

GC Galvano Consult GmbH

**Abwasser- und emissionsfreie Alubeschichtung aus Ionischen Flüssigkeiten
(IL) als kathodischer Korrosionsschutz auf Massenteilen aus Stahl**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unterm dem
Aktenzeichen 24623 von der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Klaus-Peter Klos

August 2008

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern und Tabellen.....	3
1. Zusammenfassung.....	4
2. Ausgangssituation / Zielsetzung /Aufgabenstellung.....	5
3. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse	7
3.1 Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte und Ergebnisse.....	7
3.2 Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Zielsetzung	21
3.3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Ergebnisse	21
3.4 Maßnahmen zur Verbreitung des Vorhabens.....	21
4. Fazit.....	22
Literaturverzeichnis.....	23

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abb. 1: Abgeplatzte Aluminium-Schicht (links) und Schichtaufbau (rechts)	8
Abb. 2: Abgeplatzte Schicht (links) mit glatter Unterseite und Dentridenwachstum, Querschliff durch Dentride (rechts)	8
Abb. 3: Abgeplatzte Schicht (links) und Dentridenwachstum (rechts).....	8
Abb. 4: HPLC-Chromatogramm von HMIM.....	10
Abb. 5: Versuchsanlage und Teile zur Herstellung von ILs. Oben: Ablaufschema Mitte links: komplette Anlage Mitte rechts: Mikroreaktor mit Zuführungen Unten links: Mikroreaktor	11
Abb. 6: ¹ H-NMR von HMIM	12
Abb. 7: Wanne mit Minitrommel	13
Abb. 8: Verwendete Testteile.....	14
Abb. 9: Mit Aluminium beschichtete Ringe	16
Abb. 10: Querschliff durch ein mit Aluminium beschichtetes Stahlteil. Die Analysen erfolgten entlang der schwarzen Linie. Die Schichtdicke betrug hier ca. 10 µm.....	16
Abb. 11: Aufgebogene Ringstücke, keine Abplatzer	19
Abb. 12: GC/MS der rotbraunen Masse auf den Stahlteilen innerhalb der Glovebox Der große Peak bei ca. 8,5 min ist Diethyldiglycolether	19
Abb. 13: GC/MS eines in Wasser gelösten Aluminium-Bades. Die Lösung war sauer. Zu dieser Zeit wurde Diethyldiglycolether als Spülmittel verwendet, welches sich als Peak bei ca. 8,5 min zeigt.....	20
Abb. 14: GC/MS eines in Wasser gelösten Aluminium-Bades nach der Alkalisierung mit Natronlauge. Der erste Peak bei ca. 4,5 min konnte als Hexylamin identifiziert werden.	20
Tab. 1: Umsatzdaten für die Reaktion von 1-Methylimidazol mit 1-Bromhexan	9
Tab. 2: 1-Methylimidazol-Verunreinigung bei verschiedenen Flussraten. Reaktionstemperatur war bei allen Versuchen 150°C.	9
Tab. 3: Zusammenfassung des ersten Lifetests.....	15
Tab. 4: Analysenergebnisse des ersten Lifetests. Start- und Endwerte.....	15
Tab. 5: Lifetestversuche mit Toluol als Spülmittel.....	18

1. Zusammenfassung

Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, IL) können auf Grund ihres aprotischen Charakters als Lösungsmittel für galvanische Prozesse dienen. Im vorliegenden Artikel wird von einer Aluminiumabscheidung auf Massenware unter Verwendung einer Trommel berichtet. Die so erzeugten Aluminiumschichten sind haftfest, dicht schließend, porenfrei und halbgläzend. Des Weiteren wird eine Methode zur Herstellung von ILs unter Verwendung eines Mikroreaktors beschrieben. Damit können ILs preisgünstig und in entsprechender Qualität schnell und ohne großen Aufwand produziert werden. Die Kosten für den Ansatz eines galvanischen Bades können damit erheblich reduziert werden.

2. Ausgangssituation / Zielsetzung / Aufgabenstellung

Durch die Verwendung von Aluminium im Fahrzeug- und Flugzeugbau gewinnt die kathodische Abscheidung von Aluminium an Bedeutung. Dieser Thematik werden schon etliche Jahrzehnte Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gewidmet. Am Kohleforschungsinstitut, heute Max-Planck-Institut in Mühlheim an der Ruhr, wurde in den 1950er Jahren eine technische Lösung gefunden, die erst 1980 von Siemens aufgegriffen wurde. Sie wurde für den großtechnischen Einsatz weiterentwickelt und ist heute unter dem Namen SIGAL (Siemens Galvano Aluminium) bekannt. Eine erste Produktionsanlage in 1984 wurde nach kurzer Zeit aus wirtschaftlichen Gründen wieder geschlossen. Das SIGAL-Verfahren wurde wegen des zunehmenden Einsatzes von Aluminium im Automobilbau durch Prof. Lehmkuhl am MPI in Mühlheim an der Ruhr weiterentwickelt; die Ergebnisse dieser langjährigen Forschungen wurde in einem Übersichtsartikel veröffentlicht.^[2]

Die Ergebnisse der Forschung führten zu einem Patent DE 19855666 A1 „Aluminiumorganische Elektrolyte und Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung mit Aluminium oder Aluminium-Magnesium-Legierungen“. ^[3] Der Prozess erfolgt in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol) und aluminiumorganischen Elektrolyten mit löslichen Aluminiumanoden.

Die galvanische Abscheidung von Aluminium auf Stahl aus aprotischen Lösungsmitteln im produktionstechnischen Maßstab wird in Deutschland nach den verfügbaren Informationen bisher von der ALUMINAL GmbH in Staudt/Westerwald durchgeführt.^[5] Die ALUMINAL gehört zur Loh-Gruppe, zu der als größtes Unternehmen auch die Fa. Rittal GmbH als bedeutender Hersteller von Schaltschränken gehört.

Bei der Suche nach Beschichtungsunternehmen für Aluminium auf Stahl wurde auch das amerikanische Unternehmen Alumi-Plate in Minneapolis ermittelt. Nach den Beschreibungen auf der Homepage des Unternehmens wird ein patentierter Prozess verwendet, der ebenfalls mit Toluol als Lösemittel arbeitet. Durch die Verwendung des Lösemittels dürften hier ähnliche sicherheitstechnische und anlagentechnische Anforderungen bestehen wie im ALUMINAL-Prozess.

Ein alternativer Prozess wurde von der Fa. Philips in den 80er Jahren als „Real-Verfahren“ patentiert.^[6] Das Beschichtungssystem enthält Tetrahydrofuran (THF) als Lösemittel, Aluminiumchlorid als Metallquelle und Lithiumalanat als Leitsalz.

Der bei ALUMINAL eingesetzte Abscheidungsprozess entspricht nach den Veröffentlichungen dem von Prof. Lehmkuhl und Mitarbeitern entwickelten Verfahren. Kennzeichen ist eine absolut geschlossene Anlagentechnik zum Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit, wozu unter leichtem Überdruck eine Stickstoffatmosphäre über den Bädern hergestellt wird. Als Lösemittel wird Toluol und als Metallquelle ein Alkylaluminat verwendet, wodurch wegen der Brenn- und Explosionsgefahr hohe Sicherheitsanforderungen bestehen.

