

Moderne elektrochemische Verfahren zum Schutz metallischer Oberflächen, ihre chemischen und physikalisch-chemischen Grundlagen.

Von Dr. phil. HELLMUT FISCHER, Berlin-Siemensstadt*).

(Eingeg. 17. Juni 1936.)

Noch vor etwa einem Jahrzehnt wurde auf dem Gebiete des Korrosionsschutzes von Metallen die Entwicklung geeigneter Verfahren zum Schutze des Eisens als weitaus wichtigste Aufgabe angesehen. Man kann wohl mit Recht sagen, daß das technologisch so bedeutsame Gebiet der Galvanotechnik überhaupt erst durch eine gründliche Bearbeitung dieser Aufgabe erschlossen worden ist.

Heute steht in der Technik das ganz ähnliche Problem des Schutzes von Leichtmetallen auf der Basis des Aluminiums oder Magnesium im Mittelpunkt des Interesses, das für Deutschland im Zusammenhang mit der Rohstoffwirtschaft noch von besonderer Bedeutung ist.

Bekanntlich ist in den letzten Jahren eine Reihe elektrolytischer Verfahren ausgearbeitet worden, mit denen man diese besonders schwierige Aufgabe meistern konnte. Über die praktische Ausführung dieser Verfahren zum Schutze von Aluminium und seinen Legierungen sowie ihre Anwendungsmöglichkeiten ist bereits an verschiedenen Stellen ausführlich berichtet worden (1).

In der folgenden Abhandlung sollen weniger diese bereits bekannten technischen Gesichtspunkte berührt, sondern vielmehr die für das Problem geltenden physikalisch-chemischen Voraussetzungen erörtert werden, soweit ihre grundsätzliche Behandlung heute schon möglich ist. Dieses Gebiet wurde bisher fast ausschließlich von der Technik bearbeitet; der Aufbau eines wissenschaftlichen Fundamentes steht erst in den Anfängen. Bei der Darstellung der Zusammenhänge werden sich daher manche noch ungeklärte Fragen oder noch nicht genügend gesicherte Folgerungen ergeben.

I. Natürlicher Oxydfilm und chemische Beständigkeit des Aluminiums.

Aluminium ist bekanntlich ein recht unedles Metall. Sein Normalpotential wurde zu etwa —1,3 V aus thermischen Daten errechnet (2).

Eine genaue experimentelle Messung des Potentials gelang bisher trotz vieler Versuche nicht, denn bekanntlich werden z. B. in Salzlösungen bedeutend edlere Werte gemessen (etwa 0,6—0,7 V.). Als Ursache dieser Veredlung des Potentials hat man die Anwesenheit einer sehr dünnen, aber gut zusammenhängenden Oxydhaut auf der Oberfläche des Metalls erkannt.

Allerdings dürfte die Oxydhaut kaum lückenlos sein, sonst würde man überhaupt kein definiertes Potential feststellen können (vgl. z. B. Simon und Jauch (3)).

Immerhin schützt die zwar leicht verletzliche Deckschicht reines Aluminium verhältnismäßig gut im pH-Bereich von etwa 4 bis 8, in welchem Aluminiumoxyd beständig ist. Allerdings vermögen kleine Anionen, z. B. Chlorionen, durch die feinen Poren des Films zu diffundieren und mit dem Metall zu reagieren. Den Angriff von Chloriden vermag die Oxydhaut also kaum zu verhindern.

Technisches Aluminium enthält auch bei hoher Reinheit noch Verunreinigungen, z. B. Eisen in Form der im Aluminium unlöslichen Verbindung Al_3Fe . Solche heterogenen Beimengungen werden nur unvollkommen mit Oxyd bedeckt

und ergeben also mehr oder weniger große Poren in der Oxydhaut. Ist Aluminium mit edleren Metallen legiert, welche z. T. als unlösliche Bestandteile ausgeschieden werden (z. B. CuAl_2 im Duralumin), so verringert sich bekanntlich die chemische Beständigkeit infolge der Möglichkeit einer Be-tätigung wirksamer Lokalelemente noch ganz beträchtlich.

II. Metallische Deckschichten auf Aluminium und ihre Erzeugung.

Zur Beurteilung des chemischen Schutzwertes metallischer Überzüge ist die Kenntnis der Potentialdifferenzen zwischen Grundmetall und Überzug erforderlich. Man wählt nach Möglichkeit solche Metalle als Deckschichten, welche unedler als das Grundmetall sind und daher in Lokalelementen als Lösungselektrode dienen. Wie z. B. aus

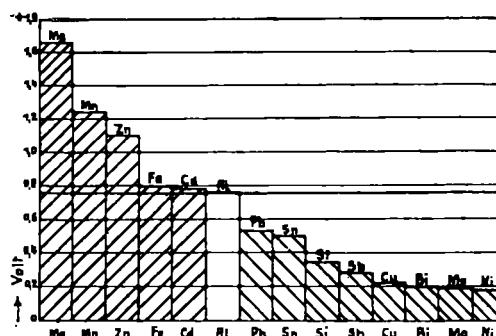


Abb. 1. Potentialwerte für Al und andere Metalle (nach Dornau).

Abb. 1 (nach Dornau (4)) hervorgeht, findet man experimentell für die Metalle Magnesium, Mangan, Zink, Eisen, Cadmium unedlere Potentialwerte als für das durch die Oxydhaut veredelte Aluminium. Von diesen Metallen würden als galvanische Überzüge praktisch nur Zink oder Cadmium in Betracht kommen. Die Praxis hat jedoch bisher ergeben, daß diese Metalle Aluminium nicht genügend schützen (4, 5), da man, um einwandfreie Metallüberzüge zu erhalten, vorher die Oxydhaut entfernen muß, wobei das Aluminium unedler wird als die erwähnten Metalle, und die Schutzwirkung aufgehoben wird.

