

3 Allgemeiner Teil

3.1 Aluminium

Galt Aluminium vor 100 Jahren noch als seltenes kostbares Metall, so ist es heute eines der wichtigsten Gebrauchsmetalle. Aluminium ist ein silberweißes *Leichtmetall*¹. Es ist das weitestverbreitete unter allen Metallen der Erdkruste. Die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums beträgt etwa 2/3 von der des Kupfers. Es ist sehr dehnbar und läßt sich zu feinen Drähten ziehen und zu dünnen Folien (bis 0,004 mm Dicke) auswalzen. Sein Schmelzpunkt wird bei 660,2 °C und sein Siedepunkt bei 2330 °C erreicht [13, 14].

Die Eigenschaften, die Aluminium zu einem begehrten Gebrauchsmetall machen, sind vor allem sein niedriges spezifisches Gewicht (2,7 g/cm³), seine hohe mechanische Festigkeit und eine verhältnismäßig hohe Korrosionsbeständigkeit. Daneben überzeugen das gute thermische und elektrische Leitvermögen, das hohe Reflexionsvermögen, die große Dehnbarkeit und die daraus resultierenden günstigen Bearbeitungskosten, die magnetische Neutralität, der hohe Schrottwert und die Ungiftigkeit und Farblosigkeit seiner Korrosionsprodukte [1].

Aluminium ist an der Luft trotz seiner Stellung in der Spannungsreihe und seiner großen Affinität zu Sauerstoff beständig, da es durch die Bildung einer fest anhaftenden dünnen Oxidschicht vor weiterer Oxidation geschützt wird (*Passivierung*). Diese Schutzwirkung wird durch eine anodische Oxidation (*Eloxal-Verfahren*²), bei der künstlich eine dickere Oxidschicht erzeugt wird, noch verbessert. Eloxiertes Aluminium weist gegenüber Witterung, Seewasser, Säuren und Laugen eine hohe Beständigkeit auf.

Die Anwendungsgebiete des Aluminiums und seiner Legierungen sind vielfältig. Es findet in Form von Pulver als rostschützender Öl- oder Lackanstrich Verwendung und wird zur Herstellung von Sprengstoffen und in der Feuerwerkerei verwendet. Als Folie dient es als Verpackungsmaterial, als Draht wird es für elektrische Leitungen eingesetzt. Dünne Überzüge aus Aluminium fungieren als Rostschutz für Eisengegenstände (Aluminieren) und als Spiegelmaterial bei Teleskopen. In Form des kompakten Metalls kommt Aluminium zur Herstellung von Küchengeräten oder anderen Gefäßen für die Brauerei, Molkerei und die chemische Industrie sowie bei Fassadenverkleidungen, bzw. der Architektur im allgemeinen, der Automobilindustrie oder dem Flugzeug-, Schiff und Waggonbau zum Einsatz [13, 14].

¹ Leichtmetalle haben Dichten < 5 g/cm³.

² Elektrisch oxidiertes Aluminium.

3.2 Die anodische Oxidation von Aluminium

Die anodische Oxidation von Aluminium nimmt sowohl hinsichtlich der Qualität der gebildeten Konversionsschichten als auch hinsichtlich ihrer technischen Bedeutung eine Vorrangstellung bei der Oberflächenbehandlung von Aluminium ein. Die elektrolytisch hergestellten Oxidschichten sind den chemisch erzeugten Oberflächenschichten (z. B. durch Phosphatierung, Chromatierung) in Bezug auf ihre mechanischen und Korrosionsschutzeigenschaften überlegen. Weiterhin stellen sie eine hervorragende Grundlage für eine spätere dekorative Einfärbung der Produkte dar [1].

3.2.1 Verfahren der anodischen Oxidation von Aluminium

Bei der anodischen Oxidation wird das Werkstück in einem Elektrolysebad anodisch geschaltet (siehe Abb. 3-1). Fließt ein elektrischer Strom, so wandern die negativ geladenen Ionen zur Anode und werden dort entladen. Der Ablauf der weiteren Reaktion ist von verschiedenen Faktoren wie dem Elektrodenpotential, der Elektrolyttemperatur und der Behandlungszeit abhängig. Die wichtigsten Faktoren aber sind die Art und die Eigenschaften des verwendeten Elektrolyten. Sie bestimmen die Natur der aufwachsenden Oxidschicht [1, 16, 17]. Auf die Theorien zum Wachstumsmechanismus und der Struktur anodisch gebildeter Oxidschichten auf Aluminium wird ausführlich im folgenden Kapitel eingegangen.

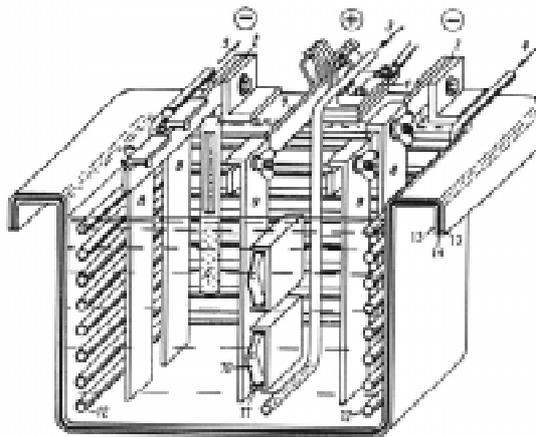


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines Anodisationsbades [1]. 1 Anodenklemme, 2 Kathodenstange mit Kathodenklemme, 3 Luftzuführung, 4 Kühlwassereintritt, 5 Kühlwasseraustritt, 6 Badthermometer, 7 Warenstange, 8 Kathoden, 9 Einhängvorrichtung, 10 Halteklemmen, 11 Aluminiumprofile, 12 Kühlrohre, 13 Außen- und Innen-Hartgummierung, 14 Stahlwanne.