Die ALUMINAL Oberflächentechnik GmbH hat in dem vom BMU geförderten Projekt „ Errichtung und Betrieb einer Beschichtungsanlage auf Basis elektrolytischer Aluabscheidung auf Massenware (Schüttgut)“ eine neue Technologie in einer großtechnischen Anlage zur galvanischen Beschichtung von Schüttgut aus Stahl (Schrauben, Muttern, Stifte, Klips, Federringe) mit Aluminium getestet. Im Gegensatz zur klassischen

Galvanik ist das Alubeschichtungsverfahren der ALUMINAL Oberflächentechnik GmbH vollkommen emissionsfrei, da die Beschichtungsanlage aus produktionstechnischen Gründen vollkommen gekapselt ist und unter Inertgas (Stickstoff) betrieben wird. Abwasser tritt nicht auf, da im gesamten Prozess kein Wasser eingesetzt wird. Abfall entsteht ebenfalls nicht, da der zum Einsatz kommende Elektrolyt durch Spülen mit Lösemittel vollständig vom Werkstück entfernt wird, bevor es die Anlage verlässt. Lösemittel und Elektrolyt werden durch interne Destillation jeweils wieder regeneriert. Damit sind bei der Aluminiumabscheidung weder Abfall, noch Abwasser noch Emissionen in die Luft zu erwarten.

Ein wesentlicher Nachteil des Toluols und der Alkylaluminat sind deren Brennbarkeit. Der in der 1. Betriebsstätte von ALUMINAL aufgetretene Brand in Troisdorf-Spich ^[7] im Jahre 2001 unterstreicht die Gefährdung, die sich im praktischen Betrieb trotz aller sicherheitstechnischen Vorsichtsmaßnahmen ergeben kann.

Diese sicherheitstechnischen Risiken sind wesentliche Gründe, nach alternativen Lösungsmitteln mit höheren Sicherheitsstandards zu suchen.

Als besonders innovativen Ansatz gelten hier heute die „Ionischen Flüssigkeiten“. Diese Systeme sind in Seminaren zur Oberflächentechnik von spezialisierten Forschern vorgestellt worden. Nach den dort gegebenen Informationen hält GC diesen Ansatz für erfolgversprechend, da die ionischen Flüssigkeiten nach ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften als besonders sicher und umweltfreundlich gelten können.

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die bei niedrigen Temperaturen (<100°C) flüssig sind. Sie sind seit rund 90 Jahren bekannt. Durch intensive Forschung, vor allem in den letzten acht Jahren, wurden viele Anwendungsgebiete für derartige Lösemittel entdeckt. Durch die Löslichkeit von Aluminiumsalzen in diesen ILS und deren aprotischen Charakter sind sie hervorragende Lösemittel für eine galvanische Abscheidung von Aluminium.

Untersuchungen und Patente [] zeigen auf, dass dieses Gebiet auch von vielen anderen als sehr interessant empfunden wird. Leider ist es bisher noch nicht zu einer großtechnischen Anwendung gekommen. Mit dieser Arbeit sollen weitere Grundlagen zur großtechnischen Nutzung einer derartigen Technik gelegt werden.

Ziele dieser Arbeit sollen demnach wie folgt sein:

- schwermetallhaltige Schichten auf Stahl vermeiden
- Abwasser- und emissionsfreie Aluminiumbeschichtungstechnologie auf Stahl
- Vermeidung einer Zwischenschicht; heute wird noch eine Nickelschicht aufgetragen bevor aluminert wird (Aluminal)
- Organische Lösemittel und Metallsalze verlangen geschlossene Systeme
- Haftung der Schicht bei mechanischer Beanspruchung der Teile
- Entwicklungsziel ist es, die neue Technologie für Massenware in produktionstechnischem Maßstab verfügbar zu machen
- Die Ionische Flüssigkeiten müssen wirtschaftlich herstellbar sein.

3. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse

3.1 Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte und Ergebnisse

Bei den Überlegungen zu den Vorversuchen flossen im Wesentlichen zwei Punkte ein: Zum einen muss eine großtechnisch zu nutzende ionische Flüssigkeit (IL) in hinreichendem Maßstab verfügbar sein. Zum anderen muss es eine einfache, praktisch umzusetzende Möglichkeit geben, dass abzuschcheidende Metall (Aluminium) in ionischer Form und in hinreichender Konzentration in dieser IL zu lösen und im Verfahrensablauf dessen Konzentration zu erhalten.

Beide Punkte werden grundsätzlich durch die sog. Chloroaluminat-ILs erfüllt. Diese ionischen Flüssigkeiten bestehen aus einem tertiären aromatischen Amin, das am Stickstoffatom quarternisiert ist. Als Gegenion dieser Kationen werden vorteilhaft Halogenidionen, z.B. Chlorid, Bromid oder Iodid eingesetzt. Durch Umsetzung dieser stickstoffhaltigen Halogenide mit wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Wasserausschluss erhält man die so genannten Chloroaluminat-ILs. Ein einfacher Vertreter dieser Gruppe sind die Pyridinium-ILs.

Zu ihrer Herstellung wird Pyridin am Stickstoff z.B. mit Hilfe eines Alkylhalogenids alkyliert und das resultierende, meist kristalline Halogenid mit Aluminiumchlorid in einer exothermen Reaktion umgesetzt. Hierbei bildet sich die ionische Flüssigkeit. Der Vorteil solcher Halogenoaluminat-ILs besteht darin, als integralen Bestandteil bereits das Aluminium in einer für die kathodische Abscheidung nötigen Konzentration zu enthalten. Bei Verwendung einer Aluminium-Anode wird das kathodisch abscheidende Aluminium durch die oxidative Auflösung an der Anode wieder nachgeliefert. Nachteilig an dem beschriebenen System mit Pyridinium-Kationen ist die geringe Haltbarkeit der IL unter den Abscheidungsbedingungen.

Deutlich stabiler und ebenso zugänglich wie Pyridinium-Kationen zur Synthese der ILs sind Imidazolinium-Kationen weisen in der Regel ein größeres elektrochemisches Fenster auf als mit Pyridinium-Kationen dargestellte ILs. Das heißt, die Potentiale, bei denen kathodisch eine Abscheidung von Aluminium erfolgt und anodisch die Auflösung der Anode stattfindet, liegen weniger nah an den Potentialen, die zur Zersetzung (Oxidation bzw. Reduktion) am organischen Teil der IL führen können. Somit sind die Imidazolinium-ILs als Grundlage eines galvanischen Abscheidungsverfahrens langlebiger als Pyridinium-basierte ILs.

Die ersten Versuche bestätigten, in denen aus Chloroaluminat-Pyridinium und Chloroaluminat-Imidazolinium ILs (R am Pyridin Butyl bzw. Methyl und Butyl am Imidazolinium-Grundkörper) kathodisch Aluminium auf verschiedenen Substraten (Stahl, Nickel und Kupfer) abgeschieden wurde. Die Abscheidung aus Pyridinium-ILs war augenscheinlich von der Bildung von Zersetzungsprodukten begleitet, während der Abscheidungsvorgang aus der Imidazolinium-ILs offensichtlich ohne Zersetzung erfolgte.

Die ersten Versuche wurden in einer Glovebox durchgeführt, wobei das Werkstück mittels eines Drahtes befestigt war. Dabei konnten in den hohen Stromdichtebereichen eine sehr starke Dentridentbildung (siehe Abb. 2 und 3) beobachtet werden. Die abgeschiedenen Schichten waren nicht haftfest (siehe Abb. 1). Wir hofften, dass durch die Trommelbewegung die Dentridentbildung unterbleibt und die Haftung verbessert wird.

