Glanzbeizen mit natürlichen Chelatoren

Peter M. Kunz, Andreas Hämmerl

Umweltbelastende Säuren beim Beizen von Aluminium durch natürliche Komplexbildner ersetzen

Selbst geringe Mengen Sauerstoff führen bei unbehandeltem Aluminium sehr schnell zur Bildung von Oxidschichten. Diese vermindern unter anderem die Haftfähigkeit von organischen und anorganischen Überzügen. Zur Entfernung der Oxidschichten wurden bisher überwiegend Beizmittel mit Säuren in hochkonzentrierter Form verwendet. Inzwischen gibt es eine umweltfreundlichere Alternative: natürliche Chelatoren.

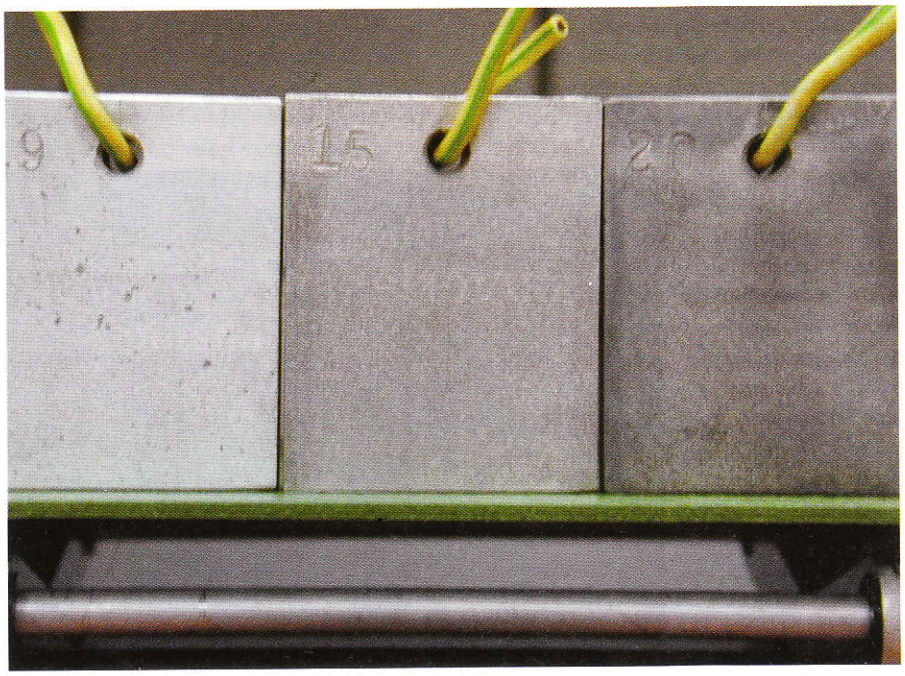


Bild 1. Vergleichsbleche: 1. Blech 19 verblieb unbehandelt; 2. Blech 15 diente als Nullprobe (Negativkontrolle). Das Blech wurde 15 Minuten mit VE-Wasser und anschließend mit Galvanal behandelt; 3. Blech 20 diente als Positivkontrolle. Es wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur mit Natronlauge (5 mol/L) und anschließend mit Galvanal behandelt.

