

Elektrochemische Abscheidung von Aluminium und Aluminiumlegierungen aus ionischen Flüssigkeiten

Von R. Böttcher, A. Ispas und A. Bund, Technische Universität Ilmenau



Zum online-Artikel

Aluminium zählt heute zu den wichtigsten metallischen Werkstoffen, insbesondere durch das geringe spezifische Gewicht und die gute Korrosionsbeständigkeit, bei gleichzeitig hoher Verfügbarkeit und sehr guter Recyclingfähigkeit. Als elektrochemisch abgeschiedener Beschichtungswerkstoff war der Einsatz aufgrund des Nachteils, dass Aluminium nur aus nichtwässrigen Elektrolyten abgeschieden werden kann, nur eingeschränkt verfügbar. Ionische Flüssigkeiten erlauben es, Aluminium als korrosionsschützende Beschichtung für Gebrauchsmetalle in Betracht zu ziehen, ohne auf brennbare oder explosive Materialien zurückgreifen zu müssen. Es lassen sich Schichten aus Reinaluminium und Legierungen herstellen. Herausforderungen für den industriellen Einsatz der Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten ergeben sich aus der Wahl von geeigneten Werkstoffen für Behälter und periphere Einrichtungen sowie der Entwicklung von geeigneten Vorbehandlungsverfahren. Hierbei muss sorgfältig darauf geachtet werden, kein Wasser in die Elektrolyte einzubringen und zugleich eine aktive, belagsfreie Substratoberfläche zu gewährleisten.

1 Einleitung

Aluminium ist eines der industriell bedeutendsten Metalle. Eigenschaften, wie beispielsweise eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, eine hohe spezifische Festigkeit (insbesondere bei Legierungen), gute Korrosionseigenschaften und gute Verarbeitbarkeit, sind Grundlage für vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in Bereichen wie der Elektro- und Elektroniktechnologie, Optik, Mikro- und Informationstechnik aber auch im Maschinenbau, der Automobil- sowie Luft- und Raumfahrtindustrie bis hin zur Lebensmittel- und Verpackungsindustrie [1]. Sein großer Anteil von etwa acht Prozent an der Erdkruste macht es nach Sauerstoff und Silicium zu einem der drei häufigsten Elemente der Erde, was für eine gute Verfügbarkeit des Metalls sorgt (Abb. 1). Im Jahr 2010 lag die produzierte Menge an Primäraluminium bei etwa 43 Millionen Tonnen bei steigender jährlicher Produktionskapazität und stetig steigender Energieeffizienz des Produktionsprozesses [2]. Aufgrund seiner hohen Reakti-

vität kommt es nahezu ausschließlich in gebundener Form, beispielsweise als Bauxit, in Ton oder Gneis, seltener als Korund, Rubin oder Saphir, vor.

Im Gegensatz zum porösen Rotrost (Eisenoxidhydroxid), das Korrosionsprodukt von Eisen beziehungsweise Stahl, ist das gut haftende, dichte Aluminiumoxid in der Lage, das Grundmetall vor fortschreitender Korrosion zu schützen. Wird die Oxidschicht beschädigt und das darunterliegende Metall freigelegt, heilt die Schicht durch erneute Oxidation des Grundmetalls aus, was die weitere Korrosion unterbindet. Durch chemische (Passivieren) oder elektrochemische Verfahren (Anodisieren, Eloxieren) lässt sich darüber hinaus die natürliche Oxidschicht verstärken, was den Korrosionsschutz weiter verbessert und es ermöglicht, die Materialoberfläche mit organischen und anorganischen Farbstoffen einzufärben und die Oxidschicht so für dekorative Zwecke zu verwenden.

In den vergangenen Jahrzehnten wuchs das Interesse an Aluminiumbeschichtungen stark an. Es existieren verschiedene Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Aluminiumbasis. Hierzu zählen physikalische Verfahren wie die Dampfphasenabscheidung (PVD, CVD), das Magnetronsputtern, thermisches Spritzen und Dip Coating. Die meisten dieser Verfahren erfordern allerdings aufwändige Vakuumtechnik, womit hohe Kosten verbunden sind, und können nur geringe Abscheideraten (Vakuumtechnologien) oder aber vergleichsweise dicke Schichten (Dip Coating) erzielen [4-7].