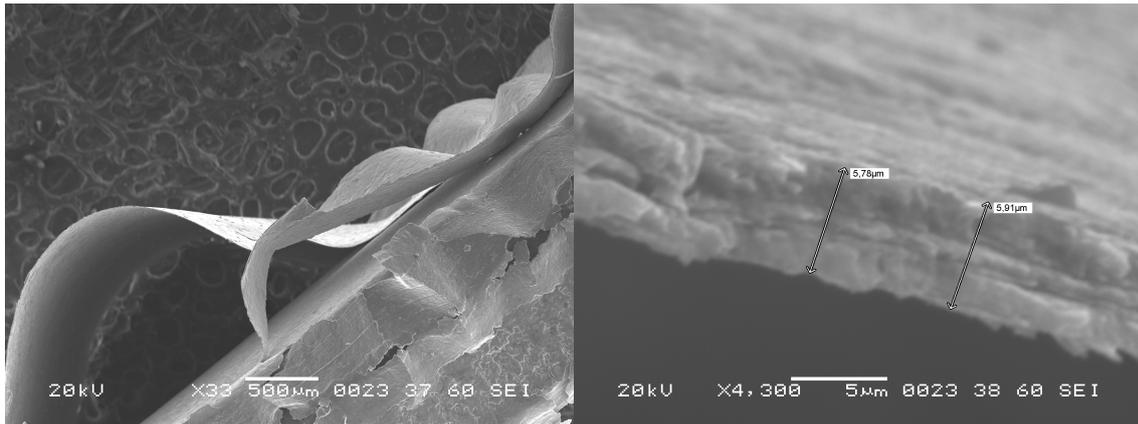


Abb. 1: Abgeplatzte Aluminium-Schicht (links) und Schichtaufbau (rechts)

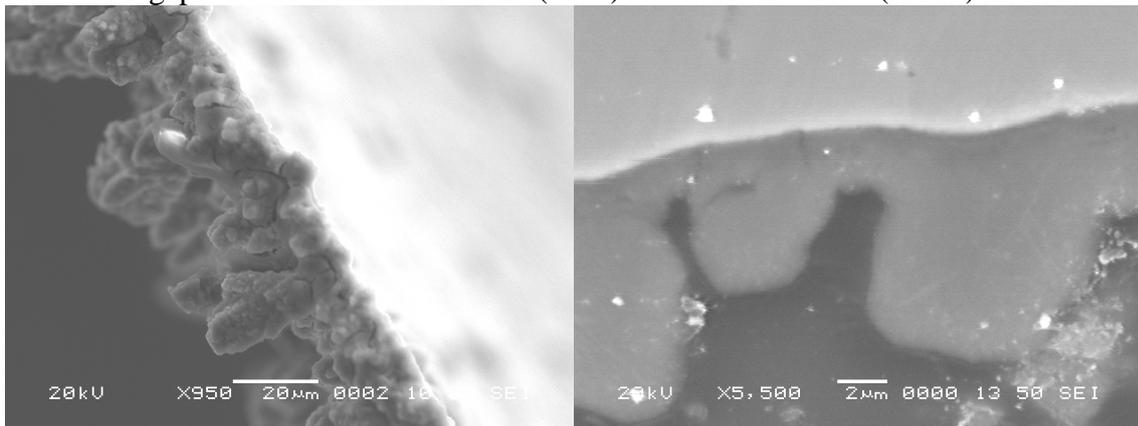


Abb. 2: Abgeplatzte Schicht (links) mit glatter Unterseite und Dentridentwachstum, Querschliff durch Dentridente (rechts)

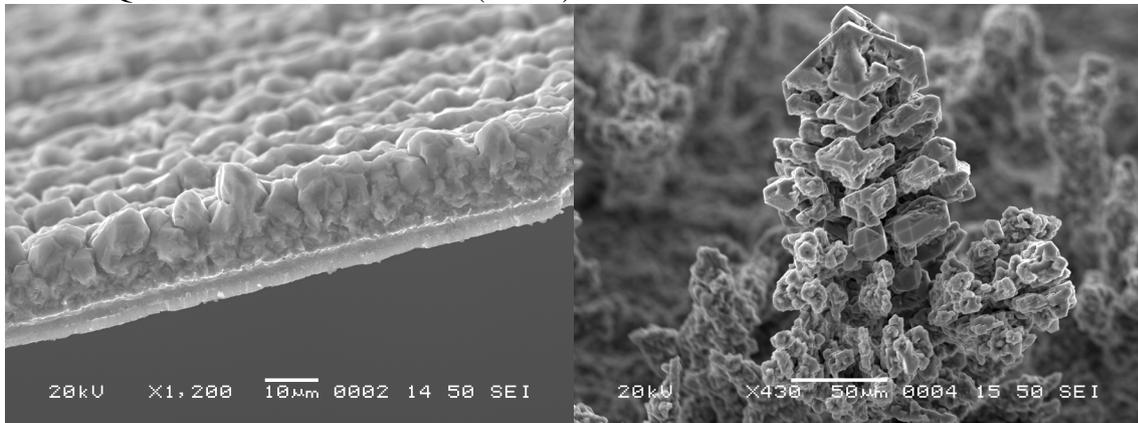
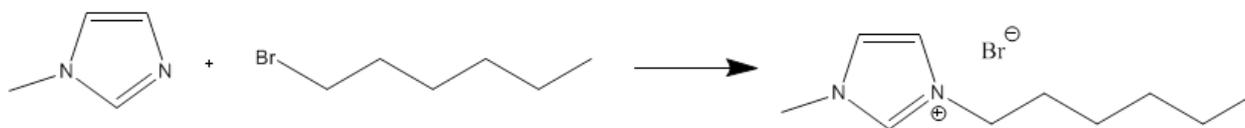


Abb. 3: Abgeplatzte Schicht (links) und Dentridentwachstum (rechts)

Nach den ersten positiven Vorversuchen wollten wir die Abscheidung des Aluminiums in der Trommel testen. Dafür hatten wir eine Minitrommel der Firma Tscherwitschke zur Verfügung. Mini bedeutet hier aber, dass das Badvolumen ca 2,5 Liter sein muss. Mit den ausgeschriebenen Preisen für ILs machte es aber keinen Sinn, derartige Versuche durchzuführen. Selbst bei einem positiven Ausgang ist die Anwendung nicht mehr bezahlbar. Ein Liter einer IL kostete zwischen 500 und 3000 € Für ein Produktionsbad benötigt man mindestens 1000 L, was ein Kostenaufwand von 0,5 bis 3 Mill. € ausmachen würde. Wir haben daher im ersten Moment begonnen, die benötigten ILs selbst herzustellen. Der Arbeitsaufwand ist relativ hoch und damit teuer. Damit besteht aber keine echte Alternative zu den Handelsprodukten. Eine Möglichkeit zur automatisierten Herstellung bot sich dann in der Verwendung eines Mikroreaktors mit zwei HPLC-Pumpen.

Am Beispiel einer IL, soll dieses Verfahren hier erläutert werden. Bei der Herstellung von Hexyl-methyl-imidazol (HMIM) wird 1-Methyl-imidazol mit 1-Bromhexan nach folgender Gleichung umgesetzt:



Die Reaktion erfolgt stöchiometrisch 1 Mol 1-Methyl-imidazol mit 1 Mol 1-Bromhexan, was in Tab. 1 dargestellt ist.

Tab. 1: Umsatzdaten für die Reaktion von 1-Methylimidazol mit 1-Bromhexan

Chemikalie	Molekulargewicht (g/mol)	Dichte (g/cm ³)	Volumen (ml)
1-Methyl-imidazol	82,11	1,03	1,00
1-Bromhexan	165,08	1,18	1,75

Durch Einstellung der Flussgeschwindigkeiten bei den HPLC-Pumpen lässt sich die Reinheit des Endproduktes optimieren.

Die Reinheit derartiger ILs kann mittels HPLC (1-Methylimidazol und IL) und GC (1-Bromhexan) bestimmt werden. Im Allgemeinen wird ein kleiner Überschuss Bromhexan angewendet, da dieses in der IL nicht löslich ist und per Vakuumdestillation sehr einfach entfernt werden kann. Das System kann eingestellt werden und läuft dann automatisch ab. Mit den Einstellungen von Tab. 1 erhält man also ca 2,7 ml IL pro Minute, was 162 ml pro Stunde oder ca. 3890 ml pro Tag entsprechen. Die Flussrate kann in diesem System ohne nennenswerte Qualitätsverluste noch erhöht werden (siehe Tab. 3).