Betrachtet man den gesamten Ablauf einer Anodisationslinie, so umfaßt er im allgemeinen die folgenden in Abbildung 3-2 schematisch dargestellten Behandlungsschritte:

- Reinigen

Die anodische Oxidation des Aluminiums setzt einen hohen Reinheitsgrad der Metalloberfläche voraus. Verlangt wird eine öl- und fettfreie Oberfläche, da es sonst zu fleckig aussehenden Oxidschichten kommt. Nach einer mechanischen Reinigung erfolgt ein weiterer Reinigungsschritt mit Lösemittel- oder Emulsionsreinigern. Oft wird im Anschluß noch eine alkalische Reinigung durchgeführt.

- Beizen

Der Beizprozeß in einem Säurebad soll eventuell gebildete Oxidhäute entfernen, denn auch diese behindern die einwandfreie Schichtbildung und haben uneinheitliche Schichten zur Folge.

- Anodisieren

Für den eigentlichen Anodisiervorgang stehen heute eine ganze Reihe von verschiedenen Verfahren zur Verfügung. Welches Verfahren im Einzelfall zur Anwendung kommt richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften des Produktes und dem Verwendungszweck. In Tabelle 3-1 sind einige Verfahren und deren Anwendungsgebiete genannt. Im folgenden soll speziell auf das Schwefelsäure-Verfahren näher eingegangen werden, welches bei den untersuchten Proben zur Anwendung kam.

Zwischen den einzelnen Behandlungsschritten erfolgt im allgemeinen ein Spülgang. Um die gewünschten Korrosionsschutzeigenschaften zu erlangen, muß dem Anodisationsprozeß im Regelfall ein Verdichtungsschritt folgen (näheres siehe 3.2.4). Weiterhin werden die anodischen Oxidschichten oft vor dem Verdichten eingefärbt (näheres siehe 3.2.3).

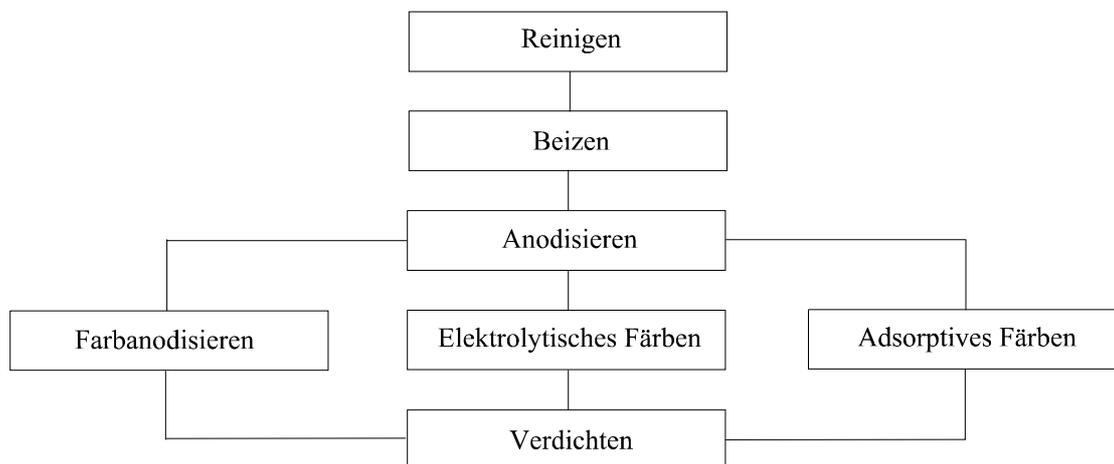


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Behandlungsschritte in einer Anodisationslinie.

Das Schwefelsäure-Verfahren

Bei dem Schwefelsäure-Verfahren wird in einem Schwefelsäure-Elektrolyten (10-20 % Schwefelsäure, je nach gewünschten Schichteigenschaften) mit Gleichstrom anodisiert. Es wird bei Stromdichten zwischen 1,3-1,6 A/dm² und Spannungen von 10-20 V gearbeitet. Die Badtemperatur beträgt 15-25 °C bei einer Anodisierzeit von 20-40 Minuten. Die gebildeten Oxidschichten sind farblos, klar und durchsichtig. Die Schichtdicken betragen im allgemeinen 5-30 µm. Im Anschluß an die Anodisierung und einer eventuellen Färbung der Schichten erfolgt die Verdichtung in heißem Wasser oder Dampf. Wenn eine Färbung erfolgt ist, wird oft mit Nickel- oder Kobaltsalzen verdichtet.

Es existieren eine Vielzahl von Variationen des Schwefelsäure-Verfahrens, und die Anodisierungsbedingungen können in Abhängigkeit von der verwendeten Aluminiumlegierung und dem Verwendungszweck stark schwanken.

