

Neue Sol-Gel-Beschichtungen als Korrosions- und Verschleißschutz für NE-Metalle

New Sol-Gel Based Coatings as Corrosion- and Wear-Protection On Non-Ferrous Metals

S. Langenfeld, G. Jonschker und H. Schmidt

Es wurde ein neuer Beschichtungswerkstoff auf Basis von anorganisch-organischen Kompositen zum Schutz von Metalloberflächen, besonders von Aluminium entwickelt. Das Beschichtungsmaterial wurde über den Sol-Gel-Prozeß synthetisiert, ausgehend von Epoxy-funktionalisierten Alkoxysilanen und aromatischen Diolen als Quervernetzer. Als Lösungsmittel wurden Alkohole und Glykolether verwendet.

Die Viskosität der Systeme wurde so eingestellt, daß sowohl Sprüh-, als auch Tauch- und Flut-Beschichtungen durchgeführt werden konnten. Sie lag zwischen 7 und 55 mPa·s. Nach dem thermischen Verdichtungsprozeß bei 100–220 °C wurden transparente Beschichtungen mit ausgezeichneter Haftung auf Al-, Mg-, Zn- und Messing-Oberflächen (Gitterschnitt- und Tape-Test: Klasse 0) erhalten. Die Korrosionsfestigkeit beschichteter Aluminiumlegierungen (Al 99.5, AlMg3, AlMgSi1) wurde mit dem Salzsprühverfahren (DIN 50021) und dem CASS-Test (NaCl, CuCl₂·2H₂O, Essigsäure, pH = 3) geprüft und auch nach 3000 Stunden trat keine Unterwanderung der Grenzfläche Metall / Schicht auf. Ebenso wurde keine „Filiform“-Korrosion beobachtet. Messingproben zeigten nach 500 h Salzsprühnebel-Test weniger als 4 mm mittlere Unterwanderungsbreite. Darüber hinaus wurde die Abriebbeständigkeit der Proben überprüft. Die Schichten zeigten keine sichtbare Beschädigung nach Prüfung des Abriebes mit dem Reibradverfahren (1000 Zyklen, Räder: CS 10-F).

Es konnten stabile Dispersionen von organischen Farbpigmenten im transparenten Basissystem hergestellt werden, wodurch eine große Vielfalt farbiger Beschichtungen erhalten wurde.

1 Einleitung

Korrosion ist die Zerstörung von Werkstoffoberflächen durch chemische oder elektrochemische Reaktion mit ihrer Umgebung. Bei Gläsern findet dabei in sauren Medien eine Auslaugung von Alkali-Ionen durch Ionenaustausch, im Alkalischen eine Auflösung der Matrix unter Zerstörung des silikatischen Netzwerkes statt. Bei keramischen Materialien wird die Korrosion hauptsächlich an Korngrenzen initiiert und es folgt eine Degradation der Mikrostruktur bis hin zur Auflösung der Keramik, beispielsweise in Glas-Schmelzen. Die Korrosion von Metallen ist in der Regel mit einer Oxidation verknüpft. Aufgrund ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe sollten Metalle wie Magnesium, Aluminium und Zink in der Atmosphäre unter dem Einfluß von Sauerstoff oder Wasser einer raschen Korrosion unterliegen. Durch Bil-

A new composite coating material has been developed for the protection of non-ferrous alloys (e.g. aluminum, magnesium, zinc and brass). The coating materials were prepared by the sol-gel process from epoxyalkoxysilanes and aromatic diols to act as crosslinking agents. As solvent, alcohols and glycol ethers have been used.

The viscosity of the system (7–55 mPa·s) was established in a way to be used in spray, dip or flow coating processes. The transparent coatings were cured at T = 100–220 °C. In corrosion tests, 3000 hours salt-spray climate and 240 hours CASS-test = Copper chloride and Acetic acid added Salt Spray, no infiltration of the metal-coating interface and no „filiform-corrosion“ on Al99.5, AlMg3 and AlMgSi1 was observed. Brass samples showed less than 4 mm extension of a scribe after 500 hours salt-spray-test. The coatings showed no visible traces of abrasion after 1000 cycles taber abrader test and an excellent adhesion (cross cut and tape-test: grade 0). The transparent basic systems were pigmented by 5–10 wt. % of colored organic pigments to obtain all kind of colored coatings.

dung einer fest anhaftenden, zusammenhängenden, dünnen Schicht, bestehend aus Hydroxiden, Oxiden oder basischen Karbonaten dieser Metalle, kann abhängig von den Umgebungsbedingungen eine Passivierung erzeugt werden, die die Metalle vor weiterem Angriff und somit vor der Auflösung schützt. Solche Schutzschichten sind in der Regel sehr dünn und ihre Verschleißfestigkeit ist gering. In *Abb. 1* ist allgemein und schematisch ein Korrosionssystem dargestellt, das aus einem korrosiven Medium und einem Werkstoff (hier: Metall) besteht. Das korrosive Medium greift an der Grenzfläche zum Metall chemisch an und die dabei entstehenden Korrosionsprodukte können transportiert werden, wenn entsprechende Umgebungsbedingungen vorherrschen.

Sind die Eigenschaften des Systems bekannt, so lassen sich geeignete Schutzmaßnahmen ergreifen, z. B. durch Einsatz geeigneter, korrosionsbeständiger Legierungen.