Man muß sich also von vornherein damit abfinden, daß die galvanisch aufzubringenden Metalle sämtlich edler sind als Aluminium. Galvanische Überzüge können das Aluminium nur dann ausreichend schützen, wenn sie genügend dicht und unverletzt sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kann ein Korrosionsangriff vor allem bei großen Potentialunterschieden zwischen dem Überzugs-metall und Grundmetall u. U. erheblich rascher verlaufen als beim Aluminium ohne Überzug.

Beim Aufbringen galvanischer Überzüge auf Aluminium ergeben sich zwei besondere Schwierigkeiten, welche die entsprechende Behandlung von Eisen bei weitem nicht derart hindern, 1. die Beseitigung der kohärenten Oxydhaut und 2. die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des

*) Vorgetragen in der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin, am 11. Mai 1936.

nunmehr seines Schutzes beraubten „aktivierten“ Aluminiums. Selbst bei kathodischer Polarisation kann es sehr leicht ausfällend auf im Elektrolyten vorhandene edlere Metalle wirken, welche sich schwammförmig auf dem Aluminium abscheiden und die Ausbildung eines gleichmäßig dichten galvanischen Überzuges hindern.

Was die Entfernung der Oxydhaut anbelangt, so kann zwar Aluminiumoxyd durch Mineralsäuren vollständig gelöst werden. Ein gleichzeitiger starker Angriff des Metall es ist dabei aber unvermeidlich. Er erfolgt meist punktförmig infolge der Betätigung von Lokalelementen und führt zu einer starken Aufrauhung der Oberfläche. Wenn auch eine sehr feine Aufrauhung offenbar zuweilen eine Verbesserung der Haftfestigkeit galvanischer Überzüge infolge einer Art Verzahnung mit dem Grundmetall ergeben kann, so ist es doch bei der starken Zerkleirung der Oberfläche durch Einwirkung von Säure kaum möglich, genügend dichte Überzüge zu erhalten. In den Hohlräumen der Oberfläche wird nämlich die Flüssigkeitsbewegung gehemmt, die stagnierende Lösung verarmt infolge mangelhafter Nachdiffusion an Metall; die Abscheidung wird daher an den Wänden der Hohlräume ungleichmäßig, zum Teil schwammig und oxydhaltig.

Auch von alkalischen Lösungen wird die natürliche Oxydhaut gelöst; die dabei unvermeidliche Abtragung von Metall ist bedeutend gleichmäßiger, da unter diesen Bedingungen Lokalelemente unwirksam bleiben.

Wenn es nun zwar gelingt, den Oxydfilm auf die eine oder andere Weise zu entfernen, so läßt sich doch kaum verhindern, daß das bloßgelegte, äußerst reaktionsfähige Metall in der kurzen Zeitspanne bis zur Abscheidung des galvanischen Überzugs sich entweder erneut mit Oxyd bedeckt oder mit dem Elektrolyten reagiert.

Um solche störenden Nebenreaktionen zu unterbinden, bedeckt man die Oberfläche mit einem dünnen Überzug aus einem weniger aktiven Metall. Durch Zementation scheidet man z. B. einen Niederschlag von Eisen ab, indem man das Aluminium kurze Zeit in eine heiße, schwach saure Lösung von Eisenchlorid taucht (6). Die hierbei auftretenden Reaktionen erfolgen wahrscheinlich in mehreren Stufen: Zunächst werden die kleinen Wasserstoff- und Chlorionen durch die Poren der Oxydhaut diffundieren und mit dem am Grunde bloßliegenden Metall reagieren. Durch das sich dabei entwickelnde Gas wird das Oxyd von der Oberfläche abgesprengt und teilweise gelöst. Im zweiten Abschnitt vollzieht sich der Austausch des freigelegten Aluminiums gegen das in Lösung befindliche Eisen, denn der zwar edlere Wasserstoff kann bei der hohen Überspannung am Aluminium nicht entladen werden. Auf der Oberfläche bildet sich also ein sehr dünner Eisenfilm aus. Im dritten Stadium wird nun die weitere Reaktion in den Poren dieses Überzuges einsetzen. Hier werden an der Grenze Aluminium-Eisen Lokalelemente wirksam. Aluminium geht in Lösung, am Eisen entwickelt sich lebhaft Wasserstoff. Beide Vorgänge wirken in Richtung einer Aufrauhung der Oberfläche und Lockerung des Zusammenhangs zwischen Eisensfilm und Grundmetall. Für die Praxis ergibt sich also, daß man den Zementationsprozeß möglichst zu Beginn des dritten Abschnittes unterbrechen muß, wenn man einwandfreie Überzüge erhalten will. Das Verfahren ist also an einen für jedes Material bestimmten zeitlichen Bereich gebunden. Die zulässige Reaktionsdauer muß um so kürzer gehalten werden, je größer der Gehalt des Aluminiums an edleren heterogenen Beimengungen ist. Der sehr poröse Oxydfilm auf kupferhaltigen Legierungen wird z. B. viel rascher entfernt als die Oxydhaut auf reinem Aluminium. Das dritte Stadium verläuft bei den Schwermetall-Legierungen wahrscheinlich gleichzeitig mit dem

zweiten, da in diesem Falle wirksame Lokalelemente von vornherein vorhanden sind. Selbst bei einer Reaktionsdauer von wenigen Sekunden ist hier der Angriff der Oberfläche bereits so stark, daß einwandfreie galvanische Überzüge auf einer solchen Unterlage kaum noch erhalten werden können.

An Stelle der Zementationsverfahren werden heute in der Praxis häufig mit Vorteil elektrochemische Verfahren für die Vorbehandlung der Oberfläche verwendet (Elytalverfahren (7)), die eine bequemer einzuhaltende, längere Behandlungsdauer, auch bei schwermetallhaltigen Legierungen, zulassen.

