ematal – konventionelle GSX-Hartanodisation

Eigenschaft	Legierung	GSX	Ematal
<i>Scheinleitwert [$\mu\text{S}/\text{cm}$] (gem. ISO 2931)</i>	6082	82	30
	5083	43	18
	6061	106	29
	2024	47	36
	7075	238	53
	5005	73	92
<i>Taber-Test [mg] (nach ASTM-D4060)</i>	6082	34	26
	5083	22	36
	6061	17	27
	2024	16	129
	7075	17	23 (Durchbruch)
	5005	55	46
<i>Oberflächenenergie [mN/m] (mittels genormten Messtinten)</i>	6082	38	38
	5083	44	38
	6061	38	38
	2024	–	44
	7075	38	40

	5005	40	40
<i>Chemikalienbeständigkeit gegenüber HCl und NaOH</i>	6082	gut	sehr gut (NaOH gut)
	5083	gut	sehr gut
	6061	gut	gut
	2024	-	mittel
	7075	gut	gut
	5005	gut	gut
<i>Rauheit R_a und R_z bei einer Ausgangsrauheit von $R_a \sim 0,1$ und $R_z \sim 0,7$ (nach DIN EN ISO 4287, mittels Rauheitsmessgerät DIAVITE, DH-8/VH)</i>	6082	0,288 2,02	0,258 1,70
	5083	0,486 2,98	0,284 1,92
	6061	0,183 1,09	0,141 0,92
	2024	-	0,313 1,55
	7075	0,362 2,14	0,175 1,10
	5005	0,225 1,49	0,142 0,78
<i>Durchschlagspannung [$V/\mu m$] (nach MIL-DTL-81706B)</i>	6082	34	54
	5083	28	37
	6061	25	78
	2024	-	58
	7075	33	52
	5005	37	85

2.2 REM-Bilder

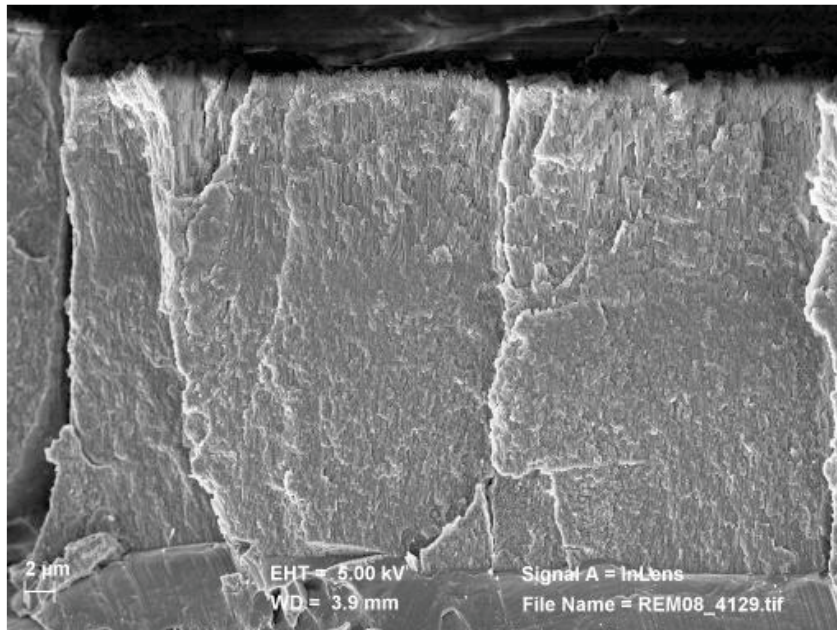


Abb. 1: REM-Bild einer Ematal-Schicht, die Bildbreite entspricht 30 µm.

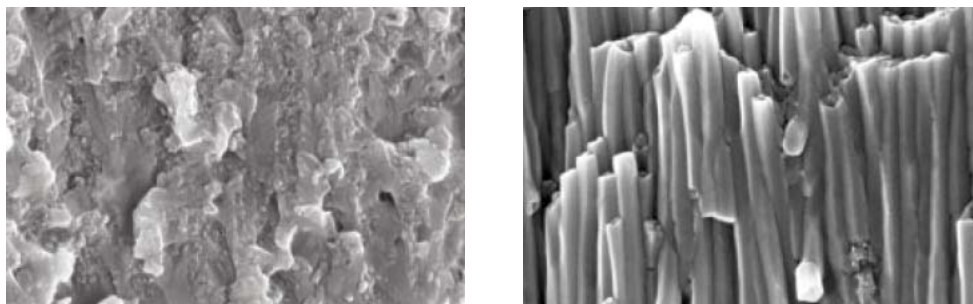


Abb. 2: Vergleich von REM-Bildern von Ematal und GSX, die Bildbreite entspricht 600 nm.

3 Auswertung

Die Messungen in Tabelle 1 zeigen, dass Ematal in vielen Eigenschaften der klassischen GSX-Hartanodisation überlegen ist. So ist der Scheinleitwert – welcher als qualitative Messgröße für Aussagen zur Korrosionsbeständigkeit herangezogen wird – bei Ematal bis auf eine Ausnahme deutlich tiefer, somit die Beständigkeit besser. Die Messgrößen zur Oberflächenenergie bestätigen zudem eine eher tiefe Oberflächenenergie, welche sich aber im gleichen Bereich wie beim GSX befindet. Die Chemikalienbeständigkeit in Tabelle 1, wie auch hier nicht dokumentierte Tests in der

Salzsprühkammer, untermauern diese Aussage. Auch impedanzspektroskopische Messungen mit vergleichbaren titanhaltigen Elektrolyten zeigen eine robustere Schicht gegenüber korrosivem Angriff [4].