Eine kosteneffiziente Möglichkeit der Beschichtung von Bauteilen mit metallischen

Schichten bietet die Galvanotechnik. Bei der elektrochemischen Beschichtung können komplexe Bauteile mit Schichten im Bereich einiger Mikrometer in vergleichsweise kurzer Zeit erzeugt werden. Darüber hinaus lassen sich die Schichteigenschaften über die Abscheideparameter einstellen, was die gezielte Herstellung funktionalisierter, für den jeweiligen Anwendungsbereich angepasster Schichten erlaubt.

Bedingt durch das stark negative Nernst-Potential von Aluminium (-1,66 V vs. NHE [8]) lässt es sich nicht aus wässrigen Elektrolyten abscheiden. Aus diesem Grund ist die Verwendung von nicht-wässrigen, aprotischen Lösemitteln notwendig. Diese weisen ein deutlich größeres elektrochemisches Fenster auf und bieten damit die notwendige Stabilität zur Abscheidung reaktiver Metalle wie beispielsweise Aluminium, Magnesium, Niob und Tantal.

Aluminium stellt heute einen der wichtigsten und nachhaltigen Kandidaten zum Ersatz von umweltbedenklichen Beschichtungen, wie beispielsweise Cadmium, dar. So wurde sein Einsatz als Cadmiumersatz in der Automobilindustrie, in der cadmierte Bauteile aufgrund der REACH-Verordnung bereits verboten sind, erprobt. Eine sichere Technologie zur Beschichtung von Bauteilen auf industriellem Maßstab konnte jedoch bis dato nicht entwickelt werden (Abschnitt 3).

Einen Eins-zu-eins-Ersatz für Cadmium kann reines Aluminium allerdings nicht darstellen. Die dichte, vor Korrosion schützende Oxidschicht ist an dieser Stelle gleichzeitig ein Nachteil [9]. Cadmium kann durch sein Korrosionsverhalten Substrate wie Stahl durch

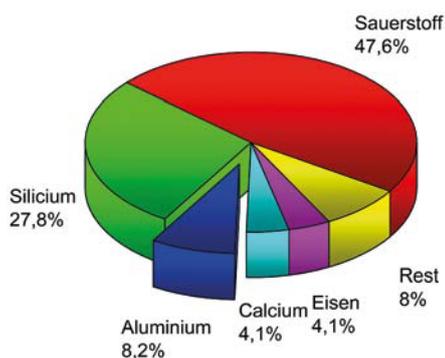


Abb. 1: Massebezogene Anteile der wichtigsten Elemente an der Erdkruste [3]

OBERFLÄCHEN

Abgabe von Elektronen kathodisch vor Korrosion schützen und oxidiert dabei selbst (Opferanode), ohne passivierende Korrosionsprodukte zu bilden (Abb. 2). Durch die Ausbildung der elektrisch nichtleitenden Aluminiumoxidschicht wird der lokale elektrische Stromkreis bei aluminieren Bauteilen unterbrochen und die Wirkung als Opferanode kommt zum Erliegen, was zur fortschreitenden Korrosion des zu schützenden Substrats führt (Abb. 2c). Aus diesem Grund ist die Abscheidung von Aluminiumlegierungen, bei denen die Bildung einer passivierenden Oxidschicht gestört wird, von Interesse.

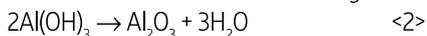
2 Produktion von (Primär-)Aluminium

Primäres Aluminium wird großtechnisch mit Hilfe des Hall-Héroult-Prozesses [10] hergestellt. Dieses Verfahren beruht auf der Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumdioxid (Al_2O_3), welches durch Zugabe von Kryolith ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) bereits bei unter $1000\text{ }^\circ\text{C}$, statt $2000\text{ }^\circ\text{C}$ für reines Aluminiumoxid, schmelzflüssig ist.