Da bei den Zementationsverfahren die Dauer der Behandlung zum erheblichen Teil von der Porosität und Dicke der Oxydhaut abhängt, könnte die Behandlungszeit verlängert und damit leichter gesteuert werden, wenn man die Deckschicht künstlich verstärkt und damit den Abbau verlangsamt. Dies gelingt nun durch anodische Oxydation in einer Sauerstoffsäure (7). Auf die Theorie dieses Prozesses wird später noch ausführlich eingegangen.

Der Abbau einer solchen stärkeren Oxydschicht, z. B. in einer alkalischen Lösung, dauert meistens immerhin einige Minuten. Man verbindet in der Technik diesen Prozeß wiederum mit der gleichzeitigen Abscheidung eines Metallüberzuges, am besten auf galvanischem Wege. Es werden z. B. Kupfer oder Messing aus einem alkalischen Elektrolyten niedergeschlagen. Auch hier darf eine bestimmte Einwirkungsdauer aus den gleichen Gründen wie bei der Zementation nicht überschritten werden. Der einzuhaltende zeitliche Bereich ist größer (mehrere Minuten) als bei der Zementation und nur wenig von der Zusammensetzung des Grundmaterials abhängig, da durch die kathodische Polarisation ein nachträglicher chemischer Angriff stark verzögert wird.

Auf der nach irgendeinem der Vorbehandlungsverfahren mit einem dünnen Metallfilm bedeckten Oberfläche kann nunmehr in bekannter Weise ein ausreichend starker Metallüberzug galvanisch niedergeschlagen werden.

Auf die erhöhte Korrosionsgefahr, welche bei porigen oder mechanisch verletzten Überzügen aus edlerem Metall auf Aluminium bestehen kann, wurde schon hingewiesen. Daß jedoch heute trotzdem z. B. vernickeltes oder verchromtes Aluminium für viele Zwecke ohne Schaden verwendet wird, ist vor allem der Tatsache zu danken, daß man die Ursachen der Porenbildung galvanischer Überzüge erkannt hat, und, auf diese Erkenntnis gestützt, es gelernt hat, die Zahl der Poren beträchtlich zu verringern bzw. ihre Wirkung durch geeignete Zwischenschichten fast ganz aufzuheben.

Aus grundlegenden Untersuchungen von Macnaughtan und Mitarb. (8) wissen wir, daß die Bildung von Poren mit sekundären Vorgängen im Kathodenfilm, d. h. der der Kathode unmittelbar anliegenden Flüssigkeitsschicht, zusammenhängt. Die Zusammensetzung des Kathodenfilms, die meist merklich von der des übrigen Elektrolyten abweicht, ist vor allem von Einfluß auf die Entstehung, Stabilisierung und Flockung von kolloidalem Metallhydroxyd oder anderen schwerlöslichen Metallverbindungen. Die meisten Hydroxyde entstehen im pH-Bereich von etwa 4 bis 6. Solche pH-Werte kann der Kathodenfilm auch bei größerer Acidität der Elektrolyten unschwer erreichen, wenn die Wasserstoffionenkonzentration sich im Kathodenfilm infolge gleichzeitiger Abscheidung von Wasserstoff mit dem Metall verringert hat und durch Nachdiffusion nicht wiederhergestellt wird.

Es entsteht dann zunächst ein positiv geladenes Hydroxydsol, das kataphoretisch mit dem Metall abgeschieden wird. Bei gleichzeitiger Abscheidung erheblicher Kolloid-

mengen kann nun der Zusammenhang des galvanischen Überzuges beträchtlich gelockert werden, wobei seine Dichtigkeit dementsprechend verringert wird.

Noch schädlicher ist die Wirkung ausgeflockter, zu größeren Aggregaten zusammengeballter Kolloidteilchen, vor allem, wenn die Ausscheidung in unmittelbarer Nähe der Kathode erfolgt. Flockung kann z. B. bei einem Anstieg des pH-Wertes über 6 eintreten. Ebenso wie manche Kationen, z. B. Alkaliionen, Hydroxydsol stabilisieren, wirken gewisse Anionen besonders stark flockend.

Macnaughtan konnte z. B. zeigen, daß bei der Vernicklung besonders Chlorionen eine Flockung von Nickelhydroxyd in Nachbarschaft der Kathode hervorrufen.

Solche Fremdkörper, welche an der Kathode haften, bilden ein Hindernis für die Konvektionsströmung, welche im Kathodenfilm zum Ausgleich lokaler Konzentrationsunterschiede stets vorhanden sind. In der Nähe eines solchen Hindernisses kann der Elektrolyt an abzuscheidenden Kationen verarmen und infolgedessen der Überzug ungleichmäßig ausfallen. Abgesehen davon, daß schon der Einstuß fremder Substanzen die Dichtigkeit verringert, kann das Metallhydroxyd noch zu schwammigem oder pulvrigem Metall reduziert werden. Schließlich neigen Gasblasen sehr leicht dazu, an solchen Flocken festzuhaften. Das sich abscheidende Metall umwächst Flocke und Gasblase und bildet eine kraterartige Vertiefung, welche in bezug auf chemischen Angriff besonders gefährlich werden kann.

Die Kenntnis des Mechanismus der Porenbildung hat in der modernen Galvanotechnik zur Verwendung stabilisierender oder die Bildung von Hydroxyd überhaupt hemmender Zusätze usw. zu den Elektrolyten geführt, die in ihrer Wirkung so weit vervollkommen werden konnten, daß bei zweckmäßiger Ausführung der Elektrolyse die Porenbildung weitgehend vermieden werden kann.

Über die Schutzwirkung galvanischer Überzüge auf Aluminium ist neuerdings verschiedentlich berichtet worden (7, 9). Bei genügender Schichtstärke und einwandfreien Überzügen ist die Beständigkeit z. B. von vernickeltem oder verchromitem Aluminium gegen Einwirkungen der Atmosphäre durchaus günstig, ebenso gegenüber alkalischen Lösungen. Gegenüber der Angriffswirkung der selbst durch feinste Poren diffundierenden Chlorionen bieten jedoch die galvanischen Überzüge auf die Dauer keinen ausreichenden Schutz.