Der einfachste Weg scheint zu sein, den Zutritt des Korrosionsmediums zur Werkstoffoberfläche durch eine hermetisch dichte Schicht zu verhindern (*Abb. 1*). In der Praxis wird dies durch verschiedene Methoden erreicht. Prinzipiell lassen sich zwei Gruppen des Oberflächenschutzes unterscheiden: anorganische Überzüge (z. B. Oxide, Metalle, Emails [1,2]) und

Vortrag: Workshop „Innovative Verfahren der Oberflächenvergütung von Leichtmetallen“ am 5. Juni 1997 in Essen während der 3. Internationalen Technologiemesse für Oberflächentechnik „OFTECH 97“.



Abb. 1. oben: Korrosionssystem bestehend aus Werkstoff (hier Metall) und korrosivem Medium (Atmosphäre, Wasser, Salze); unten: Korrosionsschutz durch Abtrennung des Mediums vom Werkstoff durch Einfügen einer zusätzlichen Phasengrenze.

Fig. 1. top: corrosion system containing metal and corrosive agents (water, salts); down: corrosion protection by separating the corrosive agents from the metal.

Polymer-Beschichtungen (z. B. Epoxid-, Urethan- und Acryllacke [3,4]).

Zu den anorganischen Überzügen [5,6] zählen die Oxide, die sich elektrochemisch entweder stromlos, galvanisch oder über PVD/CVD-Prozesse [1,7] erzeugen lassen. Sie werden in Schichten von 1–50 µm abgeschieden. Nachteile der oxidischen Überzüge sind ihre geringe Elastizität bzw. Flexibilität, die unter mechanischer und thermischer Belastung oder thermisch induzierter Spannung zu Rissen im Überzug und somit zum Versagen des Korrosionsschutzes führen kann und ökologische Aspekte beim Herstellungsprozeß. Metalle lassen sich galvanisch abscheiden oder wie die Emails über Aufschmelzen erzeugen, wobei die Voraussetzung für den Korrosionsschutz mit dieser Methode, die im Vergleich zum Grundmetall erhöhte Stabilität der abgeschiedenen Metallschicht im Korrosionsmedium ist.

Schutzschichten aus organischen Polymerlacken weisen zwar im Vergleich zu anorganischen Überzügen eine höhere Elastizität auf, wodurch Rißbildung weitestgehend vermieden werden kann, stellen jedoch aufgrund ihrer Permeabilität gegenüber dem Korrosionsmedium keine hermetisch dichte Schicht dar. Die Permeabilität P ist nach Gleichung (1) abhängig von der Löslichkeit S und der Diffusibilität D des Mediums im Werkstoff.

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

Da die Diffusibilität D direkt proportional zur Schichtstärke d ist (2), müssen – zur Verlängerung der Lebensdauer der Werkstoffe unter korrosiven Bedingungen – zum Teil sehr hohe Schichtstärken erzeugt werden ($> 100 \mu\text{m}$).

$$D \sim d \quad (2)$$

Zur Haftverbesserung zwischen organischen Schichten und dem Metall werden üblicherweise Konversionsschichten (Phosphatier-, Chromatier-Grund) auf das Metall aufgebracht. Neben ökologischen Problemen macht dies zusätzliche Prozessschritte notwendig. Ein weiterer Nachteil von Polymerschichten ist ihre Brennbarkeit.

Es liegt nun der Gedanke nahe, Werkstoffe herzustellen, die eine Kombination von anorganischen und organischen Bauprinzipien darstellen. Ziel ist dabei, die Vorteile beider Stoffklassen zu vereinen. In der Literatur sind solche Komposite (Abb. 2) inzwischen vielfach beschrieben [8–14].

Sie lassen sich mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses herstellen. Dabei wird, ausgehend von molekularen oder kolloidalen Ausgangsverbindungen über einen Hydrolyse- und Kondensationsschritt ein Sol erzeugt, das meist zur Herstellung von anorganischen Schichten herangezogen wurde [8]. Aufgrund der chemischen Reaktionsprinzipien bietet der Sol-Gel-Prozeß die Möglichkeit, organische Moleküle in anorganische Matrices einzubauen, um so anorganisch-organische Hybridwerkstoffe zu erhalten. Diese lassen sich entweder zu kompakten Bauteilen verarbeiten oder zu Beschichtungen verwenden. Solche multifunktionellen Werkstoffe finden zahlreiche Anwendungen u. a. im optischen Bereich oder als Verschleißschutz von Polymeroberflächen [15]. Anorganisch-organische Komposite, basierend auf Epoxid-funktionalisierten Alkoxysilanen und aromatischen Diolen, zeigten in früheren Untersuchungen korrosionsinhibierende Eigenschaften auf Reinaluminium [16,17]. Allerdings war die Korrosionsbeständigkeit und die Verschleißfestigkeit dieser Schichtmaterialien auf Legierungen anderer Zusammensetzung unter gleichzeitiger Erhöhung der Korrosionsbelastungen nicht ausreichend.

In dieser Arbeit werden daher, aufbauend auf dem Stand der Technik, Entwicklungen von anorganisch-organischen Kompositen als Korrosionsschutz von Metalloberflächen und die Ergebnisse von Korrosionsbelastungen und Verschleißprüfungen vorgestellt.