In der Verschleissfestigkeit, welche mittels Taber Abrazor gemessen wird, zeigt sich ein heterogenes Bild. Während sich bei häufig verwendeten Standard-Legierungen (z. B. 6082) eine leicht bessere Beständigkeit zeigt, ist Ematal vor allem bei den kupferhaltigen Legierungen, die häufig im Flugzeugbau verwendet werden (7075 und 2024), dem herkömmlichen GSX-Verfahren unterlegen.

Bei der Durchschlagsspannung hingegen ist das Bild eindeutig: Ematal bietet hier eine deutlich bessere Isolation.

Die REM-Bilder zeigen eine deutlich feinere Struktur der Ematal-Schicht im Vergleich zur klassisch porenförmig ausgebildeten GSX-Schicht. Dies zeigt sich auch in der Haptik: Teile, die mit Ematal beschichtet sind, werden von vielen Leuten als angenehmer, weil feiner anzufühlen, bewertet.

Literatur

- [1] Schenk, M. (1937): *Verfahren zur Herstellung opaker Schutzschichten auf Aluminium und seinen Legierungen*. Schweiz. Patent Nr. 182415, Klasse 44a, 1936 (Hauptpatent), bzw. Patent Nr. 188228 und 188229, Klasse 44a (Zusatzpatente).
- [2] Hübner, W. W. G. (1948): *Die anodische Oxydation des Aluminiums in verschiedenen zusammengesetzten Oxalsäurelösungen*. Dissertation ETH Zürich, <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-000099143>.
- [3] Hübner, Schiltknecht (1965): *Praxis des anodischen Oxidierens von Aluminium*, Düsseldorf.
- [4] Kassner, S.; Tittes, K. (2009): *Untersuchungen zur anodischen TiO_x-Mitabscheidung beim Anodisieren von Al-Substraten*, 5. Thüringer Grenz- und Oberflächentage.
- [5] BWB-Gruppe (2009): *Ematal – eine feine Sache*, siehe http://www.bwb-group.com/docs/downloads/informationen-broschuere/Flyer_Ematal_3-3-09.pdf.

***In-operando* Untersuchung bei der plasmaelektrolytischen Oxidation**

Voigt, K.; Lämmel, C.; Schneider, M.

Abstract

Untersucht wurde die Wärmeentwicklung im Aluminium während der plasmaelektrolytischen Oxidation (PEO). Dazu wurde mit Hilfe von Thermoelementen die Temperatur an der Rückseite eines Aluminiumbleches und im Elektrolyten während stromkontrollierter PEO gemessen. Die Untersuchungen wurden bei unterschiedlichen Stromdichten jedoch gleicher umgesetzter Ladung durchgeführt. Sowohl das Erreichen der Zündspannung für die plasmaelektrolytische Entladung als auch der zeitliche Verlauf der Wärmeentwicklung hängen von den angewandten Stromdichten ab. Außerdem weisen die Ergebnisse auf eine Ortsveränderung der wichtigsten Wärmequelle hin, die zeitlich mit dem Erreichen der Zündspannung korreliert.

1 Einleitung

Aluminium- und Magnesium-Legierungen erfahren aufgrund ihrer Festigkeit und gleichzeitig geringen Dichte eine immer stärkere Anwendung im Maschinen- und Fahrzeugbau sowie der Luftfahrtindustrie. Aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften und hohen Reaktivität benötigen sie jedoch unter vielen Einsatzbedingungen einen zusätzlichen Korrosionsschutz. Ist dazu noch ein hoher Verschleißschutz im Einsatz notwendig, bieten sich keramische Schutzschichten als Oberflächenmodifikation an. Neben thermischen Spritzschichten haben sich in den vergangenen Jahren plasmaelektrolytische Anodisierschichten als geeignete Methode zur Keramisierung von Oberflächen und der Verbesserung des Korrosions- und Verschleißschutzes etabliert. Neben vielen Vorteilen ist ein Nachteil des Verfahrens allerdings der hohe Energieeinsatz. Üblicherweise kommen Spannungen von 150 V–800 V und Stromdichten von 5–20 A/dm² zur Anwendung [1]. Dies und die Tatsache, dass der eigentliche Schichtbildungsprozess thermochemischer Natur ist, der letztlich zu Auf- und Umschmelzvorgängen am System Substrat/Schicht führt, lässt erwarten, dass

ein nicht unwesentlicher Wärmeeintrag in den Werkstoff hinein stattfindet. Bisher wird in der Literatur kaum über Temperaturkontrolle während der PEO berichtet bzw. diese als wenig relevant eingestuft [2]. Offensichtlich ist damit jedoch, ähnlich wie beim konventionellen Anodisieren eher die Kontrolle der Badtemperatur gemeint. In der vorliegenden Studie gehen die Autoren davon aus, dass eine prozessbegleitende Temperaturmessung (*in-operando*) vor allem dann zusätzliche Informationen liefert, wenn diese nahe an der Wärmequelle stattfindet und somit auch ein enger zeitlichen Zusammenhang zwischen den Teilprozessen bei der PEO und dem daraus resultierenden Wärmeeintrag hergestellt werden kann.

