

Nanokristallines Magnesiumfluorid

EIN HIGHTECH-KORROSIONSSCHUTZ FÜR MAGNESIUM

Auf Grund seiner geringen Dichte besitzt Magnesium ein enormes Einsatzpotenzial in Leichtbauanwendungen wie zum Beispiel dem Flugzeug- oder auch Automobilbau. Dem exzellenten Verhältnis aus Gewicht und Festigkeit stehen jedoch schlechte Korrosionseigenschaften gegenüber. Gerade der Korrosionsschutz der Schweißnähte stellt eine große Herausforderung dar.

Metalle sind aus dem täglichen Leben nicht wegzudenken: Eisen, Stahl, Kupfer, Aluminium, etc. Gerade Aluminium aber bekommt zunehmend Konkurrenz: Mit einer Dichte von 1,7 Gramm pro Kubikzentimeter ist Magnesium der leichteste metallische Werkstoff, der so gute mechanische Eigenschaften hat, dass ein vielfältiger Einsatz in alltäglichen Gegenständen möglich ist. Nach seiner Blütezeit (1930er bis 70er), in der es im VW Käfer eingesetzt worden war, verlor Magnesium kontinuierlich an Bedeutung im Fahrzeugbau. Neben dem damals hohen Weltmarktpreis war dies auch der Korrosionsproblematik von Magnesium geschuldet. Gerade in Bezug auf die forcierte Entwicklung immer sparsamerer Fahrzeuge stellt die Verringerung des Fahrzeuggewichts eine sehr effektive Methode dar, Betriebskosten zu senken und die Umwelt zu schonen. So ist es nicht verwunderlich, dass seit den späten 1990er Jahren das Interesse der Automobilbranche an einem Leichtbauwerkstoff wie Magnesium wieder geweckt wurde. Aber auch die Gehäuse von Elektronikartikeln werden immer öfter aus Magnesium gefertigt (Abbildung 1).

Die bekannteste Korrosionserscheinung im Alltag ist das Rosten von Eisen. Im chemischen Sinne handelt es sich bei der Korrosion an Luft um die Oxidation von Metallen durch



Sauerstoff, wobei meist auch Wasser zugegen sein muss. Nahezu alle Gebrauchsmetalle besitzen ein negatives Standardpotenzial und sind damit empfindlich gegenüber solchen Oxidationsvorgängen. Manche dieser unedlen Metalle sind allerdings trotzdem stabil gegenüber Korrosion, weil sich an Luft eine Schutzschicht ausbildet. So ist das unedle Aluminium an Luft durchaus sehr stabil, wie die Alltagserfahrung zeigt. Dieses Metall überzieht sich an Luft selbsttätig mit einer außerordentlich stabilen Oxidschicht, ein Vorgang, der als »Passivierung« bezeichnet wird. Kommt Magnesium mit Wasser in Kontakt, so überzieht es sich anfänglich mit einer Magnesiumhydroxid-Schicht. Diese Schicht ist allerdings in neutralem Wasser

instabil: Sie löst sich auf und kann daher keinen wirklichen Schutz bieten. Begünstigt wird diese Auflösung durch Chlorid-Ionen (Cl^-), wie sie auch im Streusalz vorkommen. Die Anfälligkeit von Metallen, in Gegenwart von Salzen zu korrodieren, kann mit einem Salznebelprühtest bewertet werden. Dazu wird eine Probe über mehrere Tage mit einer Salzlösung besprüht. Die Korrosion wird so wie in einem Zeitraffer beschleunigt (Abbildung 2).

Da Magnesium keine Passivschicht ausbildet, ist es üblich, fertige Magnesiumwerkstücke in einem zweiten Schritt mit einer Schutzschicht zu überziehen. Dabei steht für einfache Bauteile, die zum Beispiel durch Spritzguss hergestellt

Abbildung 1
Alltagsgegenstände aus Magnesium
Bild: Mit freundlicher Genehmigung von Sony; Lenovo; Nikon.