Tabelle 3-1: Verfahren zur anodischen Oxidation [1].

| Art des Verfahrens | Elektrolyt | Stromart * | Schichtdicke / μm | Farbe der Oxidschicht | Anwendungsgebiete |
|--------------------------|---|------------|------------------------------|--|--|
| Standardverfahren | Schwefelsäure/ Oxalsäure | G | 5-25 | farblos, durchsichtig, auch hellgelb | Bauwesen, Auto- zierteile, Haus- haltsgeräte, Ober- flächenschutz im allgemeinen |
| Farbanodisation | org. Säuren und Schwefel- säure | G | 15-35 | hellgelb- schwarz | Innen-, Außenar- chitektur |
| Zweistufenver- fahren | Schwefelsäure/ Metallsalzlö- sung | G, W | 15-20 | hellbronze- schwarz | Innen-, Außenar- chitektur |
| Hartanodisierung | Schwefelsäure/ Oxalsäure | G, W | 25-150 | grau-schwarz | Textilindustrie, Hydraulik |
| Bandanodisierung | Schwefelsäure | G, W | 2-30 | farblos | Innenarchitektur, Elektroindustrie |
| Sonderverfahren | Schwefelsäure/ Chromsäure | G, W | 5-15 | farblos-grau | Flugzeugbau |

* G = Gleichstrom, W = Wechselstrom

3.2.2 Struktur und Wachstumsmechanismus anodisch gebildeter Oxidschichten

Abhängig vom verwendeten Elektrolyten und seinem Rücklösevermögen kann man zwischen drei Grundtypen von Oxidschichten unterscheiden [16, 17]:

Löst der Elektrolyt das gebildete Oxid wieder schnell und restlos auf, so ist nach dem Herausziehen aus dem Anodisierbad keine meßbare Schicht auf dem Metall feststellbar. Ein Unterschied ist allerdings zu verzeichnen: die Metalloberfläche ist wesentlich glatter geworden, was auf einen simultanen Schichtbildungs- und Wiederablösungsprozeß zurückzuführen ist. Diese Beobachtung wurde zur Grundlage des Hochglanzeloxalverfahrens.

Ist der Elektrolyt überhaupt nicht in der Lage das gebildete Oxid zu lösen (z.B. Borsäure, Borat-Lösungen), erfolgt solange ein Schichtwachstum, bis die Feldstärke in der Schicht nicht mehr ausreicht. Bei den so gebildeten Oxidschichten handelt es sich um die sogenannten „dünnen“ Oxidschichten vom *Sperrschichttyp* (barrier layer). Sie sind dünn, dicht, dielektrisch und völlig undurchlässig. Ihre Schichtdicke beträgt 10-15 nm und ist unmittelbar abhängig von der Bildungsspannung. Die Wachstumsrate beträgt ca. 14 Å/V [1, 17]. Ihr Wachstum ist unabhängig von der Elektrolytkonzentration und der Temperatur. Die gebildete Schicht besteht aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16, 18, 19].

Wird ein Elektrolyt mit mittlerer Lösekraft verwendet (z.B. Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Chromsäure), so entstehen „dicke“ Oxidschichten mit *porösem Charakter* (porous layer). Die Vorgänge bei der Entstehung dieser porösen Oxidschichten sind sehr komplex. Im folgenden werden die Theorien zum Wachstumsmechanismus und strukturellen Aufbau dieser porösen Oxidschichten näher beschrieben.

SETOH UND MIYATA [20] schlugen als erste für die Struktur anodisch gebildeter Oxidschichten das Modell einer Sperrschicht mit überlagerter poröser Schicht vor. Sie gingen davon aus, daß der sich aus dem Wasser innerhalb der Poren bildende naszierende Sauerstoff die Sperrschicht durchdringt und an der Aluminiumoberfläche einen neuen sperrenden Film bildet. Die Porenbildung ist eine Folge des Angriffs der Anionen, und der in den Poren der Sperrschicht eingeschlossene Sauerstoff verhindert den Kontakt zwischen Metall und Lösung und fungiert als Schutz für die Sperrschicht.

RUMMEL [21] nahm an, daß sich zunächst eine dünne kompakte Oxidschicht bildet, die dann mit ansteigender Spannung vom Strom durchschlagen wird, was zur Ausbildung einer porösen Schicht führt. Unterhalb dieser porösen Schicht bildet sich eine neue Sperrschicht, an der sich dieser Vorgang wiederholt. Die Schichtbildung erfolgt an der Grenzfläche Metall/Oxid. Die Poren wachsen dabei zu langen senkrecht zur Oberfläche stehenden Kanälen, die mit dem Elektrolyten gefüllt sind. Durch die Berührung mit dem Elektrolyten wird das Oxid an der Oberfläche in Hydroxid umgewandelt (Abb. 3-3).

Eine Weiterentwicklung dieser Theorien erfolgte durch BAUMANN [16]. Er ging von der Existenz einer Gasschicht oberhalb der Sperrschicht am Porengrund aus. Die Schichtbildung erfolgt am Porengrund und wird solange fortgeführt, wie das Potential ausreicht, um das Eindringen von Sauerstoffionen in das Aluminiumgitter zu ermöglichen, bzw. bis es zu einem Durchschlagen der Schicht kommt, was zu einer Porenbildung führt. Nach dem Durchschlagen der Schicht weitet der Elektrolyt die entstanden Kanäle durch einen sekundären Lösungsvorgang auf und füllt sie. Der elektrische Strom und die ablaufenden chemischen Reaktionen bewirken eine starke Wärmeentwicklung am Grund der Poren (Abb. 3-4).

Eines der bekanntesten Modelle zur Beschreibung der Eloxalschichten wurde 1953 von KELLER, HUNTER UND ROBINSON [17] veröffentlicht. Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen kamen sie zu dem Schluß, daß die Schichten aus einzelnen dichtgepackten Oxidzellen mit hexagonaler Struktur bestehen, wobei jede dieser Zellen im Zentrum eine Pore besitzt. Die Poren reichen nicht ganz bis zum Grund der Zellen. Dieser untere porenfreie

Bereich der Zellen bildet die Grundschicht (Sperrschicht) und die poröse Schicht die Deckschicht (Abb. 3-5).