2 Experimentelles

Als Probenmaterial wurde technisch reines Aluminium (AA 1050) in Form eines gewalzten Bleches ($d = 1\text{ mm}$) verwendet. Vor der PEO wurde das Blech mit Aceton gereinigt und mit deionisiertem Wasser abgespült. Die PEO-Versuche wurden in einem Becherglas ($V = 600\text{ ml}$) durchgeführt, welches für die Versuche in einen Kryostaten (RE207) mit zugehörigem Kontrollkopf (E200) der Firma LAUDA gestellt wurde, um den Elektrolyten zu kühlen. Der Elektrolyt bestand aus einer wässrigen Lösung von 2 g/l Kaliumhydroxid und $3,48\text{ g/l}$ Natriummetasilikat Pentahydrat ($\text{pH} = 12,45$). Um eine ausreichende Umwälzung des Elektrolyten zu gewährleisten, wurde ein Überkopfrührer (Overhead Stirrer – ES) der Firma VELP Scientifica eingesetzt. Als Gegenelektrode diente ein platinisiertes Titannetz und ein Probenhalter aus Polymethylmethacrylat (PMMA) fixierte die Arbeitselektrode. Der Probenhalter besaß einen rechteckigen Ausschnitt, wodurch die frei zugängliche Oberfläche der Arbeitselektrode genau definiert war. Diese 2-Elektrodenanordnung wurde mit einem Labornetzteil (EA-PS 8720-15 2U) der Firma EA ELEKTRO-AUTOMATIK GMBH & CO. KG verbunden. Ein Miniatur-Mantel-Thermoelement vom Typ K befand sich dabei auf der vom Elektrolyt abgewandten Seite der Probe und ein weiteres Miniatur-Mantel-Thermoelement befand sich an der Gegenelektrode um die Elektrolyttemperatur zu ermitteln.

3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt eine dynamisch aufgenommene Stromdichte-Spannungskurve am AA1050 im oben beschriebenen Elektrolyten. Der Kurvenverlauf ist den in der Literatur beschriebenen sehr ähnlich [3–5]. Die Kurve lässt sich dabei in drei charakteristische Bereiche unterteilen (I-III). Im Bereich I kommt es mit steigender Spannung und damit steigender Feldstärke zu konventioneller anodischer Oxidschichtbildung. Das sich daran anschließend ausbildende Stromplateau (Bereich II) deutet auf eine nur geringfügige Überlagerung der Oxidbildung durch Korrosion. Das Schichtwachstum folgt weitgehend dem Hochfeldmechanismus [6]. Ab einer Spannung von ca. 200 V werden im Bereich II Lumineszenzerscheinungen an der Probenoberfläche beobachtet. Nach Erreichen der Durchbruchfeldstärke kommt es im Bereich oberhalb von 375 V zu ersten Entladungserscheinungen und die Zündspannung wurde bei ca. 405 V festgestellt. Bei dieser Spannung wurde eine Stromdichte von ca. 30 mA/cm² gemessen. Nach dem Einsetzen der eigentlichen plasmaelektrolytischen Oxidation steigt der Strom mit weiter steigender Spannung steil an und der PEO-Prozess wird intensiviert.

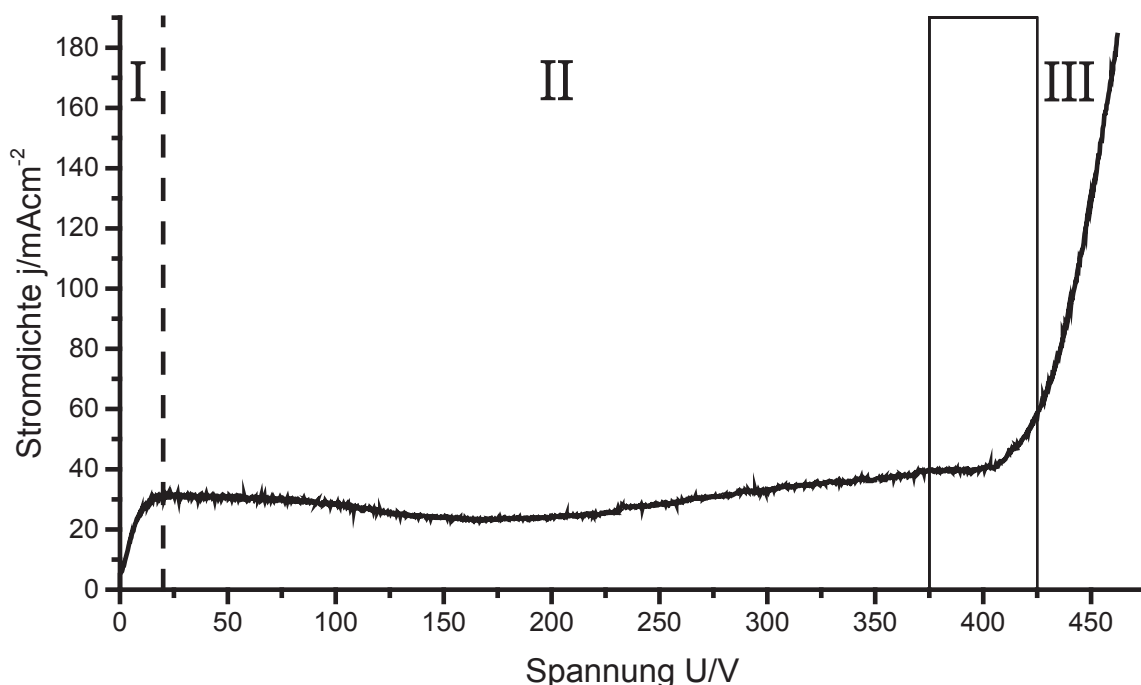


Abb. 1: Stromdichte-Spannungs-Kurve ($dU/dt=2V/s$).

Im Folgenden wurden stromkontrollierte Versuche mit vier verschiedenen Konstantstromdichten durchgeführt, wobei für alle Bedingungen die umgesetzte Ladung 550 C betrug. Die Versuchszeit wurde entsprechend angepasst.