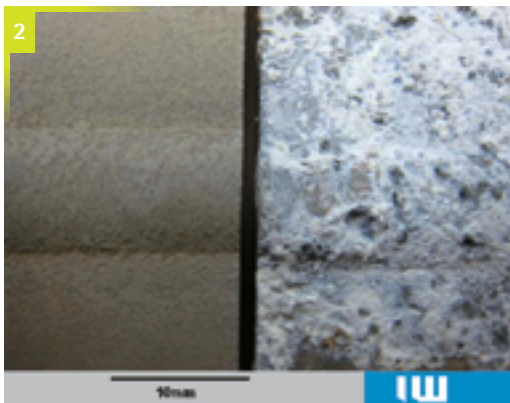
werden, eine breite Auswahl an Beschichtungsverfahren zur Verfügung. Kompliziertere Bauteile lassen sich jedoch nicht nur durch Gießen in einem Stück herstellen, sondern müssen aus mehreren Werkstücken beziehungsweise Bauteilen zusammengefügt werden, zum Beispiel mittels Schweißen. Dabei treten beim Magnesium zusätzliche Probleme auf. Zum einen wird das Gefüge des Metalls durch die Hitzeeinwirkung beim

diese beiden Effekte werden Schweißnähte zu jenen Stellen, die am stärksten von Korrosion gefährdet sind. Wissenschaftler aus dem Institut für Werkstoffkunde (IW) und dem Institut für Anorganische Chemie (ACI) arbeiten interdisziplinär zusammen, um diese Problematik zu bewältigen. Dabei spielen einerseits spezielle Nanopartikel, zum anderen effiziente Fertigungsverfahren eine Rolle. Ziel ist es, ein Hybrid-System zu ent-

In einem ersten Prozessschritt werden diese durch ein spezielles Schweißgerät, einen Wolfram-Inertgasbrenner (WIG-Brenner), verbunden. Im zweiten Prozessschritt wird anschließend auf die noch frische Schweißnaht eine Suspension (fein verteilte Feststoffpartikel in einem flüssigen Medium) aufgespritzt, die durch ein Plasma stark erhitzt wird (Suspensions-Plasmaspritzen, SPS). Diese Suspension besteht aus einem

Abbildung 2
Schweißnaht auf einem Blech aus einer Magnesium-Legierung vor (links) und nach (rechts) einem Salznebelprüftest

Abbildung 3
Hybridbrenner, bestehend aus einem Wolfram-Inertgasbrenner (WIG-Brenner) und einem Suspensions-Plasmaspritzer (SPS)



Wissenschaftler des Instituts für Werkstoffkunde und des Instituts für Anorganische Chemie arbeiten an einem neuen Verfahren, solche

Schweißnähte durch eine simultan mit dem Schweißprozess

erfolgende Beschichtung korrosionsbeständiger zu machen.

Nanopartikel spielen dabei

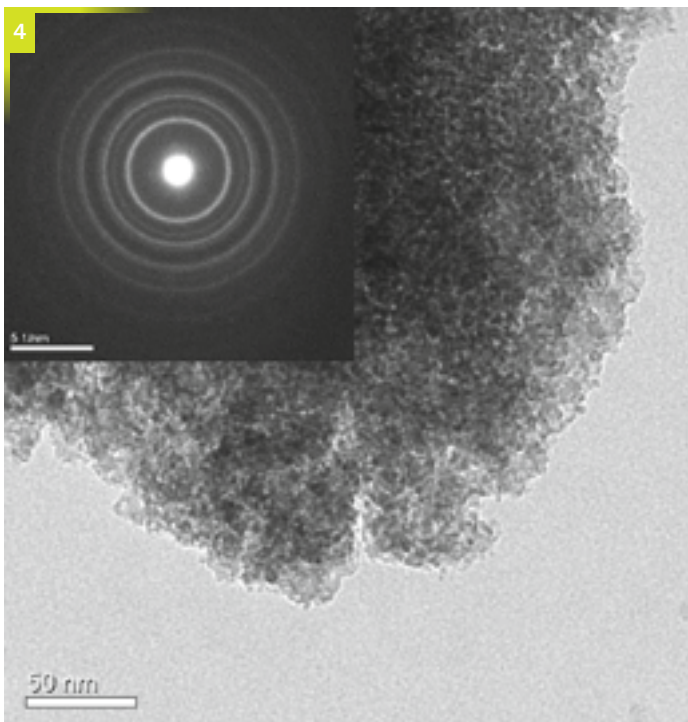
eine wichtige Rolle.

Schweißen gestört, zum anderen kann an der Schweißnaht ein Abbrand von Legierungselementen auftreten. Durch

wickeln, das Werkstücke aus Magnesium simultan fügen und beschichten kann (Abbildung 3).

nanokristallinen Feststoff, der in Wasser dispergiert ist. Durch die hohe Temperatur des Plasmastrahls (bis zu etwa 20.000 Grad Celsius) verdampft der flüssige Anteil der Suspension. Die kleinen Feststoffpartikel treffen dann auf die frische Schweißnaht, entweder in aufgeschmolzener oder noch in fester Form, und bilden dort eine Schicht aus. Durch die Kombination beider Verfahren kann man dann in einem Prozess sowohl die Werkstücke schweißen als auch die empfindliche Schweißnaht vor Korrosion schützen. In Vorversuchen hat sich herausgestellt, dass Magnesiumfluorid (MgF_2), ein chemisch sehr widerstandsfähiges Salz des Magnesiums, als Material für die Schutzschicht besonders gut geeignet erscheint. Für die Bereitstellung der für den SPS-Prozess notwendigen Suspension müssen zunächst nanokristalline Partikel dieses Stoffs synthetisiert werden,