2 Experimenteller Teil

Die verwendeten anorganisch-organischen Komposite wurden nach folgender Vorschrift synthetisiert. Ausgehend von 3-

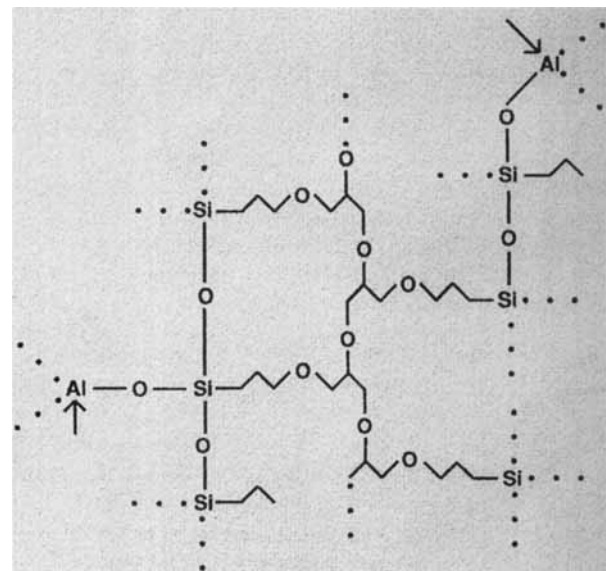


Abb. 2. Aufbau eines anorganisch-organischen Komposites.

Fig. 2. Structural principles of inorganic-organic composite materials.

Glycidyoxypropyltrimethoxysilan (GPTS) wurde zunächst die Hydrolyse mittels 0,1 normaler Salzsäure gestartet, wobei zwischen einem und drei Mol Wasser je Mol Silan eingesetzt wurden. Die Reaktionsmischung wurde zwischen zwei und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde eine kolloidale Lösung von Siliziumdioxid (5–15 Gew. % SiO_2 bezogen auf die Menge des Epoxy-modifizierten Silans) und die aromatische Diolkomponente (z. B. Bisphenol-A) unter Rühren zugegeben. Das molare Verhältnis zwischen Diol und Silan wurde zwischen 0,2 und 0,4 variiert. Schließlich wurde die Synthese durch die Zugabe eines alkalischen Katalysators (z. B. 1-Methylimidazol; 2–5 Gew. % bezogen auf die Menge des Silans) zur Einleitung der organischen Quervernetzung beendet.

Die Entfettung der zu beschichtenden Bauteile (Aluminium, Messing, Magnesium und Zink) erfolgte unter mild alkalischen Bedingungen mittels eines kommerziellen Reinigers (3 Gew. % P3-Almecco 18[®] der Fa. Henkel in deionisiertem Wasser) bei 50 °C in einem Badprozeß (Dauer: eine bis fünf Minuten). Im Anschluß wurden die Proben eine Minute unter fließendem, deionisiertem Wasser gespült und im Ofen bei 80 °C getrocknet. Nach der Beschichtung mittels Tauchen, Schleudern, Fluten, oder Sprühen wurden die Schichten im Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 100 °C und 220 °C gehärtet.

Zur Bestimmung der Viskosität wurde ein Rotationsviskosimeter der Fa. Haake, Karlsruhe eingesetzt. Die Schichtstärken wurden mit einem Profilometers der Fa. S.A.S. Technologies, Orleans, Frankreich ermittelt. Die Prüfung der Verschleißfestigkeit erfolgte mit Hilfe eines Taber[®]-Abraser-Prüfgerätes der Fa. Taber[®] Industries (Lieferant: Fa. Erichsen, Hemer). Die Korrosionsbelastung wurde in Salzsprühnebel-Klimaten der Fa. Erichsen und der Fa. Liebsch[®], Bielefeld durchgeführt. Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode (Hersteller: JOEL, Japan) verwendet.

3 Ergebnisse

3.1 Optimierung des Beschichtungssystems

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die aus dem Stand der Technik bekannte Synthese von anorganisch-organischen Kompositen basierend auf Epoxid-funktionalisierten Alkoxysilanen, kolloidalem SiO_2 und aromatischen Diolen. Die so hergestellten Beschichtungsmaterialien wurden zunächst – analog zu früheren Untersuchungen – per Tauchverfahren auf die gegen Korrosion und Verschleiß zu schützenden Metalle aufgebracht und bei 130 °C innerhalb von zwei Stunden ausgehärtet. Diese Schichtmaterialien zeigten jedoch auf den eingesetzten Legierungen, insbesondere auf AlMg₃, AlMgSi1 und Messing, keine ausreichende Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühstest (Schäden nach weniger als 1000 Stunden) und im CASS-Test (Schäden nach weniger als 100 Stunden). Daraus ergab sich die Notwendigkeit, die Korrosionsbeständigkeit zu optimieren.

Die makroskopischen Eigenschaften der Schichtwerkstoffe (Korrosions- und Verschleißbeständigkeit, Härte, Benetzung, Haftung, etc.) werden bestimmt von ihrer chemischen Struktur. Diese wird beeinflusst durch die Syntheseparameter (z. B. Zusammensetzung, Syntheseparameter wie Zeit, Wasser- und Katalysatorgehalt, Aushärtungstemperatur und -dauer). Da

die exakten Auswirkungen auf die Werkstoffeigenschaften schwer vorhersehbar sind, wurden die genannten Parameter systematisch variiert.

Im vorliegenden System bestehend aus GPTS, Kieselol und aromatischem Diol können zwei Vernetzungsprinzipien unterschieden werden: anorganische Polykondensation und organische Polyaddition.