In Abb. 2 sind die Spannungsantworten (Abbildung 2a) sowie die aus der Elektrolyt- und Proben temperatur ermittelten Temperaturdifferenzen ΔT über der umgesetzten Ladung aufgetragen (Abbildung 2b). Die Abbildung 2a zeigt, dass die Spannungsantworten für die drei höchsten der gewählten Stromdichten einen sehr ähnlichen Verlauf haben. Zuerst steigt die Spannung bis zur Zündung des Plasmas schnell an. Dabei ist die Zündspannung nahezu unabhängig von der angelegten Stromdichte. Die Zeit, bzw. die bis zum Erreichen der Zündspannung umgesetzte Ladung, ist dagegen von der eingestellten Stromdichte abhängig. Je höher die angelegte Stromdichte desto weniger Ladung muss in das System eingebracht werden bis es zur Zündung kommt. Nach der Zündung des Plasmas steigt die Spannung bis zum Ende der Versuche nur sehr langsam an. Diese Spannungsverläufe sind typisch für die PEO und wurden in der Literatur bereits beschrieben [7]. Der Versuch mit der kleinsten angelegten Stromdichte (18 mA/cm^2) zeigt dagegen einen deutlich anderen Verlauf. Bis zu einer Ladung von ca. 50 C steigt die Spannung nur schwach an. Oberhalb von ca. 50 C steigt die Spannung sprunghaft auf 200 V an. Oberhalb von ca. 200 C kommt es zu einem weiteren nunmehr kontinuierlichen Anstieg der Spannung bis zum Ende des Experiments. Die Zündspannung wird in diesem Versuch erst ab einer umgesetzten Ladung von ca. 530 C erreicht. Die unterschiedlichen eingebrachten Ladungen bis zur Zündung des Plasmas legen den Schluss nahe, dass eine kritische Schichtdicke durch konventionelle anodische Oxidation erreicht wird, bevor es infolge des dielektrischen Durchbruchs und der Ionisation von anodisch gebildetem Sauerstoff vor der Elektrode zu Plasmaentladungen kommt. Da im vorliegenden pH-Bereich immer von parallel ablaufender chemischer und feldgestützter Auflösung der Oxidschicht auszugehen ist, hat die Kinetik dieser Prozesse im Vergleich zur Oxidschichtbildungskinetik einen Einfluss auf die Gesamtwachstumsrate der Oxidschicht. Da mindestens die chemische Rücklösung langsam im Vergleich zur Oxidbildung ist, erscheint es plausibel, dass die Gesamtschichtdicke bei höheren Stromdichten schneller steigt.

Die Temperaturmessungen sowohl des Elektrolyten als auch der Probe zeigten teilweise eine sehr starke Wärmeentwicklung. Während einiger Versuche wurden im Elektrolyt Temperaturerhöhungen bis zu 50 K gemessen. Die Erwärmung des Elektrolyten hing dabei stark von den eingestellten Stromdichten ab. Die unterschiedliche Erwärmung erschwert die Vergleichbarkeit der Temperaturen, die an der Probe

gemessen wurden, da die einzelnen Wärmeübergänge von Probe und Elektrolyt bzw. dem experimentellen Aufbau schwer zu erfassen sind. Daher wird für eine bessere Vergleichbarkeit der Proben untereinander die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Elektrolyt betrachtet. Der Verlauf der Temperaturdifferenzen (Abb. b) zeigt analog zur Spannungsantwort für die angelegten Stromdichten von $j = 37 \text{ mA/cm}^2$, $j = 74 \text{ mA/cm}^2$ und $j = 110 \text{ mA/cm}^2$ untereinander ein sehr ähnliches Verhalten. So steigt die Temperaturdifferenz am Anfang bis zu einem Maximum stark an und klingt danach exponentiell ab. Die Kurven nähern sich asymptotisch dem Wert $\Delta T = 0$. Das Maximum der Temperaturdifferenz des jeweiligen Versuchs fällt dabei mit dem Erreichen der Zündspannung zusammen. Da der Strom konstant gehalten wurde, spiegelt die Spannungskurve näherungsweise den Kurvenverlauf der elektrischen Leistung wider. Unter der Annahme, dass die elektrische Leistung hauptsächlich in einen Joule'schen Wärmefluss umgesetzt wird, kann dieser aus dem Verlauf abgeschätzt werden. Bei dem Versuch mit einer angelegten Stromdichte von $j = 18 \text{ mA/cm}^2$ ähnelt sich die Graphenform der Temperaturdifferenz und der Spannung. So verändert sich die Temperaturdifferenz bis zu einer Ladung von 50 C kaum und steigt danach sprunghaft an. Auch die lokalen Minima bei ca. 75 C und 200 C in der Spannungskurve finden sich in der Temperaturdifferenz wieder. Auch in diesem Versuch erreichte die Temperaturdifferenz das Maximum mit Erreichen der Zündspannung. Die Autoren gehen davon aus, dass bis zum Erreichen der Zündspannung ein Großteil der elektrischen Leistung beim konventionellen anodischen Oxidwachstum in der Sperrschicht an der Grenzfläche Metall-Oxid in Joule'sche Wärme umgesetzt wird. Mit der Zündung des Plasmas an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt verschiebt sich der Ort der hauptsächlich Wärmeentwicklung an eben jene, da nun die plasmachemische Entladung die Hauptwärmequelle darstellt. Somit ändern sich auch die Wärmeflüsse was zu einer Reduzierung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Elektrolyt führt, obwohl die eingebrachte elektrische Gesamtleistung weiter ansteigt.

