

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Proben

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit bestand in der Charakterisierung anodisch erzeugter Oxidschichten auf Aluminium. Alle untersuchten Proben wurden von der Firma Henkel KGaA in Düsseldorf zur Verfügung gestellt und unter den üblichen produktionstechnischen Bedingungen hergestellt. Sie lassen sich in sechs Gruppen einteilen:

1. Anodisierte und unterschiedlich verdichtete Proben.
2. Weißanodisierte Proben.
3. Spectrocolorproben I: Anodisierte und mit dem Spectrocolorverfahren 2000 gefärbte Rückstellmuster.
4. Spectrocolorproben II: Anodisierte und mit dem Spectrocolorverfahren gefärbte, zum teil verdichtete Proben. Es erfolgte eine systematische Variation der Produktionsparameter des Färbeverfahrens Spectrocolor 2000.
5. Spectrocolorproben III: Anodisierte und mit dem Spectrocolorverfahren 2000 gefärbte Proben auf drei unterschiedlichen Aluminiumlegierungen.
6. Unbehandelte Aluminiumlegierungen.

Die Gruppen 1, 2, 4 und 5 wurden vom Betrieb der Firma Henkel in Düsseldorf gestellt, während die Gruppen 3 und 4 von einer Henkel-Produktionsstätte in den USA stammen. Die unterschiedlichen Herstellungsprozesse und Probenmerkmale sind im folgenden näher beschrieben.

#### 5.1.1 Anodisierte und verdichtete Proben

Als zugrunde liegende Legierung wurde AlMgSi1 verwendet. Der Anodisierungsprozeß umfaßte die folgenden Teilschritte.

- Reinigung
  - alkalische Entfettung: 5 % P3-almeco 18  
5 min, 70 °C
  - Spülen
  - Beizen: 8 % P3-almeco 57  
5 min, 50 °C
  - Spülen
  - Deoxidation 3 % Deoxidizer 395 H  
1 min, Raumtemperatur
  - Spülen

- Konversionsbehandlungen

Die Konversionsbehandlungen wurden nach den in Abschnitt 3.2 angeführten Methoden durchgeführt. Hierbei lagen die in Tabelle 5-1 aufgelisteten Proben vor.

**Tabelle 5-1:** Anodisierte und unterschiedlich verdichtete Proben.

Proben	Konversionsbehandlung	Verdichtung
Dün-1	Dünnschichtanodisation	–
GS-1	GS	–
GS-2	GS	heißverdichtet mit P3-almeco seal SL
GS-3	GS	heißverdichtet mit P3-almeco seal SLT
GS-4	GS	kaltimprägniert mit P3-almeco seal C1/C2
GS-5	GS	kaltimprägniert mit P3-almeco seal C1/C2 und heißverdichtet mit P3-almeco seal SL

### 5.1.2 Weißanodisierte Proben

Die Proben wurden gereinigt und nach dem Ematalverfahren, einem Integralverfahren, anodisiert und dabei gleichzeitig weißgefärbt. Als Legierung wurde AlMgSi1 verwendet. Trotz angestrebter *Weiß*anodisierung hatten die Proben alle eine mehr oder weniger graue Färbung. Die einzelnen Proben sind in Tabelle 5-2 verzeichnet.

**Tabelle 5-2:** Weißanodisierte Proben.

Proben	Konversionsbehandlung	Farbe	Verdichtung
Weiß-1	GS	dunkelgrau	–
Weiß-2	GS	grauweiß	–
Weiß-3	GS	hellgrau	+

### 5.1.3 Spectrocolorproben I: Anodisierte und mit dem Spectrocolorverfahren 2000 gefärbte Rückstellmuster (unverdichtet)

Die Proben wurden gereinigt und GS-anodisiert sowie anschließend nach dem Spectrocolorverfahren 2000 gefärbt. Bei diesem Färbeverfahren erfolgt zunächst eine Modifikation der Poren und/oder der Sperrschicht am Porengrund. Anschließend wird Metall elektrolytisch im untersten Teil der Poren abgeschieden.

Bei dieser Probenreihe handelt es sich um Rückstellmuster, die unterschiedliche Farbgebungen repräsentieren. Als Legierung wurde Al 99,5 % angegeben. Bei einer späteren Überprüfung der Probe Color-A mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) im Hause Henkel zeigte sich jedoch, daß die verwendete Legierung AlMgSi1 war. Aufgrunddessen wurde den Proben Color-A, Color-B, Color-E die Legierung AlMgSi1 zugeordnet und den Proben Color-C und Color-D die Legierung Al 99,5 %. Dies deckt sich auch mit den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen ellipsometrischen Ergebnissen. Es erfolgte keine Verdichtung. Die einzelnen Proben sind der Tabelle 5-3 zu entnehmen.

