

Struktur und molekulares Design anodisch erzeugter Aluminiumoxidschichten und der Mechanismus der Verdichtung



Von Dieter Brodalla, Düsseldorf

Prof. Dr. Rüdiger Kniep zum 60. Geburtstag gewidmet

Die kleinsten Strukturelemente von anodisch erzeugten Aluminiumoxidschichten sind AlO_4 -Tetraeder und AlO_6 -Oktaeder. Das Mengenverhältnis dieser beiden Arten von Strukturelementen und deren Verknüpfung untereinander bestimmt die Schichtqualität und die Schichteigenschaften. Der Mechanismus der Verdichtung dieser zunächst "Nano-Porösen-Schichten" beruht auf der Volumenzunahme um den Faktor > 3 beim Übergang von AlO_4 -Tetraedern zu AlO_6 -Oktaedern. Das Kriterium des quantitativen Verhältnisses von AlO_4/AlO_6 -Grundbausteinen – als neues Qualitätsmerkmal – und entsprechende Modifikation der Parameter Stromdichte und Temperatur, bietet zum Beispiel die Möglichkeiten, die Produktivität von Anodisierlinien bei gleicher Schichtqualität signifikant zu steigern, Kühlenergie einzusparen und gezielt Schichten für neue und besondere Anwendungen zu erzeugen (Lackhaftgrund; Katalysator Technik; flexible oder harte, abriebfeste Schichten). Qualitätsmängel wie z. B. Freibewitterungsbelag, Rissbildung, können durch das Verständnis des Schichtaufbaus und geeignete Wahl der Produktionsbedingungen vermieden werden.

1 Einleitung

Oxidschichten, erzeugt durch anodische Oxidation von Aluminium, wurden in den letzten Jahrzehnten in einer Vielzahl von Publikationen mit unterschiedlichen Modellen, Theorien und Hypothesen beschrieben [1]. Am häufigsten wird ein Modell unter Verwendung so genannter *hexagonaler Zellen* verwendet [z. B. 2]. Diese Modellvorstellungen mögen zwar anschaulich sein, sind aber missverständlich in der Suggestierung einer kristallinen Struktur und die wahren geometrischen Verhältnisse sind nicht realistisch wiedergegeben, so dass sie deshalb zu falschen Interpretationen führten. Insbesondere konnte der Mechanismus der Verdichtung nicht richtig erklärt und somit auch nie verstanden werden.

Es ist trivial, dass sich Säulen flächendeckend mit sechs weiteren runden Körpern zu einer idealen Anordnung umgeben. Solche *sechseckigen Säulen* finden sich makroskopisch beispielhaft bei Basaltsäulen (im Größenbereich von 10^1 m) und auch beim Erstarren von Kartoffelstärke entstehen solche Gebilde (in der Größenordnung von 10^{-2} m), die nach Tracht und Habitus dem visuellen Erscheinungsbild von elektrolytisch erzeugten Oxidschichten sehr ähneln. Die Geometrie von Oxidschichten,

die unter üblichen Produktionsbedingungen in der Praxis erzeugt werden, haben Schichtdicken im Bereich 10^{-6} bis 10^{-5} m und weisen bei mikroskopischer Betrachtung diese aneinandergrenzenden Säulen mit folglich sechseckiger Begrenzung mit einem Durchmesser, je nach Bildungsbedingungen, im Bereich von einigen hundert nm auf (Abb. 1).

Mit den in der Kristallographie üblichen Röntgenmethoden konnte an anodischen Schichten keine verwertbaren Messwerte erhalten werden. Wirklich konkretere Ergebnisse über Strukturen von den amorphen Aluminiumoxidproben kann-