Abbildung 4
Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von nanokristallinen Magnesiumfluoridpartikeln. Die einzelnen Partikel, die hier zu größeren Haufen agglomeriert sind, haben Abmessungen von weniger als zehn Nanometern. Oben links ist zusätzlich ein Elektronenbeugungsbild der Probe dargestellt, das den nanokristallinen Charakter zeigt. Quelle: PD Dr. Armin Feldhoff, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover



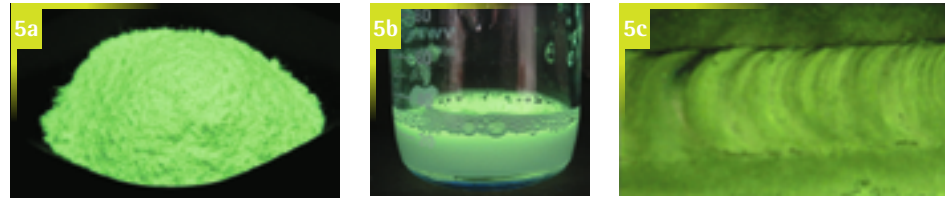


Abbildung 5
Nanokristallines Magnesiumfluoridpulver, das mit Seltenerdmetall-Ionen dotiert ist und deshalb bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht grün leuchtet (a). Für das Suspensions-Plasma-Spritzen wird das Pulver in Wasser dispergiert (b) und dann auf eine Schweißnaht aufgespritzt (c). Die Qualität der erzeugten Schutzschicht auf der Schweißnaht lässt sich so anhand der Homogenität der grünen Leuchterscheinung einschätzen.

die dann in Wasser dispergiert werden. Dazu wurden MgF_2 -Nanopartikel mittels der sogenannten Polyol-geführten Methode hergestellt. Polyole sind mehrwertige Alkohole, die Hydroxygruppen (OH-Gruppen) enthalten, mit deren Hilfe sie sich an der Oberfläche von Magnesiumfluorid anheften. Lässt man Magnesiumfluorid aus einer Lösung in einem Polyol kristallisieren, können die Partikel nicht zu großen Kristallen heranwachsen, weil die

umfluorid mit Partikelgrößen unter zehn Nanometern hergestellt (Abbildung 4).

Durch die Zugabe von Seltenerdmetall-Ionen während der Synthese gelang es auch, MgF_2 -Partikel herzustellen, die bei Bestrahlung mit ultravioletttem Licht leuchten. Mit solchen leuchtenden Partikeln sollten sich später im Betrieb sehr einfache Untersuchungen zur Qualitätsprüfung der Schutzschichten auf den

krometern. Erste elektrochemische Tests zum Korrosionsverhalten deuten darauf hin, dass eine solche Beschichtung zu einer deutlichen Verbesserung der Korrosionseigenschaften führt. Momentan wird die Fertigstellung des SPS/WIG-Hybrid-Systems forciert. Es ist zu erwarten, dass eine mit diesem System direkt auf die frische Schweißnaht aufgebraute Schutzschicht die Korrosionseigenschaften weiter verbessern wird.

Abbildung 6
Roboterarm mit deaktiviertem Suspensions-Plasmabrenner (links) und während des Plasmaspritzens (rechts)

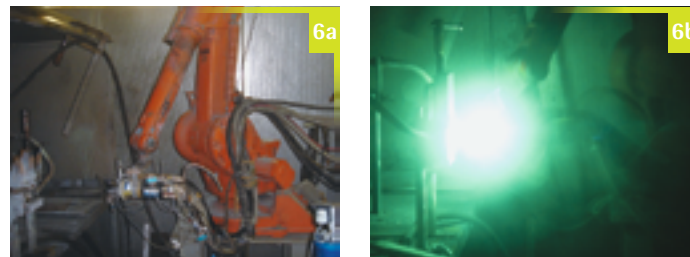


Abbildung 7
Elektronenmikroskopische Querschnittaufnahme einer Schweißnaht, die mittels SPS mit Magnesiumfluoridschicht beschichtet wurde. Die Falschfarbendarstellung der vorhandenen Elemente (blau = Magnesium; grün = Fluorid) lässt die Grenze zwischen der Schweißnaht und Beschichtung erkennen.