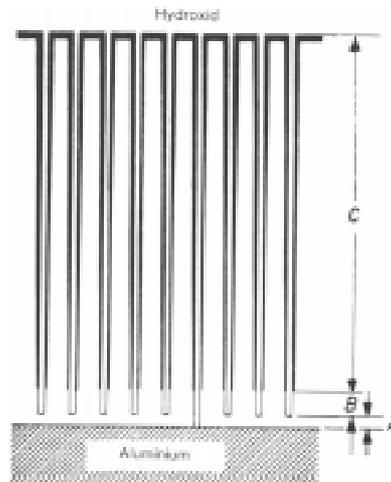


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Schichtwachstums nach Rummel [21]. Zwischen der porösen Deckschicht und dem Metall liegt eine Grundschicht, die von Poren durchsetzt ist. A = teilweise schon durchgeschlagenen Grundschicht, B = ehemalige vom Elektrolyten noch nicht erreichte Grundschicht, C = vom Elektrolyten berührte Oxid-Hydroxidschicht.

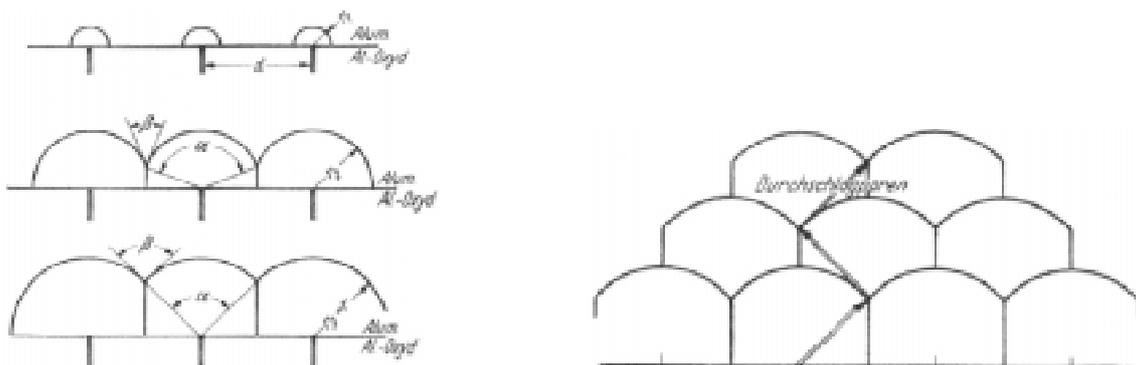


Abbildung 3-4: Darstellung des Wachstumsvorgangs der Al_2O_3 -Schicht nach Baumann [16].

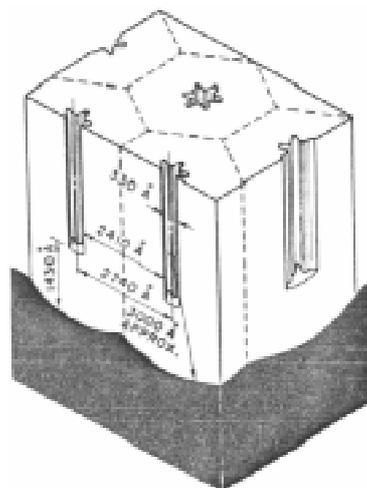


Abbildung 3-5: Modell einer Eloxalschicht nach Keller, Hunter und Robinson [17].

Der Wachstumsmechanismus einer solchen Schicht wird von Keller, Hunter und Robinson wie folgt angenommen: Der Strom wird durch die mit dem Elektrolyten angefüllten Poren zum Porengrund geleitet. Dort fließt er durch das feste Oxid weiter, was aufgrund des hohen Widerstandes zu einer starken Erwärmung des Oxids am Porengrund führt und den Auflösungsprozeß durch die sich in den Poren befindende Elektrolytflüssigkeit begünstigt. Die Pore kann so weiter nach unten wachsen. Die Größe der Pore ist abhängig vom verwendeten Elektrolyten, aber unabhängig von der angelegten Badspannung, während die Dicke der Porenwände und der Grundschicht hingegen von der Spannung abhängen.

Obwohl sich mit dem von Keller, Hunter und Robinson vorgeschlagenen Modell einige Eigenschaften der Oxidschichten recht gut erklären lassen, wurden doch von einer Reihe von Forschern Kritikpunkte vorgebracht. So wandten MURPHY UND MICHELSON [22] ein, daß die beobachtete porige Struktur möglicherweise auch durch die angewandte elektronenmikroskopische Präparationstechnik hervorgerufen sein könnte. Außerdem bemängelten sie, daß diese Untersuchungen nur an getrockneten Proben erfolgten, was zu einer weniger dichten Struktur des Oxids geführt haben könnte.

Nach der Vorstellung von Murphy und Michelson wird nach der primären Bildung der porenfreien Grundschicht an deren Oberfläche zunächst durch die Reaktion von Aluminiumionen mit Sauerstoff bzw. Hydroxylionen überwiegend wasserfreies Aluminiumoxid gebildet. Mit steigender Oxidschichtdicke nimmt dieses immer stärker hydroxidischen Charakter an. Hydroxylionen und Wasser diffundieren entlang der inneren Oberflächen zur Grundschicht und Protonen werden auf entgegengesetztem Weg abtransportiert, was die Ausbildung eines konstanten Stromes nach Aufbau der leitenden Deckschicht erklären soll. Laut der Autoren handelt es sich bei den „Poren“ somit um Bereiche aus leitendem hydroxidischem und hydratisiertem Oxid (Abb. 3-6).