III. Oxydische Deckschichten auf Aluminium und ihre Erzeugung.

Erfreulicherweise besteht beim Aluminium und seinen Legierungen noch die Möglichkeit zur Aufbringung einer zweiten Art von Deckschichten, welche bei geeigneter Präparierung auch gegen Chloridlösungen einen praktisch vollkommenen Schutz gewähren. Es handelt sich um die Erzeugung von Oxydschichten durch elektrolytische Oxydation (Eloxalverfahren (1), in einem, sauerstoffhaltige Anionen enthaltenden Elektrolyten.

Das Prinzip der elektrolytischen Oxydation ist bereits 1857 von *Buff*, einem Mitarbeiter *Wöhlers*, entdeckt worden. Er erkannte dabei zugleich das Phänomen der elektrolytischen Ventilwirkung, die Tatsache also, daß die Oxydschicht in kathodischer Richtung einen um mehrere Größenordnungen stärkeren Strom durchläßt als in anodischer.

Mehr als ein halbes Jahrhundert lang haben sich Wissenschaft und Technik fast ausschließlich für diese eine Eigenschaft der elektrolytisch erzeugten Oxydschichten interessiert. Erst vor wenigen Jahren tauchte mit der zunehmenden tech-

nischen Verwendung des Aluminiums fast gleichzeitig an verschiedenen Stellen der Gedanke auf, elektrolytisch erzeugte Oxydschichten als Schutz der Oberfläche vor chemischen und mechanischen Angriffen zu verwenden. Die bis dahin für elektrolytische Ventile oder Kondensatoren benutzten Schichten, (im folgenden kurz als „Ventilschichten“ bezeichnet) erwiesen sich vor allem wegen ihrer sehr geringen Dicke für diesen Zweck als ungeeignet. Es wurden daher für den Schutz des Aluminiums geeignete Verfahren (in Deutschland die sog. Eloxalverfahren) entwickelt, welche diesem Zweck besonders angepaßte Schichten ergeben.

Die technischen Eloxalschichten werden meist in der Weise hergestellt, daß bei Stromdichten von etwa 1—3 A/dm² und Spannungen von etwa 12—60 V in Elektrolyten, welche als Hauptbestandteil Oxalsäure, Schwefelsäure oder Chromsäure enthalten, meist etwa 1/2 bis 1 h elektrolysiert wird.

Tabelle 1
Dicke verschiedener Oxydschichten auf Al.

Deckschicht	Entstehungsweise	Dicke in μ	Beobachter
Natürliche Oxydhaut	An Luft, gewöhnl. Temperatur	etwa 0,01	Vernon (10)
Anlaufschicht	Erhitzung in O ₂	etwa 0,2	Pilling und Bedorth (11)
Ventilschicht	Elektrolyse schw. alkal. oder schw. saurer Lösungen	etwa 0,1...0,6	Güntherschultze (12)
Eloxalschicht	Elektrolyse mittelstarker oder starker Säuren	etwa 8...30	V. A. W., S. u. H. (1)
bisher dickste Schicht	Elektrolyse von Oxalsäure, gekühlte Anode	etwa 600	Rummel (13)

Tabelle 1 gibt eine vergleichende Übersicht über die verschiedenen Arten der Oxydschicht auf Aluminium.

Der Verlauf der Oxydation ist bei allen elektrolytischen Oxydationsverfahren grundsätzlich gleichartig. Er wird z. B.

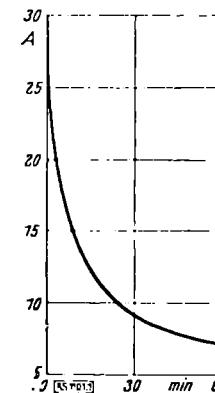


Abb. 2. Änderung der Stromstärke mit der Zeit.

durch folgende Stromzeitkurve einer Oxydation nach dem Eloxalverfahren wiedergegeben. (Abb. 2.) Die Form der Kurve ist bei allen Oxydationsverfahren ähnlich.

Kurz nach Einschaltung des Stromes fällt die Stromstärke sehr rasch ab, um dann weiter allmählich abzusinken. Es bleibt stets ein Reststrom übrig, der bei den Eloxalverfahren, wie erwähnt, etwa 1 bis 3 A/dm² beträgt. Bei der Erzeugung von Ventilschichten ist er um mehrere Größenordnungen kleiner. Er liegt bei etwa 2 bis $4 \cdot 10^{-4}$ A/dm²,

wobei außerdem der anfängliche Abfall der Stromstärke mit der Zeit auch bedeutend steiler verläuft.

Als Ursache der Restströme sind bei den Eloxalschichten ohne Zweifel Poren in der Schicht anzunehmen. Th. Rummel (13) hat z. B. das Porenvolumen einer Eloxalschicht experimentell zu etwa 4% bestimmt.

Ob die sehr geringen Restströme, welche die Ventilschichten ergeben, auf der gleichen Ursache beruhen, oder auf Elektronendurchschlägen oder Leitfähigkeit des gestörten Oxydgitters (im Sinne von Schottky (15)) zurückzuführen sind, bleibt heute noch eine offene Frage. Wenn die Ventilschicht überhaupt Poren enthält, so ist jedenfalls ihr Porenanteil ganz wesentlich geringer. Es wird auf nur 10^{-3} bis 10^{-5} cm^2 Porenfläche pro cm^2 Gesamtfläche geschätzt. (W. J. Müller (16); Simon u. Jauch (3)).