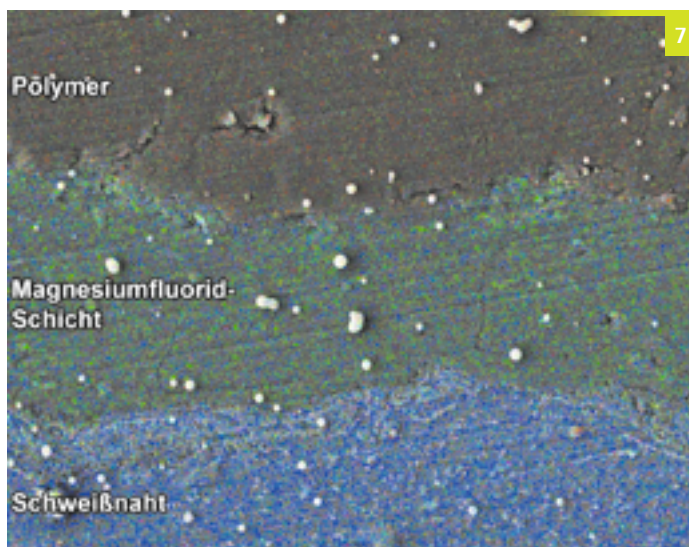
Oberflächen von Polyol belegt sind. Deshalb bleiben die Partikel klein und erreichen nur Abmessungen im Nanometerbereich. Mit dieser Methode wurde kristallines Magnesi-

Schweißnähten durchführen lassen.

Abbildung 5 zeigt die grüne Fluoreszenz von seltenerdmetall-dotiertem MgF_2 . Da der Hybridbrenner noch nicht vollständig konstruiert ist, wurde für erste Vorversuche noch ein zweistufiger Prozess herangezogen. Zuerst wurden Magnesiumbleche mittels WIG geschweißt und anschließend, in einem zweiten Schritt, mit einer MgF_2 -Suspension plasmaspritzt (Abbildung 6 zeigt den SPS-Brenner).

Eine so behandelte Schweißnaht ist in einer elektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahme in Abbildung 7 zu sehen. Die abgeschiedene Schicht auf der Schweißnaht besteht aus MgF_2 und besitzt eine Dicke von etwa zehn Mi-

Diese interdisziplinäre Arbeit zwischen dem IW und dem ACI wurde durch die Volkswagenstiftung im Rahmen des Programms »Innovative Methods for Manufacturing of Multifunctional Surfaces« gefördert. Das Institut für Anorganische Chemie hat die Arbeiten im Rahmen des LNQE durchgeführt. Die Autoren möchten sich abschließend bei Dr.-Ing. habil. Kai Möhwald und Dipl.-Min. Martin Erne vom wissenschaftlichen Bereich Füge-, Oberflächen-technik und Mikrosysteme (Fortis) des IW für die Unterstützung beim Suspensions-Plasmaspritzen, sowie bei Dipl.-Ing. Petra Hoyer (IW) für die Korrosionsmessungen bedanken.





Autoren sind:

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. Friedrich-Wilhelm Bach, Prof. Dr. Peter Behrens, Dipl.-Chem. Florian Waltz, Dipl.-Ing. Mark A. Swider und Dr.-Ing. Thomas Hassel (v. l. n. r.), zu sehen mit dem Prototyp des SPS/WIG Hybridbrenners.

Foto: Dipl.-Chem. Hans-Christoph Schwarz und Dipl.-Chem. Christian A. Schröder

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. Friedrich-Wilhelm Bach

Jahrgang 1944, ist seit 2001 Direktor des Instituts für Werkstoffkunde an der Leibniz Universität Hannover. Kontakt: bach@iw.uni-hannover.de

Prof. Dr. Peter Behrens

Jahrgang 1957, ist Professor am Institut für Anorganische Chemie an der Leibniz Universität Hannover und leitet dort seit 1998 einen Arbeitskreis. Kontakt: Peter.Behrens@acb.uni-hannover.de

Dipl.-Chem. Florian Waltz

Jahrgang 1983, ist seit 2004 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie an der Leibniz Universität Hannover. Kontakt: Florian.Waltz@acb.uni-hannover.de

Dipl.-Ing. Mark A. Swider

Jahrgang 1980, ist seit 2009 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde an der Leibniz Universität Hannover tätig. Kontakt: swider@iw.uni-hannover.de

Dr.-Ing. Thomas Hassel

Jahrgang 1969, ist seit 2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde an der Leibniz Universität Hannover. Kontakt: hassel@iw.uni-hannover.de