Zur Aufreinigung des Aluminiumerzes Bauxit, welches vor allem eisenhaltige Verunreinigungen aufweist, kommt das Bayer-Verfahren zum Einsatz, bei dem durch Zugabe von Natronlauge aus dem verunreinigten Erz Natriumaluminiumhydroxid und eisenreicher Rotschlamm gebildet wird:



Anschließend wird der Rotschlamm entfernt und die zurückbleibende Lösung nach dem Abkühlen mit Natriumhydroxidkeimen geimpft, wodurch Aluminiumhydroxid ausfällt und Natronlauge zurückbleibt. Durch einen Brennvorgang wird dieses Hydroxid unter Wasserabgabe zu Aluminiumoxid umgewandelt und dem Hall-Héroult-Prozess zugeführt:



Das Gemisch aus Aluminiumoxid und Kryolith wird auf Temperaturen um $1000\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und an Graphitelektroden elektrolysiert. Der an der Anode entstehende Sauerstoff reagiert dabei mit dem Kohlenstoff der Elektrode zu Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, das metallische Aluminium sinkt, bedingt durch seine Schmelztemperatur von etwa $600\text{ }^\circ\text{C}$, in schmelzflüssiger Form auf den Reaktorboden ab, wo es abgesaugt und der weiteren Verarbeitung zugeführt wird. Der äußerst energieaufwändige Elektrolyseprozess (14 kWh/t [2]) wird vornehmlich an Standorten umgesetzt, an denen günstige Energiequellen zur Verfügung stehen, wie es beispielsweise auf Island durch geotherma-

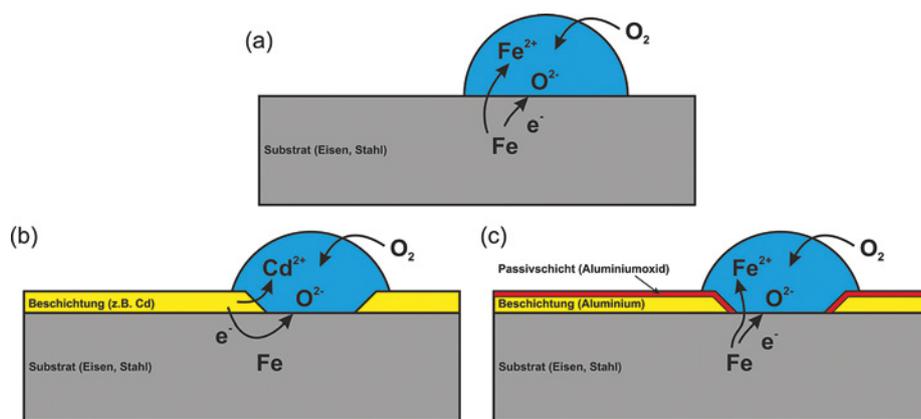
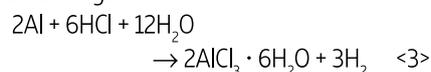


Abb. 2: Korrosionsprozesse an Eisen und Stahl ohne Beschichtung (a), mit wirksamer Beschichtung durch Opferanode (b) und mit Passivschicht bildender Beschichtung (c) am Beispiel der Sauerstoffkorrosion

le Energiequellen und in Norwegen durch die gute Zugänglichkeit zu Wasserkraft der Fall ist [10–12].

Das so gewonnene, hochreine Aluminium ($> 99\%$) ist die Grundlage zur Herstellung des heutzutage wichtigsten Präkursors für elektrochemische Prozesse zur Abscheidung von Aluminium, das Aluminiumchlorid (AlCl_3). Dieser lässt sich beispielsweise durch die Reaktion von Aluminium mit Chlorwasserstoff erzeugen:



Da das dabei entstehende Aluminiumchlorid stark wasserhaltig ist und nicht entwässert werden kann, ist es für elektrochemische Prozesse nicht geeignet. Wasserfreies Aluminiumchlorid für elektrochemische Prozesse lässt sich durch die Reaktion von Chlorgas mit Aluminium herstellen:



3 Nicht-wässrige Elektrolyte zur Aluminiumabscheidung

Beginnend mit der Industrialisierung des auf metallorganischen Verbindungen basierenden SIGAL-Prozesses, entwickelt von Lehmkuhl und Ziegler [13], entstand die Hoffnung, Aluminiumbeschichtungen als nachhaltige, umweltfreundliche Alternative für Cadmium und andere Beschichtungsmaterialien einsetzen zu können. Dies war auch die Triebkraft, die zur Untersuchung verschiedenster aprotischer Medien zur elektrochemischen Abscheidung von Aluminium und seiner Legierungen führte. Heute existieren verschiedene Klassen dieser Elektrolyte, von denen im Folgenden einige vorgestellt werden.

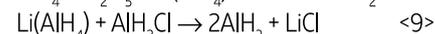
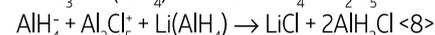
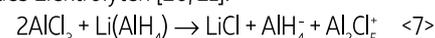
3.1 Organische Lösemittel

Der Gruppe mit organischen Lösemitteln entspringen die einzigen, bis heute kommerzialisierten Prozesse zur Aluminierung von Bauteilen auf elektrochemischem Wege.

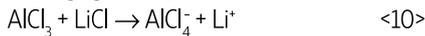
Beim SIGAL-Verfahren (Siemens Galvano-Aluminium) [14, 15] werden metallorganische Aluminiumverbindungen in Toluol gelöst und zu metallischem Aluminium reduziert. Vereinfacht dargestellt laufen folgende Reaktionen ab [16]:



Dabei stellt R jeweils eine organische Gruppe (z. B. CH_3CH_2) dar. Da Stromausbeuten von 100% erzielt werden können und der Elektrolyt eine gute Stabilität aufweist, wuchs das Interesse für eine kommerziell-industrielle Anwendung. Berichte über die Abscheidung von Legierungen aus Elektrolyten auf Basis des SIGAL-Prozesses gibt es nur wenige [17]. Aufgrund des hochentzündlichen Toluols und der metallorganischen Aluminiumverbindungen, welche ebenfalls leichtentzündlich und teuer sind, ergeben sich große technische Herausforderungen. Daraus resultierende Brände führten zur Schließung einiger Werke, welche den SIGAL-Prozess einsetzten. Das REAL-Verfahren (engl. Room Temperature Electroplated Aluminium) nutzt Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran (THF), in denen Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) und Aluminiumchlorid gelöst werden [18, 19]. Ein komplexes Gleichgewicht aus mehreren Reaktionen führt zu einer guten Leitfähigkeit des Elektrolyten [20, 21]:



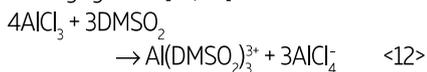
Die Abscheidung von metallischem Aluminium erfolgt gemäß [20, 22]:



Auch bei diesem Prozess können Stromausbeuten von 100 % und Aluminiumschichten mit äußerst hoher Reinheit erzielt werden [14]. Nachteilig ist allerdings das empfindliche Gleichgewicht des Elektrolyten, welches durch Zugabe anderer Metallsalze leicht gestört wird und daher die Abscheidung von Legierungsschichten nur sehr begrenzt erlaubt [14, 23].

3.2 Dimethylsulfon

Aufgrund interessanter Eigenschaften, wie einer guten elektrischen Leitfähigkeit und guter Löslichkeit für einige Metallsalze, aber auch niedriger Herstellungskosten und toxischer Unbedenklichkeit, zog Dimethylsulfon (DMSO₂) Aufmerksamkeit auf sich [14, 24]. Die Abscheidung von metallischem Aluminium erfolgt gemäß [14, 25]:



Eine Abscheidung von Aluminium kann bei einer Elektrolyttemperatur von etwa 100 °C erfolgen, da der Schmelzpunkt eines Gemisches aus Dimethylsulfon und Aluminiumchlorid – bis auf einen kleinen Bereich – noch über Raumtemperatur liegt. Dichte, glänzende Schichten und eine gute Haftung können erzielt werden [24, 25]. Allerdings finden sich sulfidhaltige Passivschichten auf der Oberfläche der Schichten, was auf eine teilweise Zersetzung des Dimethylsulfons hindeutet [15] und für den Langzeitbetrieb eines derartigen Elektrolyten nachteilig ist.