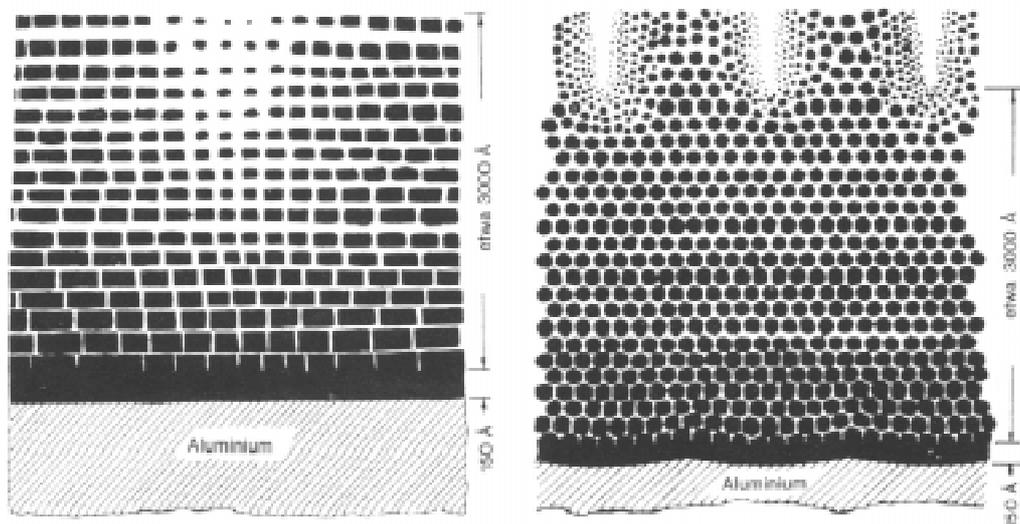


Abbildung 3-6: Zwei Modelle der anodischen Oxidbildung nach Murphy und Michelson [22]. Die schwarzen Flächen stellen wasserfreies Aluminiumoxid dar und die weißen leitendes hydroxidisches und hydratisiertes Oxid, welches die Zwischenräume füllt.

Auch GINSBERG UND WEFERS [23-25] übten Kritik an dem Modell von Keller, Hunter und Robinson. Ihr Haupteinwand richtete sich gegen die von den Autoren postulierte Wärmeentwicklung am Grunde der Poren. Sie weisen aber auch die Hypothese von Murphy und Michelson zurück, die auftretende Porenstruktur sei auf die elektronenmikroskopische Präparationstechnik zurückzuführen. Statt dessen kommen sie anhand polarisationsoptischer Unter-

suchungen zu dem Schluß, daß die beobachtete Doppelbrechung der Schicht durch eine Fasertextur senkrecht zur Schichtoberfläche bewirkt wird. Sie gehen nicht von „Porenkanälen“ in einer kompakten Schicht aus, sondern von Fasern als einer Wachstumsform. Die Schichten bestehen demnach aus Faserelementen, die senkrecht zur Metalloberfläche wachsen. Ihr äußerer Mantel besteht aus amorphem Aluminiumoxid, wobei sich zum Faserinneren hin die Oberflächenaktivität erhöht, was auf Anlagerungsverbindungen zwischen dem Aluminiumoxid und Bestandteilen des Elektrolyten zurückzuführen ist. Die innerste Zone der Fasern wird dabei möglicherweise ganz vom Elektrolyten ausgefüllt. Ginsberg und Wefers sehen die von ihnen beschriebenen Fasern als hohle Kapillaren, die an der Grenzfläche Metall/Oxid wachsen und durch deren Inneres der Stoffaustausch beim Schichtwachstum erfolgt.

Heute findet das von Keller, Hunter und Robinson vorgeschlagene Modell die allgemeine Anerkennung [3, 5, 26]. Einer dichten, undurchlässigen Grund- oder Sperrschicht auf dem Aluminiumsubstrat mit einer Dicke von 10-15 nm folgt eine poröse Deckschicht von 10-30 μm . Diese besteht aus einer Reihe von dichtgepackten säulenartigen hexagonalen Einzelzellen mit einer Pore senkrecht zur Substratoberfläche im Zentrum (Abb. 3-7). Über den Wachstumsmechanismus der Schichten wird allerdings immer noch kontrovers diskutiert. Einen ausführlichen Überblick über den heutigen Erkenntnisstand gibt [5].

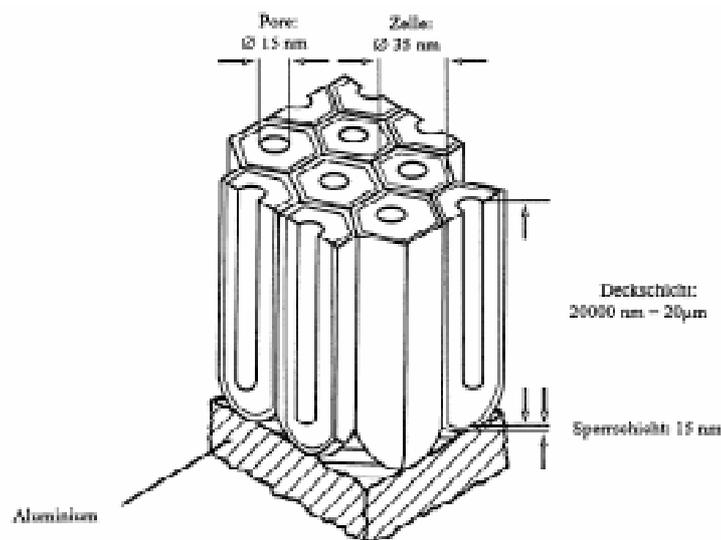


Abbildung 3-7: Heute allgemein anerkanntes Modell des anodischen Schichtaufbaus [27].