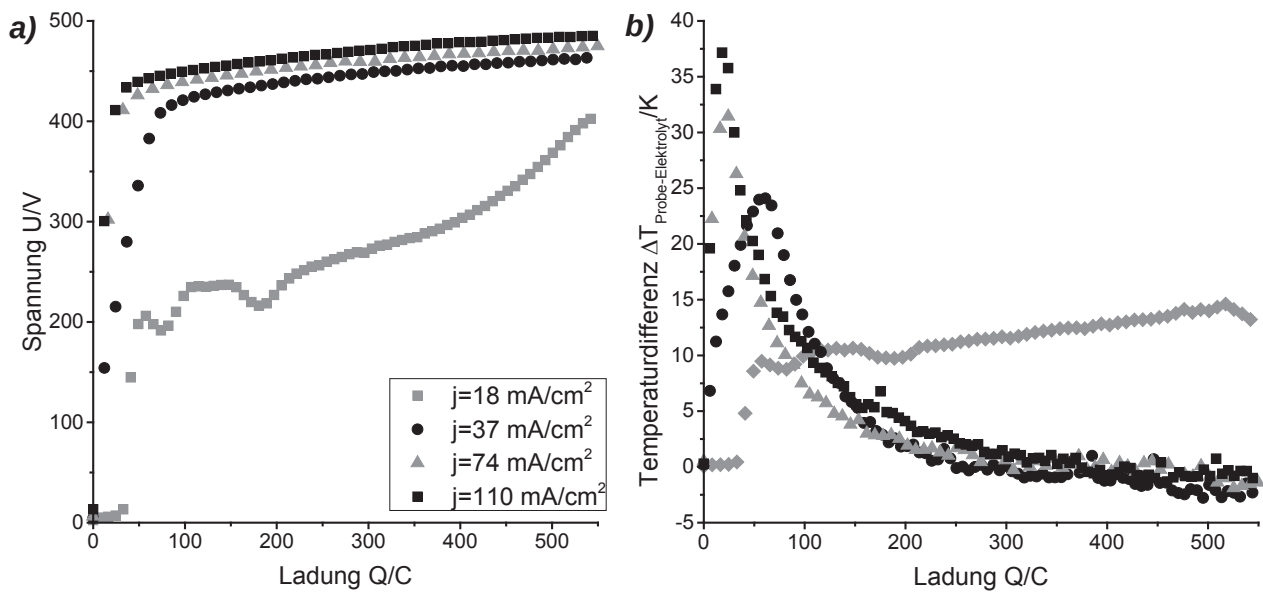


Abb. 2: Spannungsverlauf a) und Temperaturdifferenz b) während der konstantstromkontrollierten PEO bei verschiedenen Stromdichten.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurde die Möglichkeit der *in-operando* Temperaturuntersuchung während der Oxidbildung mittels plasmaelektrolytischer Anodisation untersucht. Die plasmaelektrolytische Oxidation wurde mittels konstantstromkontrollierten Experimenten bei unterschiedlichen Stromdichten durchgeführt. Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass eine kritische Schichtdicke erreicht werden muss, um mittels eines dielektrischen Durchbruchs eine Ionisation anodisch entwickelten Sauerstoffs zu erzielen, der dann im Zuge der anschließenden Entladung zu einer thermochemischen Oxidbildung führt. Diese Prozesse gehen unter erheblicher Wärmeentwicklung vonstatten. Dabei verschiebt sich der Ort der maximalen Wärmebildung von der Phasengrenze Metall/Oxid mit Einsetzen der plasmaelektrolytischen Oxidation an die Phasengrenze Oxid/Elektrolyt.

Literatur

- [1] Jiang, B. L.; Wang, Y. M. (2010): H. Shandong (Ed.), *Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys, in surface engineering of light alloys*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK.
- [2] Walsh, F. C.; Low, C. T. J.; Wood, R. J. K.; Stevens, K. T.; Archer, J.; Poeton, A. R.; Ryder, A. (2009): *Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys*. In: *Transactions of the IMF* 87, Nr. 3, S. 122-135.
- [3] Yerokhin, A. L.; Nie, X.; Leyland, A.; Matthews, A.; Dowey, S. J. (1999): *Plasma electrolysis for surface engineering*. In: *Surface and Coatings Technology* 122, 2-3, S. 73-93.
- [4] Kurze, P. (1992): *Herstellung, Charakterisierung und Anwendung von Al₂O₃ Schichten insbesondere auf Aluminium- und Eisenwerkstoffen*. Karl-Marx-Stadt, Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, Fakultät für Mathematik/Naturwissenschaften. Dissertation. 1982-03-05.
- [5] Curran, J. A. (2007): *Thermal and Mechanical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coatings*. Cambridge, University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy. Dissertation.
- [6] Lohrengel, M. M. (1993): *Mater. Sci. Eng R*, R11, 243.
- [7] Dehnavi, V.; Luan, B. L.; Liu, X. Y.; Shoesmith, D. W.; Rohani, S. (2015): *Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode*. In: *Surface and Coatings Technology* 269, S. 91-99.

Anodizing of aluminum for reverse plating metallic membranes

García, J.; Fahimi, M.; Niemann, A.; Vega, V.; Prida, V. M.; Uhlemann, M.; Schlörb, H. and Nielsch, K.

Abstract

Porous Anodic Alumina Membranes (PAAM's) can be used as templates for the fabrication of a wide range of nanomaterials. Fabrication of nanowires and antidot films have been found to be among the most potential uses of such templates. In this work, different types of PAAM's and their use as templates is reviewed. Moreover, nano-porous membrane like structure itself may be of great interest. For that reason, a technique where the PAAM's are used as molds for creating an inverse template is also presented. Such template is filled by electrochemical approaches, replicating therefore the shape of the initial PAAM but made of a different functional material.