3.3 Ionische Flüssigkeiten

Zu Beginn der 1990er Jahre war das akademische Interesse an ionischen Flüssigkeiten (engl. ionic liquids, ILs) beziehungsweise Raumtemperatursalzschnmelzen (engl. room-temperature molten salts) noch vergleichsweise gering. Seitdem stieg die Zahl der jährlichen Publikationen, die diese beiden Bezeichnungen erwähnen, rasant an (Abb. 3). Auch drei Jahrzehnte später wächst die Zahl der Publikationen in diesem Bereich an und schlägt mit mittlerweile rund 75 000 Veröffentlichungen im Zeitraum von 1950 bis heute allein in der *Web of Science Core Collection* zu Buche, was die Bedeutung der ionischen Flüssigkeiten in verschiedensten Bereichen deutlich unterstreicht. Ein Großteil der Forschung beschäftigt sich dabei mit der Ab-

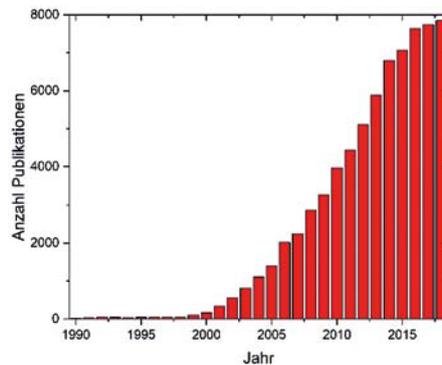


Abb. 3: Anzahl an Veröffentlichungen, die ionic liquid bzw. room-temperature molten salt in Titel, Abstract oder als Keyword enthalten, aufgetragen gegen das Publikationsjahr auf Basis der Datenbank Web of Science Core Collection [30]

scheidung von Aluminium und seinen Legierungen [7, 26–29].

Lesen Sie weiter unter womag-online.de

Unter WOMag-online steht der gesamte Beitrag für alle Interessenten zur Verfügung. Die weiteren Abschnitte sind:

- Technische Aspekte und Vorbehandlung mit Betrachtungen zu Materialstabilität und den Vorbehandlungsverfahren
 - Korrosionsverhalten von Schichten
- Der Gesamtumfang des Beitrags beträgt etwa 7 Seiten mit 9 Abbildungen, 1 Tabelle und 40 Literaturhinweisen.

**Gute Lösungen sind oft verblüffend einfach:
Optimaler Volumenstrom bringt höchste Effizienz.**

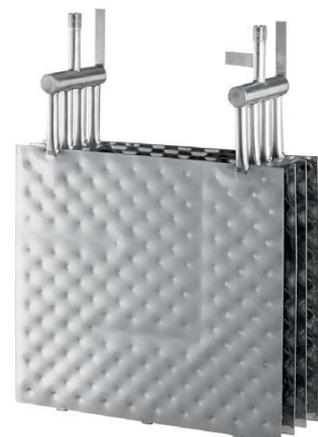
ZVO-OBERFLÄCHENTAGE
BERLIN
11.-13.09.2019
Kongress für Galvano- und Oberflächentechnik

Wir stellen aus
Stand Nr.:
31

Plattenwärmetauscher SYNOTHERM®

Der Plattenwärmetauscher SYNOTHERM erzielt hohe Effizienz durch einen optimalen Volumenstrom – ermöglicht durch die Bauweise.

Die von dem Heiz- und Kühlmedium (z. B. Heißwasser, Dampf, Thermoöl) durchströmte Heizplatte aus Edelstahl oder Titan gibt die Energie über die gesamte front- und rückseitige Oberfläche gleichmäßig ab.



**Heizen • Kühlen • Regeln
mit Mazurczak-Produkten**