3.1.1 Anorganische Polykondensation

Voraussetzung für einen guten Korrosionsschutz sind zunächst eine gute Benetzung des Beschichtungswerkstoffes, wenn er in Lösung aufgetragen wird und die Haftung der ausgehärteten Schicht auf dem Substrat. Da die anorganische Vernetzung über die Hydrolyse und Kondensation der SiOR- und SiOH-Gruppen verläuft, ist der H_2O -Zusatz von Bedeutung, da er diese Reaktion steuert. Der Zusammenhang zwischen den genannten Größen und den Eigenschaften der Beschichtung wurde durch systematische Variation der Wassermenge geprüft. Die Menge des eingesetzten Wassers wurde so variiert, daß H_2O /GPTS-Verhältnisse (r) zwischen 1 und 3 resultierten. Überschüssiges Wasser erhöht aufgrund seiner eigenen hohen Oberflächenenergie (ca. 70 mN/m) die Oberflächenenergie des gesamten Systems (25–29 mN/m). Dadurch wurde das Benetzungsverhalten negativ beeinflusst. Die beste Benetzung und Haftung ($\text{GT}=0$, $\text{TT}=0$) wurde bei $r=1,5-2$ gefunden. Dabei lag der Kondensationsgrad bei ca. 30 %, was darauf hindeutet, daß noch genügend Si-OR-Gruppen im System vorhanden sind, die chemisch an der Metalloberfläche anknüpfen können. Die Hydrolysezeiten betragen dabei 2–4 Stunden bei Raumtemperatur. Die Viskosität der Sole steigt mit der Hydrolysezeit an (bis 55 mPa·s nach 24 Stunden). Solche Sole ergeben nach dem Härten Schichtstärken von mehr als 30 μm , die zum Teil Ribbildung und verminderte Haftung zeigten. Die optimale Hydrolysedauer hinsichtlich Haftung und Ribfreiheit wurde mit 2–4 Stunden ermittelt. Dabei wurden Viskositäten von 10 ± 3 mPa·s erreicht. Nanoskalige, oxidische Partikel (kolloidales SiO_2) kondensieren über ihre SiOH-Gruppen mit GPTS und haben somit einen Einfluß auf die anorganische Struktur des Werkstoffes. Sie wurden eingesetzt, um die Härte der Schichten und den Diffusionskoeffizienten zu erhöhen. Bei einer Menge von 15 Masse % SiO_2 konnten Ritzhärten von mehr als 50 g (modifizierter Erichsen-Test) erzielt werden. Der Masseanteil an zugesetztem Kieselol hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die Viskosität der Sole.

Die trockenen Solfilme wurden nach dem Beschichten in einem Umlufttrockenschrank gehärtet. Aus den Literaturdaten geht hervor, daß bei einer Temperatur von 130 °C und einer Härtungsdauer von zwei Stunden gearbeitet wurde. Systematische Untersuchungen lagen nicht vor und die erzielten Verschleißdaten (s. o.) waren nicht ausreichend. Daher wurden auch diese Parameter systematisch variiert. Zu einer Abschätzung des Einflusses der Härtungsparameter auf die Schichteigenschaften wurden die Härtungstemperatur und die Härtungsdauer systematisch variiert. Niedrige Temperaturen (80 °C) führten selbst bei längeren Härtungszeiten (240 min) zu weichen, nicht vollständig ausgehärteten Schichten. Dies läßt sich auf die unter diesen Bedingungen nicht vollständig ablaufende anorganische Polykondensation zurückführen. Bei hohen Temperaturen (250 °C) wurden bei mittleren und langen Aushärtezeiten (> 30 min) Ribbildung und Gelbfärbung der Schichten beobachtet. Für die Ribbil-

Tabelle 1. Eigenschaften von Komposit-Schichten auf NE-Metallen in Abhängigkeit von den Härtungsparametern (Zusammensetzung: GPTS/H₂O/BPA = 1:1,5:0,4; 3 mol % 1-Methylimidazol; 5 Gew.% SiO₂; Auftragetechnik: Sprühen; Schichtstärke: 10 ± 3 μm).

Table 1. Properties of composite coatings on nonferrous metals in dependence on the curing conditions (composition: GPTS/H₂O/BPA = 1:1,5:0,4; 3 mole % N-methylimidazole; 5 wt.% SiO₂; coating technique: spraying; coating thickness: 10 ± 3 μm).

Metall	Härtungs- temperatur [°C]	Härtungsdauer [min]	Gewichtsverlust nach Taber Abraser [mg/100 Zyklen]	Ritzhärte [g]
AlMgSi1	100	240	0,4	30
AlMgSi1	100	120	0,9	5
AlMgSi1	160	240	1,0	7
AlMgSi1	160	45	0,1	25
AlMgSi1	220	60	0,3	5
AlMgSi1	220	20	0,2	30
AlMg3	100	240	0,8	4
AlMg3	100	120	3,5	10
AlMg3	160	240	0,2	10
AlMg3	160	45	0,1	10
AlMg3	220	60	0,1	25
AlMg3	220	20	0,1	50
Messing	100	240	0,6	3
Messing	100	120	3,0	1
Messing	160	240	0,2	25
Messing	160	45	0	30
Messing	220	60	0,3	15
Messing	220	20	0,2	40

und die Gelbfärbung ist vermutlich die Degradation des organischen Netzwerkes unter diesen Bedingungen verantwortlich, die zur Versprödung der Werkstoffe führt. Es zeigte sich im Rahmen dieser Untersuchungen, daß hinsichtlich Härte und Abriebbeständigkeit der Schichten, ein Optimum erreicht werden kann, wenn die Temperatur 220 °C und die Dauer 20 Minuten beträgt (Tabelle 1). Es konnte gezeigt werden, daß durch Erhöhung der Härtungstemperatur, die Härtung stark beschleunigt wird.