3.2.3 Färben anodischer Oxidschichten

Nach dem Anodisieren erhält man eine porige Schicht mit hohem Absorptionsvermögen. Dieser absorbierende Charakter prädestiniert die anodischen Oxidschichten für einen nachfolgenden Färbeschritt unter Aufnahme von farbgebenden Substanzen. Voraussetzung für eine gute Färbung ist, daß die Schichten eine angemessene Dicke haben, wobei dunklere Farben zumeist eine dickere Oxidschicht benötigen [1]. Die Schichten müssen genügend porig und absorbierend sein und die Eigenfarbe der Schicht darf nicht stören. Außerdem muß die Oberfläche völlig frei von Fehlern, Kratzern oder ähnlichem sein. Im Anschluß an alle Färbemethoden muß ein Verdichtungsschritt erfolgen, in dem die Poren endgültig versiegelt werden (näheres siehe 3.2.4).

Zur Färbung von anodischen Oxidschichten auf Aluminium stehen heute verschiedene Verfahren zur Verfügung (Abb. 3-8):

- Anorganisch-chemische Färbung
- Integralfärbung
- Adsorptive Färbung
- Elektrolytische Färbung
- Kombinationsfärbverfahren (Elektrolytisches Vorfärben, danach Überfärben mit Farbstoffen)
- Interferenzfärbung

Alle angeführten Färbeverfahren sind durch die folgenden Merkmale gekennzeichnet [28]:

- Das farbgebende System ist direkt mit dem Metall verbunden bzw. in die Poren der Aluminiumoxidschicht eingelagert.
- Die harte, gefärbte Schicht ist mit dem Aluminium untrennbar verbunden.
- Nach dem Färbeverfahren muß die Schicht verdichtet werden, wodurch die Qualität der Oberfläche wesentlich verbessert wird.
- Die Schichten zeichnen sich durch eine sehr gute Beständigkeit aus.
- Der Metallcharakter der Aluminiumoberfläche bleibt nach dem Färbeprozess erhalten.

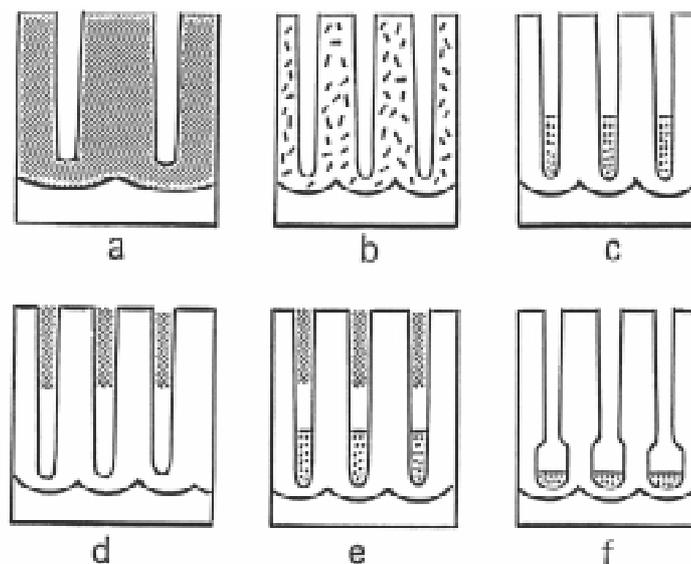


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung der Schichtstruktur farbiger anodischer Oxidschichten [29]. a) Integralfärbeverfahren (Spezialelektrolyt), b) Integralfärbeverfahren (Speziallegierung), c) elektrolytische Zweistufenfärbung, d) Einlagerung organischer Farbstoffe (Adsorptionsfärbeverfahren), e) Kombinationsfärbung (c+d), f) Interferenzfärbung.

Bei der *anorganisch-chemischen Färbung* werden hochechte anorganische Färbesalze verwendet, mit welchen - ohne den Einsatz von elektrischem Strom - in einem oder zwei Bädern helle bis dunkle gedeckte Bronze und Goldtöne hergestellt werden können.

Die *Integralfärbung* (Ein-Stufenfärbung, Farbanodisierung) verwendet spezielle Aluminiumlegierungen und spezielle Elektrolyte. Die Farbgebung erfolgt während der Anodisierung unter Verwendung von Gleichstrom mit hoher Spannung (50-150 Volt). Während der anodischen Oxidation tritt die farbgebende Substanz (z.B. Cu, Si, Cr, Mn), die in minimalen Mengen in der Legierung vorhanden ist, in die Oxidschicht über. Unter Verwendung von Spezial-elektrolyten entstehen Färbungen von Braun über Bronze, Oliv, Grau bis Schieferschwarz. Der Mechanismus der Farbgebung ist nicht bekannt. Einerseits vermutet man, daß organische Spaltprodukte des Elektrolyten in die Schicht eingelagert werden und die Farbgebung beeinflussen, andererseits glaubt man, daß die Farbe von feindispersierten Aluminiumteilchen in den Zwischenräumen der Schichten herrührt [28].