Bei den Eloxalschichten sind die Poren jedenfalls eine notwendige Voraussetzung für das erforderliche Dickenwachstum. Die Porenkanäle sind gewissermaßen Stollen, durch welche die Umsetzung von Metall in Oxyd weiter in das Innere des Metalls vorgetrieben wird. Man muß dabei berücksichtigen, daß die Oxydschichten in umgekehrter Richtung wachsen wie etwa ein galvanischer Überzug.

Man kann diese Art des Wachstums nach Rummel (13) experimentell sehr hübsch nachweisen. Eine auf Aluminium erzeugte Eloxalschicht wurde mit einem Farbstoff angefärbt. Die Oberfläche der Schicht wurde dann zur Hälfte mit Paraffin abgedeckt. Es wurde schließlich weiter oxydiert, wobei das

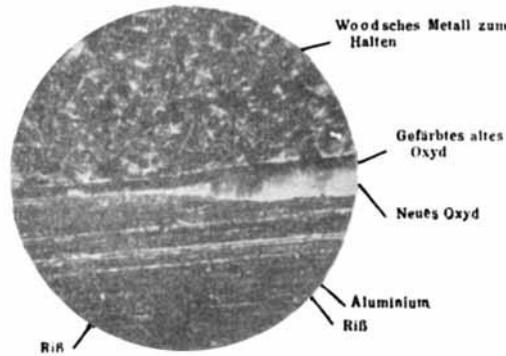


Abb. 3. Nachweis der Wachstumsrichtung einer Eloxalschicht (nach Th. Rummel).

Oxyd nur an den nicht paraffinierten Stellen weiterwachsen konnte. Wie das Schliffbild (Abb. 3) zeigt, hat sich die zweite Oxydschicht unter der ersten, angefärbten, gebildet.

Der Mechanismus der Entstehung und des Wachstums der Eloxalschichten ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Das experimentelle Material reicht immerhin aus, um eine Vorstellung der Vorgänge geben zu können, die im wesentlichen mit den Erfahrungstatsachen übereinstimmen dürfte. Sie berührt sich in manchen wesentlichen Punkten mit Ansichten, die z. B. Rummel (13) über Schichten gleichen Charakters, sowie Simon und Jauch (3) über Ventilschichten und W. J. Müller (16) über Bedeckungsvorgänge geäußert haben.

Zur Erläuterung möge die schematische Abb. 4 dienen, in welcher die Vorgänge an der Grenzfläche einer Al-Anode in drei verschiedenen Stadien (I—III) angedeutet sind.

Bei Einschaltung des Stromes geht im sauren Elektrolyten des Eloxalverfahrens (z. B. Schwefelsäure oder Oxalsäure) an der Anode zunächst Aluminium in Lösung (Schema I in Abb. 4). Auch der natürliche Oxydfilm, der das Aluminium von vornherein bedeckt, dürfte dabei gelöst werden.

Bei genügend großer Stromdichte wird sich im Anodenfilm, der unmittelbar an die Anode angrenzenden Flüssigkeitsschicht¹⁾, Aluminiumsalz anreichern. Wenn in den Anodenfilm ständig mehr Al hineingelangt, als gleichzeitig wegdiffundiert, wird schließlich die Salzlösung an Al-Salz gesättigt sein (Schema II). Ist dieser Zustand erreicht,

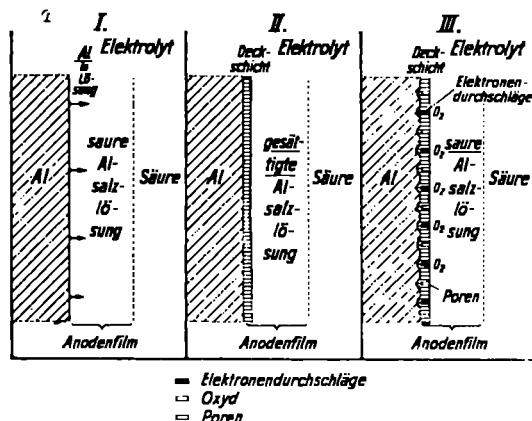


Abb. 4. Bildung einer Oxydschicht (Schema).

so geht kein Aluminium mehr in Lösung. Vielmehr wird sich auf der Oberfläche des Aluminiums eine sehr dünne (wahrscheinlich nur wenige Molekülreihen starke) Deckschicht von basischem Aluminiumsalz ausbilden, das in der gesättigten Salzlösung unlöslich ist. Mit diesem Vorgang ist natürlich eine rasche Potentialsteigerung verbunden; das Sauerstoffpotential wird überschritten. Durch Oxydation von verschiedentlich noch bloßliegendem Metall werden Lücken in der Deckschicht geschlossen. Ob diese primäre Deckschicht wirklich kompakt ist, wie sie im Schema II dargestellt wird, ist eine offene Frage. Güntherschultze (12) nimmt an, daß bei der Formierung von Ventilschichten in schwach sauren oder schwach basischen Elektrolyten lückenlose Filme entstehen. Bei der Herstellung von Eloxalschichten in sauren Elektrolyten ist die Entstehung von Poren, auch in der primären Schicht, wahrscheinlicher.

Es ist recht unwahrscheinlich, daß die Deckschicht auf der Aluminiumoberfläche in der Weise zustande kommt, daß durch Hydrolyse in der Aluminiumsalzlösung entstandenes Hydroxydsol kataphoretisch zur Al-Anode wandert und dort abgeschieden wird²⁾. Die mit Aluminium angereicherte Lösung des Anodenfilms darf noch einen pH-Wert haben, der merklich unter dem Neutralpunkt liegt. In diesem pH-Bereich ist Aluminiumhydroxydsol bekanntlich positiv geladen. Es würde also kataphoretisch gar nicht zur Anode gelangen können.