Tab. 2: 1-Methylimidazol-Verunreinigung bei verschiedenen Flussraten. Reaktionstemperatur war bei allen Versuchen 150°C.

Nr	1-Methyl-imidazol (% Verunreinigung)	1-Methyl-imidazol Flussrate (ml/min)	1-Bromhexan Flussrate (ml/min)
1	0,83	0,74	1,32
2	0,88	1,12	2,00
3	1,06	1,48	2,64
4	1,40	2,26	3,98
5	1,85	2,96	5,28
6	1,94	4,44	7,92
7	2,84	5,52	9,12

Die Reinheit der IL wurde durch HPLC-Messungen bestimmt. Das Bromhexan wurde mittels Vakuum abgezogen. Die Konzentration des 1-Methyl-imidazols wurde wie folgt bestimmt:

HPLC: Reverse-Phase-Column C18
Solvent A: 5 ml/l Perchlorsäure (60%)
Solvent B: Methanol
Flussrate: 1 ml/min
Gradient: linear von 100% A zu 100% B innerhalb 20 min
Wellenlänge: 220 nm

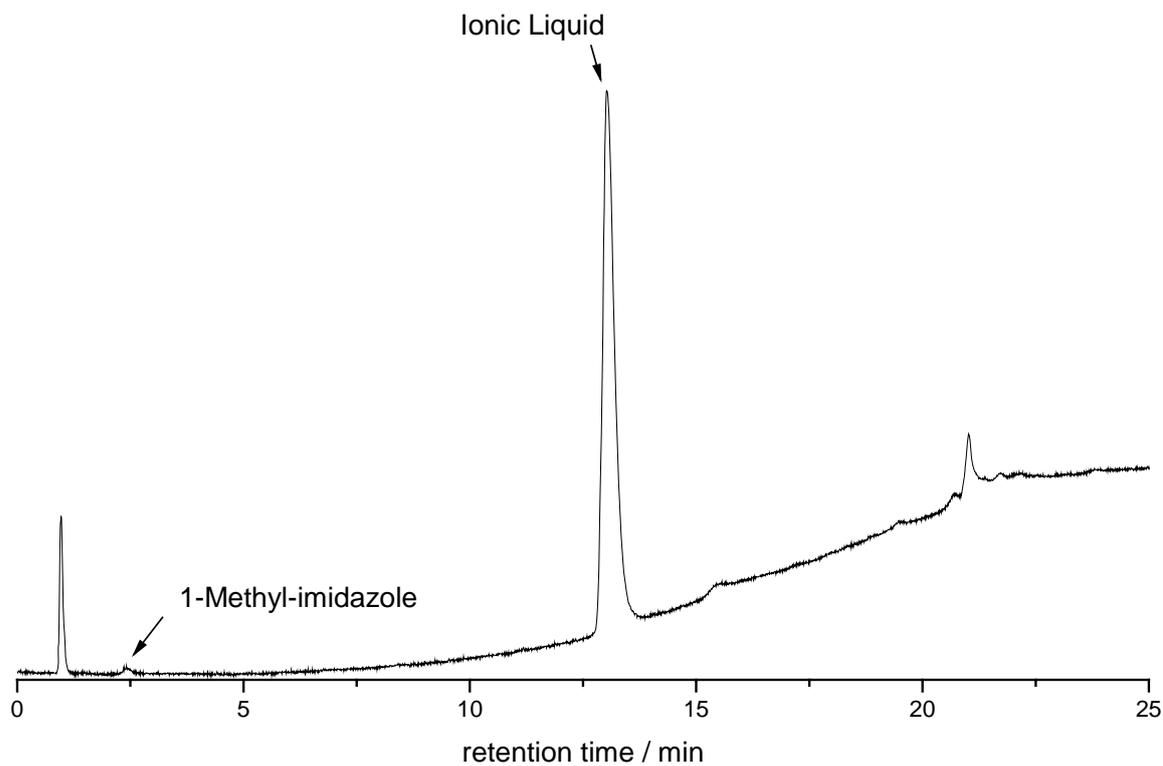


Abb. 4: HPLC-Chromatogramm von HMIM

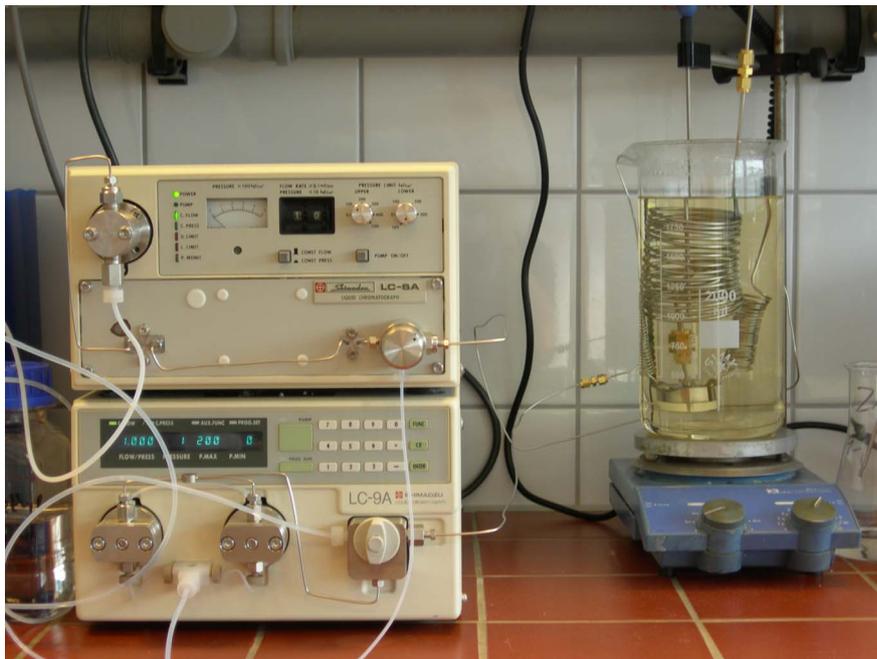
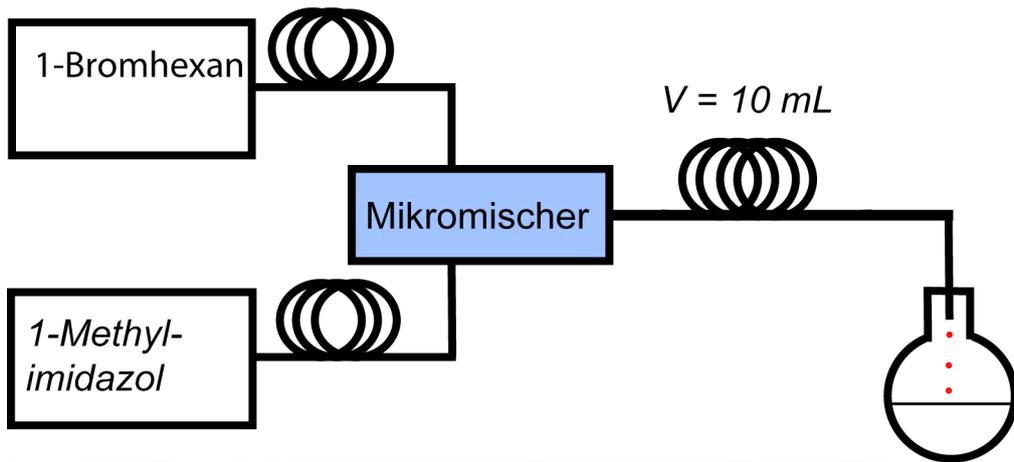


Abb. 5: Versuchsanlage und Teile zur Herstellung von ILs.
 Oben: Ablaufschema
 Mitte links: komplette Anlage
 Mitte rechts: Mikroreaktor mit Zuführungen
 Unten links: Mikroreaktor

Die so erhalten ILs wurden durch ihr $^1\text{H-NMR}$ charakterisiert.