1 Introduction

Porous Anodic Alumina Membranes (PAAM's) have been extensively used in a wide number of research fields. The self-organization phenomena occurring during the electrochemical anodization of Al make them interesting for application in industry due to the low costs related to this process. Although their direct application on filtering devices has been investigated [1, 2], plenty of publications explore their use as templates for the fabrication of diverse nanomaterial based devices for magnetic storage media [3,4], gas sensors [5] and supercapacitors [6], among others [7–9]. Within all these template assisted deposition methods, nanowire arrays and antidot films have been the most investigated topics [10–15]. Last type of nanomaterials are usually fabricated by means of a physical deposition method on the top side of the membrane, therefore replicating a porous structured film. However, such antidot films are usually very thin because thicker deposits would occlude the pores and the porous structure would not be reproduced by the film. Therefore, it is worth developing new type of templates in order to achieve thick antidot films and thus real 3D nanostructured

materials. Magnetic thick antidot films or magnetic membranes hereafter are of great interest since they can become magnonic crystals providing full control of spin waves propagation depending on the pore arrangement [16]. On the other hand, such a porous structure may decrease the thermal conductivity through phonon scattering, which is supposed to shed light on the efficiency of new generation thermoelectric materials.

In this work, we report on the fabrication of a poly-methyl methacrylate (PMMA) template using PAAM's as first molds to be replicated. The specific process flow for the fabrication of the polymeric membrane and their use as templates for the electrochemical deposition of metallic material is also addressed in this study.

Tab. 1: Anodization conditions and resulting geometrical properties of the membranes for different electrolytes

	T (°C)	V_{an} (V)	D_p (nm)	D_{int} (nm)	Porosity (%)
0,3 M H_2SO_4	1	25	26 ± 3	62 ± 4	16
0,3 M $(COOH)_2$	1-3	40	37 ± 4	102 ± 6	12
0,1 M H_3PO_4	0-1	195	220 ± 40	490 ± 30	18

2 Fabrication of PAAM's

Mild anodization: Fabrication of PAAM's has been carried out following the well-known two-step anodization process [17, 18] using high purity Al foils as starting material. Prior to anodization, the Al foils are degreased and electropolished in a solution containing 25 % vol. of perchloric acid and 75 % vol. of ethanol under a DC voltage of 20 V for 500 s. First anodization step is carried out in 0.3 M oxalic acid under a potentiostatic anodization voltage of 40 V at 3–5 °C. That voltage is applied for 24 h in order to ensure well organization of the pores at the end of the process. The alumina membrane produced in this step, with disordered pores, is then chemically etched in chromic acid at 80 °C for 2 h. Performing a second anodization step under same electrochemical conditions results in an ordered porous alumina membrane with pore diameter D_p and interpore distance D_{int} of around 40 nm and 105 nm, respectively. The

anodization time in this case was chosen as such 2 μm thick PAAM is achieved. The modification of the anodization conditions gives rise in a highly tunable membranes porosity, which is of great interest for the nanomaterials fabricated in this templates. The different standard anodization conditions of PAAM's are recorded in Table 1.

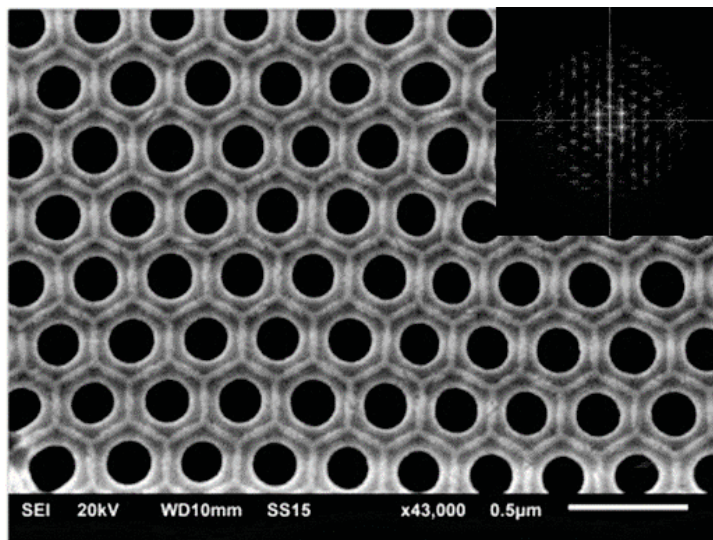


Fig. 1: SEM top view of a HA-PAAM anodized at 140 V and immersed in 5 wt % H_3PO_4 at 30 °C for 2.5 h. The inset shows the Fast Fourier Transform of the image revealing the high organization of the pores.

Hard anodization: Recent development of a new anodization technique for PAAM's, has brought a renewed interest on the industrial applications of this kind of systems. The hard anodized PAAM (HA-PAAM), offers short processing time (1–5 h compared to the 24 to 48 h typical for the MA), enhanced chemical and mechanical stability, and large range of available self-ordering conditions, in comparison with the mild anodization approaches [19]. This hard anodization consists of a single step process, performed in 0.3 M oxalic acid electrolytes containing 5 vol % of ethanol as anti-freezing agent at around 0–3 °C anodization temperature. The samples are firstly pre-anodized under mild conditions at 80 V during 15 min in order to create a protective oxide layer against the burning effect. Then, the anodization voltage is increased linearly at 0.08 V/s, reaching the hard anodization regime where the voltage is kept constant between 120–220 V.