In alkalischen Elektrolyten (z. B. Alkalisilikatlösungen) ist das Sol hingegen negativ geladen, so daß hier ein solcher Bildungsmechanismus möglich wäre. Im Gegensatz zu den aus saurer Lösung erhaltenen Eloxalschichten sind die in alkalischen Medien gebildeten Deckschichten nicht wesentlich voluminöser und lockerer. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß für ihre Bildung andere Entstehungsbedingungen gegeben sein können.

Mit weiter steigendem Potential werden durch die sehr dünne Schicht hindurch Elektronendurchschläge stattfinden (Schema III, durch schwarze Striche angedeutet), wobei außen an der Schicht Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird. Wenn die Deckschicht nicht schon von vornherein Poren besitzt, so werden sich jedenfalls jetzt infolge der Wärme, die bei den Durchschlägen auftritt, Risse bilden. Gleichzeitig werden die frei gewordenen Sauerstoffblasen den Anodenfilm lebhaft durchmischen. Infolgedessen ver-

¹⁾ Sie dürfte nur wenige hundertstel Millimeter stark sein.

²⁾ Vgl. G. Ellsner (14).

schwindet die lokale Zone der gesättigten Salzlösung; an ihre Stelle tritt eine bedeutend stärker saure, verdünnte Aluminiumsalzlösung. Wahrscheinlich löst sich dabei die primäre Deckschicht, die ja nur in gesättigter Lösung ganz unlöslich ist, zum Teil wieder auf und wird ersetzt durch Aluminiumoxyd, das sich in Berührung mit dem frei werdenden Sauerstoff bildet.

Der saure Elektrolyt wird nunmehr im Verein mit dem Sauerstoff auf das am Grunde der Poren und Risse der Deckschicht freiliegende Metall einwirken. Erneut werden sich die früher erwähnten Vorgänge der Lösung, Anreicherung und Sättigung von Aluminium im Anodenfilm, Elektronendurchschläge durch die Deckschicht, Riß- und Porenbildung usw. wiederholen. Dieses Spiel beginnt fortwährend von neuem, wobei sich also die Grenze Oxyd/Metall immer mehr nach innen in das Metall hineinverschiebt.

Ein Unterschied zwischen der Entstehung der Ventilschichten und der Eloxalschichten besteht wahrscheinlich darin, daß in den bedeutend weniger angreifenden Elektrolyten zur Erzeugung der ersten (z. B. Natriumbicarbonat, Ammoniumborat usw.) die Sättigung des Anodenfilms mit Aluminium viel rascher erfolgt, und außerdem die ursprünglich vorhandene natürliche Oxydhaut nicht gelöst wird. Daher ist hier auch der Reststrom um mehrere Größenordnungen kleiner. Das Wachstum der Ventilschichten dürfte aus dem gleichen Grunde auch kaum durch Auflösung von Metall unterstützt werden, sondern vielmehr durch Elektronendurchschläge und Einwirkung von Sauerstoff oder auch durch einen Diffusionsmechanismus nach Schottky (15) zustande kommen. Hieraus erklärt sich, daß die Ventilschichten außerordentlich viel langsamer wachsen.

Genauerer Aufschluß über den Aufbau der Eloxalschichten gibt eine Betrachtung der Vorgänge, die sich

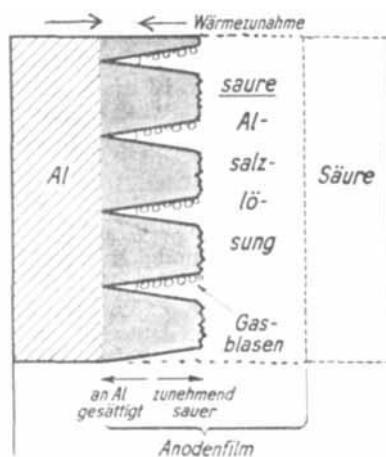


Abb. 5. Schematische Darstellung der Poren in Eloxalschichten.

in den Poren der Deckschicht abspielen (vgl. Abb. 5). Durch die Poren fließt bei den Eloxalschichten nach weitgehender Abdeckung des Metalls praktisch der ganze Reststrom. In ihnen herrscht daher eine sehr hohe Stromdichte, etwa von 60 bis 100 A/dm², was mit einer starken Erwärmung verbunden ist. Da die Wärmeableitung nicht sehr gut ist, wird die heißeste Zone an irgendeiner Stelle im Inneren der Schicht zwischen Metall und Elektrolyt liegen und sich nach beiden Seiten ein Temperaturgefälle herausbilden. Außerdem wird in dem Elektrolyten, der sich in den Poren befindet, ein Konzentrationsgefälle in der Weise bestehen, daß er um so mehr Aluminium enthalten wird, je tiefer man in die Poren eindringt, bis er schließlich in nächster Nähe des Metalls an Al gesättigt sein wird. Umgekehrt wird der Elektrolyt mit wachsender Entfernung vom Porengrunde zunehmend sauer werden. Der erwärmte saure

Elektrolyt greift das Oxyd an und lockert es auf. Dieser Angriff ist am stärksten an den nach außen, dem Elektrolyten zunächst liegenden Teilen der Oxydschicht. (Im Schema durch helleres Grau angedeutet.) Der im Inneren der Poren liegende, Al-reiche Elektrolyt wird trotz stärkerer Erwärmung weniger angreifen. Die Wärmewirkung besteht hier hauptsächlich in einer Calcinierung und Alterung des Oxydes. In der Tat kann man bei den Eloxalschichten stets eine nach innen liegende harte dichtere und eine nahe der Oberfläche befindliche stärker aufgelockerte und weiche Zone nachweisen. Auch chemisch scheinen beide Zonen etwas verschieden zu sein, denn die äußere ist stärker wasserhaltig und enthält meist basische Salze.