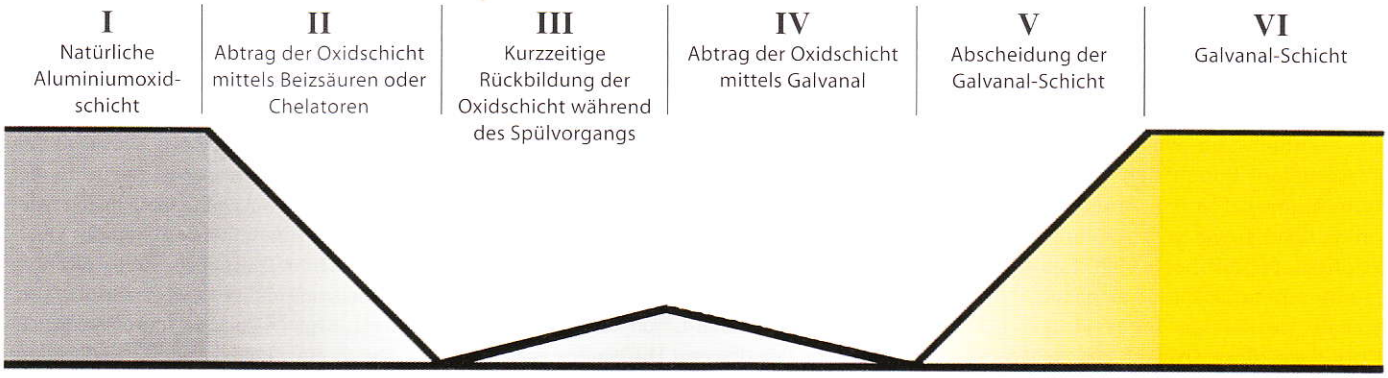
Konventionelle Verfahren zur Entfernung der Oxidschicht beim Glanzbeizen bringen durch den Einsatz von Säuren wie Salpetersäure, Flusssäure und Chromsäure in hochkonzentrierter Form [Rituper, 1993] eine starke Umweltbelastung mit sich. Aus diesem Grund sind alternative Konzepte gefragt, wie zum Beispiel der Einsatz von Siderophoren. Diese können selektiv drei-wertiges Eisen und Aluminium komplexieren [Matzanke, 2000]. Ziel einer Versuchsreihe an der Hochschule Mannheim war es, den quantitativen Nachweis in Form einer Oberflächengütebeurteilung zu erbringen, ob sich natürliche Komplexbildner zur Substitution von Flusssäure und anderen umweltbelastenden Beizsäuren zum Glanzbeizen eignen.

Flusssäure beim Beizen

Flusssäure ist die wässrige Lösung des Fluorwasserstoffs. Sie ist eine stark ätzende, farblose Flüssigkeit und bereits in geringen Konzentrationen leicht flüchtig. Fluorwasserstoff ist außerordentlich hygroskopisch. Aus diesen Gründen ist beim Einsatz von Flusssäure stets darauf zu achten, dass entsprechende Schutzmaßnahmen getroffen werden. Flusssäure löst die meisten Metalle und Metalloxide. Bei falscher Handhabung kann durch Überbeizung das Metall angegriffen werden. Das Beizen mit Flusssäure erschwert zusätzlich, dass zum Herstellen einer Lösung Oxidationsmittel wie Peroxide oder Schwefelsäure notwendig sind. Da Flusssäure im Gegensatz zu allen anderen Beizsäuren Kieselgel und Kieselgelsalze auflösen kann, ist sie für dass Beizen von siliziumhaltigen Legierungen unverzichtbar. Zudem eignet sie sich zum Entfernen von sehr dicken Oxidschichten [Rituper, 1993]. Beim Glanzbeizen wird Flusssäure meist mit Ammoniumbifluorid eingesetzt, das aus Flusssäure und Ammoniak hergestellt wird. Beim Beizprozess reagiert das Salz wieder zu Flusssäure, die anschließend mit der Metalloberfläche reagiert. Es wird vorwiegend zum Glänzen von Reinstaluminium verwendet [Jelinek, 1997].

Natürliche Chelatoren

Eine Möglichkeit diese aufwändige und wenig umweltfreundliche Chemie zu ersetzen, sind Siderophore. Sie gehören zur Gruppe der Oligopeptide und werden von anaerob lebenden Pilzen, Bakterien und Wurzeln gebildet und sezerniert. Der größte Anteil an Metallen ist in der Erdkruste als unlösliches Mineral gebunden. Siderophore besitzen die Fähigkeit, dreiwertiges Eisen aus organischen oder mineralischen Substraten zu lösen, indem es spezifisch komplexiert wird. So können Mikroorganismen das lebenswichtige Eisen aus der Umgebung bioverfügbar machen, indem es durch Siderophore in den Organismus transportiert wird [Matzanke, 2000]. Als vor über 40 Jahren die ersten Siderophore isoliert wurden, zogen sie wenig später die Aufmerksamkeit der Medizin auf sich. So wird beispielsweise das Siderophor Desferrioxamin B in derivatisierter Form als Desferal Patienten verabreicht, um einen Eisenüberschuss im Blut zu behandeln [Matzanke, 2000]. Desferal wird deshalb inzwischen in größeren Mengen fermentativ hergestellt und ist als pharmazeutischer Wirkstoff im Handel erhältlich. Am Institut für Biologische Verfahrenstechnik an der Hochschule Mannheim machte man sich die Eigenschaft von Desferal zur „biologischen Entrostung von Oberflächen" als Rostentferner zunutze. In