Zur Anzeige wird der QuickTime™
Dekompressor „
benötigt.

Abb. 6: $^1\text{H-NMR}$ von HMIM

Die ILs wurden anschließend mit wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Dabei trat eine starke Erwärmung ein, die dazu genutzt wurde, die Verunreinigungen mittels Vakuum zu entfernen. Danach wurden die Badlösungen in eine Glovebox eingeschleust und dort ins Becken eingefüllt. Als Becken diente eine rechteckige Glaswanne, die mit einem Heizstab (Quarzglas), einem Temperaturfühler (Pt100, Außenmantel war Edelstahl) und einem Rührwerk ausgestattet war. Die Minitrommel passte in diese Wanne (siehe Abb. 7).

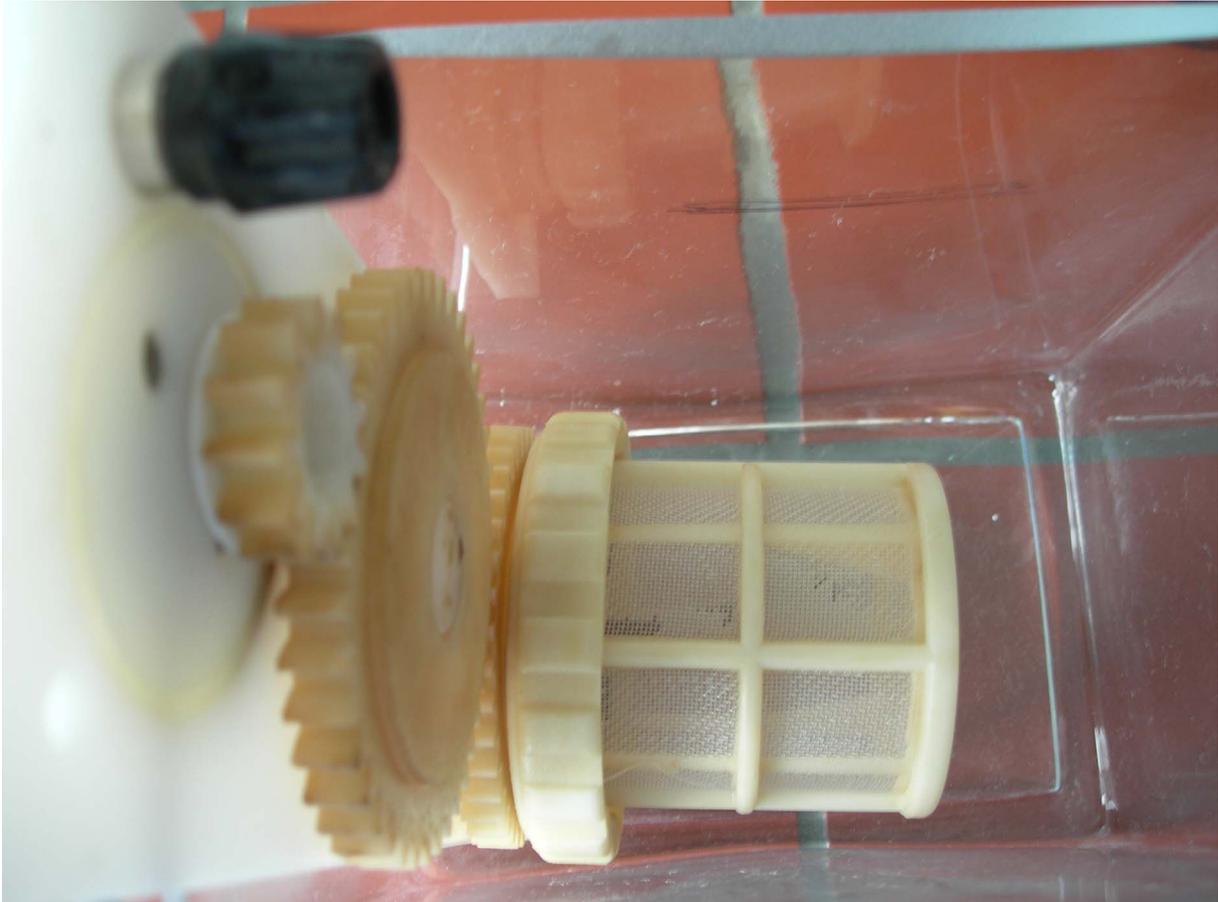


Abb. 7: Wanne mit Minitrommel.

Vorversuche mit einigen Gestellteilen ergaben, dass die Badtemperatur mindestens 50°C betragen sollte, da sonst die Leitfähigkeit nicht genug war, um die entsprechende Stromdichten anwenden zu können. Technische Trommelanlagen beschichten bei ca 0,5 A/dm².

Eine so eingesetzte Badlösung hatte folgende Zusammensetzung:

Chlorid	530 g/l
Bromid	228 g/l
IL (ohne Bromid)	546 g/l (HMIM)
Aluminium	121 g/l

Dichte ca 1,34 g/cm³

Die getesteten Teile für diese Minitrommel waren kleine Schrauben und Ringe (Abb. 8).



Abb. 8: Verwendete Testteile

Die Bedingungen für den ersten Lifetest waren wie folgt:

Pro Trommel werden 100 St. der Ringe (ca. $4,3 \text{ dm}^2$) und ca. 208 g Schrauben (ca. $5,4 \text{ dm}^2$) verwendet. Die Anodenfläche beträgt ca. 2 dm^2 .

Bei 2 A Strom pro Trommel liegen dabei die Stromdichten bei:

Kathode: $2/4,2 = 0,47 \text{ A/dm}^2$ bzw. $2/5,4 = 0,37 \text{ A/dm}^2$
Anode: $2/2 = 1 \text{ A/dm}^2$

Die genauen Versuchsdaten, wie Strom, Beladung, Zeit etc. und Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Zusammenfassung des ersten Lifetests.

Nr.	Bela- dung			T (°C)	Strom (A)	Spannung (V)	Zeit (min)	Schicht (µm)	Ah	Summe (Ah)	
1	100	St.	Ringe	60-70	2	5,8	30	10	1,0	1,0	
2	100	St.	Ringe	80	2	5,8	10		0,3	1,3	
3	100	St.	Ringe	55-65	1,3	4	30	7,5	0,7	2,0	
4	100	St.	Ringe	60-65	1,3	4	40		0,9	2,9	
5	100	St.	Ringe	76	1,3	3,9	10		0,2	3,1	
6	100	St.	Ringe	57-65	1,3	4,2	60	9	1,3	4,4	
7	207,2	g	Schrauben	62-76	1,3	3,7	60		1,3	5,7	
8	208,4	g	Schrauben	65-67	1,3	3,7	60		1,3	7,0	
9	207,9	g	Schrauben	66-67	2	5,9	60		2,0	9,0	
10	192,3	g	Schrauben	66-67	2	6	120		4,0	13,0	
11	100	St.	Ringe	66-67	2	5,9	120	15,8	4,0	17,0	
12	100	St.	Ringe	70-80	2	5,2	120		4,0	21,0	
13	100	St.	Ringe	61	2	6	120	15,2	4,0	25,0	
14	100	St.	Ringe	61	2	6	180	29,7	6,0	31,0	
15	100	St.	Ringe	61	2	6	60	11,9	2,0	33,0	
16	100	St.	Ringe	61	2	6	120	19	4,0	37,0	
17	100	St.	Ringe	61	2	6	120	14,7	4,0	41,0	
18	208,1	g	Schrauben	61	2	6	135		4,5	45,5	
19	100	St.	Ringe	61	2	6	100	21,5	3,3	48,8	
20	100	St.	Ringe	59	1,7	5,8	70	13	2,3	51,1	
21	100	St.	Ringe	61	1,7	4,2	60	12,9	1,7	52,8	
22	100	St.	Ringe	62	1,7	4,2	75	11,7	2,1	55,0	