Da die am Porengrunde liegende, sehr dünne primäre Deckschicht vom Strom hauptsächlich durch Elektronendurchschläge überbrückt wird, entwickelt sich Sauerstoff in den Poren. Die Gasblasen dürfen also eine direkte Berührung des Elektrolyten mit dem Metall oder der primären Deckschicht sehr häufig verhindern. Es erfolgt dann eine Entladung durch das Gas hindurch, die sich durch die bekannten Leuchterscheinungen nachweisen läßt (vgl. Rummel (13)). Zuweilen muß jedoch offenbar ein Kontakt zwischen Elektrolyt und Metall wieder zustande kommen (wahrscheinlich, wenn gerade größere Gasblasen aus den Poren ausgestoßen werden). Man kann nämlich in dem an der Anode frei werdenden Gas merkliche Mengen Wasserstoff nachweisen, die zweifellos nur von einer sekundären Reaktion zwischen Elektrolyt und Metall herrühren können.

Dieser Befund spricht damit, wenigstens bei den Eloxalschichten, gegen die Annahme, daß der Elektrolyt durch elektroosmotische Kräfte aus den Poren herausgepreßt würde, während die negativ geladene Oxydschicht fest an das Metall gedrückt werden soll (W. J. Müller (16)). Sie würde, ebenso wie die Ausschauung Rummels (13), der eine Aufladung des Oxydes durch negative Raumladungen annimmt, voraussetzen, daß eine Berührung zwischen Elektrolyt und Metall nicht stattfindet.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich jedenfalls, daß die Eloxalschicht kein einheitliches Gebilde sein kann. Aus Röntgen- und Elektronenbeugungsaufnahmen (Schmidt u. Wassermann; Verwey (17)) ist zu schließen, daß die Schicht außerordentlich fein dispers ist. Die mit Oxalsäure hergestellten Schichten bestehen zum größten Teil aus γ-Aluminiumoxyd (wahrscheinlich die innere Zone). Daneben ist noch ein neues, bisher unbekanntes, kubisch flächenzentriertes „γ'-Oxyd“ (Verwey) entdeckt worden. Die aus Schwefelsäure gewonnenen Schichten bestehen nicht aus reinem Al_2O_3 , sondern aus einem stark basischen Aluminiumsulfat, das sehr feinkörnig ist.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schichten können über einen ziemlich weiten Bereich abgewandelt werden, je nachdem bestimmte Bedingungen bei ihrer Herstellung geändert werden. Hierzu gehört in erster Linie die Temperatur des Elektrolyten. Eine Temperatursteigerung wirkt im Sinne einer Auflösung bis Auflösung der Schicht. Diese Wirkung prägt sich um so mehr aus, je stärker sauer der Elektrolyt ist; annähernd neutrale Elektrolyte (für Ventilschichten) sind in bezug auf das Schichtwachstum nahezu unempfindlich gegen Temperaturänderungen.

Abb. 6 zeigt, daß z. B. bei anodischer Oxydation in verdünnter Oxalsäure die Schichtdicke mit steigender Temperatur beträchtlich abnimmt (Setoh u. Miyata (18)). Oberhalb 50° (Gleichstrom, I) bzw. 60° (Wechselstrom, II) entsteht überhaupt keine Schicht mehr. In der Wärme erfolgt also der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden so rasch, daß eine lokale Anreicherung von Aluminiumsalz im

Anodenfilm nicht mehr zustande kommen kann und daher statt der Bedeckung eine glatte Auflösung der Anode erfolgt.

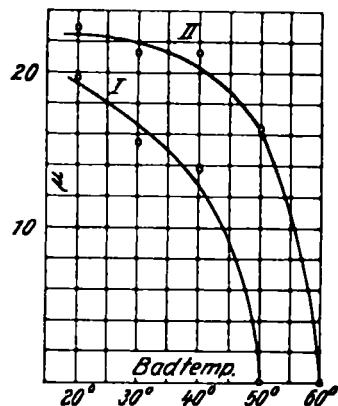


Abb. 6. Einfluß der Badtemperatur auf die Schichtdicke (nach Setoh u. Miyata).

Eine zunehmende Auflockerung der Schicht ergibt i. allg. folgende Eigenschaften: hohe Saugfähigkeit, größere Biegsamkeit, geringere Härte und Verschleißfestigkeit, Erhöhung der Dielektrizitätskonstante und der dielektrischen Verluste, verminderter Durchschlagfestigkeit usw.

Von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften der Schicht ist natürlich die Temperatur in den Poren und in der unmittelbaren Umgebung der Schicht. Sie ist vor allem abhängig von der Stromdichte. Bei den technisch üblichen anodischen Stromdichten (zwischen 1 und 2 A/dm²) erhält man i. allg. harte, widerstandsfähige Deckschichten. Bei Steigerung der Stromdichte erhöht sich die Temperatur in den Poren; die Schicht wird stärker aufgelockert. Sind die Stromdichten sehr klein, so bildet sich u. U. überhaupt keine Schicht mehr (die hier geltenden Grenzwerte sind vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig), weil die erforderliche lokale Anreicherung von Aluminiumsalz im Anodenfilm ausbleibt.

In der Technik wird selten länger als 1 h oxydiert. Innerhalb dieses Zeitraumes nimmt die Dicke der Eloxalschichten praktisch linear mit der Elektrolysedauer zu. Die Stromausbeute an Oxyd beträgt bei Gleichstrom etwa 80 bis 90 %. Oxydiert man länger, so wächst die Schicht allmählich langsamer; schließlich (nach einigen Stunden) kann Stillstand oder sogar Rückgang der Dicke eintreten. Je dicker die Schicht wird, um so schlechter ist die Wärmeableitung aus den Poren. Der Angriff verstärkt sich; wie rasch dies geschieht, hängt dabei von der Stärke der Säure ab.