Modell der Schichtbildungen auf der Aluminiumoberfläche

Zusammenarbeit mit der ASA Spezialenzyme GmbH wurde 2001 die Herstellung von Siderophoren mittels Mikroorganismen optimiert und ein Produkt zur Rostentfernung – das Rost-Ex Gel von Würth – auf dem Markt etabliert [Cordes, 2001, Kunz, 2006]. Aufgrund der Ähnlichkeit des dreiwertigen Eisens auf der Molekularebene mit Aluminium wird ebenso dreiwertiges Aluminium von Siderophoren komplexiert, weshalb Desferal auch die Fällung von Aluminium im Blut verhindert [Matzanke, 2000]. Umfassende Forschungsarbeiten zur biologischen Entfernung von Korrosionsschichten zeigten bereits, dass die Anwendung von Siderophoren eine Absenkung der gesundheitlichen Belastungen und des Risikos am Arbeitsplatz, sowie eine Verringerung der Entsorgungskosten (Abfall-, Abwasser) ermöglicht [Kunz, 2006].

Biologisches Beizen

Zur Durchführung der Versuche dienten Bleche mit einem Format von 40 x 50 mm und einer Stärke von 10 mm. Die Aluminiumlegierung bestand aus 1 % Magnesium und 0,5 % Silizium sowie geringen Verunreinigungen. Die untersuchten Komplexbildner waren das Siderophor Desferrioxamin B-Methansulfonat (Desferal) und weitere organische und anorganische Komplexbildner als Hilfsstoffe.

Von Gramm Technik wurde Galvanal und eine Lösung zur Heißentfettung bezogen. Mittels der Lösung zur Abkochentfettung wurden alle Probebleche zunächst entfettet, die Temperatureinstellung erfolgte mittels eines 63°C Wasserbades. In einer Haltevorrichtung im Wasserbad wurden in einer Reihe fünf 200 ml Bechergläser befestigt, mit etwa 200 ml Abkochentfettungslösung befüllt und nach erreichen der Temperatur die Bleche eingetaucht. Die Einwirkdauer betrug 10 Minuten, wobei in den ersten 5 Minuten die Bechergläser im Wasserbad bei 20 U/min leicht geschüttelt wurden. Nach der Entfettung wurden die Bleche mit VE-Wasser gespült und luftgetrocknet. Nach der Abkochentfettung erfolgte eine

Biofouling in Ihrer Anlage?
Nicht mit uns!

Wird Ihre Produktion gestört, durch
Fäulnisgerüche, Schleim oder Algen in den Tanks,
verschleimen und dadurch verblocken der Feststofffilter,
erhöhte Stickstoff- oder Schwefelgehalte im Abwasser?

Ist Ihr Ziel, die
Wasserqualität zu verbessern,
Standzeiten der Anlagen zu verlängern,
dadurch Wartungskosten und Wasserverbrauch zu senken?

Sie brauchen ein Mittel, das
Ihnen zuverlässig dabei hilft,
trotz geringem Verbrauch wirkt,
Ihre Produktion nicht weiter beeinflusst
und dabei biologisch abbaubar ist?

Wir haben die Antwort,
mit unserem bewährten **G. & S. – WS** und **– WA**
lösen wir Ihnen **kostengünstig** und **wirtschaftlich** diese Probleme.