Die Analyse des Bades vor und nach dem Lifetest zeigt keine größeren Abweichungen (siehe Tab. 4)

Tab. 4: Analysenergebnisse des ersten Lifetests. Start- und Endwerte

Ion	Start	Nach ca 1 Ah/l	Nach ca 22 Ah/l	Dimension
Chlorid	0,347	0,338	0,341	Mol/l
Bromid	0,057	0,055	0,054	Mol/l
IL (pos. Ion)	0,057	0,055	0,055	Mol/l
Aluminium	0,109	0,109	0,108	Mol/l



Abb. 9: mit Al beschichtete Ringe

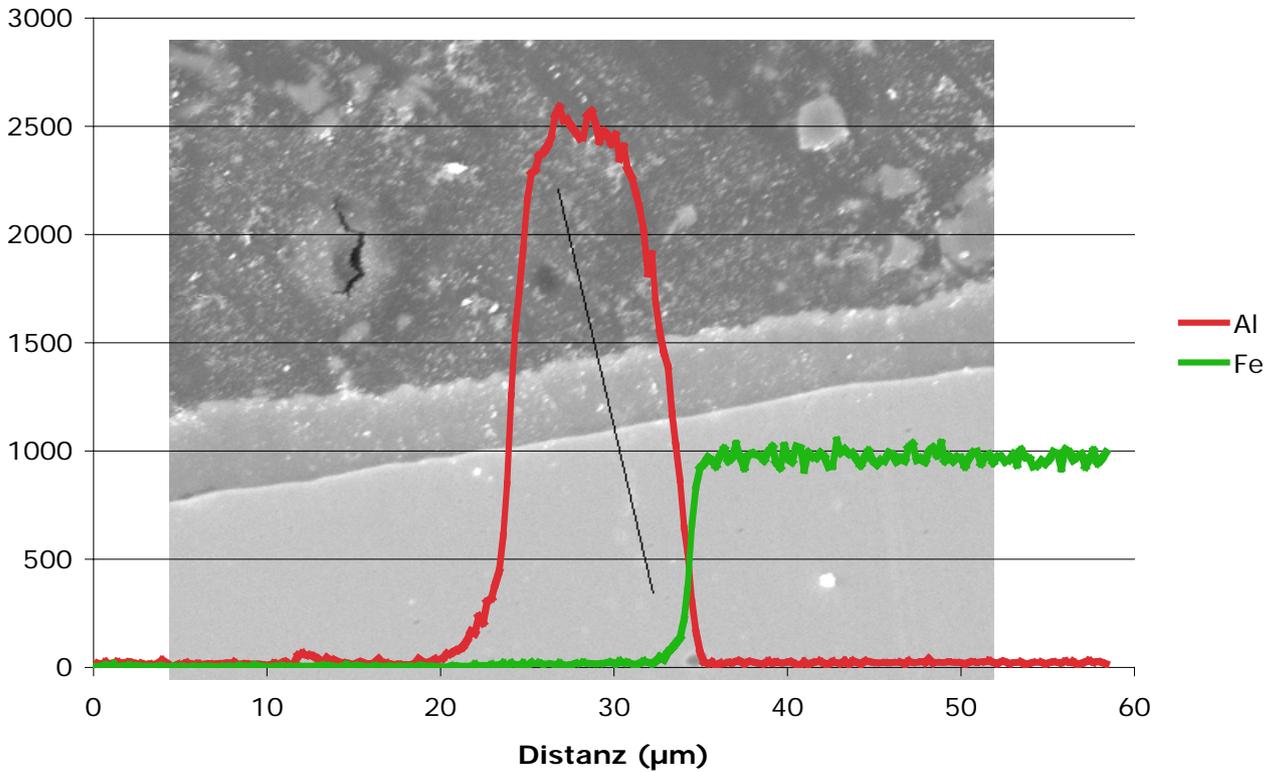


Abb. 10: Querschliff durch ein mit Aluminium beschichtetes Stahlteil. Die Analysen erfolgten entlang der schwarzen Linie. Die Schichtdicke betrug hier ca. 10 µm.

Die verwendete Badlösung ist nicht so flüssig wie Wasser. Einer Verschleppung der Badflüssigkeit mit jeder Trommel in den anschließenden Spülprozess muss also Rechnung getragen werden.

Während dieses Lifetestes haben wir die Teile mit Propylencarbonat (Flammpunkt: Siedepunkt:) gespült. Das Bad löst sich vollständig in Propylencarbonat auf. Es lässt sich aber nicht mehr daraus zurückgewinnen. Auf Grund der hohen Verschleppungen in die Spülflüssigkeit kann Propylencarbonat daher nicht verwendet werden.

Wir haben daher in den nächsten Versuchen auf Diethyldiglycolether (Flammpunkt: Siedepunkt:) umgestellt. Der durchgeführte Lifetest bis insgesamt 100 Ah verlief insoweit nicht zufrieden stellend, da die Leitfähigkeit langsam abnahm. Dies war im Gegensatz zu dem ersten Lifetest. Des Weiteren wurden hier jetzt folgende negative Beobachtungen gemacht:

- die Atmosphäre in der Glovebox war so aggressiv, dass alle elektronische Geräte zerstört wurden
- als erstes fielen LCD-Displays aus
- Alle metallischen Teile (außer Aluteile) zeigen einen schmierigen dunkelroten Überzug
- Der Überzug wird immer mehr und die rote Masse läuft überall herunter
- Einige organische Polymere lösen sich einfach auf (z.B. die Isolierungen der Stromkabel und einige Befestigungen innerhalb der Minitrommel)
- PP und PVC scheinen beständig zu sein

Nähere Untersuchungen ergaben, dass es sich bei der dunkelroten Masse um Eisenchlorid/Eisenbromid/Diethyldiglycolether-Mischungen handelt. Es scheint also so zu sein, dass der Diethyldiglycolether, obwohl seines geringen Dampfdruckes (Siedepunkt:) doch mit den entstehenden Korrosionsprodukten reagiert. Dies legt auch den Schluss nahe, dass er ins Bad eingedrungen ist. GC/MS-Untersuchungen bestätigten dies. Zugaben von Diethyldiglycolether ins Bad ergaben auch den gleichen Effekt, wie oben beobachtet. Durch Zugabe von Diethyldiglycolether sank die Leitfähigkeit des Bades dramatisch ab. Selbst hohe Spannungen von 12-15 V ergaben einen Strom von weniger als 0,2 A.

Wir haben daher auf ein Spülmittel zurückgegriffen, welches mit dem Bad nicht reagiert. Leider ist uns hier bisher nur Toluol als Spülmittel eingefallen. Da wir hier aber nur Toluol bei Raumtemperatur ohne Alkylaluminat verwenden, ist die Gefährlichkeit deutlich geringer als im ALUMINAL-Verfahren. Toluol hat auch einen erheblichen Vorteil. Das Bad ist nur gering in Toluol löslich. Die nach der Spülung erhaltenen zwei Phasen können separiert werden. Die untere IL-Phase kann ins Bad zurückgeführt werden. Die obere Toluol-Phase kann wieder benutzt oder durch Destillation gereinigt werden. Ein geschlossener Kreislauf ist dadurch möglich. Auch unterbleibt bei Toluol die Entstehung der rotbraunen Masse an Eisenteilen. Eisen korrodiert hier nur noch zu einer dunkel braunroten Masse, die aber sehr fest ist und nicht herunterläuft.