Die Tatsache, daß die Aluminiumoberfläche einen amphoteren Charakter besitzt, wird bei dem *adsorptiven Färbeverfahren* ausgenutzt. Die durch das Anodisieren in Schwefelsäure erhaltene Oberfläche ist im Färbebad positiv geladen. Daher sind besonders saure, vorzugsweise sulfonsäuregruppenhaltige Farbstoffe zum Färben von Aluminiumoxid geeignet. Die resultierenden Bindungen zwischen dem Aluminium und den Farbstoffmolekülen können sowohl kovalent als auch ionisch sein. Die erhaltenen Farbtöne reichen von Gelb über Gold, Rot, Blau, Türkis, Schwarz bis Tiefschwarz.

Bei dem zwei-stufigen Färbeverfahren der *elektrolytischen Färbung* [30, 31] werden Metallsalze (Sn, Ni, Cu, Co) unter Anlegen von geringen Wechselstromspannungen elektrolitisch auf dem Porengrund des Aluminiumoxids feinst verteilt abgeschieden. Die Farbgebung beruht auf einer komplexen Überlagerung von Absorptions-, Interferenz- und Streueffekten, wobei die letzten beiden überwiegen. Das heißt, die Farbe wird hauptsächlich durch die Teilchengröße und -gestalt bestimmt. Die Farbtöne reichen von Hell- über Dunkelbronze bis Schieferschwarz.

Es existieren auch sogenannte Kombinationsfärbeverfahren, bei denen einer vorausgehenden elektrolytischen Färbung ein zweiter Färbegang mit Farbstoffen folgt.

Beim *Interferenzfärben* [29, 31, 32] erfolgt eine elektrolytische Reanodisation, die eine Veränderung der Sperrschichtdicke sowie der Porengröße und -form zur Folge hat. Die Farbgebung erfolgt aufgrund von Interferenzeffekten zwischen der Aluminiummetalloberfläche und den durch die Reanodisation niedergeschlagenen Metallpartikeln auf der Oxidschicht. Je nach Abstand der Interferenzebenen ergeben sich die Farbserien Blaugrau - Blau - Grün - Gelb - Rot.

3.2.4 Verdichten anodischer Oxidschichten

Die anodisch erzeugten Oxidschichten geben dem Substrat aufgrund ihrer hohen Absorptionsfähigkeit und Porösität nicht den, besonders in der Außenarchitektur, geforderten Korrosionsschutz. Deshalb wird im Anschluß an den Anodisiervorgang und eine eventuelle Einfärbung der Schichten ein weiterer Behandlungsschritt durchgeführt, der dem Produkt die gewünschten Eigenschaften verleiht. Bei diesem Prozeß handelt es sich um die sogenannte *Verdichtung*.

Schon 1929 berichteten SETOH UND MIYATA [33], daß anodische Oxidschichten bei der Behandlung mit Wasserdampf ihr Absorptionsvermögen verlieren. Übereinstimmend wird davon ausgegangen, daß sich bei diesem Verdichtungsprozeß (*Sealing*) in den Poren Böhmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{AlO}(\text{OH})$) bildet und diese aufgrund seines größeren Volumenanspruches verstopft [34-36]. Allerdings muß die Wassertemperatur mindestens 70°C betragen, da unterhalb dieser Temperatur unerwünschtes Bayerit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) gebildet wird [37, 38]. In der Praxis wird die Heißwasserverdichtung bei $96-98^\circ\text{C}$ durchgeführt. Pro Mikrometer Schichtdicke werden dabei 3 Minuten benötigt, um eine ausreichende Verdichtung zu erreichen. Verwendet wird vollentsalztes Wasser, da Fremdstoffe wie Phosphat, Silicat, Fluorid, Sulfat u.a. als Verdichtungsgifte fungieren [39-41].

Der Mechanismus der Verdichtung ist schematisch in Abbildung 3-9 und 3-10 dargestellt [36, 42]. In einem ersten Reaktionsschritt wird das amorphe Aluminiumoxid an der Oberfläche und den Porenwänden aufgelöst. Gleichzeitig erniedrigen die mitgelösten Säureanionen den pH-Wert und erhöhen damit die Löslichkeit des Oxides. Steigt der pH-Wert durch Verdünnung bzw. Neutralisation über den kritischen Wert fällt in einem zweiten Schritt ein voluminöses Aluminiumhydroxid-Gel aus. Im Anschluß erfolgt eine Kondensation zum Pseudoböhmit und eine Rekristallisation zum Böhmit. Da die Diffusionsgeschwindigkeit das weitere Fortschreiten der Reaktion bestimmt und diese an der Oberfläche größer als in den Poren ist, bildet sich dort zuerst Böhmit. Im Verlauf der Reaktion wachsen die Poren langsam von außen nach innen zu.