G. & S. PHILIPP *Chemische Produkte*
Am Weiher 6 - 8, D-86943 Thaining,
Tel. +49(0)8194-93109-80, Fax +49(0)8194-8461
E-Mail: GuSChem@GuSChem.de
www.GuSChem.de

Oxidation von Aluminium

Aluminium bildet unter Lufteinfluss eine Oxidschicht. Bei Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf bilden sich neben Aluminiumoxid auch Aluminiumhydroxid sowie verschiedene Oxidhydrate [Rituper, 1993]. Bei Raumtemperatur bildet sich innerhalb des ersten Tages eine 2 bis 3 nm dicke Oxidschicht. In den darauf folgenden Tagen erreicht die natürliche Oxidschicht ihre maximale Dicke zwischen von 0,0015 und 0,01 µm [Jelinek, 1997] – abhängig unter anderem von Legierung, Luftfeuchte und Temperatur [Ostermann, 2007]. Die natürliche Oxidschicht ist farblos und durchsichtig, starke mechanische Belastungen wie Verformungen des Werkstücks verursachen Rissbildungen. Chemisch ist die natürliche Oxidschicht in einem Bereich von pH 6 bis pH 8 beständig, außerhalb dieses Bereichs findet ein Abbau der Oxidschicht statt, der sich mit sinkendem oder steigendem pH-Wert verstärkt. Die natürlich gebildete Oxidschicht ist spröde-kristallin und deshalb witterungsbedingt leicht angreifbar. Chemische und elektrochemische Verfahren können beständigere Oxidschichten mit Dicken bis zu 100 µm erzeugen [Jelinek, 1997].

Beizen von Aluminium

Da vor allem siliziumhaltige Aluminiumoberflächen gebeizt werden, kommen standardmäßig Beizlösungen mit Salpetersäure und Flusssäure zum Einsatz. Unmittelbar anschließend erfolgt eine Aktivierung der Oberfläche zum Beispiel mit der von Gramm Technik angebotenen Lösung Galvanal. Sie entfernt dünne Oxidschichten und bewirkt das Abscheiden von Zink als auch in geringen Mengen andere Metalle wie Eisen, Kupfer und Nickel. Diese 1 µm dicke Schicht schützt die Oberfläche vor weiterer Oxidation. Zusätzlich verbessert die Zinkatschicht die Haftfähigkeit von Metallen und verleiht der Oberfläche eine dunkelgraue Färbung.

Beizung aller Bleche mit 15-prozentiger Natronlauge. Im Anschluss wurden die Bleche mindestens sieben Tage bei Raumtemperatur durch Luftsauerstoff oxidiert, um eine definierte gleichartige Aluminiumoxidschicht aufzubringen.

Als Standardlösung für das „biologische Beizen" diente in VE-Wasser gelöstes Desferal. Die Konzentration dieser Lösungen betrug 10 g/L. Diese Desferal-Lösungen wurden unter Zugabe von diversen Hilfsstoffen zu unterschiedlichen Bedingungen getestet und auf den hautverträglichen pH-Wert 5,5 eingestellt. Das jeweilige Aluminiumblech wurde in ein 100 ml Becherglas in 100 ml Lösung getaucht. Nach dem Eintauchen wurden die Probebleche mit VE-Wasser gespült und sofort die Zinkatbeize durchgeführt. Nach der Behandlung mit den zu untersuchenden Komplexbildnern erfolgte eine Behandlung mit Galvanal. Hierfür wurden die Bleche zusammen mit dieser Lösung in ein Becherglas gegeben, so dass diese komplett bedeckt wurden. Die Eintauchzeit betrug eine Minute bei Raumtemperatur. Anschließend wurden die Bleche sofort mit VE-Wasser gespült und luftgetrocknet. Zur Auswertung wurde ein optischer Vergleich der Graufärbung der Bleche durchgeführt. Hierbei wurden die Oberflächen der Probebleche nach der Behandlung mit Kontrollproben qualitativ verglichen. Hierfür wurden drei Vergleichsbleche hergestellt.

Die Tabelle unten fasst die Ergebnisse d optischen Vergleichs zusammen. Der Beiz folg wurde hierbei in drei Klassen eingete Diejenigen Lösungen, deren Beizerfolg „positiv" gekennzeichnet ist, können un den gegebenen Versuchsbedingungen erw senermaßen Aluminiumoxid von der Ob fläche entfernen. Lösungen, deren Beizerf nicht eindeutig als „positiv" einzustufen w sind als „negativ – positiv" gekennzeichn

Durch die Zugabe von Galvanal bil sich eine matte, dunkelgraue Zinkatschic Die Dicke der abgeschiedenen Schicht hä vom Erfolg der vorherigen Aluminiu oxidschicht-Entfernung ab und korreliert der Höhe der Lichtabsorption. In Bild 1 zu sehen, dass die Galvanal-Schicht der sitivkontrolle wesentlich dunkler ist als der Negativkontrolle. So konnte eine Aussa über den Beizerfolg gemacht werden.

