

Programm Lebensgrundlage Umwelt  
und ihre Sicherung (BWPLUS)

Schlussbericht

**Projekt**  
**Entwicklung eines Anodisierverfahrens mittels Spritz/Sprühtechnik als**  
**ökologisch/ökonomisch effiziente Alternative zur Chromatierung von**  
**Aluminiumoberflächen**

Stefan Funk

Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie Schwäbisch Gmünd (FEM)  
Katharinenstrasse 17, 73525 Schwäbisch Gmünd

**Förderkennzeichen: BWD 21002**

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung wurden mit  
Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

Oktober 2003

# **Inhaltsverzeichnis**

## **1 Kurzfassung**

## **2 Ausgangssituation**

- 2.1 Stand der Technik und Projektziel
- 2.2 Ökologische Vorteile
- 2.3 Technische und Wirtschaftliche Vorteile
- 2.4 Ziele des Projekts

## **3 Arbeitsprogramm und durchgeführte Versuche mit Versuchsapparatur 1**

- 3.1 Zusammenfassung Stufe 1

## **4 Entwicklung und Aufbau von Versuchsapparatur 2**

- 4.1 Zusammenfassung von Stufe 2

## **5 Kosten-Nutzen-Bilanz**

- 5.1 Vergleich Anodisation zur Chromatierung
- 5.2 Vorteile der Kombination aus Anodisation und Spritz-/Sprühapplikation
- 5.3 Stoffbilanz
- 5.4 Diagrammübersicht der Ergebnisse
- 5.5 Zusammenfassung

## **6 Technische Schichten**

- 6.1 Übersicht der technisch abgeschiedenen Schichten
- 6.2 REM-Aufnahmen und Charakteristik der Schichten
- 6.3 Oberflächenansichten/Struktur
- 6.4 Spannungsverhältnisse

## **7 Problematik der Korrosion**

## **8 Anwendungspotentiale**

## **9 Zusammenfassung**

## **10 Literatur**

## 1 Kurzfassung

Aluminiumbauteile wie etwa Fassadenprofile oder Bleche werden in der Regel vor dem Lackieren vorbehandelt um die Haftfestigkeit des Lacks und den Korrosionsschutz zu gewährleisten. Diese Art der Vorbehandlung erfolgt entweder im Tauchverfahren, oder neuerdings überwiegend im Spritz/Sprühverfahren unter Einsatz chrom(VI)-haltiger Produkte (Chromatierung).

Die Anodisation von Aluminium (elektrochemisches Aufbringen einer oxidischen Schutzschicht) vor dem Lackieren stellt dagegen sowohl in punkto Korrosionsschutz als auch unter Umweltaspekten (chromfrei, fluoridfrei) eine weitaus effizientere Methode dar.

Als sogenannte „Vor-anodisation“ zählt sie bereits zum Stand der Technik, doch leider gelingt diese Methode bisher nur im Tauchverfahren.

Betreiber mittelgroßer und großer Beschichtungsanlagen setzen jedoch neuerdings verstärkt Spritz/Sprühverfahren bei der Vorbehandlung ein. Diese benötigen weniger Platz und erlauben schnellere Prozess-Taktzeiten.

Darüber hinaus sind sie über gemeinsame Produkt-Fördereinrichtungen besser mit den nachfolgenden Lackierstufen kompatibel. Nicht zuletzt werden bei Einsatz der Spritz/Sprühtechnik deutlich geringere Prozessbad-Volumina und geringere Wassermengen zum Spülen der zu behandelten Werkstücke benötigt.

Projektziel war deshalb zunächst die Entwicklung und Erprobung des Verfahrens an sich mit Hilfe einer Spritz/Sprühtechnik-Applikation als ökologisch/ökonomisch effizientes Vorbehandlungsverfahren für die Oberflächenbeschichtung von Aluminium.

Durch den zu erwartenden deutlich besseren Korrosionsschutz der erzeugten Schichten könnte die Spritz/Sprühanodisation mittelfristig die derzeit überwiegend eingesetzte Chromatierung substituieren und die damit verbundenen Umweltauswirkungen (chromathaltige Abwässer und Abfälle) und Umweltrisiken (Gefährdungspotential der Anlagen) vermeiden.

## 2 Ausgangssituation

In Deutschland gibt es insgesamt etwa 200 Eloxal- und 300 Aluminiumbeschichtungsbetriebe, die 1999 etwa 25 Millionen m<sup>2</sup> (Eloxal) bzw. 67 Millionen m<sup>2</sup> Aluminiumoberflächen bearbeitet haben. Etwa 15% dieser Betriebe sind in Baden-Württemberg ansässig. In Baden-Württemberg sind 1998 ca. 1800 t chromhaltige Schlämme angefallen.

Die Tauch-Anodisation ist als Alternative zur Chromatierung schon seit mehreren Jahren bekannt und wird vorwiegend dort eingesetzt, wo höhere Anforderungen in punkto Korrosion und Langzeitverhalten erwünscht sind. Man bezeichnet diese Art der Vorbehandlung auch als „Voranodisation“, da geringe Schichtdicken von ca. 3-8 µm ausreichen um die Anforderungen, wie sie z. B. von der Bau- und Automobilindustrie, sowie von verschiedenen Gütegemeinschaften gestellt werden, zu erfüllen.

Das FEM hat zusammen mit der GSB International (Gütegemeinschaft für die Stückbeschichtung von Bauteilen) diese Voranodisation im Tauchverfahren entwickelt und mit Alternativverfahren verglichen. Die Voranodisation gilt seitdem als einzige Alternative zur Verhinderung von Langzeitkorrosionsschäden, wie sie häufig verursacht durch Filiformkorrosion auftreten.

Tauch-Anodisierverfahren zählen seit über 50 Jahren zum Stand der Technik. Im Rahmen einer aktuell durchgeführten Literaturrecherche konnte jedoch weltweit keine Fachveröffentlichung gefunden werden, in der eine Applikation von Anodisationsschichten mit Hilfe einer Spritz-/Sprühmethode beschrieben ist. Dies zeigt, dass mit dem Vorhaben ein komplett neues, innovatives Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium entwickelt wird, das gleichermaßen ökonomische und ökologische Vorteile in sich vereint.

Grundlegende Praxisuntersuchungen im FEM und theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass es unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist, Anodisationsschichten in einem definierten Spritz-/Sprühnebel auf Aluminiumoberflächen zu erzeugen. Eine geeignete Verfahrens- und Anlagentechnik mit zugehöriger Spannungs- und Stromversorgung muss in weiteren Projekten jedoch erst noch vervollständigt werden, um die generelle Eignung und Anwendung des Verfahrens zu sichern.

## 2.1 Stand der Technik und Projektziel

Aluminiumbauteile wie etwa Fassadenprofile oder Bleche werden in der Regel vor dem Lackieren vorbehandelt um die Haftfestigkeit des Lacks und den Korrosionsschutz zu verbessern. Diese Vorbehandlung erfolgt überwiegend im Spritz-/Sprühverfahren und zu ca. 95 % unter Einsatz chromhaltiger Produkte. In Folge der EU Fahrzeugrichtlinie (2000/53/EG) wird jedoch mit einer drastischen Minimierung von Chrom(VI) in oberflächenveredelten Produkten der Kfz-Industrie zu rechnen sein, wenn diese Richtlinie in nationales Recht umgesetzt wird.

Seit einiger Zeit werden daher auch chromfreie Alternativverfahren im Tauch- oder Spritz-Sprühprozess eingesetzt. Diese sind:

- Modifizierte Zink- und Eisenphosphatiersysteme,
- Konversionsverfahren auf der Basis von Titan-, Zirkonium- und Polymerverbindungen,
- Dünnschicht-Voranodisation (ca. 3-8  $\mu\text{m}$ ).

Während die beiden erstgenannten Verfahren sowohl im Tauch- als auch im Spritz-Sprühverfahren angewendet werden können, ist der Einsatz der Dünnschicht-Voranodisation bislang weltweit nur im Tauchverfahren möglich.

Die fehlende Möglichkeit der Spritz-/Sprühapplikation verhindert bislang den Einsatz der Voranodisation bei Aluminiumbauteilen. Die Kombination aus Spritz-/Sprühapplikation und Voranodisation bietet in ökologischer, technischer und wirtschaftlicher Hinsicht eindeutige Vorteile.

## 2.2 Ökologische Vorteile

Bei der Tauchanodisation werden überwiegend saure, wässrige Medien wie z.B. Schwefelsäure als Wirkstoff eingesetzt. Die Tauchanodisation ist frei von Chrom(VI) wie es im Falle der Chromatierung erforderlich ist und frei von Schwermetallen und Fluoriden, die bei den chromfreien Verfahren auf Titan- oder Zirkoniumbasis angewendet werden. Bei der Chromatierung fallen Chrom(III)- und Chrom(VI)-haltige Abwässer an, die aufwendig in Abwasserbehandlungsanlagen abgereinigt werden müssen. Die anfallenden Chrom(VI)-haltigen Schlämme sind teuer auf Sonderabfalldeponien zu beseitigen. Weitere Vorteile sind

- Ersatz von Chrom(VI)- bzw. Schwermetall- und Fluoridhaltigen Prozesslösungen durch handelsübliche Schwefelsäure
- Wegfall chromhaltiger Abwässer, Verbesserung der Abwasserqualität
- Verbesserung der Abfallqualität durch Vermeidung von Chrom- und Schwermetallhaltigen Schlämmen.
- Niedrigere Wassergefährdungsklasse (WGK) des Einsatzstoffes (von WGK 3 auf WGK 1).
- Geringeres Gefährdungspotenzial der Anlage (z. B. nach VAWS).
- Rechtlich geringere Anforderungen an das Gefahrstofflager.
- Geringere Abwassermengen durch gezielte Sprühtechnik.
- Geringere Abluftproblematik (im Vergleich des Gefährdungspotenzials von Chromsäure und Schwefelsäure).
- Längere Lebensdauer der beschichteten Produkte durch besseren Korrosionsschutz.

## 2.3 Technische und Wirtschaftliche Vorteile

Derzeit werden in industriellen Vorbehandlungsanwendungen (z. B. Spritz-Sprühchromatieren, Eisen- und Zinkphosphatierung etc.) mit steigender Tendenz Spritz-/Sprühverfahren eingesetzt. Diese sind über gemeinsame Produkt-Fördereinrichtungen besser mit den nachfolgenden Lackierstufen kompatibel und weisen folgende Vorteile auf:

- Spritz- bzw. Sprühsysteme sind in der Investition etwa nur halb so teuer wie Tauchanlagen.
- Durch die saure Beizentfettung kann der Dekapierungsschritt entfallen.
- Geringerer Platzbedarf durch weniger Prozessschritte (s. Tabelle 1).
- Kürzere Prozess- und Taktzeiten.
- Höherer Warendurchsatz durch weniger Prozessschritte und kompatibelem Produkt-Fördersystem.
- Geringere Chemikalien- und Entsorgungskosten.
- Geringere Kosten im Wasserverbrauch bzw. bei der Abwasserbehandlung.
- Besserer Korrosionsschutz

## 2.4 Ziele des Projekts

Projektziel ist die Entwicklung eines Anodisierverfahrens mittels Spritz-/Sprühtechnik als ökologisch/ökonomisch effizientes Vorbehandlungsverfahren für die Aluminiumbeschichtung und die Integration dieses Verfahrens in bestehende Anlagen.

- Erprobung und Entwicklung einer Anodisationskammer in der Aluminiumbauteile im Spritz-/Sprüh-Verfahren anodisch oxidiert werden können. Es sollen Oxidschichtdicken von ca. 3-8  $\mu\text{m}$  gleichmäßig auf der Al-Oberfläche erzeugt werden.
- Untersuchungen der abgeschiedenen Oxidschichten bezüglich Schichtdicke, Haftfestigkeit, Schichtverteilung, Korrosionsverhalten des gesamten Systems vor bzw. nach anschließender Lackierung.
- Untersuchung und Minimierung des Aluminiumabtrages während der sauren Beizentfettung.
- Vergleich der Abwasser- und Schlammengen im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren.
- Prüfung der Eignung des Verfahrens bezüglich der Integration in bestehende Prozessanlagen (Sprühanlagen) bei der Beschichtung von Al-Bauteilen.
- Direkte Substitution von Tauch- und Spritz-/Sprüh- Chromatierungsverfahren durch Voranodisation mittels Spritz-/Sprühtechnik.