Tab. 5: Lifetestversuche mit Toluol als Spülmittel

Nr.	Bela- dung			T (°C)	Strom (A)	Spannung (V)	Zeit (min)	Schicht (µm)	Ah	Summe (Ah)
1	100	St.	Ringe	60	2	4,9	60	15,0	2	2
2	100	St.	Ringe	60	2	5,1	60		2	4
3	100	St.	Ringe	60	2	4,8	60		2	6
4	100	St.	Ringe	60	2	4,9	60		2	8
5	100	St.	Ringe	60	2	5,2	60		2	10
6	100	St.	Ringe	60	2	4,8	60		2	12
7	100	St.	Ringe	60	2	4,8	60		2	14
8	100	St.	Ringe	60	2	5,0	60		2	16
9	100	St.	Ringe	60	2	4,9	60	14,0	2	18
10	207,3	g	Schrauben	60	2	5,7	60		2	20
11	100	St.	Ringe	60	2	5,0	60	16,2	2	22
12	100	St.	Ringe	60	2	5,0	60	13,8	2	24
13	100	St.	Ringe	60	2	5,0	60		2	26
14	100	St.	Ringe	60	2	5,0	60		2	28
15	100	St.	Ringe	60	2	5,0	60		2	30
16	208,4	g	Schrauben	60	2	6,1	60		2	32
17	207,5	g	Schrauben	60	2	6,1	60		2	34
18	207,7	g	Schrauben	60	2	6,1	60		2	36
19	208,6	g	Schrauben	60	2	6,1	60		2	38
20	50	St.	Ringe	60	1	3,2	60	7,0	1	39
21	50	St.	Ringe	60	1	3,4	60		1	40
22	50	St.	Ringe	60	0,5	2,5	120		1	41
23	50	St.	Ringe	60	0,6	3,8	240	20,4	1,8	42,8

Die Entstehung von Eisenchlorid und Eisenbromid und die aggressive Umgebung deuten auf die Entstehung von Chlor- und Bromwasserstoff hin. Dies kann auch zum Vorteil ausgenutzt werden. Die ersten beschichteten Teile zeigen keine Haftung. Das Aluminium hebt sich beim Biegen von der Eisenoberfläche ab und bildet eine Aluminiumfolie. Wird das Bad aber älter, kann man die Trommel stromlos im Bad für ca. 10-15 Min. stehen lassen und dann erst die Beschichtung starten. Die danach erhaltenen Schichten sind haftfest (siehe Abb. 11).



Abb. 11: Aufgebogene Ringstücke, keine Abplatzer

Die Entstehung von Chlorwasserstoff kann aus der IL erfolgen, oder das Ergebnis eines Wassereintrages sein. Im ersten Falle hätte dies eine Zersetzung der IL zur Folge, im zweiten Falle eine Minderung der Aluminiumabscheidung. Wir haben daher zwei Untersuchungen durchgeführt. Die IL nach ca 50 Ah wurde mittels GC/MS untersucht. Dazu wurde ein wenig Bad in Wasser gelöst. Die entstandene Lösung war sauer und wurde so ins GC injiziert (Abb.). Die gleiche Wasserprobe wurde mit Natronlauge alkalisiert und erneut ins GC eingespritzt (Abb.). Mittels der Datenbank konnte der Peak bei ca , min als Hexylamin identifiziert werden. Die beiden anderen waren nicht in der Datenbank vorhanden, wurden aber als Formamidderivate vorgeschlagen. Dies deutet auf eine geringe Zersetzung der IL hin.

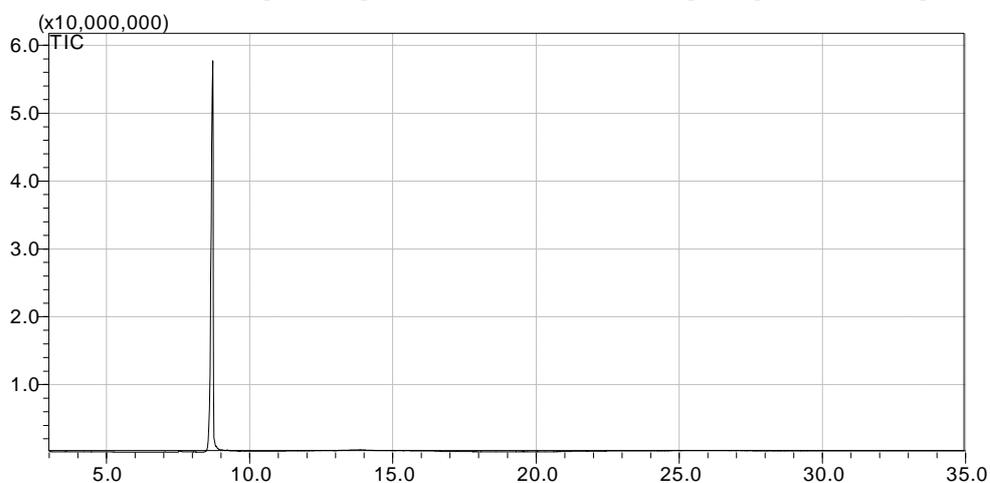


Abb. 12: GC/MS der rotbraunen Masse auf den Stahlteilen innerhalb der Glovebox
Der große Peak bei ca 8,5 min ist Diethyldiglycolether

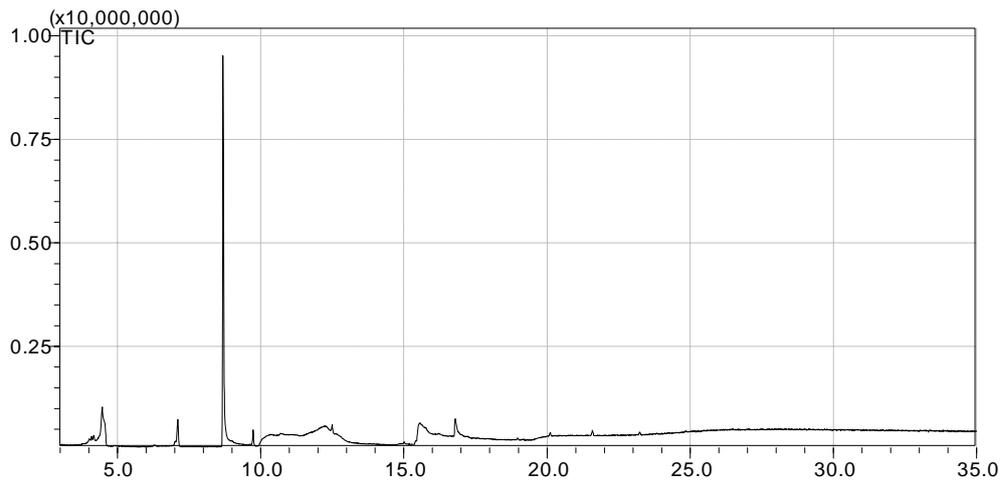


Abb. 13: GC/MS eines in Wasser gelösten Aluminium-Bades. Die Lösung war sauer. Zu dieser Zeit wurde Diethyldiglycolether als Spülmittel verwendet, welches sich als Peak bei ca. 8,5 min zeigt.