Quantifizierung mittels Reflektometrie

Zur Validierung der Ergebnisse des optisc Vergleichs wurden die Oberflächen in diffu Reflektion in einem VIS/NIR-Spektromete Kombination mit einem optischen Messk (Zeiss / MCS 621) vermessen. Als Lichtq le diente eine Wolfram-Halogenlampe. tels des optischen Messkopfs wurde das ter einem Winkel von 45° diffus reflekti

Reflektionen mit Standardabweichung und Beizerfolge in Prozent

Blech	Reflektion	Beizerfolg (quantitativ)	Beizerfolg (qualitativ)
1	34,50 ± 2,21	-19,05	Negativ
2	34,27 ± 0,32	-16,88	Negativ
3	28,87 ± 1,62	35,41	Negativ
4	31,87 ± 1,62	6,39	Negativ
5	33,91 ± 0,97	-13,37	Negativ
6	32,98 ± 0,70	-4,39	Negativ
7	28,69 ± 3,93	37,15	Negativ
8	34,05 ± 3,59	-14,74	Negativ
9	22,86 ± 0,60	93,63	Positiv
10	27,23 ± 2,00	51,33	Negativ
11	35,42 ± 0,71	-28,06	Negativ
12	37,87 ± 2,47	-51,75	Negativ
13	23,08 ± 4,07	91,48	Negativ - Positiv
14	22,59 ± 0,42	96,24	Negativ - Positiv
16	18,63 ± 0,38	134,61	Positiv
17	18,94 ± 0,15	131,63	Positiv
18	21,50 ± 2,19	106,86	Positiv
19	59,09 ± 4,94	-257,34	-

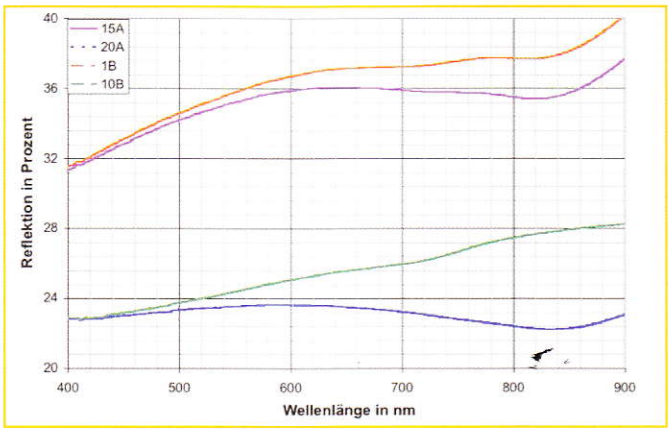


Bild 3. Blech 20 dient als Positivkontrolle (30 Minuten bei Raumtemperatur mit Natronlauge (5 mol/L), anschließend Galvanal-Behandlung)

