



Entwicklung korrosionsfester und dekorativer Oberflächen für Magnesiumlegierungen durch elektrochemische und plasmagestützte Vorbehandlungs- und Beschichtungsverfahren – KorrDeMag –

Förderkennzeichen:	IGF-239 / 3
Förderzeitraum:	1. März 2007 – 31. August 2009
Berichtszeitraum:	1. Januar 2008 – 31. Dezember 2008
Forschungsstelle 3:	Innovent e.V. Technologieentwicklung Jena
Projektleiter:	Dipl.- Ing. Jürgen Schmidt

Zwischenbericht

1 Verwendung der Zuwendung

Die Zuwendungsmittel sind bisher ausschließlich für Personalkosten verwendet wurden. Eine detaillierte Auflistung kann dem zahlenmäßigen Nachweis entnommen werden. Die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete erfolgte entsprechend der Zuwendung durch den Einsatz von 6 MM an wissenschaftlichen Mitarbeitern.

2 Ergebnisse im Einzelnen in Gegenüberstellung zu den Zielen

In Jena sind laut Vhb vier Arbeitspakete (AP J1 ... J4) zu realisieren:

➤ J1 Oberflächeneingangsanalyse

Untersuchung der zu behandelnden Oberflächen zur Anpassung der Prozessparameter



- J2 Chemische Vorbehandlung
Untersuchung unterschiedlicher Vor- und Nachbehandlungslösungen für die Erzeugung kontaminationsfreier und optisch einheitlich aussehender Oberflächen
- J3 Elektrolytische Vorbehandlung
Erschließung elektrochemischer Poliermethoden zur Einebnung von Mg- Oberflächen
- J4 Nachbehandlung
Untersuchung von Versiegelungsmethoden für temporär wirkenden Korrosionsschutz

Aus diesen Arbeitspaketen ergeben sich die hauptsächlichen Parameter bzw. Oberflächeneigenschaften, die durch diese Prozesse erreicht werden sollen

(Zielstellung):

Oberflächenrauheit nach Vorbehandlung:	$R_a \leq 0,2 \mu\text{m}$; $R_z \leq 1 \mu\text{m}$ nach DIN 4287, DIN 4288
Oberflächenglanz nach Vorbehandlung:	Hochglanz nach DIN 67530
Korrosionsbeständigkeit	: Salznebeltest 96 h nach DIN 50021, VDA 621-415

Als eine Abweichung in der Zielstellung hat sich die Ermittlung des Glanzgrades in der konkreten Bearbeitung erwiesen. Im Berichtszeitraum stellte sich heraus, dass die Messung des Glanzgrades auf Grund der kleinen Probenoberfläche, der teilweise noch vorhandenen Walzstruktur der Magnesiumbleche aus AZ31 bzw. der Gusstruktur der AZ91- und AM50- Gussplatten keine signifikanten Ergebnisse brachte. Es erschien dem Bearbeiterkollektiv sinnvoll, die Beurteilung des Glanzgrades über die Messung der Reflexionswerte im Wellenlängenbereich von 220 nm bis 1100 nm vorzunehmen. Erste Ergebnisse werden an den entsprechenden Stellen im folgenden Text vorgestellt.

Im angegebenen Berichtszeitraum wurden, auch im Hinblick auf die Kapazitätskorrekturen der Arbeitspakete J4 und J3 (siehe 1. Zwischenbericht), die Schwerpunkte wie folgt gesetzt:



- Weitere Verbesserung der chemischen Polierverfahren für Magnesiumknetlegierungen [J2]
- Chemische Vorbehandlung der Magnesiumgusslegierungen als Vorstufe zum elektrochemischen Polieren [J3]
- Elektrochemisches Polieren von Magnesiumgusslegierungen [J3]
- Erster Methodentest für Verfahren zur Nachbehandlung [J4]

Die bisher erreichten Ergebnisse der chemischen Politur von Magnesiumknetlegierungen des Typs AZ31 sollten hinsichtlich Glanzgrad (Reflexionseigenschaften) und Rauheit weiter verbessert werden.

Durch Zugabe von verschiedenen Glanzbildnern auf Basis von höherwertigen Alkoholen bzw. Aminen konnte ein deutlicher Effekt in den Reflexionseigenschaften erreicht werden. Da die auch subjektiv und visuell beurteilte Oberfläche einen sehr guten Glanzgrad aufweist, sollte in dieser Übereinstimmung ein Reflexionsgrad von mindestens 90% als ausreichend betrachtet und bei weiteren Versuchen erreicht werden.