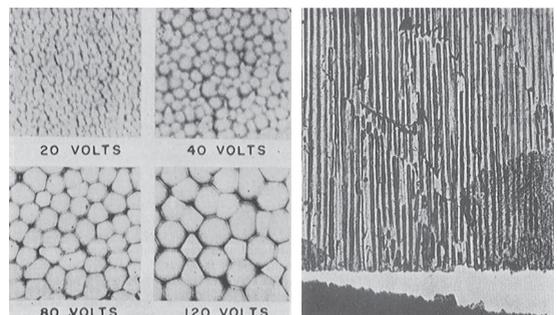


Abb. 1: Aluminiumoxidschicht in 40 000facher Vergrößerung; Schichtdicke ca. 1 μ m

ten erst durch sehr aufwendige und teure Neutronenbeugungs-Experimente an einem Atomreaktor gewonnen werden [4, 5]. Dabei gelang erstmals die Aufklärung einer Nahordnung von AlO_4 -Tetraedern (Abb. 2). Die in Aluminiumoxidhydraten erkannten und existierenden Strukturelemente sind AlO_4 -Tetraeder und AlO_6 -Oktaeder (Abb. 3).

Zwar wurden bei den ersten strukturechemischen Untersuchungen mit der Infrarot-Spektroskopie [3] die Ergebnisse falsch interpretiert, jedoch bietet die mit dieser Methode ermittelte mittlere Koordinationszahl die interessante Möglichkeit, als neues Qualitätsmerkmal zu dienen. So könnte in Zukunft (z.B. durch Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)) das ermittelte Verhältnis an $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ -Polyedern als zusätzliche neue Methode der Qualitätssicherung genutzt werden. Bei Harteloxal würde überwiegend ein Wert für die Koordinationszahl von annähernd über 4 bei beständig offenporigen Schichten (als Lackhaftgrund und für Katalysatorzwecke) eine Koordinationszahl von annähernd kleiner als 6 ermittelt werden müssen.

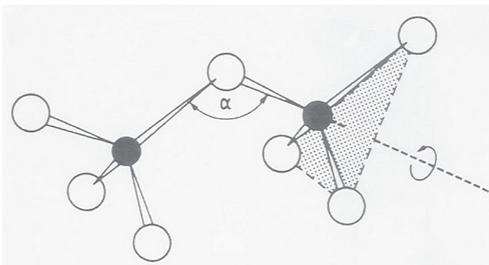


Abb. 2: Nahbereichsanordnung in den amorphen Oxidschichten [4]

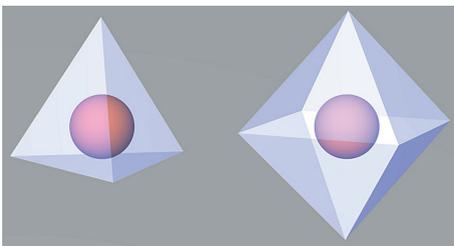


Abb. 3: Strukturelemente von anodisch erzeugten Aluminiumoxidschichten: AlO_4 -Tetraeder und AlO_6 -Oktaeder (Volumenverhältnis ca. 1:3)

Diese kleinsten Bausteine sind im Einzelnen bekannt und sehr exakt zu vermessen und zu charakterisieren. Aus AlO_4 -Tetraedern sind Korund und Edelsteine, wie Rubin und Saphir, aufgebaut. AlO_6 -Oktaeder bilden in unterschiedlicher Anordnung die kristallinen Phasen Böhmit, Diaspor, Gibbsite. [6]. Auch in Salzen ist Aluminium ausschließlich oktaedrisch koordiniert [z. B. 7, 8].

Die *Qualität* der bei der Anodisation erzeugten Schichten, z. B. hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit, Härte, Abriebverhalten und dekorativen Effekten wurde in Jahrzehnten durch empirisch gesammelte Erkenntnisse optimiert. Der Einfluss der qualitätsbestimmenden Faktoren ist untersucht und bekannt [9]. Es ist das Verdienst von internationalen Gütegemeinschaften wie der *Qualanod* [10], die Grundlagen auch für eine weltweite Standardisierung der Produktionsbedingungen festgelegt zu haben. Bei Oxidschichten, die unter Einhaltung dieser Spezifikationen industriell produziert werden, kann man sicher sein und jeder Anwender hat die Gewähr, dass die Qualität dem besten Stand der Technik entspricht.