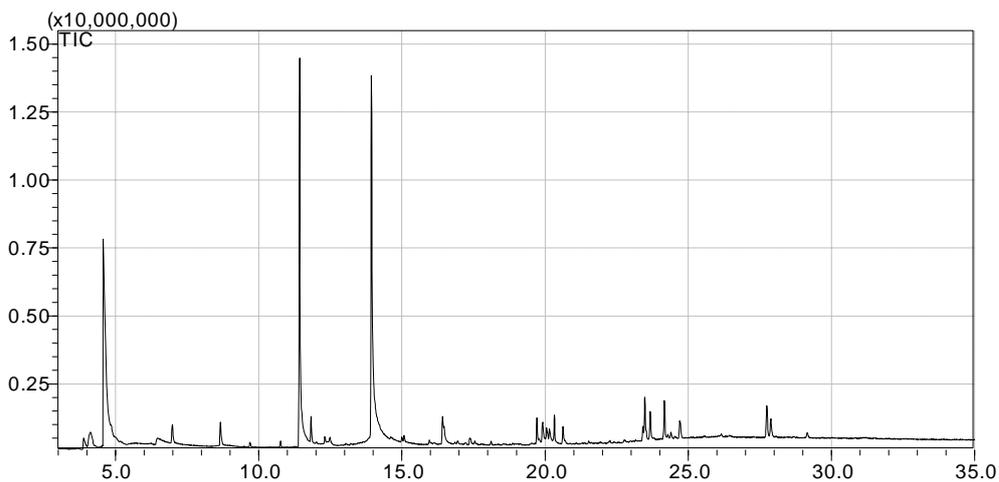


Abb. 14: GC/MS eines in Wasser gelösten Aluminium-Bades nach der Alkalisierung mit Natronlauge. Der erste Peak bei ca. 4,5 min konnte als Hexylamin identifiziert werden.

Im zweiten Versuch wurde ein Bad in der Glovebox für 4 Wochen offen aufbewahrt. Es wurde während dieser Zeit keine Trocknung der Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Glovebox ist nicht so dicht, dass nicht geringe Mengen Wasser eindringen könnten. Nach ca 4 Wochen zeigte die Oberfläche des Bades eine kristalline gelbe Haut. Aluminium konnte aus dieser Lösung nicht mehr abgeschieden werden. Die Lösung säuberte dagegen verrosteten Stahl hervorragend. Die Atmosphäre in der Glovebox zeigte sehr hohe Konzentrationen an Chlor- und Bromwasserstoff.

3.2 Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Zielsetzung

Es hat sich in diesen Versuchen eindeutig gezeigt, dass eine Al-Beschichtung aus Ionischen Flüssigkeiten mittels einer Trommel (Massenbeschichtung) möglich ist. Ebenfalls konnte durch geeignete Maßnahmen auf eine Nickelschicht als Haftvermittler verzichtet werden. Es entstehen gut haftende Schichten, die geschlossen sind und keine Poren aufweisen. Die Lösungen waren in den verwendeten Zeiträumen (ca 25 Ah/l) stabil und zeigten keine Einbrüche. Zerstört werden diese Bäder aber durch Feuchtigkeit und Substanzen, die mit Aluminium koordinierte Komplexe ergeben können. Dies sind Amine wie Methylimidazol oder Sauerstoffverbindungen wie Propylencarbonat oder Diethyldiglycolether. Ganz ohne Feuchtigkeit erhält man aber keine haftfesten Schichten. Eine technische Anwendung sollte demnach aus zwei Bädern bestehen, wobei man im ersten Bad durch Zusatz von Wasser die Teile stromlos beizt, und im zweiten Bad die Teile erst beschichtet. Tribologische Daten, wie Reibwert, konnten bisher noch nicht bestimmt werden. Die Schrauben sind für unseren Messkopf zu klein. In der nächsten Ausbaustufe sollten dann aber größere Schrauben beschichtet werden.

3.3 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Ergebnisse

Das Verfahren „Aluminium aus Ionischen Flüssigkeiten abzuscheiden“ ist eine sehr interessante Alternative zu dem bestehenden ALUMINAL-Verfahren. Durch die neue Herstellung der Ionischen Flüssigkeiten können preisgünstige ILs gefertigt werden, die weit unter den marktüblichen Konditionen liegen. Dadurch wird der Ansatz eines Bades überhaupt erst möglich. Wir glauben, dass dies die größte Hürde war, Ionische Flüssigkeiten in galvanischen Bädern anzuwenden. Massengalvanisieren bedeutet große Voluminas an Badflüssigkeit. Die Ansatz- und Unterhaltskosten müssen betrachtet werden. Dazu ist es auch notwendig, verschleppte Lösungen ins Bad zurückzuführen. Dies ist mit dem verwendeten Spülmittel möglich.

Auf die Verwendung von Toluol konnte daher jedoch nicht ganz verzichtet werden. Hier sollte man aber in Betracht ziehen, dass wir Toluol nur bei Raumtemperatur und ohne Alkylaluminat verwenden. Die Atmosphäre kann also Sauerstoff enthalten, aber keine Feuchtigkeit. Die ganze Beschichtungseinheit muss gekapselt sein. Damit können auch keine Substanzen nach außen in die Umwelt dringen.

Da es heute immer mehr Bestrebungen gibt, umweltgefährliche Beschichtungen/Chemikalien zu ersetzen, sehen wir in der Aluminium-Beschichtung eine große Zukunft. Alleine die Cadmiumbeschichtung im Flugzeugbau (Vermeidung von Kontaktkorrosion) zu ersetzen, wäre eine lohnenswerte Aufgabe und dient ebenfalls der Vermeidung von giftigem Cadmium.

3.4 Maßnahmen zur Verbreitung des Vorhabens

Zur technischen Anwendung ist aber noch ein weiter Weg. Zuerst sollte eine kleine Technikumsanlage (größere Glovebox) installiert werden. Sie sollte wie folgt ausgerüstet sein:

- Vier Bäder:
1. Mit IL als Beize
 2. Beschichtungsbad
 3. Spüle
 4. Spüle

Die Bäder sollten ein Volumen von ca 5 l haben. Damit auch etwas größere Trommelkörper benutzt werden können.

Alle Anschlüsse und elektronischen Geräte sollten nach außen verlegt werden, sowie sollte eine Trockenmöglichkeit für die Atmosphäre vorhanden sein.

Des Weiteren sollte die Möglichkeit bestehen Chlorwasserstoff und/oder Bromwasserstoff ausfrieren zu können

4. Fazit

Die vorliegenden Ergebnisse und Erkenntnisse lassen ein weiteres Vorgehen in dieser Richtung vernünftig erscheinen. Die gestellten Ziele konnten insoweit erreicht werden, dass es „kostengünstig“ möglich zu sein scheint, galvanisch Aluminium auf Massenteilen mittels ILs abzuscheiden.

Literaturverzeichnis

(1) Karthaus, J. ; Bade,K. ; Bacher, W.	Galvanische Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Elektrolyten für die Mikrosystemtechnik in: Wissenschaftliche Berichte FZKA 6455, Forschungszentrum Karlsruhe, 2000 www.ubka.uni-karlsruhe.de/cgi-bin/psview?document0/fzk/6455&search=/fzk/6455
(2) Lehmkuhl, H. u.a.	The Principles and Techniques of Electrolytic Deposition and Dissolution in Organoaluminium Electrolytes in: Advances in Electrochemical Science and Engineering
(3)	Patent DE 19855666A1 Aluminiumorganische Elektrolyte und Verfahren zur elektrolitischen Beschichtung mit Aluminium oder Aluminium-Magnesium-Legierungen Deutsches Patentamt, München 1998 Anmeldetag: 1.12.1998
(4) Fetzer, H.-J., Rempel R. Roßwag, H.	Die elektrolitische Abscheidung aus wasserfreien Systemen Galvanotechnik 91 (200), 5, S. 1247-153
(5)	Vorteilhaft Beschichten Galvanische Aluminium- und Aluminiumlegierungsschichten Metalloberfläche, 57 (2003), 3. S. 15-17
(6) Rempel, R.; Roewer, G.; Roßwag, H.	Aluminiumabscheidung aus aprotisch-organischen Lösungen Galvanotechnik 92 (2001), 6. S. 1672-1675
(7) Schly, U.	Galvanische Abscheidung von Aluminium Das aktuelle Heft- Berichte Bericht 16.10.200 Bericht zur Eröffnung der Aluminal Oberflächentechnik GmbH am 01. September 2000 in Troisdorf
(8) DECHMA	Ionische Flüssigkeiten bieten Vorteile gegenüber üblichen Lösungsmitteln Internet: Dr. Beyer Internet-Beratung