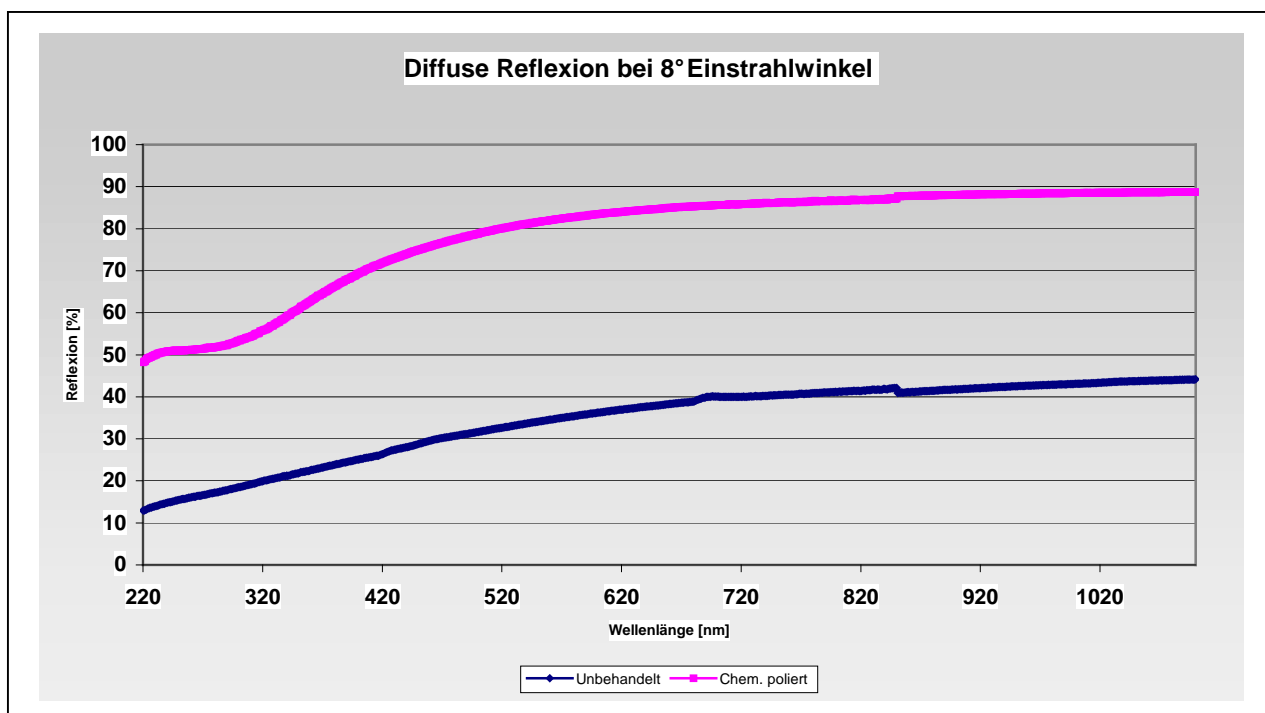


Abbildung 1: Reflexionsmessung an chem. polierten Magnesiumblech



Diese Reflexionsmessungen erfolgte an Proben der Größe 35 x35 mm an einem UV-Vis- NIR- Spektrometer V-670 der Fa. Jasco.

Gegenüber dem 1. Zwischenbericht für das Berichtsjahr 2007 hat sich die Zusammensetzung der chemischem Politurlösung für die Magnesiumknetlegierung wie folgt geändert:

- Gemisch zum chem. polieren:
 - 300 g/l Aluminiumnitrat
 - 100 ml/l Glykolsäure (50%-ig)
 - 50 ml/l Isopropanol

Die Zugabe von entsprechenden Inhibitoren zur Verhinderung einer unkontrollierten Schichtbildung bzw. Korrosion wurde beibehalten.