3.1.2 Organische Polyaddition

Die aromatischen Diolkomponenten reagieren während der Härtung mit den Epoxy-Gruppen des GPTS in einer Additionsreaktion. Als Katalysator wirkt dabei 1-Methylimidazol. Im Hinblick auf eine optimierte Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit der Schichten wurden Art und Menge der eingesetzten organischen Monomere in den im experimentellen Teil erwähnten Grenzen variiert. Die beste Benetzung und Haftung (Gitterschnitt- und Tape-Test: Klasse 0) wurde mit 0,2 Mol Bisphenol-A (BPA) pro Mol GPTS erreicht. Die höchste Verschleißfestigkeit (Gewichtsverlust nach 1000 Zyklen Taber Abraser; Räder CS-10F: < 0,2 mg) zeigten Systeme mit 0,4 Mol BPA pro Mol GPTS. Als Kompromiß zwischen Haftung

und Verschleißschutz wurde in den folgenden Experimenten 0,3 Mol BPA pro Mol GPTS eingesetzt. Die Variation der Menge an eingesetztem Vernetzungskatalysator hatte keinen Einfluß auf Haftung, Korrosions- und Verschleißbeständigkeiten der Schichten.

Die Auswahl der eingesetzten Lösungsmittel erfolgte unter Berücksichtigung der Vermeidung toxischer Emissionen und den Anforderungen bei der Aushärtung. Wenn Lösungsmittel mit einem gegenüber der gewählten Ofentemperatur sehr niedrigen Siedepunkt eingesetzt werden, verdampfen diese zu schnell und es kommt zu Verlaufsstörungen in den Schichten. Bei Aushärtetemperaturen bis 150 °C wurde Isopropylglykol (Sdp.: 142 °C), bei höheren Temperaturen (bis 220 °C) wurde Butylglykol (Sdp.: 170 °C) eingesetzt. Zusätzlich wurde Ethanol (Sdp.: 78 °C) zugesetzt, um die Schichten bereits bei Raumtemperatur fixieren zu können.

3.2 Korrosionstests

3.2.1 Beschichtungsverfahren

In den folgenden Untersuchungen wurde nur noch das optimierte System GPTS/H₂O/BPA/MI (molare Verhältnisse: 1:2:0,3:0,02 mit 15 Masse % SiO₂) verwendet. Als Substrate

wurden die Legierungen Al 99.5, AlMg3, AlMgSi1, Messing (CuZn63), Zink und Magnesium (AM50, AM20 und AZ91) herangezogen. Vor dem Beschichten wurden die Bleche unter mild alkalischen Bedingungen mittels eines kommerziellen Reinigers (3 Gew. % P3-Almeco 18® der Fa. Henkel in deionisiertem Wasser) bei 50 °C in einem Badprozeß (Dauer: eine bis fünf Minuten) entfettet. Die Bleche der genannten Legierungen wurden durch Sprüh- und Tauchverfahren beschichtet. Die Schichtstärke ließ sich sehr genau über eine mechanisierte Tauchbeschichtung einstellen. Sie hängt bei dieser Beschichtungsmethode nur von der Viskosität und dem Feststoffgehalt des Sols sowie der Ziehgeschwindigkeit ab [18]. Die erreichten Schichtdicken lagen zwischen 5 und 15 µm. In diesem Bereich waren Verschleißeigenschaften und Korrosionsbeständigkeiten unabhängig von der Schichtstärke. Die Sprühbeschichtung hat den Vorteil, daß hierzu nur sehr geringe Solmengen benötigt werden. Allerdings war die Schichtstärke bei diesem manuellen Prozeß nicht exakt reproduzierbar einstellbar ($15 \pm 5 \mu\text{m}$).

3.2.2 Verschleißfestigkeit

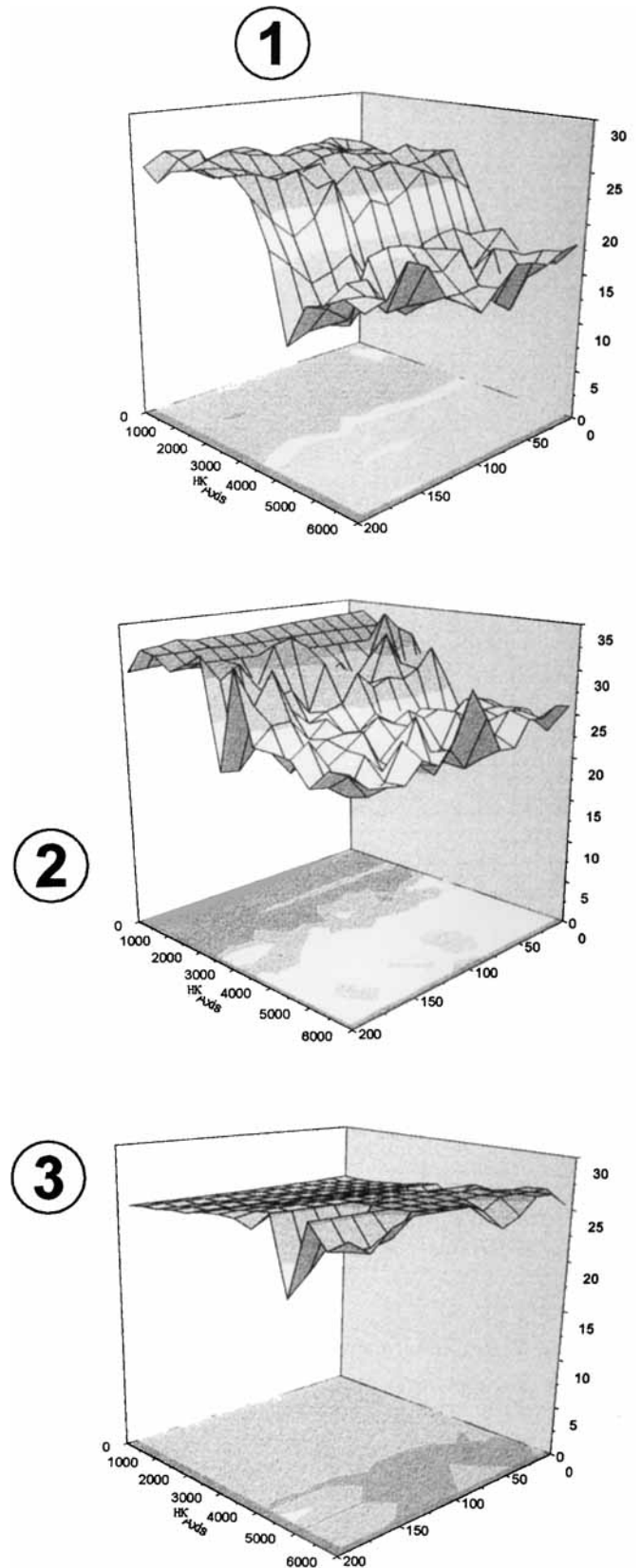
Die Ergebnisse der Verschleißuntersuchungen mittels Reibradmethode zeigt *Abb. 3*. Hier ist der Vergleich zwischen Überzügen, organischen Beschichtungen und Komposit-Schichten auf Blechen aus AlMg3 dargestellt. Während galvanisch erzeugte Oxidschichten (Schichtstärke 15 µm) bzw. Pulverbeschichtungen (80 µm) einen mittleren Gewichtsverlust von 0,5 mg / 100 Zyklen respektive 1,9 mg / 100 Zyklen aufweisen, beträgt dieser bei den Komposit-Schichten lediglich 0,1 mg / 100 Zyklen. Deutlich ist das Schadensbild anhand der Topographie der Oberfläche zu erkennen. Die Komposit-Schicht weist nach 1000 Zyklen keine makroskopisch sichtbaren Beschädigungen auf.