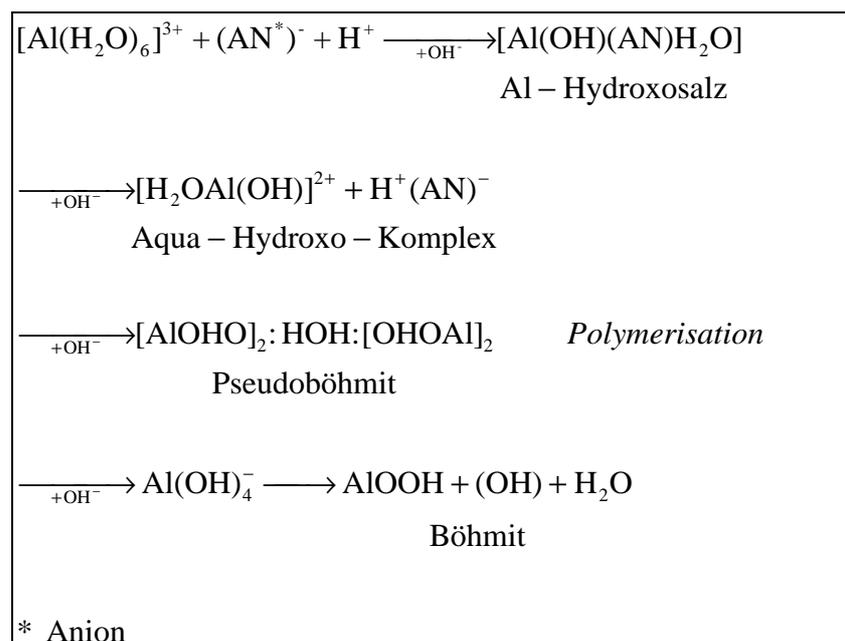


Abbildung 3-9: Schematischer Reaktionsmechanismus bei der Verdichtung [36].

Der Verdichtungsprozeß läuft nicht nur in den Poren, sondern auch an der Oberfläche ab, was zu dem Problem des sogenannten Sealingbelages (Schmant) aus Böhmitkristallen führt. Dieser Belag verleiht besonders gefärbten Aluminiumteilen ein fleckiges und irisierendes Aussehen. Außerdem werden an der relativ großen Oberfläche der Böhmitkristalle Staub und andere aggressive Substanzen aus der Atmosphäre adsorbiert, was die Korrosionsbeständigkeit der Oxidschicht vermindert. In der Praxis ist es deshalb üblich diesen Belag mit abrasiven Mitteln oder auch durch Säurebäder zu entfernen bzw. die Entstehung eines Belages direkt durch Zusätze zu den Verdichtungsbadern (Belagsverhinderer) zu unterbinden.

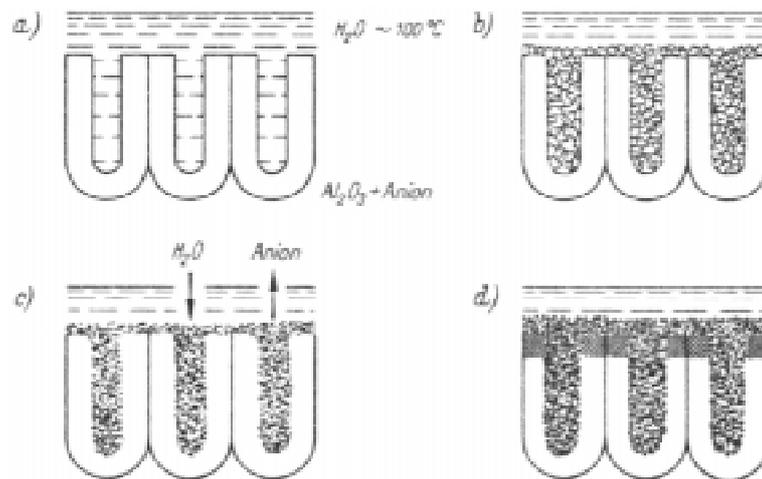


Abbildung 3-10: Mechanismus der Verdichtungsreaktion [36]: a) Vor der Verdichtung. b) Oberflächenreaktion: Lösevorgang - Ausfällung. Die Oberflächenreaktion ist auf die äußere Oberfläche beschränkt. c) Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Diffusion von H_2O in die Schicht und von Anionen in die Flüssigkeit bestimmt. d) Die Kristallisation von Böhmit als Niederschlag beginnt an der äußeren Oberfläche, die „Zwischenschicht“ entsteht durch den Diffusionsprozeß.

Als Belagsverhinderer kommen heute nach langwieriger empirischer Suche Polycarbonsäuren, Polyhydroxyverbindungen und Polyhydroxycarboxylate zum Einsatz [35, 37, 38]. Der Belagsverhinderer fungiert als Inhibitor an den bevorzugten Wachstumsstellen der Böhmitkristalle auf der Oberfläche, aber nicht in den Poren, und unterdrückt so die Belagsbildung. Eine solche Substanz muß sowohl komplexierende als auch definierte sterische Eigenschaften besitzen. Es hat sich gezeigt, daß schon geringfügige Änderungen der sterischen Struktur die Wirksamkeit erheblich mindern [35].

Neben der Heißwasserverdichtung wird auch die sogenannte Kaltimprägnierung verwendet [37, 38]. Hierbei wird dem Verdichtungsbad Ni-Fluorid zugesetzt. In den Poren fällt ein Niederschlag aus fluoridhaltigem Nickel/Aluminiummischoxid aus, der die Poren verschließt. Die Kaltimprägnierung wird bei 25-30 °C durchgeführt und ist damit wesentlich energiesparender als die Heißwasserverdichtung. Auch sind die Anforderungen an die Reinheit des Wassers wesentlich geringer. Sie hat aber den Nachteil einer verstärkten Neigung zur Mikrorißbildung, was man abmildern kann, indem man der Kaltimprägnierung eine Heißwasserverdichtung anschließt. Dadurch sinkt der Zeitbedarf für die Verdichtung auf 0,8-1,2 min/ μm . Außerdem hat Nickel die günstige Eigenschaft, daß es die bei der Farbeloxierung eingesetzten Farbstoffe fixiert.