Mit dieser Zusammensetzung können visuell glänzende Oberflächen erzeugt werden, die jedoch die Oberflächenschäden der Ausgangsoberfläche immer noch wiedergeben (Bild 1)



Bild 1: Chemisch polierter (links) und Ausgangszustand eines umgeformten AZ31- Bauteiles

Da wie beschrieben die Magnesiumgusslegierungen zu der problematischen Werkstoffgruppe bzgl. einer chemischen bzw. elektrochemischen Politur gehören, erfolgte die Untersuchung eines vorgeschalteten Beizprozesses als erster Schritt für eine Rauheitsverringerng des Ausgangszustandes. Wird der Ausgangszustand der Oberfläche skizziert, so kann man diesen chemischen Angriff bzw. die dadurch erfolgte Rauheitsverringerng wie folgt darstellen:

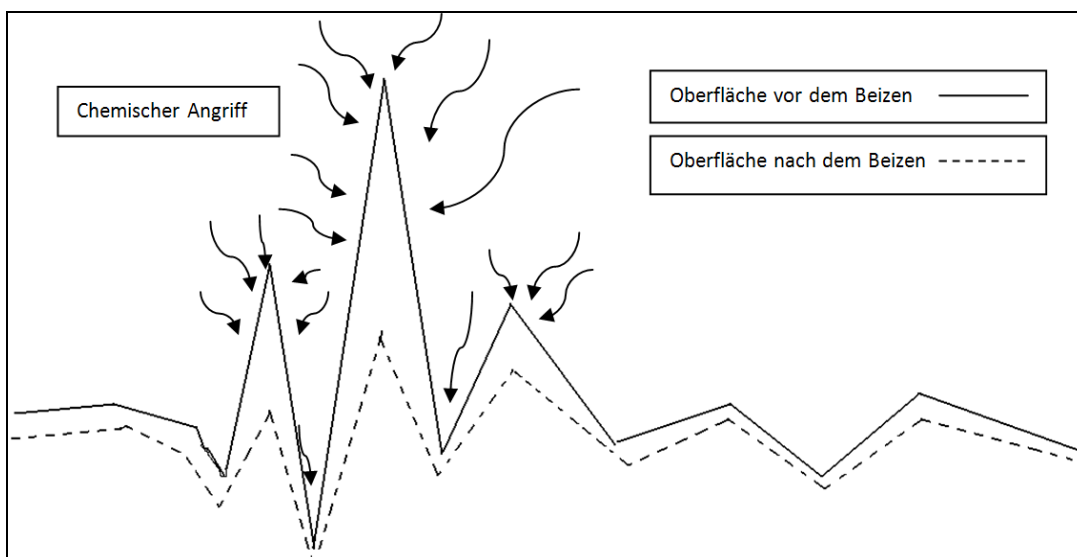


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Säureangriffs auf die Oberflächenrauheit

Die große Oberfläche einer Spitze hat eine größere Reaktivität als die „ebene“ Oberfläche, da nur die Atome auf der Oberfläche eines Körpers an der Reaktion beteiligt werden können. Somit ist Relation zwischen Anzahl der Atome im Bezug auf das Volumen und Form des gebildeten Körpers die treibende Kraft für einen selektiven Angriff auf die Rauheitsspitzen.

Wie sich dieser Prozess z.B. auf die Rauheitswerte bei der Magnesiumgusslegierung AZ91 auswirken kann, soll nachfolgende Tabelle verdeutlichen.

	R_a [μm]			R_t [μm]		
unbehandelt	6,12 4,61 6,38	2,23 7,31 4,98	5,94	32,5 23,9 30,0	29,6 44,6 41,2	33,63
Beizen mit B1	3,5			19,87		
Anschließendes E- Polieren mit verschiedenen Parametern						
ME1-7	2,05 2,05 2,45	2,08 2,67 2,16	2,24	10,2 11,3 14,7	12,0 16,0 14,9	13,18
ME2-8	1,20 1,14 1,11	1,10 1,91 1,67	1,36	8,98 7,93 6,48	8,33 9,92 8,70	8,39
ME122-9	0,55 0,74 1,11	0,89 0,96 1,23	0,91	3,97 5,77 5,44	7,26 5,94 9,84	6,37
ME122-10	2,29 1,34 1,30	1,41 2,02 2,43	1,80	14,2 7,23 8,09	9,98 12,5 14,9	11,15
ME122-11	1,35 1,62 2,02	3,33 0,86 0,65	1,64	8,77 8,78 12,0	15,4 7,71 4,28	9,49

Tabelle 1: Rauheitsmessungen an behandelten AZ91- Proben



Die hier verwendete Beizlösung B1 war eine Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure, welches aber in der weiteren Projektbearbeitung ersetzt wurde durch das Gemisch Schwefelsäure / Isopropanol. Der Beizabtrag ist jedoch identisch.