3.2.3 Korrosionsprüfungen

Abb. 4 zeigt drei verschiedene Aluminiumlegierungen, die jeweils halbseitig beschichtet wurden und anschließend für 120 Stunden im CASS-Test (Salzsprühnebel mit NaCl, CuCl₂ und Essigsäure; pH = 3) ausgelagert wurden. Die unbeschichteten Flächen weisen dramatische Schadensbilder auf, wobei es sich sowohl um Flächenkorrosion als auch um Lochfraßkorrosion handelt. Im Gegensatz dazu sind an den Beschichtungen keinerlei Schäden zu erkennen, woraus sich die hohe Schutzwirkung der Komposite gegenüber korrosiven Belastungen ergibt (*Abb. 4*).

Abb. 3. Topographie der Oberfläche nach Belastung mittels Taber-Abraser (1000 Zyklen, Räder: CS-10F, 500 g Auflagegewicht); zu erkennen ist jeweils die Hälfte der Spur der gummierten Korundräder; galvanischer Überzug auf AlMg3 mit einer Schichtstärke von 15 µm (Nr. 1); Pulverbeschichtung (80 µm) auf AlMg3 (Nr. 2); Komposit-Schicht (10 µm) auf AlMg3 (Nr. 3).

Fig. 3. Topographic map of the surface of AlMg3 after abrasion (1000 cycles taber-abrader; wheels: CS 10F; weight: 500 g); No. 1: galvanic coating (15 µ), No. 2: powder coating (80 µ), No. 3: composite-coating (10 µ).



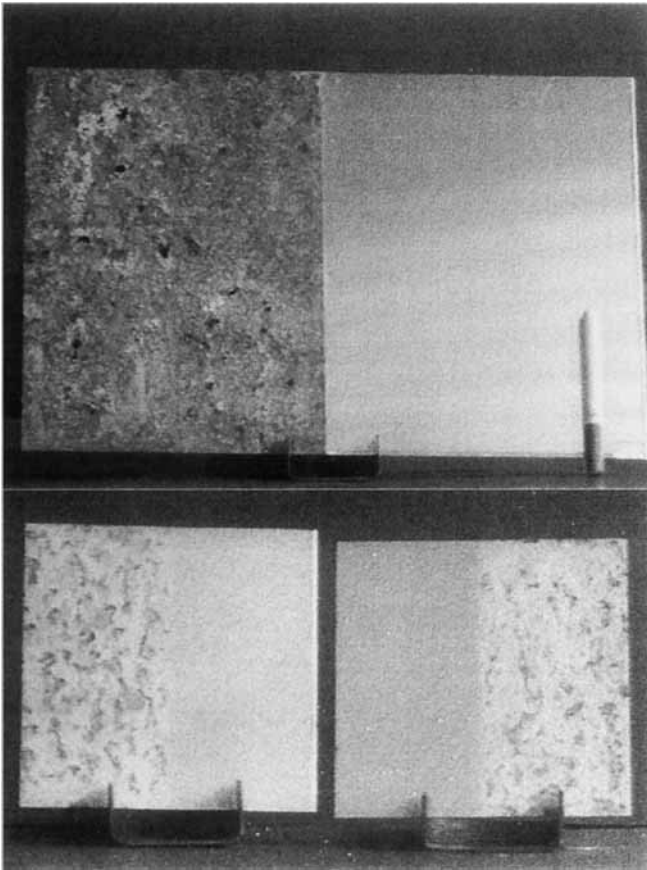


Abb. 4. Vergleich zwischen unbeschichteten und beschichteten Aluminiumlegierungen (oben: Al 99.5; unten links: AlMgSi1; unten rechts: AlMg3) nach 120 Stunden CASS-Test (Salzsprühnebel mit NaCl, CuCl₂ und Essigsäure; pH=3); Beschichtung: anorganisch-organischer Komposit in einer Dicke von 15 µm; auf den unbeschichteten Flächen ist Lochfraßkorrosion zu erkennen.