### 3 Arbeitsprogramm und durchgeführte Versuche

Stufe 1 Entwicklung einer geschlossenen Spritz-/Sprühkammer-Typ1-  
zur Anodisation von Aluminiumblechen/-profilen

Im Technikumsmaßstab wurde zunächst eine ca. 0,5-1m<sup>3</sup> dimensionierte, abgeschlossene Anodisationskammer entwickelt (Abb.1).

Hierbei wurden Spritz- bzw. Sprühdüsen eingesetzt, die einen Feuchtigkeitsnebel bzw. Sprühstrahl zwischen Anode (Ware) und Kathode (Edelstahl) erzeugen (Abb.2).

Die Elektroden (Anoden und Kathoden) sollten ständig mit einem Elektrolytfilm überzogen sein, so dass ein ausreichender Stromfluss, wie er für das Aufbringen einer Oxidschicht auf Aluminium notwendig ist, gewährleistet wird. Als Elektrolyt diente ein herkömmlicher Schwefelsäureelektrolyt, der mit Hilfe einer Pumpe zur Sprühkammer zu, bzw. rückgeführt wird. Ferner wurden verschiedene Gleichrichter eingesetzt, dessen notwendige Spannungsversorgungen während der Versuche entsprechend variiert wurden.

Folgende weitere Komponenten wurden in Stufe 1 im Einzelnen noch entwickelt und integriert:

- Aufhängevorrichtungen für Versuchsbleche/Profile (Anodenhalterungen).
- Aufhängevorrichtungen für Kathodenmaterial aus Aluminium oder Edelstahl.
- Vorratsbehälter für Elektrolyt, Verrohrung und Aufbau eines geeigneten Spritz-/Spühsystems für die gleichmäßige Benetzung des Elektrodenmaterials und der Erzeugung eines Sprühstrahls.
- Aufbau eines geeigneten Spülsystems zur Reinigung bzw. Spülung des gesamten Anodisationsraumes inkl. Probenmaterial.
- Gleichrichter zur Spannungsversorgung, Kühlsystem zur Konstanthaltung der Elektrolyttemperatur.

Bemerkung:

In Stufe 1 wurden die Probebleche/-profile im Tauchverfahren vorgereinigt, da zunächst nur die Eignung des Anodisationsverfahrens selbst im Vordergrund stand.

Zur Vorreinigung von Aluminium hat sich auch die Spritz-/Sprühtechnik bereits bewährt. Die Bestimmung des sog. Al-Abtragswertes gab hierzu Aufschluss über den Reinigungszustand der Probe vor dem Anodisieren.

#### 3.1 Zusammenfassung der in in Stufe 1 durchgeführten Untersuchungen

Während der Versuche hat sich herausgestellt, dass der Druck der Pumpe von 4 bar (Abb.2) in den Sprühkammern nicht ausreichte, um einen entsprechend dichten Sprühnebel, bzw. ein optimales Sprühbild für die Oberflächenbeschichtung zu erzeugen.

Bis auf wenige Ausnahmen konnten alle durchgeführten Versuche deshalb nur mit „Vollstrahl“ beaufschlagt (Abb.3) werden. Ein Versuchsaufbau wie in Abb.4 dargestellt, brachte aufgrund zu niedrigen Druckes keine technisch brauchbaren Schichten.

Parallel zu den Versuchen wurde entsprechend der Strom und die Spannung aufgenommen, desweiteren wurde die Schichtdickenverteilung auf den Blechen bestimmt.

Die applizierten Spannungen betragen ca. 20-60 Volt, die Elektrolytströme betragen entsprechend 0,6-1,7 A, der Probenabstand wurde von 1 cm bis hin zu 8 cm variiert.

Die Expositionszeiten lagen zwischen 5 und 20 Minuten.

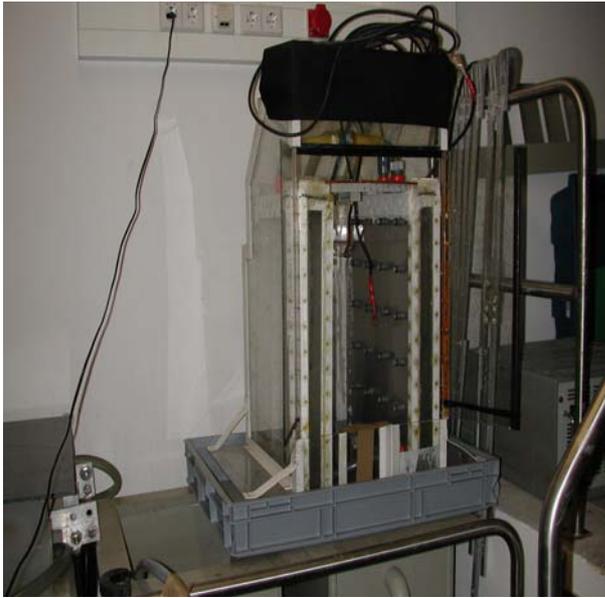


Abb.1 entwickelte Sprühkammer in Stufe 1



Abb.2 Umwälzpumpe für Elektrolyt

<p>Abb.3 Vollstrahl</p>	<p>Abb.4 Sprühstrahl</p>	<p>Abb.5 Interferenzschichten auf Al-Blech erzeugt mit Vollstrahl</p>

### Zusammenfassung

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass sich mit Vollstrahl Oxidschichten erzeugen lassen, indem die gemessenen Schichtdicken (1-5  $\mu\text{m}$ ) von Strahlmitte nach aussen hin abnehmen. Aufgrund des nahezu gleichmässig abfließenden Elektrolyten bilden sich typische dünne Interferenzschichten aus (Abb.5). Im Hinblick einer lokalen oder partiellen Anodisation von Bauteilen durchaus von technischem Interesse.

Das Projektziel, mittels eines entsprechenden Sprühbilds gleichmässige Schichtdicken zu erzeugen, konnte mit dieser Anlage allerdings nicht realisiert werden, da der Druck der Pumpe nicht ausreichte, um die Düsen für ein optimales Spritzbild entsprechend zu versorgen. Aus diesem Grund wurde in Stufe 2 eine zweite Versuchsanlage entwickelt und entsprechend in eine bereits bestehende Vorbehandlungsanlage integriert.

## 4 Entwicklung und Aufbau einer zweiten Versuchsapparatur-Typ 2

Stufe 2                      Entwicklung einer zweiten Sprühhapparatur und Integration in eine bestehende Vorbehandlungslinie (100 l Masstab)

Für den Aufbau und die Entwicklung der zweiten Sprühhapparatur war zunächst eine leistungsfähige Pumpe (säurebeständig) zur Ansteuerung der Düsen notwendig (Leistung ca. 110 bar). Jede einzelne Düse kann somit mit unterschiedlichem Druck versorgt werden. Dieses ist Voraussetzung dafür, entsprechend die Ware, in diesem Fall ein Blech, gleichmässig zu beschichten, dh. gleichmässige Oxidschichtdicken zu erzeugen.

Als Stromversorgung kommen verschiedene Gleichrichter (DC) unterschiedlicher Leistung zur Anwendung.



Abb.6 Komplettansicht der Vorbehandlung



Abb.7 Sprühdüsenvariante mit V2A Grundplatte



Abb.8 Druckluftregelung zur Ansteuerung einzelner oder mehrerer Düsen



Abb.9 Anklemmen des zu anodisierenden Bauteils an die Anodenhalterung

Es wurden zunächst nur Spritzbilder analog der Abbildungen 10, bzw. Abb.11 mit Wasser simuliert.

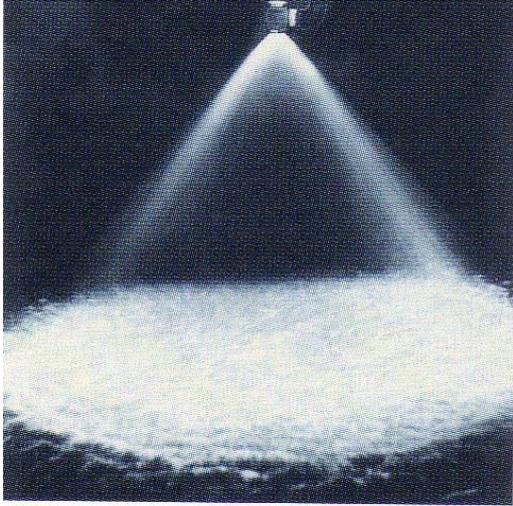


Abb.10 Spritzbild in Stufe 2

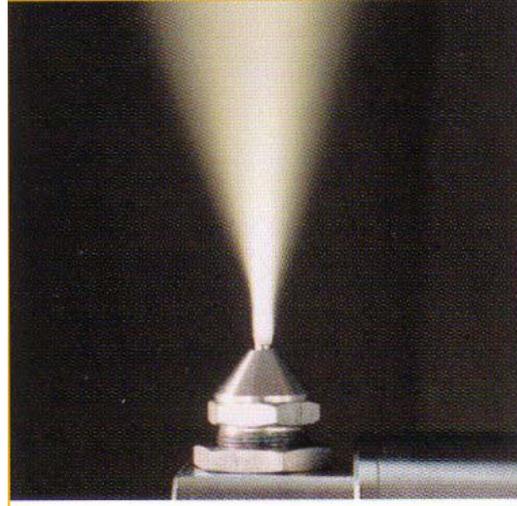


Abb.11 Elektrolytzerstäubung mit Hochdruck

#### 4.1 Zusammenfassung der durchgeführten Versuche in Stufe 2

In Stufe 2 wurden zum jetzigen Zeitpunkt Versuche mit reinem Wasser durchgeführt, um entsprechend verschiedene Spritzbilder zu erzeugen. Ergebnisse von Untersuchungen mit Schwefelsäureelektrolyt wurden nur teilweise erprobt. Hierbei müssen zusätzlich noch aufgrund des aggressiven Säurenebels weitere Schutz- und Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Zunächst sollte ein DIN A4 Blatt großes Alublech nach entsprechender Vorbehandlung mit verschiedenen Düsen systemen beaufschlagt werden.

Folgende Düsenarten kamen hierbei zum Einsatz :

- Fächerstrahldüsen
- Hohlkreisdüsen
- Vollkreisdüsen
- u.a Mehrstrahldüsen

Entscheidend für die Erzeugung technisch brauchbarer Schichten werden die notwendigen Spannungen, bzw. die angewandten Stromdichten sein. Auch ein Verstopfen der Düsen durch auskristallisiertes Aluminiumsulfat kann nicht ausgeschlossen werden.

Desweiteren wird der angelegte Sprühdruk das Spritzbild in dem Maße beeinflussen, dass mit erheblichen Schichtdickenschwankungen auf der Oberfläche zu rechnen ist, was für die Praxis einen erheblichen Nachteil darstellen würde.

## 5 Kosten-Nutzen-Bilanz

Die erste Phase beinhaltete die Erstellung einer Energie-, Stofffluss- und Kostenbilanz für die Spritz-/Sprühanodisation. In ihr wurden speziell Abwasser- sowie Schlammengen festgestellt und mit herkömmlichen Vorbehandlungsverfahren verglichen.

Dabei wurden Einsatzstoffe, die zur Rückgewinnung der Prozessbäder notwendig sind, mit aufgenommen. Die **ABAG-itm** ist gerade dabei eine gesamtheitliche Kostenbilanz zu erstellen, in der neben den baulichen Investitionskosten auch Stoffumsätze und energetische Kosten mit eingerechnet wurden.

Die zweite Phase sollte die Integration der Spritz-/Sprühanodisation in bestehende Prozessanlagen, d.h. Einbau in Anlagen, die sich bereits industriell für die Beschichtung bewährt haben beinhalten. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse konnte dieses noch nicht realisiert werden, kann letztendlich auch nur mit einer interessierten Firma umgesetzt werden.

Zunächst werden die anlagentechnischen Lösungsansätze theoretisch erstellt und anschließend in der Pilotanlage praktisch umgesetzt. Anschließend werden Warendurchsatz und Einsparungspotenziale im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren berechnet. Am Ende von Stufe 3 wird eine Abschlussbilanzierung erstellt, aus der die Gesamtkosten und gesamten Energie- und Stoffverbräuche hervorgehen.