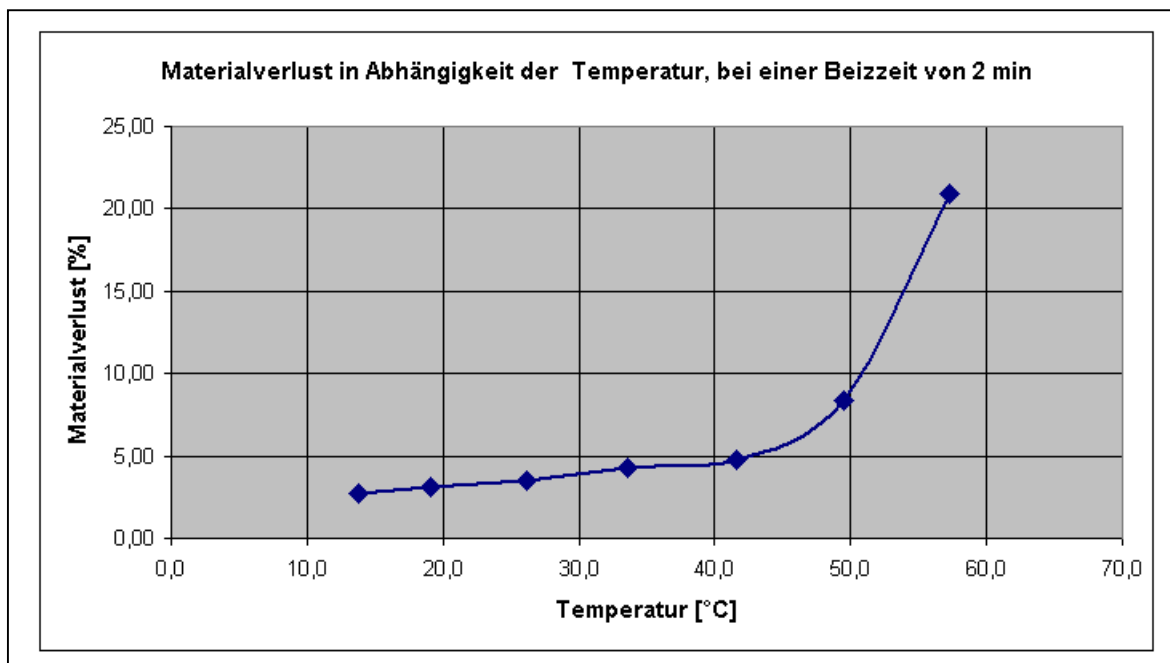


Abbildung 3: Materialabtrag in Abhängigkeit von der Temperatur

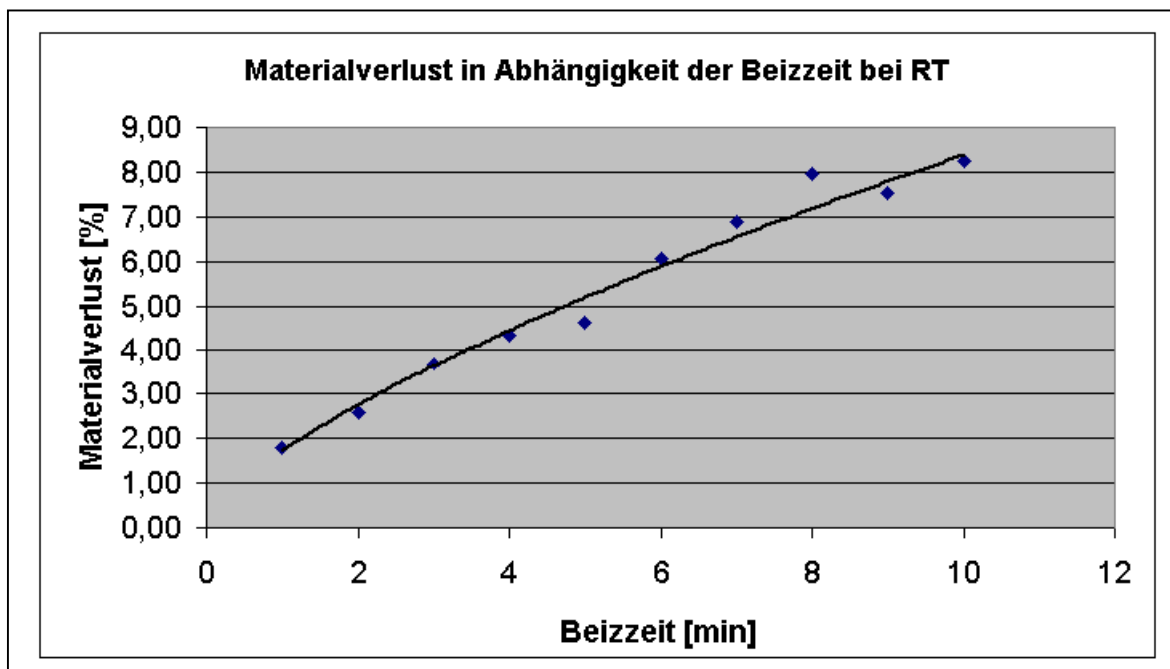


Abbildung 4: Materialabtrag in Abhängigkeit von der Beizzeit

Die Abbildungen 3 und 4 symbolisieren, wie die verwendeten Beizgemische charakterisiert werden können.



Mit dieser Art Vorbehandlung für die Magnesiumgusslegierungen erfolgte dann eine weitere Bearbeitung durch elektrolytisches Polieren.

Hier wurden verschiedene Elektrolytsysteme untersucht und auf Ihre Eignung, sowohl eine Rauheitsverringeringung als auch eine Glanzgradverbesserung zu erreichen getestet.

Im Gegensatz zu dem Zwischenbericht für den Berichtszeitraum 2007 wurden vorwiegend Systeme auf Phosphorsäurebasis mit verschiedenen Glanzbildnern und Inhibitoren getestet. In der folgenden Tabelle sind diese Elektrolytsysteme aufgeführt:

Elektrolyt	Zusammensetzung	Variation	Abbildungen
ME 1	100ml dest.H ₂ O 250ml Alkohol 30 ml Ethanolamin 150 ml Phosphorsäure	Stromdichte, Zeit	Abb. 26 a
ME 2	300 ml Alkohol 200 ml Phosphorsäure	Stromdichte, Zeit	Abb. 26 b
ME 122	300 ml Phosphorsäure 50 ml Schwefelsäure 150 ml Alkohol 20 ml Ethanolamin	Stromdichte, Zeit	Abb. 26 c

Tabelle 2: Elektrolyte zum elektrolytischen Polieren

Mit diesen Systemen wurden Versuche durchgeführt, die sich durch die Variation von Stromdichte und Zeit unterschieden und deren Bearbeitungstemperatur durch eine Thermostatregelung konstant bei RT gehalten wurde (mit einer Schwankung von + 5K).

Mit dem System ME-122 konnten dabei die besten Rauheitswerte (Tabelle 1) realisiert werden. Es ist jedoch festzustellen, dass der visuell beurteilte Glanzgrad noch nicht den Zielstellungen des Projektes entspricht, also bisher noch keine Übereinstimmung in verringerten Rauheitswerten und visuell ansprechender und objektiv ermittelter Reflexionsgrad von > 90% erreicht wurde.