**Tabelle 5-3:** Spectrocolorproben I.

Proben	Konversionsbehandlung	Farbe	Verdichtung
Color-A	GS	grau-silbern	–
Color-B	GS	dunkel golden	–
Color-C	GS	grün	–
Color-D	GS	grün	–
Color-E	GS	rot-violett	–

#### 5.1.4 Spectrocolorproben II: Anodisierte und mit dem Spectrocolorverfahren 2000 gefärbte, zum teil verdichtete Proben

Die Spectrocolorproben II wurden durch systematische Variation der Produktionsparameter des Färbeverfahrens Spectrocolor 2000 erhalten. Bei drei Proben erfolgte eine nachträgliche Verdichtung. Die verwendete Legierung war Al 99,5 %. Die einzelnen Proben sind in Tabelle 5-4 aufgelistet.

**Tabelle 5-4:** Spectrocolorproben II.

Proben	Konversionsbehandlung	Farbe	Verdichtung
Color-0	GS	–	–
Color-1	GS	dunkel blau-grau	–
Color-2	GS	dunkel blau-grau	–
Color-3	GS	dunkel blau-grau	–
Color-4	GS	dunkel braun	–
Color-5	GS	hell braun-golden	–
Color-6	GS	dunkel braun	–
Color-7	GS	dunkel blau-grau	–
Color-8	GS	hell braun-golden	–
Color-9	GS	dunkel blau-grau	–
Color-10	GS	dunkel braun	–
Color-11	GS	dunkel braun violett	–
Color-12	GS	hell braun-golden	–
Color-3v	GS	dunkel blau-grau	+
Color-6v	GS	dunkel braun	+
Color-9v	GS	dunkel blau-grau	+

#### 5.1.5 Spectrocolorproben III: Anodisierte und mit dem Spectrocolorverfahren 2000 gefärbte Proben auf unterschiedlichen Legierungen

Die Proben wurden unter den gleichen Bedingungen gereinigt und GS-anodisiert sowie anschließend nach dem Spectrocolorverfahren 2000 gefärbt. Es wurden drei unterschiedliche Legierungen verwendet: AlMgSi1, Al 99,5 % AC120. Eine genaue Aufschlüsselung der Proben erfolgt in Tabelle 5-5.

**Tabelle 5-5:** Spectrocolorproben III.

Proben	Konversionsbehandlung	Farbe	Verdichtung
Color-AlMgSi1	GS	dunkel blau-grau	–
Color-Al99,5	GS	dunkel blau-grau	–
Color-AC120	GS	dunkel blau-grau	–

### 5.1.6 Unbehandelte Aluminiumlegierungen

Es wurden die nachfolgenden unbehandelten Legierungen untersucht:

- AlMgSi1
- Al 99,5
- AC120

Die Zusammensetzung der einzelnen Legierungen und die Probenbezeichnung ist Tabelle 5-6 zu entnehmen.

**Tabelle 5-6:** Zusammensetzung der Legierungen AlMgSi1, Al 99,5 % und AC120.

Fremdmetalle	Anteil der Fremdmetalle / %		
	Leg-AlMgSi1	Leg-Al99,5	Leg-AC120
Si	0,70 - 1,30	0,25	1,20
Fe	0,50	0,40	–
Cu	0,10	0,05	–
Mn	0,40 - 1,00	0,05	–
Mg	0,60 - 1,20	0,05	0,40
Zn	0,20	0,07	–
Ti	0,10	0,05	–
Co	0,25	–	–
Al	Rest	Rest	Rest