### 5.1 Vergleich Anodisation-Chromatierung

	CHROMATIEREN		ANODISIEREN	
Beckenanzahl	Tauchen	Sprühen	Tauchen	Projektziel: Sprühen
1	Mildalkalische Entfettung.	Saure Beizentfettung	Alkalische Entfettung	Saure Beizentfettung
2	Spülen	Spülen	Spülen	Spülen
3	Alkalisches Beizen	Spülen	Alkalisches Beizen	Spülen
4	Spülen	Chromatieren	Spülen	Anodisieren
5	Spülen	Spülen	Spülen	Spülen
6	Dekapieren	VE-Spülen	Dekapieren	Spülen
7	Spülen		Spülen	
8	Chromatieren		Anodisieren	
9	Spülen		2 x Spülen	
10	VE-Spülen		Verdichten	

Tab.2 Vergleich Anodisation zu Chromatierung

## 5.2 Vorteile der Kombination aus Anodisation und Spritz-/Sprühapplikation

<b>Gelbchromatierung</b>	<b>Anodisation</b>			
<b>Einsatzstoff</b>	Chromsäure (CrO <sub>3</sub> )		Schwefelsäure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
	WGK 3		WGK 1	
	Rechtlich und baulich aufwendige Gefahrstofflagerung		einfachere Gefahrstofflagerung	
	MAK: 0,1 mg / m <sup>3</sup>		MAK: 1 mg / m <sup>3</sup>	
	<b>R- / S- Sätze:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Krebserrregend</li> <li>• Sehr giftig für Wasserorganismen</li> <li>• Spezielle Anweisungen beim Umgang mit Chromsäure (Arbeitsschutz)</li> </ul>		<b>R- / S- Sätze:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Verursacht schwere Verätzungen</li> <li>• Spezielle Anweisungen beim Umgang mit Schwefelsäure (Arbeitsschutz)</li> </ul>	
<b>Anlagentechnik</b>	Tauchen	<b>Sprühen</b>	<b>Tauchen</b>	Sprühen
<b>Output</b>	<b>Abwassermenge:</b> ist durch Beckentechnik wesentlich höher	<b>Abwassermenge:</b> kann durch gezieltes Sprühen minimiert werden	<b>Abwassermenge:</b> ist durch Beckentechnik wesentlich höher	<b>Abwassermenge:</b> kann durch gezieltes Sprühen minimiert werden
	<b>Abfallqualität:</b> Cr <sup>3+/6+</sup>	<b>Abfallqualität:</b> Cr <sup>3+/6+</sup>	<b>Abfallqualität:</b> saure, sulfat-haltige Lösung	<b>Abfallqualität:</b> saure, sulfat-haltige Lösung
	<b>Abluft:</b> enthält Chromsäuredämpfe	<b>Abluft:</b> enthält Chromsäuredämpfe	<b>Abluft:</b> enthält Schwefelsäuredämpfe, die nach Kondensation zurückgeleitet werden	<b>Abluft:</b> enthält Schwefelsäuredämpfe, die nach Kondensation zurückgeleitet werden
	<b>Abwassermenge:</b> ist bei Tauchanlagen höher, durch größere Badvoluminas	<b>Abwassermenge:</b> ist bei Sprühanlagen geringer durch kleinere Vorratsbehälter – Kreislaufführung der Aktiv wie Spülbäder	<b>Abwassermenge:</b> ist bei Tauchanlagen höher, durch größere Badvoluminas	<b>Abwassermenge:</b> ist bei Sprühanlagen geringer durch kleinere Vorratsbehälter – Kreislaufführung der Aktiv wie Spülbäder
	<b>Energie:</b> erhöhte Badtemperaturen (25 – 40 °C) und größere Volumen die auf Temp. gehalten werden müssen	<b>Energie:</b> erhöhte Badtemperaturen (25 – 40 °C)	<b>Energie:</b> Badtemperatur RT, bei größerem Durchsatz Kühlung notwendig durch Wärmeentwicklung	<b>Energie:</b> Badtemperatur RT, Kühlung kann hier möglicherweise entfallen
<b>Technische Merkmale</b>	Badtemperaturen: 25 – 40 °C		Badtemperaturen: RT, bis 30 °C	
	Prozess- / Taktzeit: ca. 5 Minuten		Prozess- / Taktzeit: ca. 5 Minuten	
<b>Wirtschaftliche Merkmale</b>	Größerer Platzbedarf der Anlagen, ca. 100 m <sup>2</sup>	Geringerer Platzbedarf – Vertikal-Anlagen ca. 20 m <sup>2</sup>	Größerer Platzbedarf der Anlagen, ca. 100 m <sup>2</sup>	Geringerer Platzbedarf – Vertikal-Anlagen ca. 20 m <sup>2</sup>
	Durchsatz ca. 100 – 200 m <sup>2</sup> /h	Durchsatz Vertikalanlage ca. 200 – 400 m <sup>2</sup> /h	Durchsatz ca. 100 – 200 m <sup>2</sup> /h	Durchsatz Vertikalanlage ca. 200 – 400 m <sup>2</sup> /h
	Bereitzustellende Volumen: ca. 20 m <sup>3</sup> pro Bad und Spüle	Bereitzustellende Volumen: ca. 5-10 m <sup>3</sup> pro Aktiv-Bad und ca. 5 m <sup>3</sup> Spülen	Bereitzustellende Volumen: ca. 20 m <sup>3</sup> pro Bad und Spüle	Bereitzustellende Volumen: ca. 5-10 m <sup>3</sup> pro Aktiv-Bad und ca. 5 m <sup>3</sup> Spülen
Rechtliche Vorgaben	Richtlinie 2000/53/EG Höchstgrenze sechswertiges Chrom 2 g pro Fahrzeug  Verwendungsverbote / -beschränkungen von Baustoffen Berlin: Einsatz von Bauteilen aus Aluminium nur zulässig wenn eine chromfreie Vorbereitung vorliegt.			

Tabelle 3: Vorteile der Kombination aus Anodisation und Spritz-/Sprühapplikation

## 5.3 Stoffbilanz

### Annahmen:

- Alle Berechnungen aus den 3 untersuchten Verfahren werden auf die Badstandzeit berechnet und dann im Verhältnis zu 220 Manntagen/a und 24 h/d multipliziert und somit in der Zusammenfassung dargestellt (z. B. Euro/a, kg/a).
- Die spezifischen Werte (z. B. cent/m<sup>2</sup>, g/m<sup>2</sup>) sind in den 3 Verfahren, als auch in der Zusammenfassung gleich (die spezifischen Werte dürfen sich nicht ändern !)

### Stoffliche Betrachtung:

- In den Bädern wurden Badansätze, Verbräuche und Verschleppungsverluste berücksichtigt
- Die Verschleppungsverluste wurden in allen 3 betrachteten Verfahren mit 0,25 l/m<sup>2</sup> angenommen.
- Beim Chromatieren wurde die Phosphorsäure ganz herausgenommen, Chromansatz müsste noch preislich exakter bestimmt werden.
- Nicht mitberücksichtigt wurden Verdunstungen und Chemikalien zur Neutralisation !
- Die Bäder werden solange betrieben, bis der Grenzwert (jeweils Al von X g/l erreicht wird)
- Aus den Aluminiummengen und Chrom und Sulphaten aus den Bädern resultieren anschließend die Schlammengen, die z. B. aus der Fällung oder aus der Regeneration von Ionenaustauschern stammen können.

### Energetische Betrachtung:

- Die für die stromführenden betrachteten Anodisations-Verfahren wurden die benötigten A/dm<sup>2</sup> auf die im Bad befindliche Fläche multipliziert. Abhängig vom Durchsatz und der Taktzeit ergeben sich so die zu behandelnde Fläche (z. B. Durchsatz 50 m<sup>2</sup>/h, Taktzeit 20 min., zu behandelnde Fläche ergibt also 50m<sup>2</sup>/60min\*20min)=16,666 m<sup>2</sup>, der sich einstellende Strom ergibt sich aus A/dm<sup>2</sup> multipliziert mit 16,666 m<sup>2</sup> und 100 dm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>)
- Nicht mitberücksichtigt wurden die bei den Anodisations-Verfahren Kühlsysteme, da uns bisher keinerlei spezifischen Daten bekannt sind. Der Wirkungsgrad eines Gleichrichters mit Glättung zwischen Leistungsaufnahme und Abgabe beträgt etwa 2/3 (66%)

### Finanzielle Betrachtung:

- Die Chemikalienpreise sind ausschließlich von Fa. Bilgram entnommen, bei einer Abnahme von mindestens 250 kg bis 2000 kg.
- Die Schlammkosten in Euro/t stellen gleichzeitig die Entsorgungskosten dar.
- Strompreis pro kWh von ca. 5 cent,. Das Eloxal Tauch- sowie das Spritz/Sprühverfahren werden dadurch wirtschaftlicher dargestellt. D. h. der vereinbarte Strompreis spielt eine bedeutende Rolle in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung, da sie sich von der Chromatierung dementsprechend abheben.

- Unklarheiten:  
Wie teuer sind fertige Chromansätze/Zusammensetzung ?  
Energiebereitstellung zur Kühlung von Anodisierbädern



# Vergleich Chromatierung - Sprühanodisation

gelbes Feld bedeutet, dass Werte eingetragen werden müssen

Werte, die berechnet werden

1 Jahr entspricht	220	Arbeitstage
1 Euro entspricht	1,95583	DM
Aluminium	26,9815	g/mol
Aluminiumhydroxid Al(OH) <sub>3</sub>	77,9815	g/mol
Chrom	52	g/mol
Chromsäure CrO <sub>3</sub>	100	g/mol
Chromhydroxid 2Cr(OH) <sub>3</sub>	259	g/mol
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	392	g/mol
F-	19	g/mol
H+	1	g/mol
HF	20	g/mol
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	g/mol
PO <sub>4</sub> 3-	95	g/mol

## im Chromatierbad

Cr(VI)  
1 kg CrO<sub>3</sub> -> 1,96  
1,07

## Entgiftung

Cr(III)  
kg Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> -> 1,295 kg  
kg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## Fällung

6 NaOH (Fällungsmittel)  
2Cr(OH)<sub>3</sub> (fällt aus)

	verw.:	Einheit	Lit.	verw.:			
Kosten H <sub>2</sub> O	3,25	Euro/m <sup>3</sup>	etwa 6 -7 DM/m <sup>3</sup>	3,25		spezifisches Gewicht:	1,00 kg/L
Kosten CrO <sub>3</sub> -lsg. (50 %)	0,17	Euro/L	etwa	50	DM/100 kg	spezifisches Gewicht:	1,50 kg/L
Kosten H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%)	0,15	Euro/L	53-100	53	DM/100 kg	spezifisches Gewicht:	1,84 kg/L
Kosten Phosphorsäure (85 %)	0,15	Euro/L	geschätzt 25	25	Euro/100 kg	spezifisches Gewicht:	1,69 kg/L
Kosten Flusssäure (40 %)	0,22	Euro/L	geschätzt 25	25	Euro/100 kg	spezifisches Gewicht:	1,15 kg/L
Kosten für 1 kWh Strom	0,05	Euro/kWh	(Stadtwerke WN)				
Kosten Cr- und Al-haltiger Schlamm	185	Euro/t					
Kosten Al-haltiger Schlamm	100	Euro/t					
H <sub>2</sub> O Gewichtsanteil im Schlamm	70	%					

# Anodisation im Sprühverfahren

## Anodisieren Sprühen

\* Die Chromreduktion wird mittels Natriumhydrogensulfid bei einem ph\_wert von 2,5 durchgeführt  
 \* die Fällung von Al+++ u. Cr+++ findet bei einem ph-Wert von 7-8 statt

Badansatz	Literatur	genomme	Einheit
Badvolum	7,5	7,5	m3
Investitionskosten		1	Euro
Durchsatz	50 m2/h	50	m2/h
Taktzeit	?	20	min
H2SO4	180 g/L	180	g/L
Eintrag Al	???	2,00	g/m2
Grenzwert	15 g/L	15	g/L
Verschlep	0,25 l/m2	0,25	l/m2
Spannung Anodisation		60	Volt
Ampere Anodisation		1,50	A/dm2