It is worth mentioning that the growth rate of the alumina membrane in this regime is around 40 up to 80 $\mu\text{m}/\text{h}$, which is much higher compared to the 1 up to 3 $\mu\text{m}/\text{h}$ obtained under mild conditions. The dependence of the interpore distance on the anodization voltage follows a linear behavior $D_{\text{int}} = 2.4 \text{ nm}/\text{V}$ while the pore diameter

is almost constant at around 50–60 nm. In Figure 1, an example of a HA-PAAM anodized at 140 V and subsequent pore widening to open the barrier layer is shown.

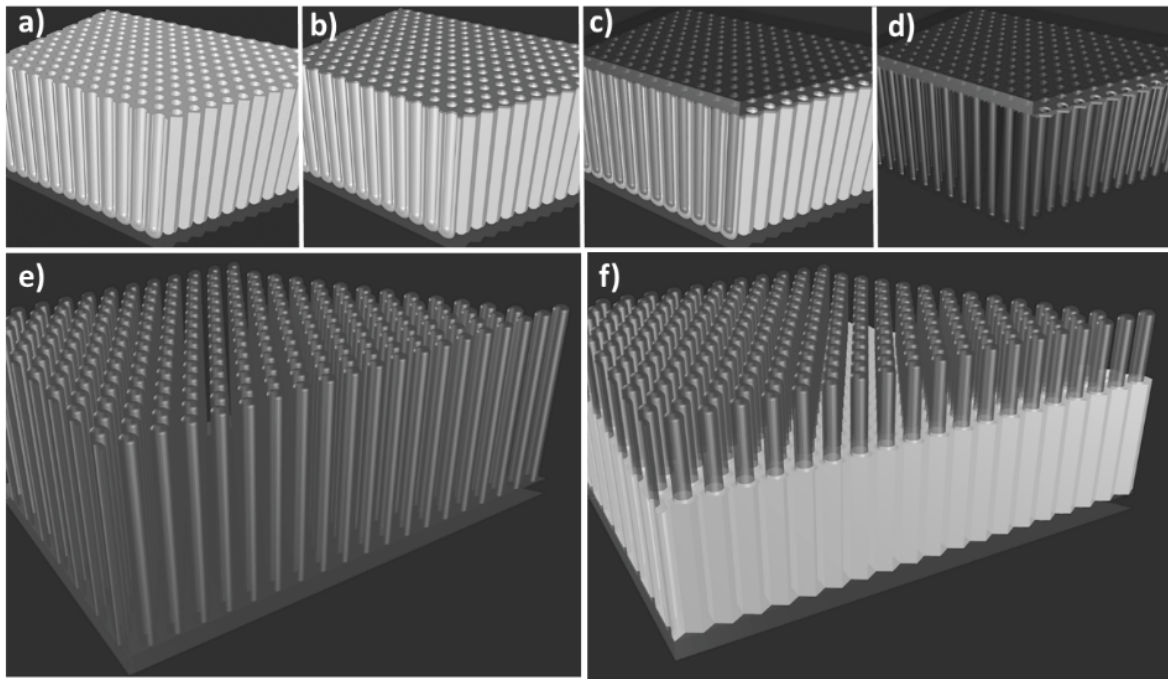


Fig. 2: Detailed process flow for the fabrication of metallic membranes involving the a) PAAM, b) top surface Au sputtering, c) infiltration of PMMA and d) Al and Al_2O_3 wet chemical etching. A descriptive image of the inverse PMMA template is shown in e) and resulting electrodeposition of the metallic membrane using previous template in f).

3 PAAM's as templates for nanowires electrodeposition

There are several methods to fill the nanopores of the membranes by means of electrochemical routes. Thinning barrier layer process by stepwise decreasing the voltage at the end of the anodization creates a dendritic structure that partially contacts the conductive Al substrate through the Al_2O_3 barrier layer. However, this process requires a pulsed electrodeposition process with a strong reverse potential pulse since the barrier layer is charged during the deposition pulse. The advantage of this method lies in the fact that no physical deposition methods are required to deposit a conductive layer at one side of the membrane and is the more convenient approach where complex Al shapes are anodized [20]. However, low filling factors and compositional and length inhomogeneities are obtained by this method. On the other hand, the

standard process for nanowire fabrication involves back side Al etching and wet chemical opening of the barrier layer, thus achieving a free standing membrane with opened pores at both sides. Then, one side of the membrane is metallized with a thin Au sputtered film. Since this layer is not enough to occlude the pores of the membrane, Au is then electrodeposited, blocking the pores and performing homogeneous nanocontacts, which are the starting point of the subsequent electrodeposited nanowires. The versatility of this method is well supported by the amount of different nanostructures that can be fabricated, from single element [21] and alloyed [22] nanowires to segmented [23] (barcode) and layered [24] nanowires, among others. Furthermore, by previous functionalization of the PAAM's by means of atomic layer deposition (ALD) of SiO_2 , core-shell nanowires can be performed, whose surface is protected against corrosion. This process allows to selectively etch the PAAM's in order to perform single free standing nanowires, which can be manipulated and, for instance, electrically contacted.