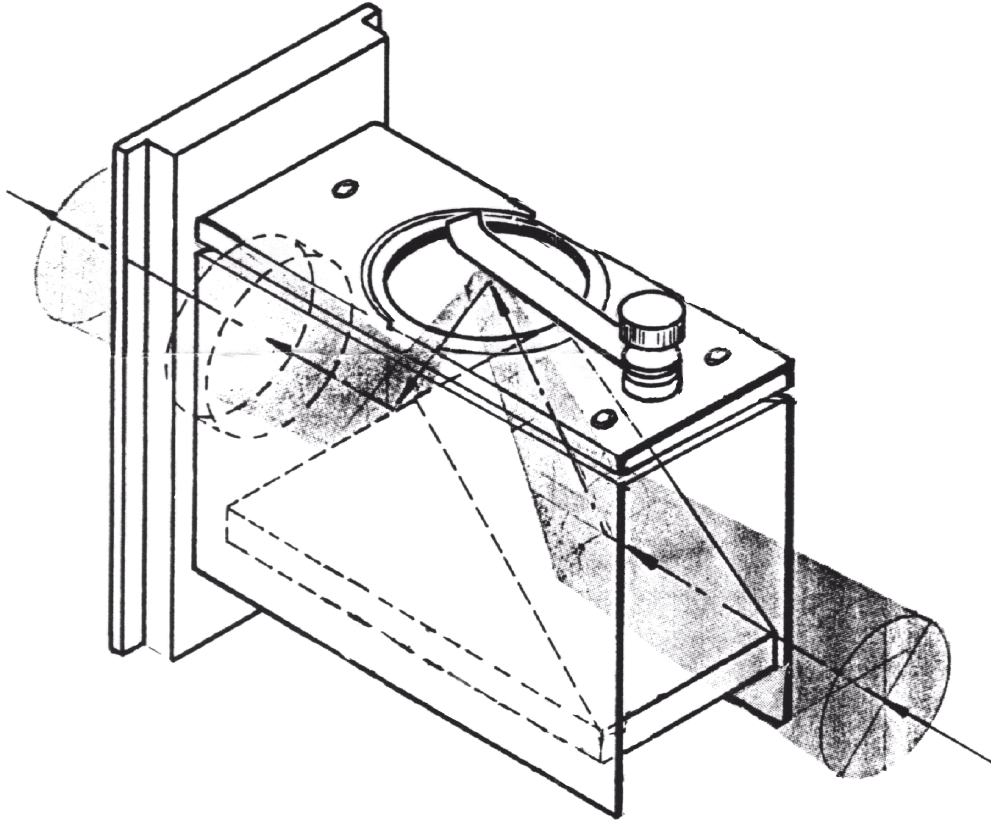
## 5.2 Infrarotreflexionsspektrometrische Messungen

Die IR-Messungen wurden unter den in Tabelle 5-7 aufgeführten apparativen und meßtechnischen Bedingungen durchgeführt.

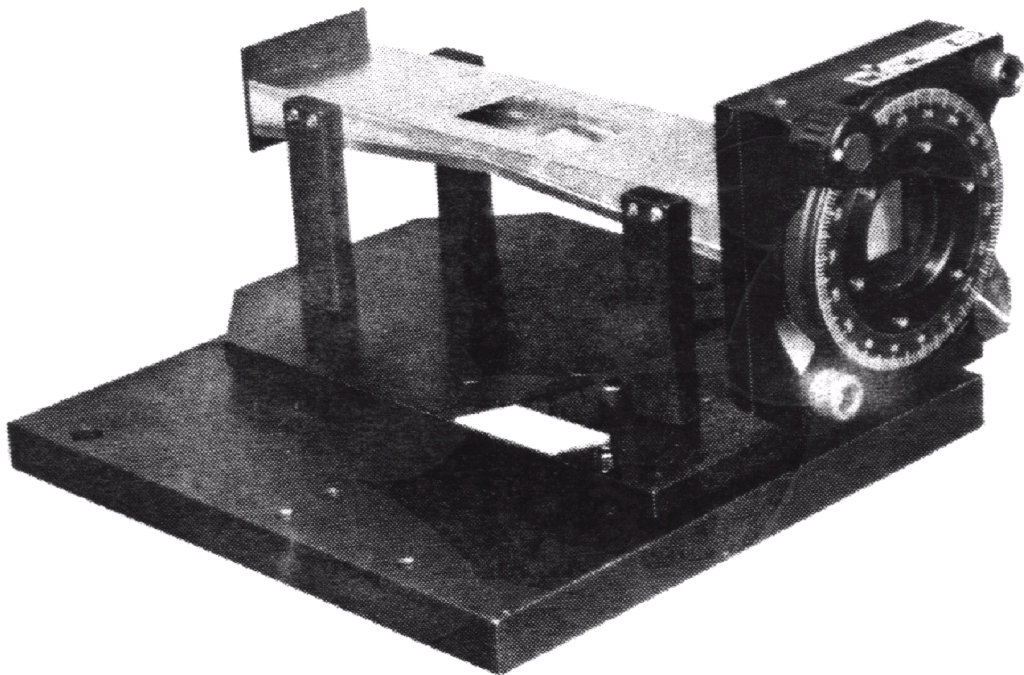
**Tabelle 5-7:** Meßbedingungen zur Aufnahme der IR-Spektren.