## Verbrauch / m2

H2SO4 10,89 g/m2

Bäderbeschreibung						Ansatzmengen und Verbräuche					Schlämme zur Entsorgung				
Bad-	Ansatz	Badgrenz-	Ansatz u.	Stoff-	Bad-	Ansatz	Ansatz-	Kosten	Ansatz-	Kosten	Abfall	Abfall-	Abfall-	Kosten	Kosten
volumen	Eintrag	Literatur	Grenzwert	eintrag	standzeit	(Chemi-	(Chemi-	(Chemi-	(Chemi-	(Chemi-	Bezeich-	(Schlamm)	(Schlamm)	(Schlamm-	(Schlamm-
[m3]	Name	[g/L] oder	[g/L]	[kg/h]	[d]	[Name]	[L]	[Euro]	[L/m2]	[cent/m2]	[Name]	[kg]	[g/m2]	[Euro]	[cent/m2]
7,5	H2SO4	ca. 180	180,00	-	-	H2SO4	764,27	112,56	0,014	0,200	Al(OH)3	1083,82	19,268	108,38	0,19268
-	Al	ca. 20	15	0,10	46,9	H2O	6735,73	21,89	0,120	0,039	-	-	-	-	-
							346,75	51,07	0,006	0,091		1083,82	19,27	108,38	0,193
Verschleppung		<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">14063</span>	L			Verschl.	1433,00	211,04	0,025	0,3752		<b>kg</b>	<b>g/m2</b>	<b>Euro</b>	<b>cent/m2</b>
							12629,50	41,05	0,225	0,0730					
								<b>437,61</b>		<b>0,778</b>					
								<b>Euro</b>		<b>cent/m2</b>					

Energiegeber	60,00	V
(Gleichstrom)	1,50	A/dm2
	2500,00	A
	#####	kWs
	1200000	kWh/a (Wirkungsgrad 66 %)
	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">60000</span>	Euro

\* Die Chromreduktion wird mittels Natriumhydrogensulfid bei einem ph\_wert von 2,5 durchgeführt  
 \* die Fällung von Al+++ u. Cr+++ findet bei einem ph-Wert von 7-8 statt

# Anodisation im Tauchverfahren

## Anodisieren

Badansatz	Literatur	genommen	Einheit
Badvolumen	7,5	7,5	m <sup>3</sup>
Investitionskosten		1	Euro
Durchsatz	50 m <sup>2</sup> /h	50	m <sup>2</sup> /h
Taktzeit	10 - 20	10	min
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180 g/L	180	g/L
Eintrag Al in	???	3,30	g/m <sup>2</sup>
Grenzwert	15 g/L	15	g/L
Verschleppu	0,25 l/m <sup>2</sup>	0,25	l/m <sup>2</sup>
Spannung	10 - 20 V	17	Volt
Ampere	1 - 1,7	1,50	A/dm <sup>2</sup>

## Verbrauch / m<sup>2</sup>

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 17,97 g/m<sup>2</sup>

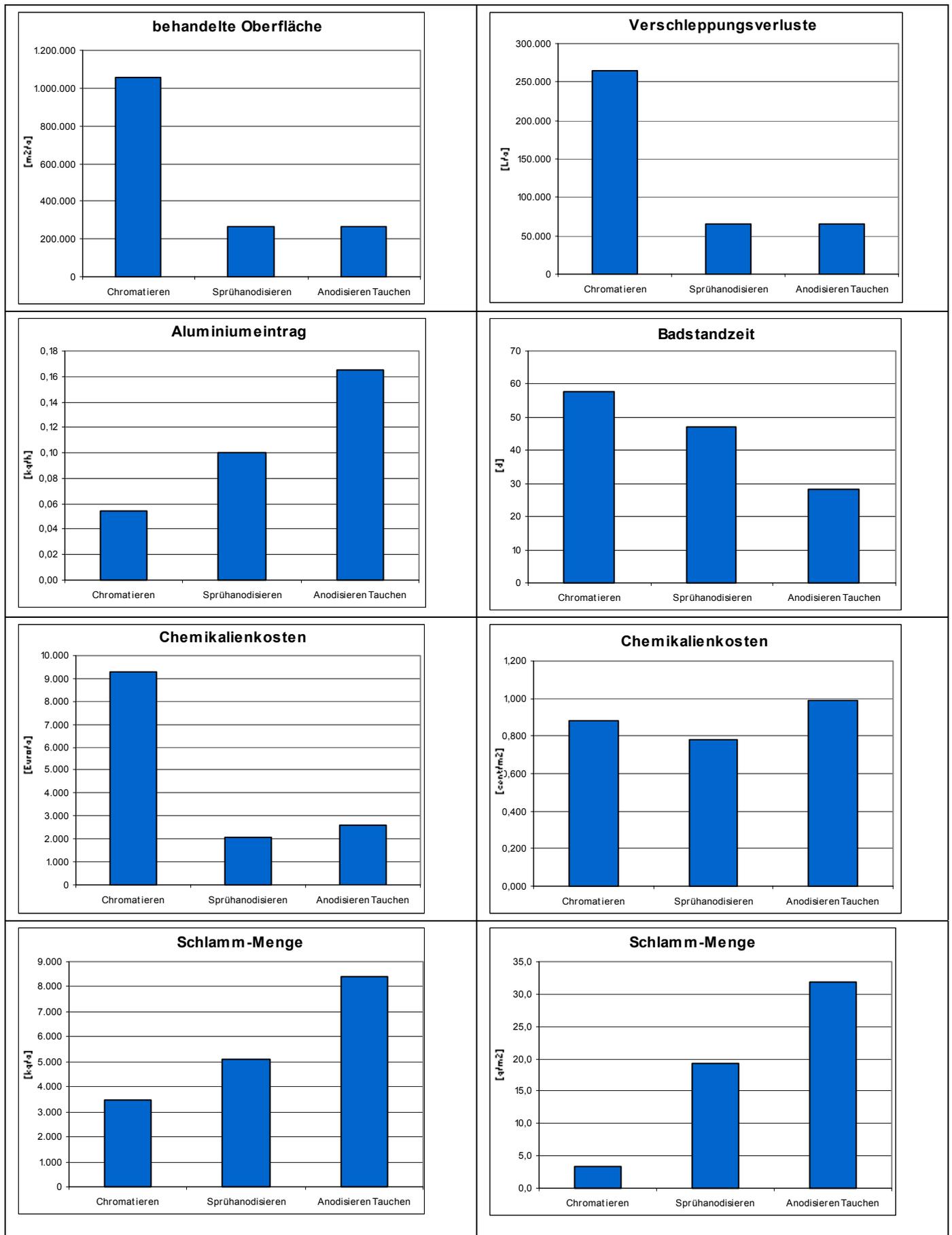
Bäderbeschreibung						Ansatzmengen und Verbräuche					Schlämme zur Entsorgung				
Bad-	Ansatz	Badgrenz-	Ansatz u.	Stoff-	Bad-	Ansatz	Ansatzmeng	Kosten	Ansatz-	Kosten	Abfall	Abfall-	Abfall-	Kosten	Kosten
volumen	Eintrag	Literatur	Grenzwert	eintrag	standzeit	(Chemi-	(Chemi-	(Chemi-	(Chemi-	(Chemi-	Bezeich-	(Schlamm)	(Schlamm)	(Schlamm-	(Schlamme
[m <sup>3</sup> ]	Name	[g/L] oder	[g/L]	[kg/h]	[d]	[Name]	[L]	[Euro]	[L/m <sup>2</sup> ]	[cent/m <sup>2</sup> ]	[Name]	[kg]	[g/m <sup>2</sup> ]	[Euro]	[cent/m <sup>2</sup> ]
7,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ca. 180	180,00	-	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	764,27	112,56	0,022	0,330	Al(OH) <sub>3</sub>	1083,82	31,792	108,38	0,31792
-	Al	ca. 15	15	0,17	28,4	H <sub>2</sub> O	6735,73	21,89	0,198	0,064	-	-	-	-	-
							346,75	51,07	0,010	0,150		1083,82	31,79	108,38	0,318
Verschleppung		8523	L			Verschl.	868,48	127,91	0,025	0,3752					
							7654,24	24,88	0,225	0,0730					
								338,30		0,992					
								<b>Euro</b>		<b>cent/m<sup>2</sup></b>		<b>kg</b>	<b>g/m<sup>2</sup></b>	<b>Euro</b>	<b>cent/m<sup>2</sup></b>

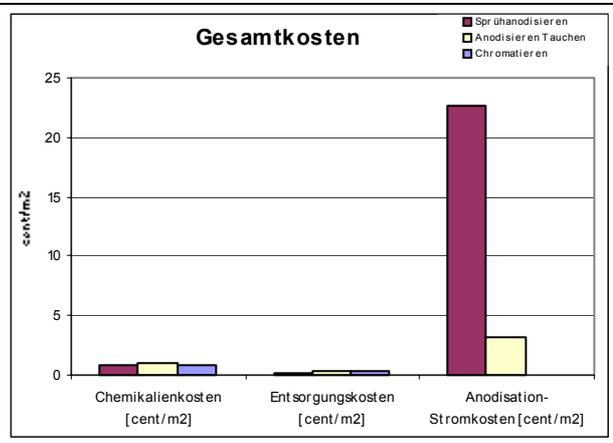
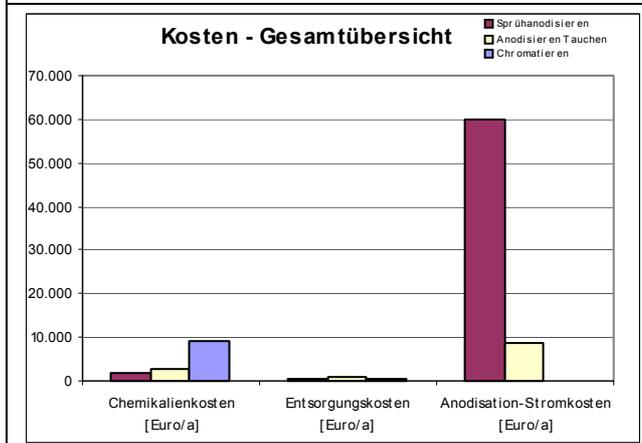
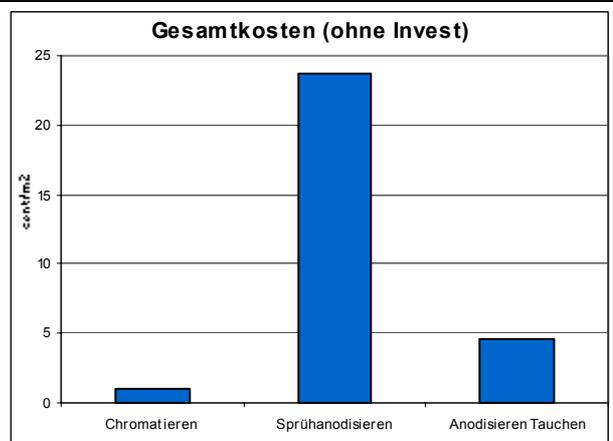
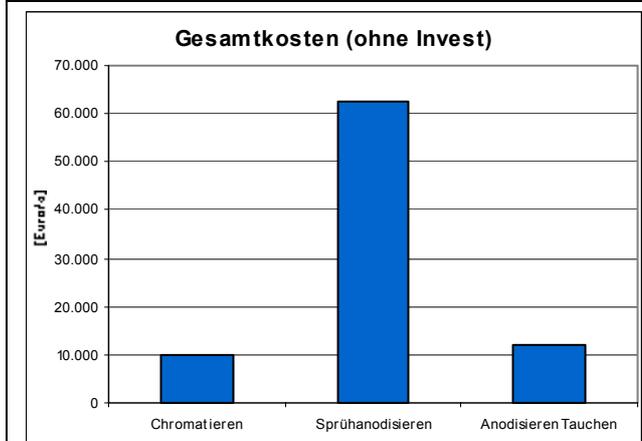
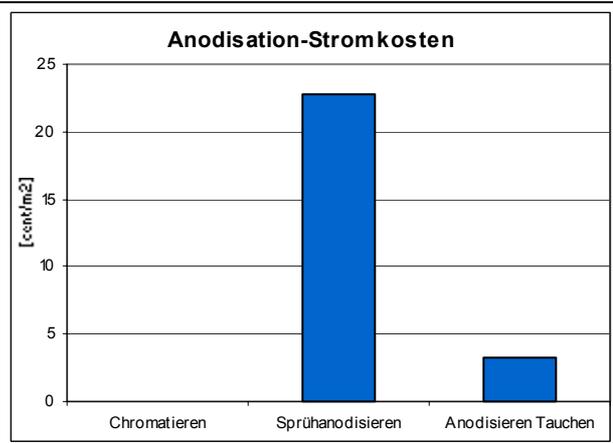
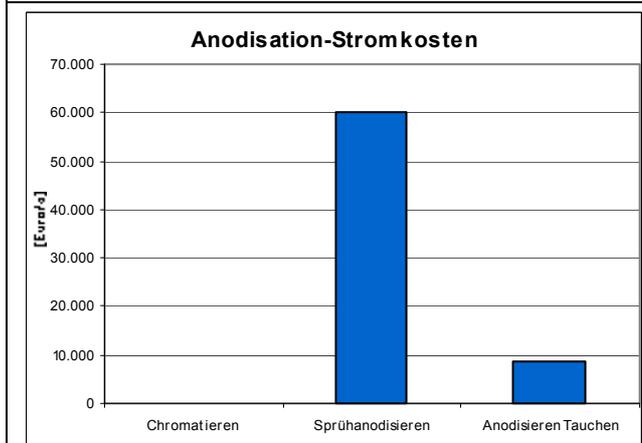
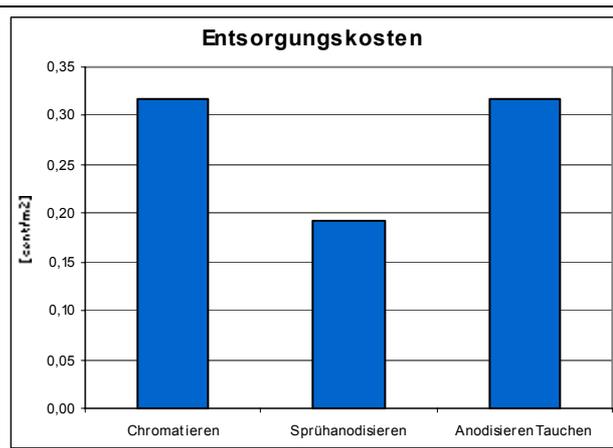
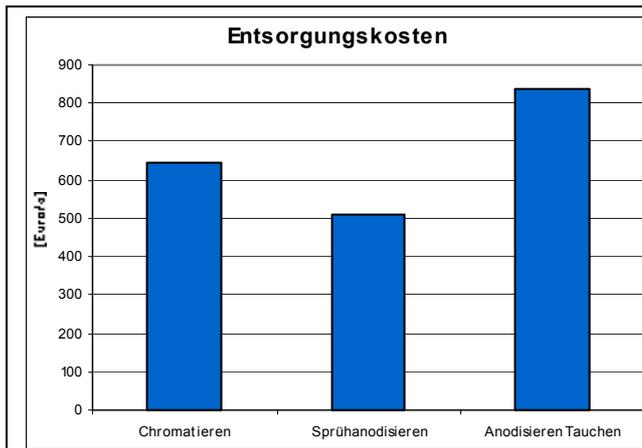
Energiebereit	17,00	V	
tatsächl. (Gleichstrom)	1,50	A/dm <sup>2</sup>	
	1250,00	A	
	#####	kWs	
	170000	kWh/a	(Wirkungsgrad 66 %)
	8500	Euro	