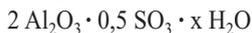
Es kann nunmehr gefolgert werden, dass die Qualität von anodisch erzeugten Oxidschichten in deren festkörperchemischen Struktur begründet ist: Die Grundbausteine als kleinste Strukturelemente, nämlich die AlO_4 -Tetraeder und AlO_6 -Oktaeder und deren Mengenverhältnis in einer unter den jeweiligen Produktionsbedingungen entstandenen anodisch erzeugten Oxidschicht bestimmen die chemischen und physikalischen Eigenschaften und ermöglichen eine systematische Betrachtung der bisherigen empirisch gewonnenen Erkenntnisse.

2 Beim Anodisieren entstehende Strukturen und molekulares Design der Oxidschicht

Untersuchungen der strukturechemischen Zusammenhänge unter Einbeziehung aller bekannten neuesten wissenschaftlichen Untersuchungen [insbesondere 4, 5] führen zu der Beschreibung: Die Oxidschicht, erzeugt durch anodische Oxidation von Aluminium ist glasartig, amorph und enthält zunächst nur Strukturelemente mit Aluminiumatomen, die von Sauerstoffatomen tetradrisch koordiniert sind. Diese AlO_4 -Tetraeder sind verknüpft durch gemeinsame Sauerstoffatome zu zumindest dimeren Einheiten

(Abb. 2). Zusätzlich werden Anionen des Elektrolyten in die Koordinationssphäre der Strukturelemente verbrückend involviert. Die resultierenden amorphen, glasartigen Schichten dieser Oxidphase enthalten zwangsläufig Poren, denn während des elektrolytischen Wachstums in das Metall hinein sind Kanäle für den Stromdurchgang zwingend erforderlich. An der Phasengrenze bzw. an der Wachstumsfront zum Metall entsteht eine rein oxidische porenfreie *Sperrschicht* (wie auch bei der Anodisation von anderen Metallen wie Titan und Tantal), die eine Dicke in der Größenordnung von 10 nm aufweist. Die Poren sind parallel zu den Feldlinien des elektrischen Stroms orientiert. Die entstehenden Oxidsäulen mit jeweils innerer Pore formen flächendeckend nebeneinander naturgemäß eine wabenartige sechsseitige bzw. hexagonale Anordnung (Abb. 4).

Eine Auswertung von Elementaranalysen an solchen frisch erzeugten Schichten führt zu einer chemischen Zusammensetzung, die in der so genannten Oxid-schreibweise in guter Näherung als *Durchschnittswert* wie folgt dargestellt werden kann ($x \approx 1$):



Wichtig ist, dass diese offenporigen, noch unverdichteten Schichten weitaus überwiegend aus AlO_4 -Tetraedern bestehen: Die Bezeichnung *Oxidschicht* ist also berechtigt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die so genannte *Sperrschicht* an der Phasengrenze zwischen der Oxidschicht und dem Metall aus reinem

Aluminiumoxid der Zusammensetzung Al_2O_3 – gebildet aus AlO_4 -Tetraedern – besteht. Ebenso behält eine wabenartige Rahmenstruktur bzw. ein äußeres sechsseitiges Gitterwerk der aneinandergrenzenden Oxidsäulen mit den inneren Poren die ursprünglichen AlO_4 -Tetraeder und damit die härtere Oxidphase, zu erkennen als *optisch dichtere Phase* in *Abbildung 1*. Diese ist dann auch frei von den Anionen des Elektrolyten. Zur Poreninnenfläche hin nimmt die Konzentration an Anionen zu. Diese Innenfläche selbst sollte bereits rein aus AlO_6 -Oktaedern gebildet werden mit gesättigtem Anteil an Anionen des Elektrolyten.

Die sechsseitigen Säulen sind also keineswegs so homogen, wie in früheren Modellvorstellungen angenommen, sondern weisen sowohl einen Konzentrationsgradienten des Anions aus dem Elektrolyten, als auch einen Gradienten im Verhältnis der Strukturelemente, AlO_4 -Tetraeder und AlO_6 -Oktaeder von außen nach innen auf. Auch festkörperchemisch liegt in dieser amorphen Oxidphase zwangsläufig eine gewisse so genannte Phasenbreite vor, die auch von den Bildungsbedingungen beeinflusst ist. Zu diesen Bildungsbedingungen zählen Art des Elektrolyten, Temperatur und Stromdichte. Die Art des Elektrolyten, d. h. das vorliegende Anion, beeinflusst die Porengröße indem die Anionen verbrückend zwischen den AlO_6 -Oktaedern an der Innenfläche der Porenkanäle wirken. Bei höherer Temperatur des Elektrolyten entstehen relativ mehr AlO_6 -Oktaeder; bei höheren Stromdichten relativ mehr AlO_4 -Tetraeder und umgekehrt.