<b>IR</b>	
<b>Meßgerät</b>	FT-IR- Spektrometer System 2000, Perkin Elmer
<b>Lichtquelle</b>	Platindraht-Wendel (1350 K Betriebstemperatur)
<b>Optik</b>	Strahlteiler aus KBr
<b>Detektor</b>	MIR-TGS
<b>Optische Auflösung</b>	4 cm <sup>-1</sup>
<b>Verstärkung</b>	1.0
<b>Jaquinot-Stop Auflösung</b>	3,98 cm <sup>-1</sup>
<b>Jaquinot-Stop Wellenzahl</b>	4000 cm <sup>-1</sup>
<b>Jaquinot-Stop Größe</b>	12,49 mm
<b>Spiegelgeschwindigkeit</b>	0,2 cm s <sup>-1</sup>
<b>Meßbereich</b>	4000-450 cm <sup>-1</sup>
<b>Anzahl der Scans:</b>	
• <b>Background (Spiegel bzw. gereinigtes Blech)</b>	100
• <b>Probenbleche</b>	100
<b>Reflexionseinheiten</b>	30°, 80° -Festwinkeleinheit
<b>Polarisatoren</b>	Gitterpolarisatoren (5000-500 cm <sup>-1</sup> )

Die zugrunde liegende Meßtechnik ist die Infrarot-Reflexions-Spektrometrie. Die Bleche wurden mit einer 30°- und 80°-Festwinkeleinheit jeweils mit unpolarisiertem, parallel und senkrecht polarisiertem Licht vermessen (siehe Abbildung 5-1 und 5-2).



**Abbildung 5-1:** 30°-Festwinkel-Reflexionseinheit.



**Abbildung 5-2:** 80°-Festwinkel-Reflexionseinheit mit eingesetztem Polarisator.

### 5.3 Infrarotellipsometrische Messungen

Die IR-Ellipsometrischen Messungen wurden unter den in Tabelle 5-8 aufgeführten apparativen und meßtechnischen Bedingungen durchgeführt.

Die Justage der Proben auf dem Probenhalter erfolgte mit Hilfe eines Autokollimationsfernrohres.

**Tabelle 5-8:** Meßbedingungen zur Aufnahme der Ellipsometrie-Spektren.

<b>FT-IR-Spektrometer</b>	
<b>Meßgerät</b>	IFS 55, Bruker
<b>Lichtquelle</b>	Globar
<b>Optik</b>	Strahlteiler aus KBr
<b>Detektor</b>	DTGS
<b>Optische Auflösung</b>	8 cm <sup>-1</sup>
<b>Apertur</b>	5 mm
<b>Spiegelgeschwindigkeit</b>	3,0 KHz
<b>Meßbereich</b>	5000-400 cm <sup>-1</sup>
<b>Anzahl der Scans:</b>	32
<b>Zyklen</b>	4
<b>Ellipsometer</b>	
<b>Reflexionseinheit</b>	Eigenbau von Dr. A. Röseler mit variabler Winkeleinstellung
<b>Polarisator, Analysator</b>	Gitterpolarisatoren
<b>DC-Motorcontroller</b>	Serie 300, OWIS
<b>Einfallswinkel</b>	70°
<b>Winkelmesser</b>	VRZ 460, Fa. Heidenhain,

## 5.4 Schichtdickenbestimmung

Bei der Schichtdickenmessung anodischer Oxidschichten auf Aluminium haben sich Handmeßgeräte, die nach einem elektromagnetischen Prinzip arbeiten, durchgesetzt. Sie bieten die Vorteile einer schnellen präzisen und zerstörungsfreien Meßtechnik bei unkomplizierter Handhabung und einfacher Bedienbarkeit [94].

Die Schichtdickenbestimmung von elektrisch nichtleitenden Schichten auf Nicht-Eisenmetallen, z.B. Farbe, Lack oder Kunststoff auf Aluminium, Messing oder Zink sowie anodisierten Schichten auf Aluminium erfolgt nach dem *Wirbelstromverfahren* [95-97].