## Zusammenfassung

	Chromatieren	Sprühanodisieren	Anodisieren Tauchen
bearbeitete [m2/a]	1056000	264000	264000
Chemikalienkosten [Euro/a]	9293	2054	2620
Chemikalienkosten [cent/m2]	0,880	0,778	0,992
Schlamm-Menge [kg/a]	3485	5087	8393
Schlamm-Menge [g/m2]	3,30	19,27	31,79
Entsorgungskosten [Euro/a]	645	509	839
Entsorgungskosten [cent/m2]	0,318	0,193	0,318
Badstandzeit [d]	57,87	46,9	28,4
Aluminiumeintrag [kg/h]	0,054	0,10	0,17
Verschleppungsverluste	264000	66000	66000
Anodisation-Stromkosten [Euro/a]	0	60000,00	8500,00
Anodisation-Stromkosten [cent/m2]	0	22,7273	3,2197
Investitionskosten	1	1	1
Gesamtkosten (ohne Invest)	9938	62562,50	11959,08
Gesamtkosten [cent/m2]	0,9411	23,6979	4,5300

## 5.4 Diagrammübersicht der Ergebnisse





## 5.5 Zusammenfassung der Stoffbilanzanalyse

- Je nach Schichtdickenauftrag verringert sich der Warendurchsatz sowohl beim Sprühanodisieren als auch beim Tauchanodisieren im Vergleich zur Chromatierung um das 2-4 fache
- Die Badverschleppungsverluste sind beim Tauchchromatieren um das 3-5-fache höher im Vergleich zum Anodisieren
- Der Aluminiumeintrag ist beim Tauchanodisieren doppelt so hoch wie beim Sprühanodisieren, bei der Chromatierung beträgt der Al-Eintrag nur die Hälfte im Vergleich zur Sprühanodisation
- Die Badstandzeiten unterscheiden sich im Vergleich Chromatieren-Sprühanodisieren nur geringfügig, wobei hingegen beim Tauchanodisieren die Standzeiten geringer sind
- Die Chemikalienkosten sind bei gleicher produzierter Menge/Stückzahl im Vergleich zur Anodisation etwa identisch
- Die anfallenden Schlammengen sind beim Tauchanodisieren am höchsten, beim Chromatieren am niedrigsten, die anfallenden Schlammengen beim Tauchanodisieren liegen etwa dazwischen
- Die allgemeinen Entsorgungskosten fallen bei der Sprühanodisation am geringsten aus
- Die Stromkosten beim Sprühanodisieren betragen im Vergleich zur Tauchanodisation das fünffache
- Die Gesamtkosten für die Sprühanodisation (Investitionskosten nicht mit eingerechnet) können im Höchstfall die Kosten der Chromatierung um das 7-fache übersteigen

## 6.1 Übersicht der technisch abgeschiedenen Schichten im Querschliff

Probe A4: 40V; 0,135 A; 4 cm Elektrodenabstand

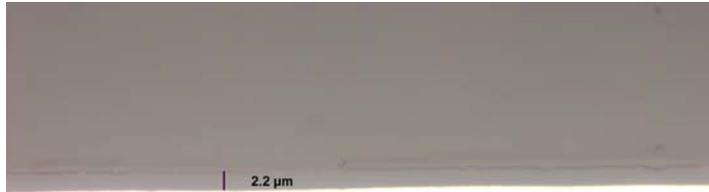


Bild-Nr.: 5H03261\_012

Abbildung 1: gem 2.2 µm



Bild-Nr.: 5H03261\_011

Abbildung 2: gem. 3,3 µm

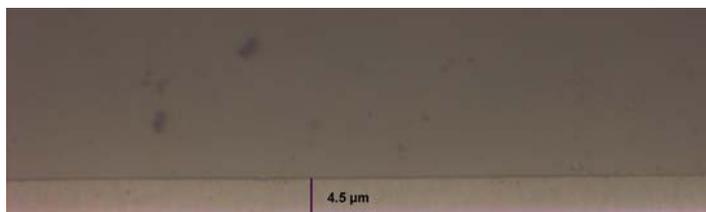


Bild-Nr.: 5H03261\_010

Abbildung 3: gem. 4,1 µm

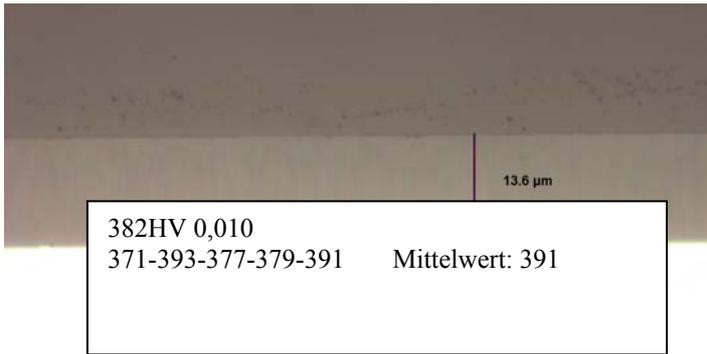


Bild-Nr.: 5H03261\_007

Abbildung 4: gem. 13μm

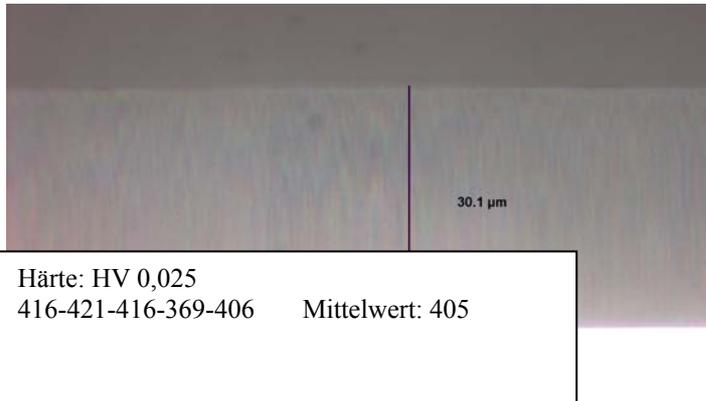


Bild-Nr.: 5H03261\_008

Abbildung 5: gem. 32μm

Bild-Nr.: 5H03261\_009

Abbildung 6: gem. 32 μm

## 6.2 REM Aufnahmen und Charakteristik der Schichten

- a.) Vorbehandlungen und resultierende Oberflächenstrukturen
- b.) Erzeugen von Anodisationsschichten auf Aluminium; Entwicklung der Porenstruktur und Einfluss verschiedener Parameter (z.B. Spannung)
- c.) mögliche Analyse der Schichteigenschaften

### Experimentelles

Verwendete Proben: C ( Gleichstrom/Tauchverfahren)  
B (Sprühexoxiert)

- **C1 GS Verfahren (20 min.) soll Schichtdicke 12 – 15 µm**  
2 dünne Streifen zugeschnitten  
Streifen GS 1 vertikal eingebettet in kaltaushärtendem Binder für metallographischen Schliff  
- Streifen GS 2 für Oberflächenanalyse (horizontal)
- **B Sprühexoxiert - „geringe Schichtdicke“ (soll 3-5 bis 10 µm)**  
2 dünne Streifen zugeschnitten (Schnittkanten über volles Schichtprofil)  
Streifen SP 1 vertikal eingebettet in kaltaushärtendem Binder für metallographischen Schliff  
Streifen SP 2 für Oberflächenanalyse (horizontal)

Vorbehandlung: Proben GS 1 und SP 1 geschliffen mit SiC Schleifpapier (400 / 800 / 1200 grit / Wasser) und poliert mit Diamantpaste (3, 1, ¼ µm / Kemet Lubricating Fluid).

Alle Proben getrocknet mit Ethanol in kalter Luft.

Ätzlösung: Keller's Reagenz (Proben GS 2 und SP 2 gereinigt mit Aceton und getrocknet mit Ethanol in kalter Luft)

(Proben GS 1 / SP 1 für REM) [1]

(Wasser 190 ml / HCl conc. 3 ml / HF conc. 2 ml / HNO<sub>3</sub> conc. 5ml)

RT, t ≈ 10 – 15 sek.

### Ergebnisse:

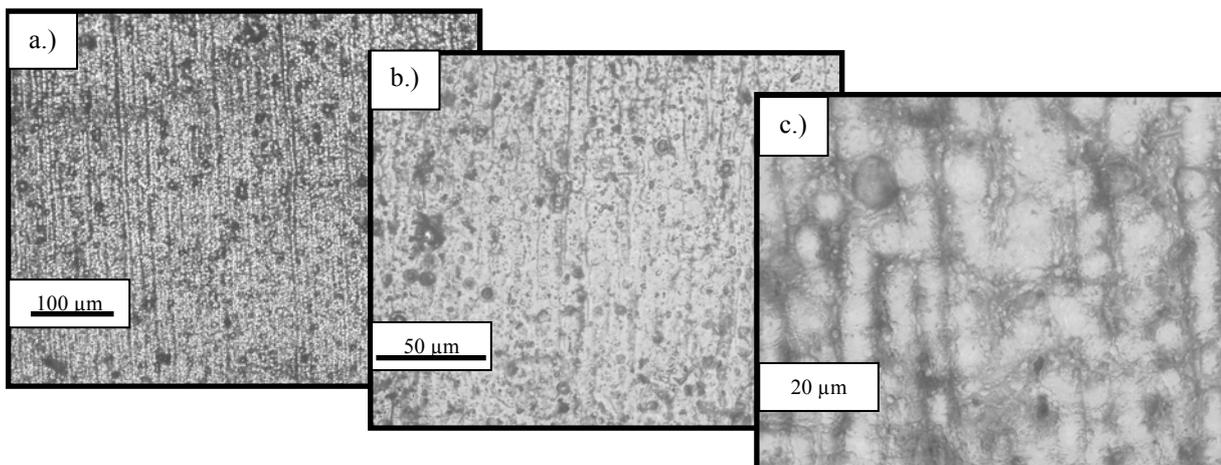


Bild 1: a.) / b.) / c.)