Vergleichende Untersuchungen führen nun zu der Erkenntnis, dass Temperatur und Wachstumsgeschwindigkeit, also Stromdichte, bei gleichartigen Elektrolyten derart korrelieren, dass die gleichen strukturchemischen Bausteine auch in gleichem Verhältnis entstehen: Bei hohen Stromdichten und hohen Temperaturen kann eine gleichartige Schichtstruktur erzielt werden, wie bei vergleichsweise niedrigen Stromdichten und niedrigeren Temperaturen. Bei der Beurteilung der Temperatur ist jedoch dann die *Objekttemperatur* und nicht nur die Elektrolyttemperatur entscheidend, weil die anodische Oxidation exotherm ist und diese Wärme nur durch Elektrolytbewegung, oder Lufteinblasung, vom Objekt abgeführt werden kann.

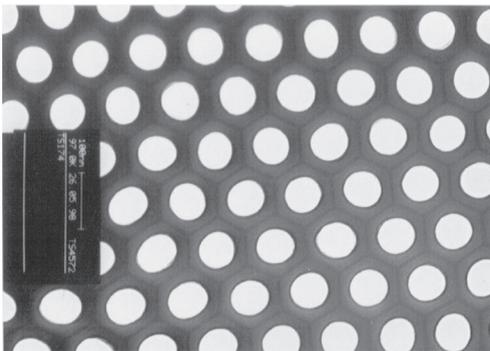


Abb. 4: Elektronenmikroskopische Aufnahme in Durchsicht von einer hartanodisierten Oxidschicht; Länge der Linie (links): 0,1 μm

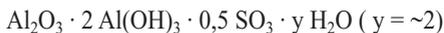
3 Mechanismus der Verdichtung

Diese beim Anodisieren entstandene poröse Schicht, im Prinzip eine *Nano-Membrane*, kann zu einer glasigen, geschlossenen Schicht verdichtet werden. Dabei wird die Koordinationssphäre der Aluminiumatome durch weitere Sauerstoffatome von Wassermolekülen von 4 auf 6, also zu AlO_6 -Einheiten erhöht. Dies kann z. B. auch durch Fluoratome erfolgen, die dann $[\text{AlO}_x\text{F}_y; x + y = 6]$ -Oktaeder bilden.

Die tetraedrischen Strukturelemente erfahren von der Porenwandung ausgehend durch Erhöhung der Koordination von AlO_4 -Tetraedern zu AlO_6 -Oktaedern eine

Volumenzunahmen um einen Faktor > 3

bis die Pore vollständig geschlossen ist und der Prozess zum Stillstand kommt. Bei rein wässriger Lösung ist dazu eine Aktivierungsenergie erforderlich, sodass diese Reaktion eine Temperatur zum vollständigen Verlauf nahe dem Siedepunkt des Wassers erfordert. Die chemische Zusammensetzung in der Formelschreibweise für Oxid ändert sich zu:



Die gebildeten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Einheiten als AlO_6 -Oktaeder können die in Hydroxidphasen bekannten Aggregate z. B. über Ecken- und Kantenverknüpfung über gemeinsame Sauerstoffatome formen. Das äußere sechseckige Gitterwerk, die umgebende Wabenstruktur der aneinandergrenzenden Oxidsäulen behält die ursprüngliche weitaus überwiegend tetraedrische Koordination als die härtere Oxidphase (wie vorgenannt frei von Anionen des Elektrolyten, ebenso wie die *Sperrschicht* am Boden der Oxidschicht an der Grenzfläche zum Metall).