Die verbleibende Projektlaufzeit wird da weiter genutzt, um dieser Zielstellung so nah wie möglich zu kommen.

Zum Arbeitspaket J 4 „Nachbehandlung“ wurden erste Methodentest durchgeführt, die die Eignung von Pyrosil[®] - Verfahren und Oberflächenmodifikationen mittels Atmosphärendruckplasma untersuchen sollten. Hier wurden entsprechend chemisch bzw. elektrochemisch vorbehandelte Magnesiumproben mit Si- und P- haltigen Precursoren beschichtet und einem Salzsprühnebeltest nach DIN 50021 unterzogen.



Bei einer Auslagerungszeit von 24h zeigten sich im Vergleich zu unbehandelten AZ31- Proben folgende Korrosionsbilder:



AZ31, unbehandelt

AZ31, Pyrosil[®] - beschichtet, 100nm

AZ31, Pyrosil[®] - beschichtet, 50 nm

Abbildung 5: Nachbehandlung von chem. polierten AZ31- Proben, nach 24 SS- Test

Die weiteren Untersuchungen werden mit entsprechend vorbehandelten, PVD- beschichteten und gefärbten Proben erfolgen.



Fortgeschriebener Plan zum Ergebnistransfer der Forschungsstellen 1 bis 4

Unter Federführung der Mitgliedsvereinigung EFDS e. V. (Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V.) und in Kooperation mit der Mitgliedsvereinigung DFO e. V. (Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V.) wird das Projekt Entwicklung korrosionsfester und dekorativer Oberflächen für Magnesiumlegierungen durch elektrochemische und plasmagestützte Vorbehandlungs- und Beschichtungsverfahren (KorrDeMag) planmäßig bearbeitet. Begleitet wird die Arbeit von einem Projektbegleitenden Ausschuss (PA), bestehend aus Unternehmen, die als Hersteller oder Anwender Interesse an den Forschungsergebnissen haben und diese zum Teil erfreulicherweise auch unabhängig von den laufenden Informationen nachfragen.