Oberflächenstrukturen der GS-Schicht in verschiedenen Vergrößerungen (GS 2)

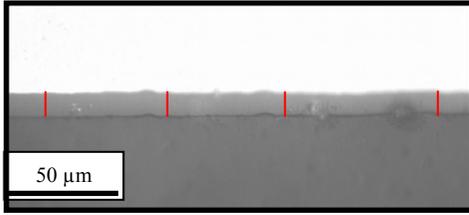


Bild 2: Schichtdicke der GS Schicht (GS 1 / ungeätzt)  
 Bild ca. in der Mitte des eingebetteten Schliffes / Relativ gleich-mäßige  
 Schichtdicke über volle Schlifflänge (ca. 35 mm). Schichtdicke: ca. 10 – 15 µm  
 (rote Balken ca. 12 µm)

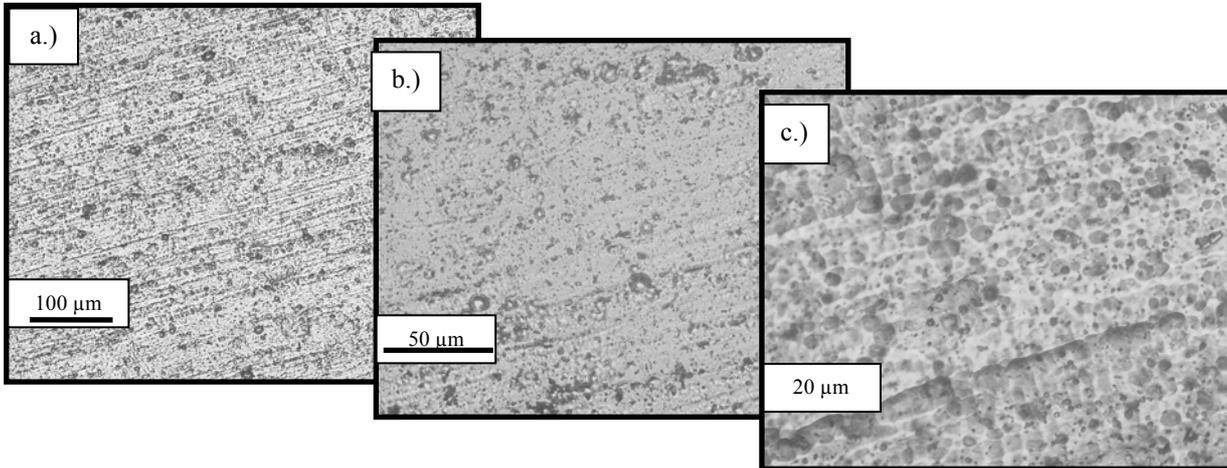


Bild 3: a.) / b.) / c.)  
 Oberflächenstrukturen der SP-Schicht in verschiedenen Vergrößerungen (SP 2)

Die Oberflächenprofile (Bild 1 a.) / 3 a.) zeigen keine besonderen Merkmale auf, außer das die mechanische Bearbeitungsrichtung (Walz bzw. mehr wahrscheinlich Schleifrichtung) an den geordneten und geradlinigen Streifen zu erkennen ist.

Einige unregelmäßig auftretende Oberflächenunebenheiten in Form von Kavernen / Kratern sind erkennbar (Bild 1 b.) / 3 b.).

Höhere Vergrößerungen (Bild 1 c.) / 3 c.)) zeigen jedoch unterschiedliche Erscheinungsbilder. Die GS Schicht erscheint „periodisch aufgewölbt“ (leicht unscharf), mit der immer noch erkennbaren mechanischen Bearbeitungsrichtung. Einige Kavernen / Krater sind erkennbar. Das exemplarische Schichtdickenprofil (Bild 2) bestätigt diese Ansicht, wobei eine relativ gleichmäßig dicke Schicht (ca. 12  $\mu\text{m}$ ) zu erkennen ist.

Die SP-Schicht (Bild 3 c.)) zeigt ein mit vielen Kratern durchzogenes Obflächenbild auf. Dies kann entweder auf die vermutlich geringere Schichtdicke (?), einer unterschiedlichen Vorbehandlung (mechanisch / chemisch) [2] oder unterschiedlichen Anodisationsbedingungen [3] zurückgeführt werden. Eine Schichtdicke im Querschliff der Spritzschicht (SP 2) war nicht erkennbar (oder nicht unterscheidbar?).

b.2.) Rasterelektronenmikroskopie:

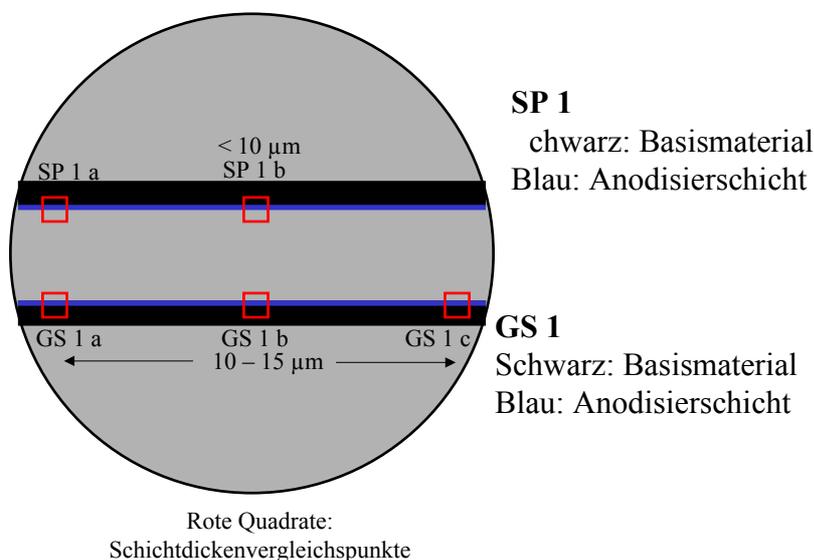
- Schichtdickenprofil beider Schichten
- Visuelle Oberflächenunterschiede
- Hochauflösende Bilder der Porenstruktur

Die Proben SP 1 und GS 1 wurden in Keller's Reagenz geätzt, um Unterschiede zwischen Basismaterial und aufgetragener Schicht im REM besser erkennen zu können. Ferner wurden alle Proben mit Kohlenstoff beschichtet (PVD) um ein eventuelles aufladen elektrisch isolierender Schichten zu vermeiden (Leitfähig machen der Oberfläche).

**Schichtdickenprofile**

Bild 4:

Skizze: Schliff mit eingebetteten Proben SP 1 / GS 1 (geätzt)  
(nicht Maßstabsgetreu)



Anmerkung:

Basismaterial AlMg1 wurde ebenso durch die Ätzlösung leicht angegriffen (viele Lochfraßstellen erkennbar). Alle Aufnahmen wurden mit Sekundärelektronen (SE) aufgenommen. Einige Versuche die Schicht der sprühanodisierten Probe (SP 1) mittels Rückgestreuten Elektronen (BSE) zu analysieren ergab keine aufschlussreichen Ergebnisse.

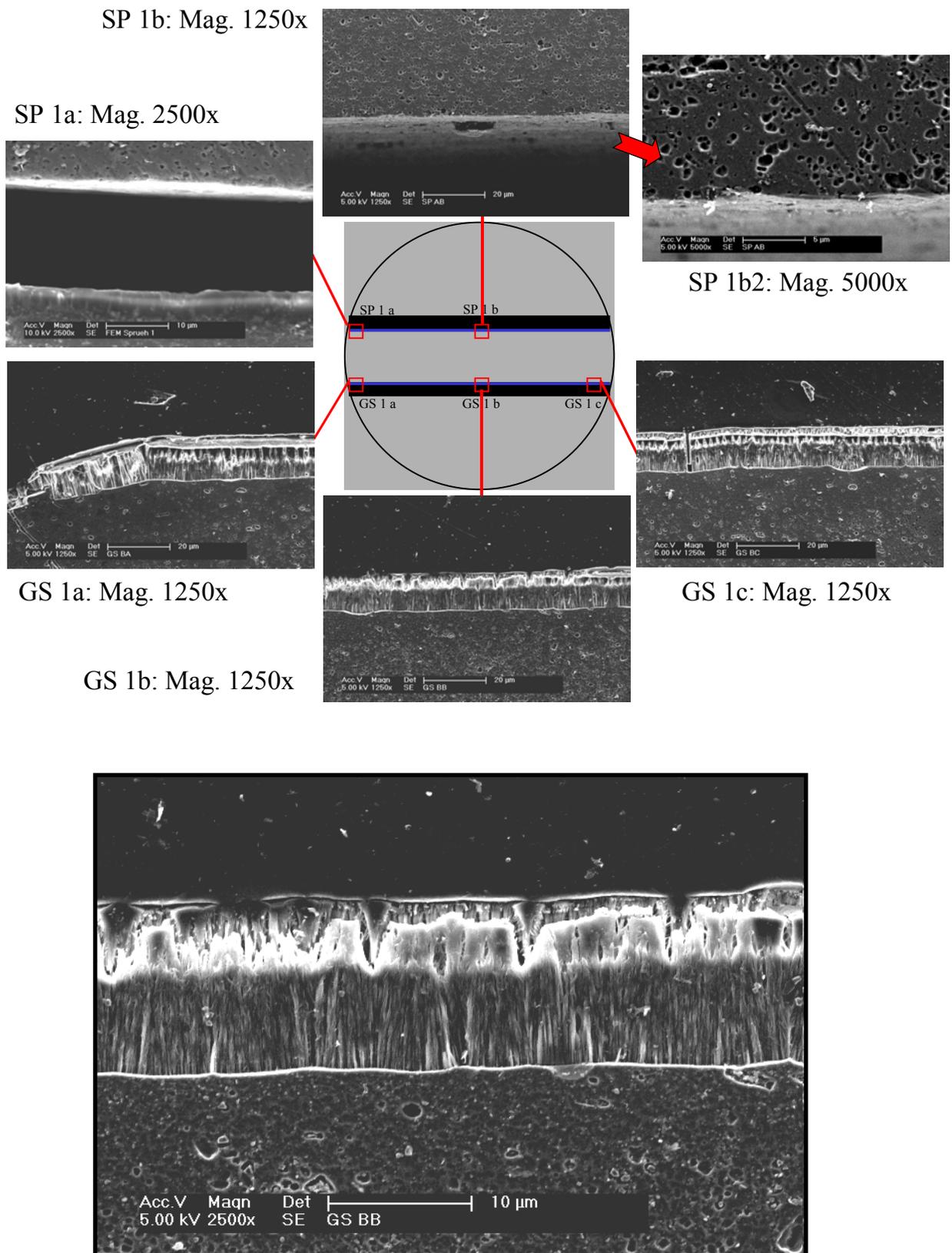


Bild 5: Analysenpunkte mit visuellem Vergleich beider Schichten

SP1:

- Schichtaufbau nicht eindeutig erkennbar (SP1a)
- Grenzschicht (SP1b / SP1c) könnte eine Schicht darstellen (jedoch nicht eindeutig)  
Ist jedoch wahrscheinlicher die Grenzschicht Binder – Material (siehe SP1c))  
(jedoch: Falls es eine Schicht ist; dann besitzt sie vorrausichtlich eine andere Struktur > unterschiedliches Ätzverhalten (SP1b))

GS1:

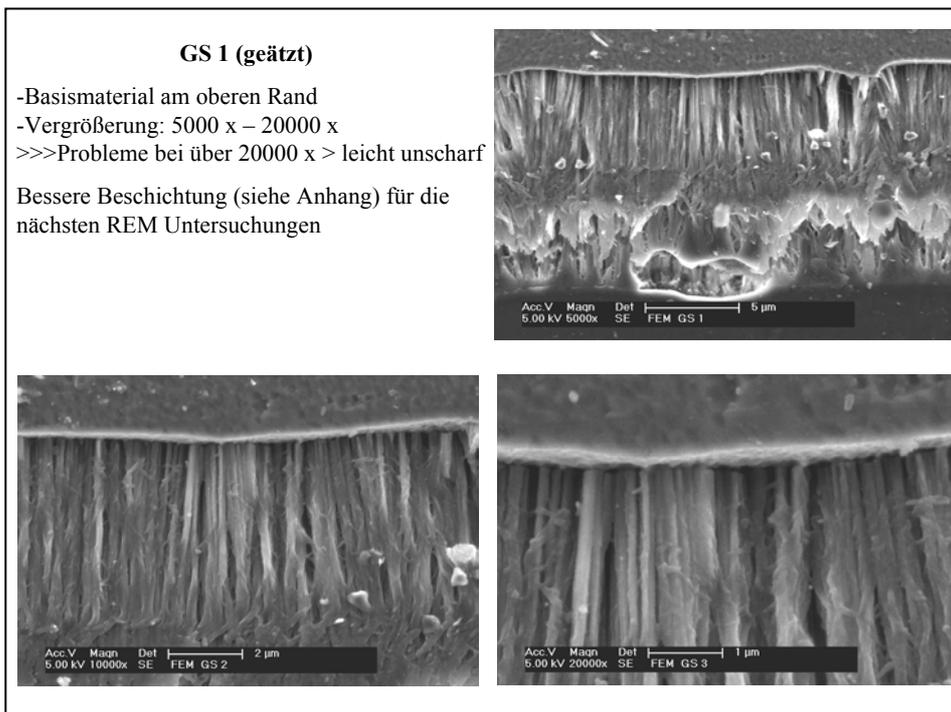
- Gleichmäßiger Schichtaufbau über die gesamte Schlifflänge
- Schichtdicke: variabel zwischen 10 und 15  $\mu\text{m}$
- Säulenförmig aufgewachsene Struktur
- Kontrastunterschiede (an Grenzflächen) ist vermutlich durch Ätzung hervorgerufen (Profildifferenzen > siehe Zusatzbilder)

Schichtdickenvergleich beider Schichten noch nicht möglich, da

- a.) SP Schicht nicht erkennbar / unterscheidbar oder
- b.) Periodizität im Schichtdickenprofil (dünne – dickere Schicht)

Die Makroansichten (deine Bilder mit interferenzfarbiger Oberfläche) lassen auf eine solche Periodizität schließen. Die Interferenzfarben könnten von einer sehr dünnen Schicht (Interferenz des einfallenden Lichtes > 380 – 760 nm oder einer ungeordneten und diffus streuenden Schicht stammen.

Weiteres Vorgehen: Neue Analyse der sprühexoxierten Schicht mit dickerem Schichtprofil (Probe A).



### 6.3 Oberflächenansichten (Porenstruktur)

Visueller Vergleich von REM-aufnahmen. Beide Proben (GS 2 / SP 2) wurden mit parallel höher werdenden Vergrößerungen analysiert, um Oberflächenstrukturen direkt vergleichen zu können.

**GS 2**

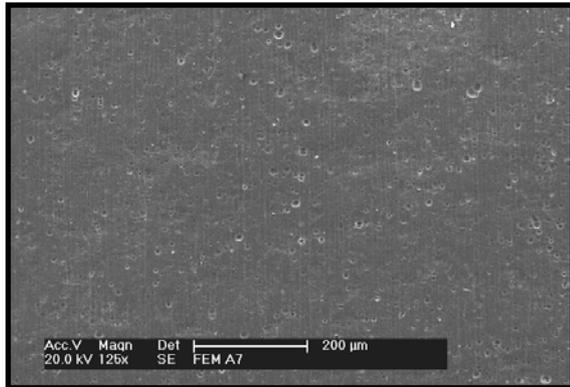


Bild 6a: (125 x) Oberfläche von GS 2

**SP 2**

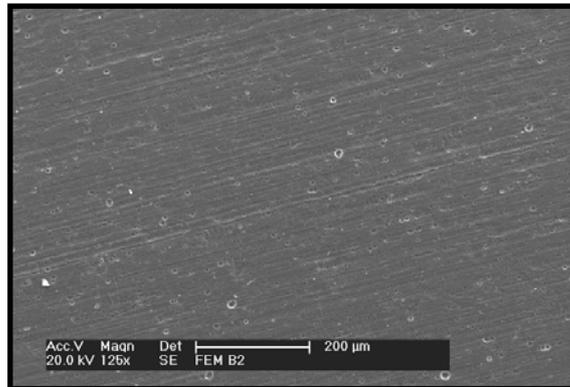


Bild 6b: (125 x) Oberfläche von SP 2

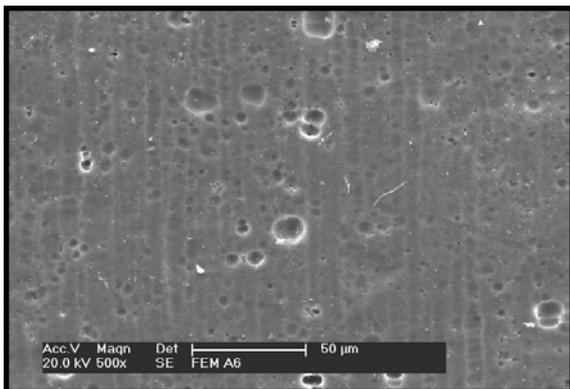


Bild 7a: (500 x) Oberfläche von GS 2

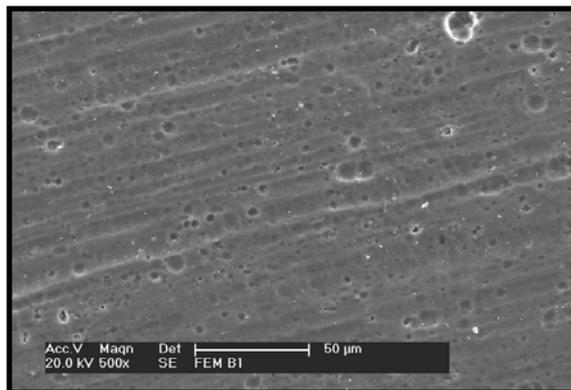


Bild 7b: (500 x) Oberfläche von SP 2

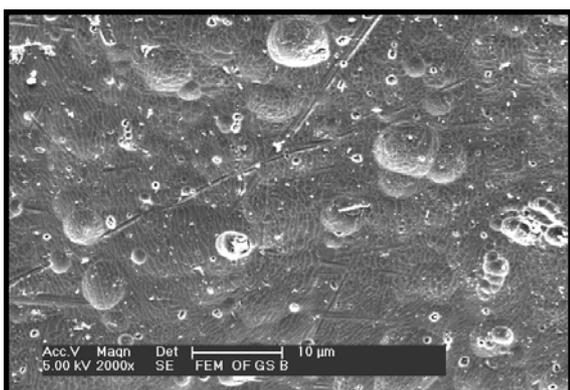


Bild 8a: (2000 x) Oberfläche von GS 2

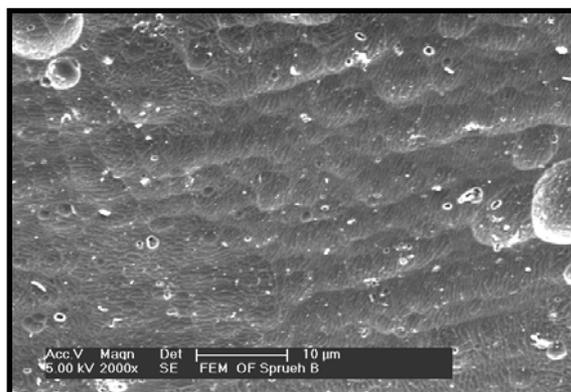


Bild 8b: (2000 x) Oberfläche von SP 2

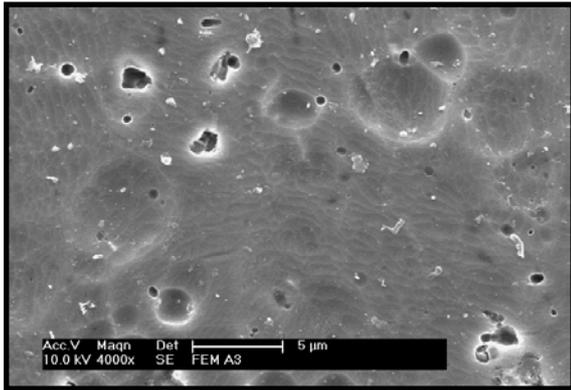


Bild 9a: (4000 x) Oberfläche von GS 2

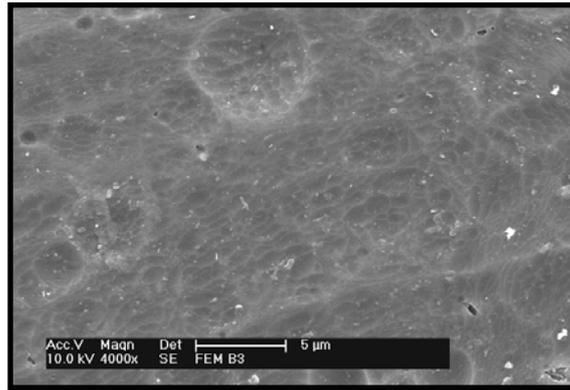


Bild 9b: (4000 x) Oberfläche von SP 2

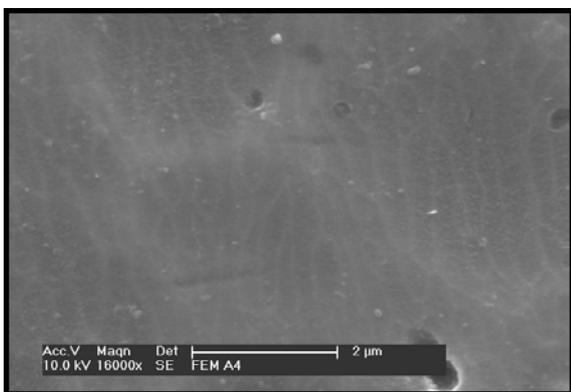


Bild 10a: (16000 x) Oberfläche von GS 2

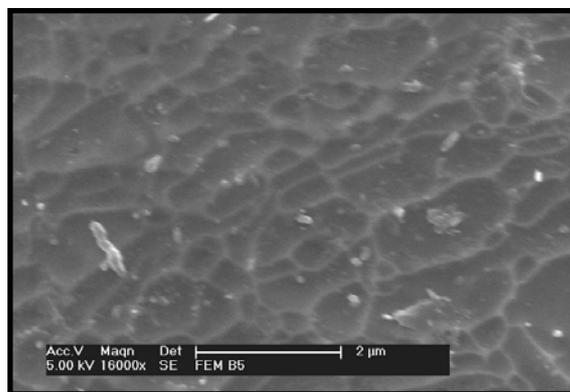


Bild 10b: (16000 x) Oberfläche von SP 2

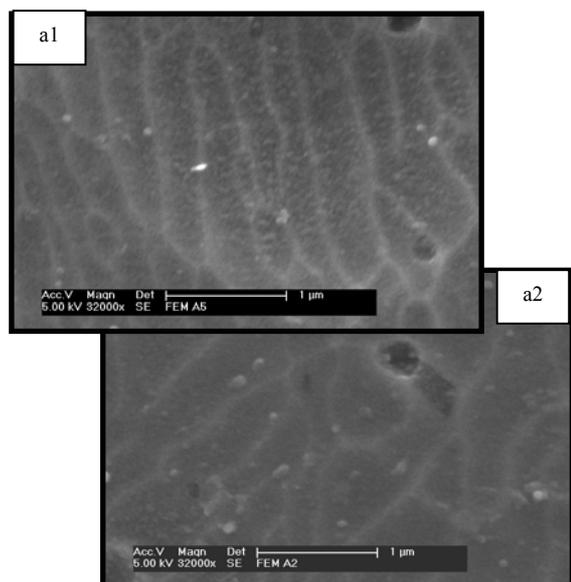
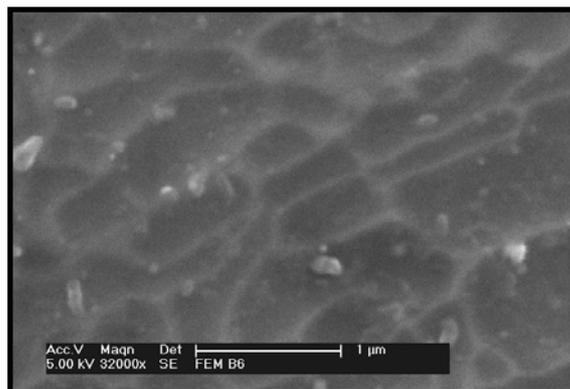


Bild 11a1 / 11a2 (32000 x): Oberflächen von GS 2



Beide Schichten (GS 2/SP 2) besitzen in niederen Vergrößerungen (Bild 6a – 8b) ein ähnliches Erscheinungsbild. Das Oberflächenerscheinungsbild der sprühanodisierten Schicht (Bild 8b) erscheint etwas rauer (mehr und dichtere Kavernen). Die mechanische Bearbeitungsrichtung sowie relativ großflächige Kavernen / Krater und Erhebungen

sind erkennbar in beiden Proben . Diese charakteristische Mikro-Oberflächenstruktur ist vermutlich auf eine alkalische Vorbehandlung (z.B. Oberflächenreinigung mit NaOH) zurückzuführen [2]. Saure Reinigungsbäder verursachen mehr rissförmige Oberflächenstrukturen [2].