Für die Eigenschaften der Deckschichten hat die Zusammensetzung des Grundmetalls viel größere Bedeutung, als dies z. B. bei den galvanischen Metallüberzügen der Fall ist. Während sich das Grundmetall ja durch Aufbringung metallischer Deckschichten nur wenig verändert, wandelt es sich bei der anodischen Oxydation in einen gänzlich anderen Stoff um. Dabei reagieren die im Aluminium enthaltenen, verschiedenen fremden Bestandteile in durchaus verschiedenartiger Weise. Magnesium, Zink, Mangan werden oxydiert, wobei die Oxide sekundär mehr oder weniger stark angegriffen werden. Eisen, Kupfer, Nickel werden größtenteils gelöst, ohne Oxyde zu bilden. Silicium ergibt Oxyd, wenn es sich in fester Lösung im Mischkristall mit Aluminium befindet; in elementarer Form bleibt es unangegriffen zurück und wird mit in die Schicht eingebaut (Dunkelfärbung der Schichten).

Die schon mehrfach erörterte Porigkeit der Eloxalschichten würde selbstverständlich ihre Schutzwirkung gegenüber Korro-

sionsangriffen beträchtlich vermindern. In der Technik wird diesem Mangel sehr wirksam durch Nachdichtung der Poren mit geeigneten Füllstoffen abgeschaffen (1). Dies geschieht z. B. auf mechanischem Wege, durch Imprägnierung mit organischen Stoffen, wie trocknenden Ölen, Paraffinen, Wachsen usw. Sehr geeignet sind auch chemische Nachdichtungsverfahren: Ausfällung eines Niederschlages in den Poren, z. B. von Kieselsgärre oder von Metallhydroxyden. Das etwa am Grunde der Poren freiliegende Metall kann ferner z. B. nachträglich durch Oxydation mit einer Lösung von Bichromat oder ähnlichen Oxydationsmitteln mit Oxyd bedeckt werden. Auch durch eine Vergrößerung des Schichtvolumens, z. B. durch Aufnahme von Wasser (Quellung oder Bildung von voluminöserem Boehmit in gespanntem Wasserdampf) kann die Schicht verdickt werden.

Die Ergebnisse von Korrosionsprüfungen und praktischen Erfahrungen bezüglich Schutzwirkung der nachgedichteten Eloxalschichten sind recht günstig (1). Dies gilt nicht nur für den Korrosionsschutz von reinem Aluminium, sondern auch von den oft in ungeschütztem Zustand viel unbeständigeren Al-Legierungen, z. B. Duralumin, Lautal usw. (19). Der Schutz ist dabei, z. B. gegenüber Cl⁻-haltigen Lösungen, bedeutend wirksamer als bei metallischen Überzügen.

Der Korrosionsschutz durch Eloxalschichten wäre von geringem Wert, wenn nicht die Schichten infolge ihrer großen Dicke und außerordentlichen Härte mechanisch viel widerstandsfähiger wären als die natürliche Oxydhaut oder die Ventilschichten. Die Eloxalschichten auf Aluminium sind immerhin so hart, daß sie kaum mit harten Schleifmitteln, z. B. Schmirgel, abgerieben werden können.

Abschließend läßt sich sagen, daß mit der gegenwärtigen Entwicklung der elektrochemischen Verfahren zum Schutz metallischer Oberflächen erfolgreich eine neue Richtung eingeschlagen worden ist. Ohne Zweifel hat das Aluminium diesem Gebiet nicht weniger Antrieb und Entfaltungsmöglichkeiten gegeben als früher das Eisen. Mit der Bedeutung der gestellten Aufgabe ist auch die technische und wissenschaftliche Leistung gewachsen, deren Ergebnisse für den weiteren Ausbau der Oberflächenschutzverfahren grundlegend werden dürften.

[A. 83.]

Schrifttum.

- (1) H. Fischer, Z. Metallkunde **27**, 25 [1935]; Berichtswerk über die 74. Hauptvers. des V. D. I. 1936, S. 103; H. Schmitt, A. Jenny, G. Elssner, Z. Ver. dtsch. Ing. **78**, 1499 [1934]. Außerdem zahlreiche deutsche und ausländische Patente. — (2) W. Kistakowsky, Z. physik. Chem. **70**, 206 [1910]. — (3) A. Simon, O. Jauch, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 739 [1935]. — (4) J. Dornau, Korros. u. Metallschutz **4**, 10 [1928]. — (5) E. K. O. Schmidt, ebenda **7**, 155 [1931]. — (6) M. Ballay, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **62**, 102 [1932]; Revue de l'Aluminium **11**, 2365, 2367 [1934]. — (7) H. Fischer, 1. c. — (8) D. J. Macnaughtan, A. W. Hothsall, Trans. Faraday Soc. **31**, 1168 [1935]; D. J. Macnaughtan, G. E. Gardam, R. A. F. Hammond, ebenda **29**, 729 [1933]. — (9) E. Raub, Mitt. Forschungsinst. u. Probieranst. f. Edelmetalle, Schwäbisch Gmünd **9**, 111 [1936]. — (10) W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc. **23**, 150, 181, 182 [1927]. — (11) N. B. Pilling, R. E. Bedworth, J. Inst. Metals **29**, 574 [1923]. — (12) A. Güntherschultze, H. Betz, Z. Physik **73**, 580, 586; **75**, 143 [1932]. — (13) Th. Rummel, ebenda **99**, 518 [1936]. — (14) G. Elssner, Oberflächentechnik **12**, 68 [1935]. — (15) B. Gudden, W. Schottky, Z. techn. Physik **16**, 323 [1935]; R. Störmer, ebenda 508. — (16) W. J. Müller: Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle. Verlag Chemie, Berlin 1933, S. 87 ff.; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 166 [1936]. — (17) E. Schmidt, G. Wassermann, Hausztschr. Aluminium **4**, 100 [1932]; E. J. W. Verwey, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **91**, 317 [1935]. — (18) S. Setoh, A. Miyata, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **19**, 229 [1932]. — (19) A. Jenny, Aluminium **18**, 97 [1936].