Alle Aluminiumfluoridphasen sind grundsätzlich oktaedrisch koordiniert. Die Verwendung von Fluoridionen führt zu einer Erhöhung der Koordinationssphäre auch bei niedrigeren Temperaturen, weil die Aktivierungsenergie geringer ist und die kleineren Ionen leichter in das Polyeder-Raumgitter diffundieren können. Die Anwendung von z. B. nickelfluoridhaltigen Lösungen bei Raumtemperatur [10] wurde bisher als *Kaltimprägnierung* definiert. Aus festkörperchemischer Sicht kann und sollte dies als *Fluoridverdichtung* bzw. *Fluoridsealing* bezeichnet werden, weil auch hier ein vollständiger Porenver-

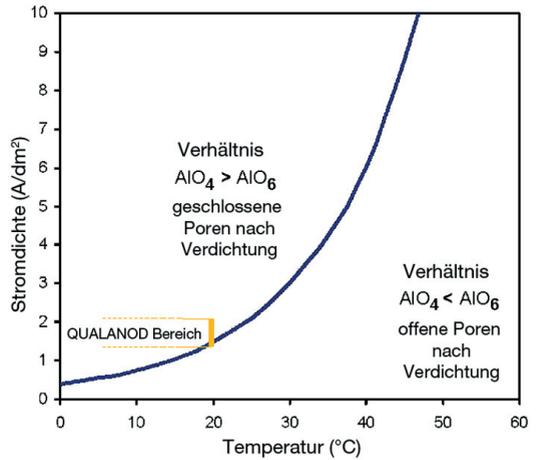
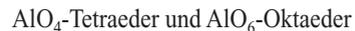


Abb. 5: Oberflächenqualität als Ergebnis des Zusammenspiels von Stromdichte und Temperatur; die Kurve als *Isoqualte* zeigt den Bereich gleicher Qualität und trennt Bereiche unterschiedlicher Anwendungsmöglichkeiten

schluss durch den gleichartigen Mechanismus der Erhöhung der Koordinationszahl von 4 auf 6 und die Volumenzunahme der Strukturelemente um den Faktor 3 vorliegt.

4 Auswirkungen auf Qualität und Schichteigenschaften

Es existieren nur zwei Arten von Grundbausteinen der Oxidschichten, die beim Anodisieren von Aluminiumwerkstücken entstehen:



Über gemeinsame Ecken und ggf. Kanten sind diese untereinander verknüpft und prägen in der Art der Verknüpfung koexistierend die Schichteigenschaften. Es ist die Möglichkeit geboten, die traditionellen bewährten Spezifikationen der Gütegemeinschaften zu erweitern: Wenn mit höheren Stromdichten gearbeitet wird, das Schichtwachstum also schneller erfolgt, können auch höhere Temperaturen zugelassen werden. Durch das Kriterium der gleichen Art und des gleichen quantitativen Verhältnisses der $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ -Grundbausteine sollten sich Oxidschichten gleicher Qualität ergeben (Abb. 5).

Bei gewissenhafter Prüfung sind damit eine signifikante Steigerung der Produktivität, Energieeinsparungen durch effizientere Kühlung und sogar ein

erweitertes *Quality-Design* möglich. Es ist vorher-sagbar, dass der Konstanz der Produktionsbedin-gungen, wie z. B. einer exakten Stromdichterege-lung, dann eine besondere Bedeutung zukommt.

Wenn beständig offenporige Schichten gewollt sind, beispielsweise für die Anwendung als Lack-haftgrund, Vorbehandlung vor der Pulverbeschich-tung, für Verklebungen oder Anwendungen in der Katalysatorteknik (Nanomembranen), müssen die Anodisierungsbedingungen so gewählt werden, dass bereits während des Anodisierens überwiegend AlO_6 -Oktaeder entstehen. Eine Volumenzunahme der Strukturbausteine ist dann nur eingeschränkt möglich und die Poren bleiben für die Anwendung offen und somit aktiv.