Die bei höheren Vergrößerungen (Bild 9a – 11 + Zusatz) aufgezeigte Mikro-Oberflächenstruktur (Nano-Textur) ist seit langem Grund zahlreicher Diskussionen. Diese Texturen wurden z.B. verschiedenen Vorbehandlungen oder Vorbehandlungselektrolyten, einer Anisotropy der Auflösungs- und/oder Oxidationsraten, selektive Aluminiumgitter-auflösung, Oberflächenartefakten oder verschiedenen Kornorientierungen, Ausscheidung und Segregation von Verunreinigungen beim Giessen etc. zugeschrieben [4].

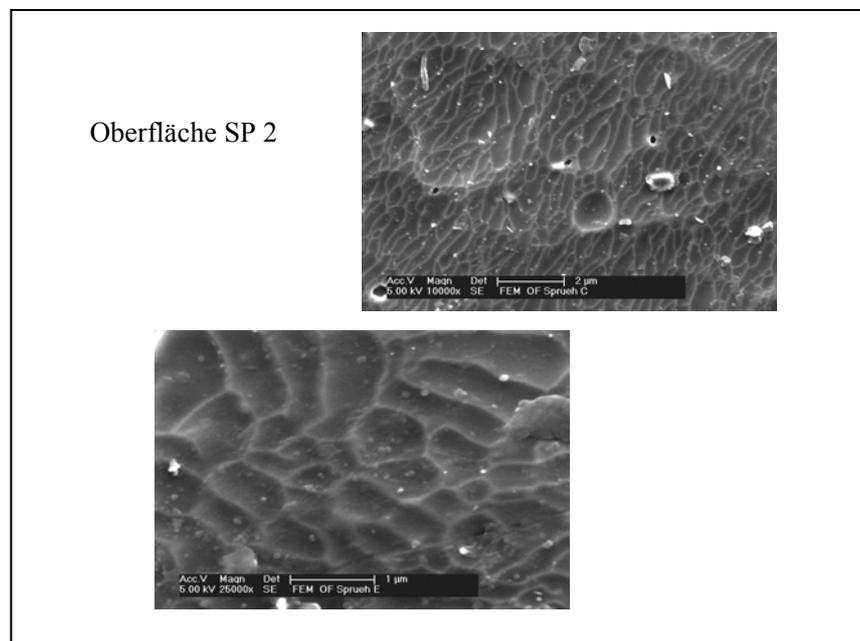
Vor kurzem veröffentlichte Forschungsarbeiten ergaben neue aufschlussreiche Ergebnisse (Doktorarbeit hier an UMIST, 1992 – (unter Verschluss), [4,5]):

- Die Nano-Textur hat ein charakteristisches zellförmiges Erscheinungsbild, abhängig von der jeweiligen Kornorientierung zur Oberfläche (verschiedene Größen der Nano-Texturen zeigen nur unterschiedliche Kornorientierungen auf)
- Die Zelldimensionen sind von der Konzentration der Verunreinigungen abhängig (selbes Material ≥ selbe OF-struktur und Dimensionen)
- Nano-Ausscheidungen sind in einigen Legierungen (z.B. Al-Mn) hauptsächlich an / auf den Erhebungen angelagert

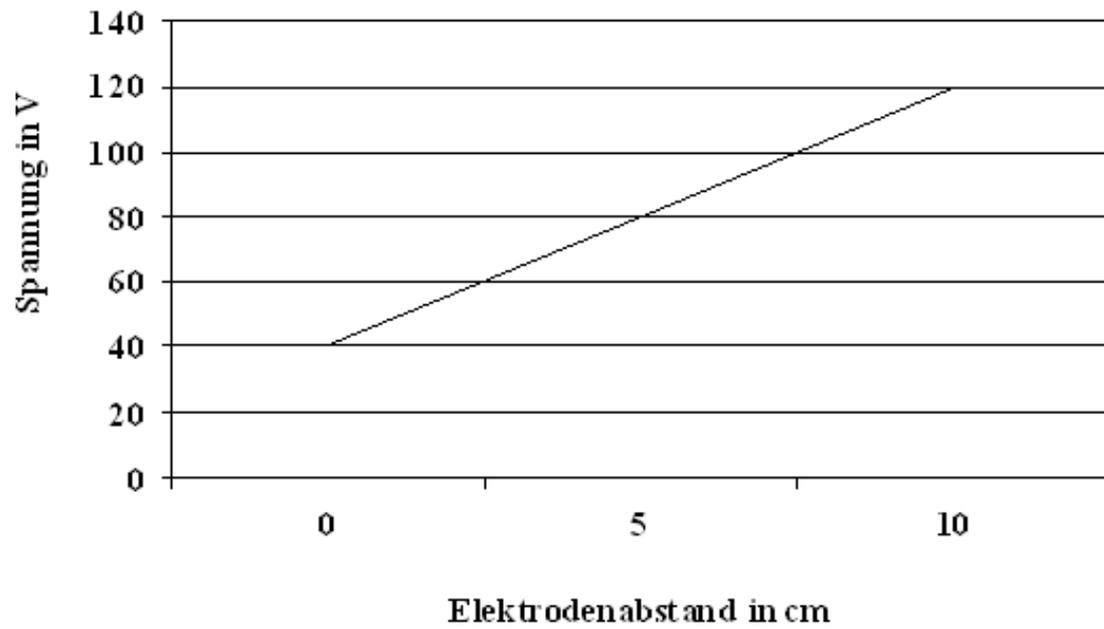
Die Oberflächenstrukturen der Proben GS1 / SP1 zeigen bis jetzt keine aufschlussreichen oder nutzbaren Unterschiede. Eventuelle Unterschiede in der Nano-textur sind leider auf Basismaterialabhängige Parameter zurückzuführen (also nicht nutzbar für unseren Zweck). Höherauflösende Bilder (Porenstruktur) können eventuelle Unterschiede in der Porengröße und/oder Verteilung aufzuzeigen. (to be continued in the next report > mit hoffentlich besseren Ergebnissen und Bildern)

**Zusatz:** (SP 2)  
Schöne OF-Ansichten

>>> Nanotextur



#### 6.4 Spannungsverhältnisse in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes



## 7 Problematik der Korrosion



20%ige Schwefelsäureelektrolytlösung, vor allem aber Schwefelsäurenebel und Dämpfe verursachen zum Teil heftige Korrosion an der Sprühanlage selbst und deren Umgebung. Die komplette Apparatur sollte daher aus Edelstahlbauteilen gefertigt sein. Besonderes Augenmerk gilt auch den notwendigen Abdichtungen, da Drücke bis oberhalb 100 bar auftreten

## 8 Zukünftige Anwendungsmöglichkeiten/Vision



Möglichkeit der lokalen Oberflächenbehandlung mittels der Anodisation analog der elektrostatischen Pulverbeschichtung mit mobilem Sprühstrahl und abgeschlossener Behandlungskammer

## 9 Zusammenfassung

### Vorteile des Verfahrens

- ⌋ Mittels abgestimmter Sprühparameter (Vollstrahl) lassen sich dünne Eloxalschichten erzeugen
- ⌋ lokale Oberflächenbehandlung ist technisch umsetzbar
- ⌋ Qualität der Oxidschichten muss genauer untersucht werden.  
Merkmale der Oxidschichten evtl. vorteilhaft?
- ⌋ geringere Chemikalienkosten als bei der Chromatierung
- ⌋ Entsorgungskosten werden beim Sprühanodisieren verringert
- ⌋ es werden höhere Badstandzeiten durch Sprühverfahren erreicht

### Nachteile des Verfahrens

- ⌋ für die Beschichtung grossflächiger Teile ist die bisherige Sprühapplikation noch nicht ausreichend modifiziert
- ⌋ Im Vergleich zur Sprühchromatierung werden längere Prozesszeiten notwendig sein (Faktor 3-5)
- ⌋ es fallen hohe Stromkosten für die Sprühapplikation an  
(kein Strom bei der Chromatierung)
- ⌋ Hohe Investitionskosten für Anlage  
(Strom, Kühlung, Kontaktierung, Sprüheinrichtung)

## **Fazit**

Das durchgeführte Projekt konnte die prinzipielle Eignung des Verfahrens, wenn auch derzeit nur für eingeschränkte Anwendungen, untermauern

Für die industrielle Umsetzung wird jedoch eine komplexe und kostenintensive Sprühapplikation notwendig

Die beschriebenen technischen Vorteile des Verfahrens können bedingt für spezielle Anwendungen von industriellem Nutzen sein

## 10 Literatur

1. J. Pietschmann  
Chromfreie Verfahren für die Passivierung von Aluminium und seinen Legierungen  
Galvanotechnik 88 (1997) (1) 156-167
2. J. Pietschmann  
Entwicklung neuer Schichtsysteme für den Korrosionsschutz von Aluminium, insbesondere zum Schutz vor  
Filiformkorrosion  
Galvanotechnik 88 (1997) (2) 510
3. J. Pietschmann  
Messung von Eigenspannungen  
in: Prüfung von funktionellen Schichten, Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, T.W. Jelinek  
(Hrsg.), Leuze Verl., Saulgau 1997, Kap. 7
4. J. Freudenberger, J. Pietschmann  
Filiformkorrosion bei beschichteten Aluminiumbauteilen - Möglichkeiten zur Vermeidung und Möglichkeiten einer  
dauerhaften Reparatur (Teil 1), Galvanotechnik 89 (1998) (11) 3712-3720
5. J. Freudenberger, J. Pietschmann  
Filiformkorrosion bei beschichteten Aluminiumbauteilen - Möglichkeiten zur Vermeidung und Möglichkeiten einer  
dauerhaften Reparatur (Teil 1), Galvanotechnik 89 (1998) (11) 3712-3720
6. J. Pietschmann  
Fehlerquellen und Fehleranalyse bei lackiertem Aluminium  
Galvanotechnik 89 (1998) (10) 3364-3373
7. J. Freudenberger, J. Pietschmann  
Filiformkorrosion bei beschichteten Aluminiumbauteilen - Möglichkeiten zur Vermeidung und Möglichkeiten einer  
dauerhaften Reparatur (Teil 2)  
Galvanotechnik 89 (1998) (12) 4068-4074
8. J. Freudenberger, J. Pietschmann  
Entwicklung eines Verfahrens zur Reparatur von - speziell durch Filiformkorrosion - korrodiertem beschichtetem  
Aluminium  
in: Jahrb. Oberflächentechnik 55 (1999) 161-181
9. Stefan Funk  
Light metals for the future East-Forum 1999; Schwäbisch Gmünd;
10. Stefan Funk  
Surface treatment of Magnesium Alloys by Anodising  
15<sup>th</sup> World Interfinish Congress and Exhibition Sept. 2000, Garmisch Partenkirchen
11. Stefan Funk  
Schadensfälle am Bau, Vortrag auf Pulverlacktagung 07.06.2000
12. Stefan Funk  
Die Oberflächenbehandlung von Magnesium, Jahrbuch Oberflächentechnik 56 (2000)
13. Stefan Funk  
Magnesium, nachhaltige Expansion auf dem Weltmarkt, Galvanotechnik 10 (2000);
14. Andrea Elser, Axel Spillner,  
Handbuch zur Erstellung von Abfallbilanzen und Abfallwirtschaftskonzepten, 1998.
15. Andrea Elser, Thomas Meyer, Jürgen Schmid  
Recycling of Waste from Electrical and Electronic Equipment – Dangerous Substance and Mass Flow Analysis, 2000.
16. Andrea Elser, Lutz Mertins, Renate Ströbel, Umweltmanagement in KMU, 2000.
17. Andrea Elser, Handbücher zur Sonderabfallentsorgung in metallbe- und -verarbeitenden Betrieben, 1997.