4 Fabrication of inverse PMMA templates

A detailed fabrication procedure of the PMMA templates is schematized in Figure 2. First of all, a thin Au layer is sputtered on the top surface of the PAAM that will be used as a seed layer in the electrodeposition of the metallic membrane in last steps, see Figure 2b. After this step, PMMA powder (Acros Organics) is dissolved in chloroform in three different concentrations (11 wt %, 16 wt % and 21 wt %) showing therefore different viscosities. Then, the highly diluted 11 wt % PMMA solution is firstly infiltrated into the PAAM in order to achieve good wettability of the small pores. However, such deposited PMMA film is too thin to be used as a free standing template, so subsequent infiltration of increasingly dense PMMA solutions has been done, Figure 2c. Moreover, the remaining aluminum is selectively etched in a copper(II) chloride and hydrochloric acid solution, exposing the bottom side of the PAAM and the barrier layer that still occludes the infiltrated pores. Last step to obtain the free standing PMMA template consists of the selective etching of the PAAM in 10 wt % phosphoric acid solution, Figure 2d. After this step, the resulting polymeric nanowire array, schematized in Figure 2e, can be used as template where the attached Au film acts as the seed layer for an electrochemical process. This process allows fabricating metallic membranes with tunable pores sizes and distributions that offer the possibility to control their functional properties.

References

- [1] Romero, V. et al. (2013): *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (9), p. 3556-3564.
- [2] Romero, V. et al. (2013): *J. Phys. Chem. C*, 117 (48), p. 25513-25518.
- [3] Sun, S.; Murray C. B.; Weller, D. (2000): *Science*, 287, p. 1989.
- [4] Liu, Q. F., et al. (2003): *J. Magn. Magn. Mater.*, 260, p. 151.
- [5] Kim, K. T.; Sim, S. J.; Cho, S. M. (2006): *IEEE Sensors Journal*, 6 (3), p. 509-513.
- [6] Iglesias, L., et al (2015): *Frontiers in Physics*, 3 (12).
- [7] Md Jani, A. M.; Losic, D.; Voelcker, N. H. (2013): *Progress in Materials Science* 58, p. 636-704.
- [8] Lin, C. C.; Yang, C. L. (2010): *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2), p. A237-A241.
- [9] Aguilera, A. et al. (2006): *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, p. 713-726.
- [10] X, Li. et al. (2009): *Nanoscale Res Lett*, 4, p.1015-1020.
- [11] Proenca M. P. et al. (2012): *Nanoscale Res Lett*, 7, p. 280.
- [12] Barnard, J. A. (1996); *Appl. Phys. Lett.*, 69, p. 2758.
- [13] Tripathy, D. et al. (2010): *Appl. Phys. Lett.*, 97, p. 042512.
- [14] Cowburn, R. P.; Adeyeye, A. O.; Bland, J. A. C. (1997): *Appl. Phys. Lett.* 70, p. 2309.
- [15] Béron, F. et al. (2011): *New Journal of Physics*, 13, p. 013035.
- [16] Neusser, S.; Grundler, D. (2009): *Adv. Mater.*, 21, p. 2927.
- [17] Masuda, H.; Fukuda, K. (1995): *Science*, 268, p. 1466.
- [18] Lee, W.; Park, S. J. (2014): *Chem. Rev.*, 114, p. 7487-7556.
- [19] Vega, V. et al. (2015): *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, p. 28682-28692.
- [20] García, J. et al. (2015): *J. Mag. Mag. Mat.*, 383, p.88-93.
- [21] Schlörb, H., et al. (2010): *Phys. Status Solidi B*, 247, p. 2364-2379.
- [22] Iselt, D. et al. (2013): *ECS Electrochemistry Letters*, 2, p. D13-D15.
- [23] García, J. et al. (2014): *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* 211 (5).
- [24] Niemann, A. et al. (2016): *Adv. Electron. Mater.*, 2, p. 1600058.

Appendix

Autorenverzeichnis

Berndt, Lissy

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte
Materialforschung IFAM, Bremen (D).....12

García Fernández, Javier

Leibniz-Institut für Festkörper - und Werkstoffforschung IFW, Leipzig (D)74

Göring, Petra

SmartMembranes GmbH, Halle (D)19

Kölle, Stefan

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA,
Stuttgart (D).....27

Lämmel, Christoph

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS,
Dresden (D).....34

Lohrengel, Manuel

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (D)6

Morgenstern, Roy

Technische Universität Chemnitz (D)40

Pfenninger, Marc

BWB-Holding Stans-Oberdorf (CH).....61

Voigt, Karsten

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS,
Dresden (D).....67

Vrublevsky, Igor

BSU Minsk (BLR)47

Zheludkevich, Mikhail

Helmholtz-Zentrum Geesthacht – Zentrum für Material- und
Küstenforschung (D)53

Dieser Band enthält die Beiträge des Symposiums „Anodisieren – Oxidschichten von hart bis smart“, das am 24. und 25. November 2016 am Fraunhofer IKTS in Dresden stattfand.

Die Schwerpunkte des Symposiums waren:

- Grundlagen des Anodisierens
- Anforderungen an Anodisierschichten aus Sicht der Anwender
- Anodisierschichten als Templates oder Membranen in der Nanotechnologie
- Plasmaelektrolytische Anodisation
- Anodisieren als Vorbehandlungsverfahren.

Auf dem Symposium diskutierten Grundlagenforscher und anwendungsorientierte Wissenschaftler, Ingenieure sowie kommerzielle Nutzer von Anodisierschichten und -prozessen.

Das Anodisieren wurde in den Vorträgen in seiner ganzen Breite abgebildet. Beginnend mit grundlagenorientierten Fragen zur anodischen Oxidschichtbildung behandelte ein großer Teil der Vorträge die gezielte Einstellung gewünschter Strukturen der Oxidschichten für spezielle Anwendungen im Korrosions- und Verschleißschutz, der Energietechnik sowie der Bio- und Nanotechnologie. Das Fazit: Die Anwendungsgebiete des Anodisierens haben sich deutlich erweitert. Dies zeigt das große Potenzial des Anodisierens bei der Suche nach besseren Werkstoffen und neuen Technologien.

ISBN 978-3-8396-1119-7