Alle Fremdstoffe, die die Koordinationsstellen derart besetzen, dass eine Verknüpfung von Polyedern über gemeinsame Ecken und Kanten behindert wird, beeinträchtigen naturgemäß die Schichtqualität. Deshalb wirken auch bestimmte Stoffe bekannter-maßen als *Verdichtungsgifte* (z. B. Silikat). Auch Fluorid bei zu hohen Temperaturen und zu hohen Konzentrationen verhindert die optimale Verknüp-fung der Polyeder. Andere Stoffe können diesen Prozess gezielt fördern: Hier ergeben sich neue Pers-pektiven für die Entwicklung optimierter Additive für Verdichtungsprozesse.

Ein weiteres Phänomen ist durch diese strukturche-mische Betrachtung erklärbar, nämlich die Entstehung und Verhinderung des so genannten *Freibewitte-rungsbelags* [11]. In der Freibewitterung zeigen anodisierte Oberflächen eine dekorativ störende Erscheinung: Es entsteht ein weißlicher, stumpfer Belag, der auf dunkel gefärbten Teilen durch Iri-sieren besonders auffällig ist. Auch nach abrasiver Entfernung durch Reinigung tritt dieser Belag rever-sibel immer wieder auf. Hier handelt es sich um die Fortsetzung des Verdichtungsprozesses quasi zweidimensional an der Oberfläche der anodisier-ten Schicht, wobei die verbliebenen AlO_4 -Tetraeder in der Schicht unter hydrothermalen Bedingungen zu AlO_6 -Oktaedern expandieren und so durch Auf-quellen diesen Belag bilden.

Ebenso kann die die Rissbildung in Oxidschichten bei Erwärmung als Schrumpfung infolge Dehydra-tation von AlO_6 -Oktaedern zu kleineren AlO_4 -Tetra-edern erklärt werden und die *Selbstheilung* von Rissen als der umgekehrte Vorgang und damit auch die Korrosionsbeständigkeit trotz entstandener Risse bei Biegeprozessen und Abkantungen von Blechen und Werkstücken.

In Zukunft sollte sich aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse die Möglichkeit bieten, z. B. durch Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (*FTIR*) das Verhältnis an $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ -Polyedern als neues Qualitätsmerkmal zu bestimmen und als zusätzliche neue Methode der Qualitätssicherung zu nutzen.

Anmerkung

Professor Dr. Rüdiger Kniep, mein Lehrer und Motivator an der Universität Düsseldorf, war dann auch Profes-sor am Eduard-Zintl-Institut der TH-Darmstadt und ist Direktor am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden.

Literatur

- [1] Wernick, S.; Pinner, R.; Sheasby, P. G.: The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys; asm international, finishing publication ltd.; 5th edition; zit. lit.
- [2] Keller, F.; Hunter, M. S.; Robinson D. L.; J. Electrochem. Soc. 100 (1953), S. 411-419
- [3] Kiss, A. B.; Szontagh, E.; Keresztury; G. Aluminium, 61. Jahrgang 1985, 11, S. 821ff
- [4] Kniep, R.; Lamparter, P.; Steeb, S.; Angewandte Chemie; 101. Jahrgang 1989, Heft 7, Seite 975-977
- [5] Lamparter, P.; Kniep, R.; Physica B 234-236 (1997), S. 405-406; zit. lit.
- [6] Wefers, K.; Misra, Ch.: Oxides and Hydroxides of Aluminium; Alcoa Technical Paper No. 19, Revised (1987)
- [7] Brodalla, D.: Untersuchungen an ternären Phasen des Systems $\text{AlPO}_4\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$; Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1979); zit. lit.
- [8] Fischer, T.; Eisenmann, B.; Kniep, R.; Zeitschrift für Kristallogra-phie 211 (1996)7, S. 475-467
- [9] Sheasby, P. C.; Brodalla, D.: Factors determining quality in anodizing and colouring; EURAS Symposium Salzburg 1988
- [10] Specifications for the QUALANOD Quality Label for Sulphuric Acid-Based Anodizing of Aluminium; Edition 15.09.2004; QUALANOD, Zürich
- [11] Schulz, H.; Meier, R.; Doffin, K.; Brodalla, D.: Untersuchung zur Belagbildung auf anodisch erzeugten Aluminiumoxidschichten in der Freibewitterung; Aluminium 64 (1988)4, S. 384-392