Fig. 4. Comparison of uncoated and composite-coated aluminum alloys (top: Al 99.5; left: AlMgSi1; right: AlMg3) after 120 hours of CASS test (salt spray, copper chloride, acetic acid, pH=3); coating thickness: 15 µm; corrosion can only be noticed in the uncoated area.

In *Abb. 5* ist hinsichtlich der Korrosionsstabilität der Vergleich zwischen einem kommerziellen Überzug (anodisiertes AlMgSi1; Stärke der Oxidschicht: 15 µm) und einer Kompositbeschichtung (Schichtdicke: 10 µm) auf der gleichen Legierung dargestellt. Auch hier ist die Überlegenheit des Kompositmaterials deutlich zu erkennen.

An künstlich erzeugten Beschädigungen der Schichten auf Al 99.5 ist selbst nach 1000 Stunden Salzsprühnebel-Belastung keine Unterwanderung der Schichten zu erkennen. Dies zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in *Abb. 6*.

Für die Aluminium-Legierungen AlMg3 und AlMgSi1 sind vergleichende Untersuchungen der mittleren Unterwanderung am Ritz nach Salzsprühnebel-Belastung zwischen anodisierten Überzügen und Komposit-Schichten durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in *Abb. 7* dargestellt. Je geringer die Unterwanderungsbreite W_b , desto besser ist die Unterwanderungsstabilität. Die hergestellten Komposit-Schichten weisen mit einer Unterwanderungsbreite von weniger als 0,5 mm

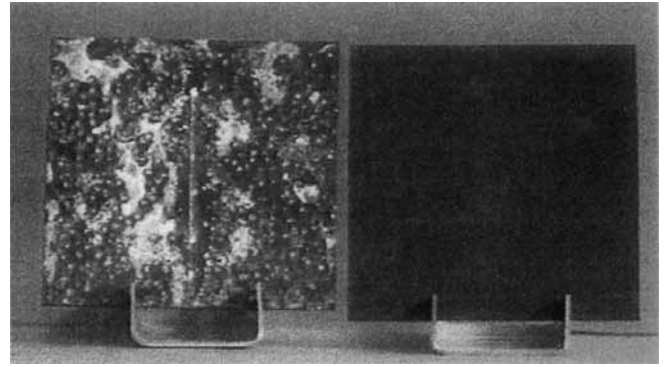


Abb. 5. Vergleich von kommerziellen Schutzschichten (links: galvanischer Überzug; Stärke: 15 µm) und Kompositsschichten (rechts: Schichtdicke: 10 µm) auf AlMgSi1 nach 240 Stunden CASS-Test (Salzsprühnebel mit NaCl, CuCl₂ und Essigsäure; pH=3).

Fig. 5. Comparison of commercial protective coatings (left: galvanic coating; coating thickness: 15 µm) and composite-coatings (right: film thickness: 10 µm) on AlMgSi1 after 240 hours CASS test (salt spray, copper chloride, acetic acid, pH=3).

nach 1000 Stunden Korrosionstest deutlich niedrigere Werte auf als die zum Vergleich mitgetesteten Bleche mit galvanischem Überzug (AlMgSi1: $W_b = 2,9$ mm; AlMg3: $W_b = 1,0$ mm).

4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß diese neuen anorganisch-organischen Kompositmaterialien, die mit

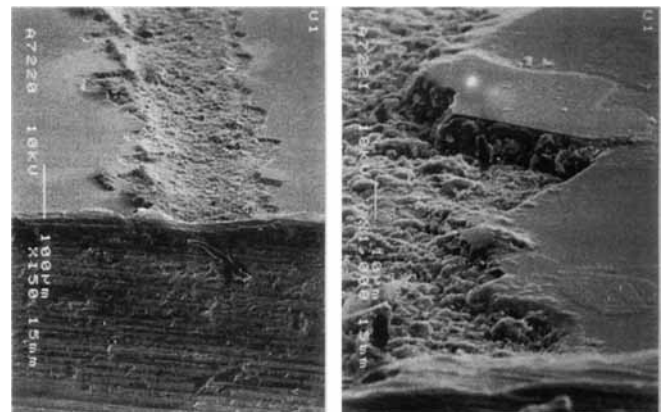


Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Aluminium-Blechtes (Al 99.5), das mit einer 10 µm dicken Kompositsschicht beschichtet ist; dargestellt ist eine künstlich erzeugte Beschädigung der Schicht bis zum Grundwerkstoff; die Breite des Ritzes beträgt ca. 200 µm; nach Beschädigung wurde die Probe 1000 Stunden im Salzsprühnebel ausgelagert; es ist keinerlei Unterwanderung am Ritz zu erkennen.

Fig. 6. Electron microscopy of a composite-coated aluminum sheet (Al 99.5) at an artificially generated scratch (width: 200 µm) after 1000 hours salt spray test according to German standard DIN 50021; film thickness: 10 µm; no scribe at the coating-metal-interface can be noticed.

Kosten für einen effektiven Korrosionsschutz von Metallen erwarten.