Die enge Zusammenarbeit mit dem Projektbegleitenden Ausschuss hat der Arbeit bereits wesentliche Impulse verliehen. Die Vorstellung der Ergebnisse und Vorlage von Arbeitsproben führte zu praxisbezogenen Diskussionen, in denen der Bogen von den Möglichkeiten der Forschung zu dem in der Praxis Realisierbaren aus technologischer Sicht und hinsichtlich des Gesundheits- und Arbeitsschutzes gespannt wurde. Da die Hersteller unmittelbar an den aktuellen Anforderungen seitens der Konsumenten dran sind, konnten den Arbeiten zusätzlich interessante Aspekte verliehen werden, die zu neuen Erkenntnissen führten und Ansätze für angrenzende und weiterführende Forschungsaufgaben liefern. (s. Zwischenberichte)

Während der Projektlaufzeit wurden ausgewählte Aspekte der Arbeit an korrosionsfesten und dekorativen Oberflächen bereits in Fachvorträgen und Publikationen (s. Liste) vorgestellt, um Interessenten, wie Mg-Hersteller und -verarbeiter, Oberflächenbeschichter und Anwender frühzeitig zu erreichen. Tagungen wie z. B. International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE) wurden für Fachvorträge, zum Erfahrungsaustausch und zur Kontaktbildung genutzt.

Wie ursprünglich geplant sollen die Ergebnisse zunächst über die Mitglieder des PA verwertet werden. Das Interesse der Firmen hat sich dabei als nachhaltig groß erwiesen. Die umfassende Beschäftigung mit den nationalen und internationalen Tendenzen zu dieser Thematik hat gezeigt, dass das anfangs erwartete Potenzial an Einsatzmöglichkeiten im Hinblick auf die Entwicklung von Hybridwerkstoffen eher noch zunehmen wird.

Veröffentlichungen in reviewten Zeitschriften:

Dr.-Ing. Holger Hoche, S. Gross, F. Hollstein, J. Schmidt, W. Adamitzki:
Development of Decorative and Corrosion Resistant PVD-Coatings for Magnesium-Alloys

Plasma Process. Polym. (2009), zur Veröffentlichung angenommen



Bereits gehaltene Fachvorträge:

Dr.-Ing. Holger Hoche, S. Gross, F. Hollstein, J. Schmidt, W. Adamitzki

:

Development of Decorative and Corrosion Resistant PVD-Coatings for Magnesium-Alloys

The Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering , September 15th to 19th, Garmisch-Partenkirchen

Dipl.-Ing.(FH) J. Reinhold:

Farbige PVD-Schichten durch anodische Oxidation

Internationale Wissenschaftskonferenz Zittau/Görlitz und 1. Zittauer Maschinenbaukolloquium, Zittau, 17.-19. September 2008

H. Hoche, F. Hollstein, J. Schmidt, W. Adamitzki:

Interference Colouring of Mg-Alloys by PVD-Coatings and Anodic Oxidation.

4th Mikkeli International Industrial Coating Seminar 27th-29th March 2008 in Mikkeli, Finland

(Vortrag und Veröffentlichung in Proceedings)

H. Hoche, F. Simonsen, R. Förster, F. Hollstein, J. Madlenscha, J. Schmidt, W. Adamitzki:

Decorative and Corrosion Resistant Coatings on Mg- Alloys by Plasma-Based Methods.

VACUUM AND PLASMA SURFACE ENGINEERING VaPSE 2007, October 24 - 26, 2007, Hejnice – Liberec, CZECH REPUBLIC

J. Reinhold, F. Hollstein, J. Madlenscha, R. Foerster:

PVD-coated and anodized Mg-alloys for decorative purposes.

15th Magnesium Automotive and User Seminar, September 27 – 28, 2007, Aalen, GERMANY

H. Hoche, F. Hollstein, W. Adamitzki, J. Schmidt:

Development of Decorative and Corrosion Resistant Coatings for the Surface Refinement of Magnesium Alloys by Plasma-Based Methods.

The 6th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2007), September 24th to 29th in Nagasaki, Japan