Bei der Wirbelstrommethode handelt es sich um ein elektromagnetisches Meßverfahren. Eine Meßsonde wird auf das zu untersuchende Werkstück aufgesetzt, wobei durch den Erregerstrom ein hochfrequentes Magnetfeld erzeugt wird, welches im metallischen Substrat Wirbelströme induziert (Abb. 5-3). Deren Stärke ist abhängig vom Abstand (Schichtdicke) zwischen Meßsonde und Metallsubstrat. Das Meßsignal, das die Rückwirkung des Magnetfeldes der Wirbelströme auf das ursprüngliche Magnetfeld erfäßt, wird an ein Meßgerät geliefert und dort in einen schichtdickenproportionalen Meßwert umgewandelt [98].

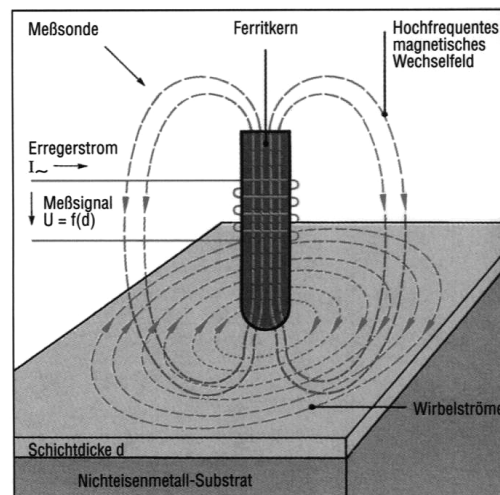


Abbildung 5-3: Wirbelstrommethode [98].

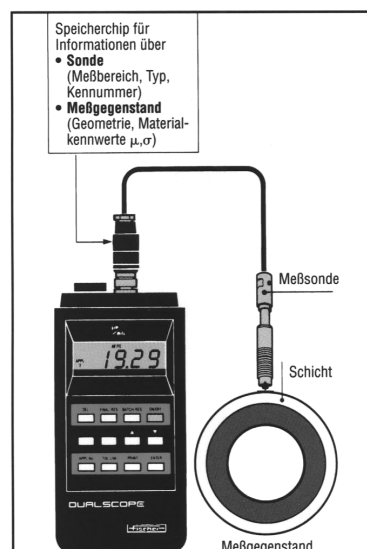


Abbildung 5-4: Meßgerät zur Schichtdickenbestimmung von anodisierten Schichten auf Aluminium [98].



In der vorliegenden Arbeit wurde ein Isoscope MP3P mit der Meßsonde TW3.3B, der Firma Helmut Fischer GmbH & Co., Sindelfingen verwendet. Die Messungen wurden bei der Firma „Oberflächenveredelung in Adlershof (OVA)“ in Berlin durchgeführt.

Es wurden jeweils fünf Messungen an einer Probe durchgeführt und daraus der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Auf diese Weise konnte auch ein Eindruck über die Homogenität der Schichten gewonnen werden. Der Meßbereich konzentrierte sich dabei auf die Blechmitte, von der auch die IR-Reflexions- und die Ellipsometrie-Spektren aufgenommen wurden. Tabelle 5-9 gibt die Schichtdickenmittelwerte  $\bar{d}$  und die zugehörigen Standardabweichungen  $\sigma_d$  für die einzelnen Proben wieder. Die Einzelmessungen sind im Anhang protokolliert.

**Tabelle 5-9:** Schichtdicken  $\bar{d}$  (Mittelwerte) und Standardabweichungen  $\sigma_d$  für die vermessenen Proben nach dem Wirbelstromverfahren.

Probe	$\bar{d} / \mu\text{m}$	$\sigma_d / \mu\text{m}$
Dün-1	7	0,7
GS-1	19	0,4
GS-2	19	0,7
GS-3	19	0,5
GS-4	19	0,7
GS-5	19	0,4
Weiß-1	39	0,5
Weiß-2	39	0,4
Weiß-3	37	0,4
Color-A	17	1,1
Color-B	27	0,4
Color-C	25	0,0
Color-D	23	0,4
Color-E	34	0,9
Color-0	26	0,9
Color-1	20	0,7
Color-2	25	0,4
Color-3	26	0,5
Color-3v	26	0,4
Color-4	23	0,9
Color-5	26	0,4
Color-6	24	0,5
Color-6v	24	0,4
Color-7	24	1,1
Color-8	23	0,9
Color-9	22	1,1
Color-9v	24	0,5
Color-10	23	0,4
Color-11	22	0,7
Color-12	24	0,9
Color-AlMgSi1	20	0,4
Color-Al99,5	20	0,4
Color-AC120	21	0,5