Literatur

1. H. Simon und M. Thoma, *Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe, Eignung, Verfahren, Prüfung*. Carl Hanser Verlag, München 1989.
2. A. Petzhold und H. Pöschmann, *Email und Emailiertechnik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1992.
3. D. Stoye, *Paints, Coatings and Solvents*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993.
4. J. Ruf, *Organischer Metallschutz*, Vincentz Verlag, Hannover 1993.
5. D. Grimme und J. Krüger, *Korrosionsschutz durch Beschichtungen und Überzüge auf Metallen*, WEKA-Verlag 1991.
6. H. Gräfen und D. Kuron, *Werkstoff und Korrosion* 20 (1969), 749–762.
7. D.S. Rickerby und A. Matthews, *Advanced Surface Coatings, A Handbook of Surface Engineering*. Chapman and Hall, New York 1991.
8. C.J. Brinker und G.W. Scherer, *Sol-Gel-Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing*, Academic Press, Boston 1990.
9. J.D. Mackenzie und D.R. Ulrich, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, John Wiley & Sons 1988.
10. J. Wen und G.L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8 (1996), 1667–1681.
11. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry und F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988), 65–76.
12. D.R. Uhlmann et. al., *Sol-Gel Optics, Proc. SPIE* 1328 (1990), 270–294.
13. H. Schmidt und H. Wolter, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990), 428–435.
14. H. Schmidt, *J. Sol-Gel Science and Technology* 1 (1994), 217–231.
15. R. Kasemann, H. Schmidt und E. Wintrich, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 346 (1994) 915–921.
16. G. Wagner, R. Kasemann, H. Schmidt, *VDI-Berichte* 917 (1992), 115–118.
17. H. Schmidt, E. Arpac, R. Kasemann und V. Gerhard, *Offenlegungsschrift DE 4338361 A1*, Deutsches Patentamt 1995.
18. I. Strawbridge und P.F. James, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986), 366–372.

Anschrift der Verfasser: *Dipl.-Chem. S. Langenfeld, Dipl.-Chem. G. Jonschker, Prof. Dr. H. Schmidt*, Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Im Stadtwald Geb. 43, D-66123 Saarbrücken

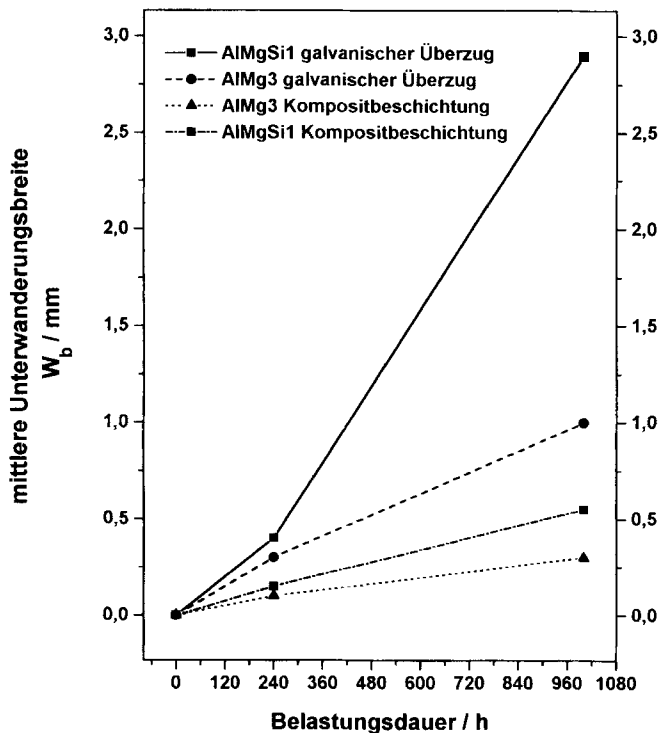


Abb. 7. Mittlere Unterwanderungsbreite W_b am Ritz in Abhängigkeit von der Belastungsdauer im Salzsprühnebeltest (DIN 50021); Vergleich von kommerziellem Oberflächenschutz (galvanischer Überzug; Stärke: $15\ \mu\text{m}$) mit Kompositbeschichtungen (Dicke: $10\ \mu\text{m}$) für verschiedene Al-Legierungen (AlMg3, AlMgSi1).

Fig. 7. Comparison of commercial protective coatings (galvanic coatings; thickness: $15\ \mu\text{m}$) and composite-coatings (thickness: $10\ \mu\text{m}$) on different aluminum alloys (AlMgSi1, AlMg3) concerning scribe expansion versus time after salt spray test according to German standard DIN 50021.

einfachen Methoden aufgebracht werden können, hinsichtlich Korrosions- und Verschleißschutz ähnlich gute, zum Teil sogar bessere Eigenschaften aufweisen als anorganische Überzüge und organische Beschichtungen. Der Vorteil dieser neuen Korrosionsschutz-Materialien ist, daß keine Vorbehandlungen, wie Phosphatieren oder Chromatieren, benötigt werden, um eine ausreichende Schutzfunktion zu erhalten. Die Schichtwerkstoffe lassen sich für dekorative Zwecke sowohl mit Pigmenten als auch mit löslichen organischen Farbstoffen einfärben. So können sowohl deckende als auch transparente Schichten erhalten werden.

5 Ausblick

Die Untersuchungen zeigen, daß mittels anorganisch-organischen Kompositen ein effizienter Korrosionsschutz für metallische Werkstoffe möglich ist und gleichzeitig eine hohe Verschleißfestigkeit erzielt werden kann. Die Nutzung einfacher, naßchemischer Auftragetechniken und die Tatsache, daß die Schichtmaterialien bereits in geringen Schichtdicken ihr volles Eigenschaftsprofil aufweisen, lassen relativ geringe