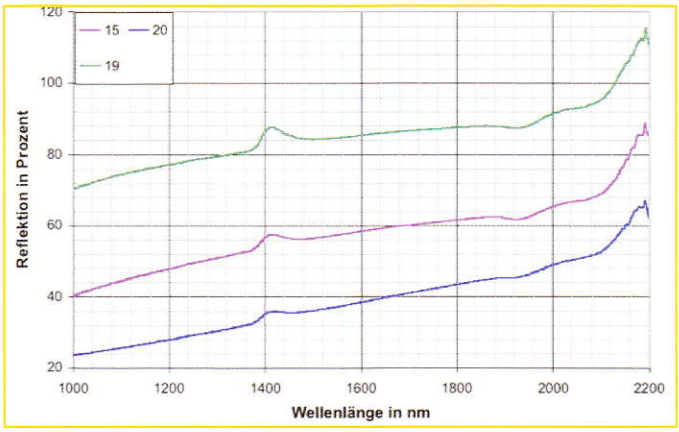


Bild 4. Spektrale Verläufe der Referenzbleche im NIR-Bereich

Bilder: Kunz, Hämmerl

Licht detektiert. Die Detektion erfolgte im Wellenlängenbereich zwischen 400 - 900 nm mittels eines Diodenarray aus Si-Photozellen (VIS) und InGaAs im Infrarotbereich. Zur Ermittlung der Reflektionsspektren wurden ein Weißstandard und ein Schwarzstandard aus Kunststoff verwendet. Zur Vermessung wurde das jeweilige Blech in den Strahlengang der Lichtquelle gelegt, so dass annähernd das gesamte detektierte Licht von der Reflektion auf der Oberfläche der Bleche stammt.

Wie die Tabelle zeigt, stimmt der ermittelte Beizerfolg mit der qualitativen Beurteilung der Bleche gut überein, die Daten wurden mit einer Kalibriergeraden ermittelt, welche anhand der gemessenen Reflektionen der Referenzbleche erstellt wurde. Bild 3 zeigt die gemittelten Verläufe der Spektren der Referenzbleche. Es ist davon auszugehen, dass bei Blech 15 und Blech 20 lediglich die unterschiedliche Effektivität der Behandlung mit Galvanal Ursache für die Änderung der spektralen Verläufe ist.

In Bild 3 sind zudem die gemittelten spektralen Verläufe von Blech 1B und Blech 10B zu sehen. Der Verlauf von Blech 1B folgt wie erwartet dem der Referenzprobe Blech 15A, wobei das Reflektionsvermögen von Blech 1B etwas größer ist. Die Kurve von Blech 10B zeigt den Verlauf, der auftritt, wenn die Oberfläche mit den typischen braun-rötlichen Schlieren verunreinigt ist. Optisch ist Blech 10B eindeutig als negativ einzuordnen. Die Verunreinigung verfälscht die Gesamtmessung von Blech 10 um 50 Prozent. Im Allgemeinen verlaufen die Spektren mit einer erfolgreich applizierten Galvanal-Schicht im Gegensatz zu negativen Proben flacher, was an der blauen Kurve im Diagramm zu sehen ist. Vor allem durch Vergleich dieser Kurve mit der von Blech 10B wird ersichtlich, dass der Verlauf der Probe nicht dem einer positiven Probe folgt. Es findet eine wesentlich erhöhte Reflektion um 800 nm statt.

Eine Untersuchung der Reflektion wurde auch im NIR-Bereich (900 - 2200 nm) durchgeführt. Hierbei wurden Spektren der Referenzbleche aufgenommen. Diese sind in Bild 4 dargestellt. Es ist zu sehen, dass durchaus Unterschiede im Reflektionsvermögen der Referenzbleche bestehen. Im Unterschied zur VIS-Spektroskopie weichen die spektralen Verläufe der unterschiedlich behandelten Bleche deutlich weniger stark voneinander ab. Die Ursache der unterschiedlichen Reflektionen ist jedoch nicht bekannt. Im Gegensatz dazu wird aufgrund der Graufärbung der Galvanal-Schicht eine signifikante Reflektionsänderung im VIS-Bereich hervorgerufen.

Resümee

Insgesamt zeigten die Ergebnisse der Untersuchungen eine hohe Wirksamkeit der natürlichen Siderophore. Die qualitative und quantitative Auswertungen der Probebleche beweisen, dass die untersuchten Komplexbildner in der Lage sind, natürlich gebildetes Aluminiumoxid von Aluminiumoberflächen zu entfernen. Prinzipiell eignen sich die Komplexbildner somit zur Substitution von Flusssäure und anderen Umwelt belastenden Beizsäuren. Dabei lieferte die Behandlung mit Desferrioxamin unter Zusatz des anorganischen Komplexbildners die besten Ergebnisse. Anzumerken ist, dass im Versuch alle Komplexbildner stets in gleich bleibender Konzentration eingesetzt wurden. Im Vergleich zu den Konzentrationen, die Rech (1999) bei Untersuchungen bezüglich der Entfernung von Anlauffarben verwendete, wurden im aktuellen Versuch bis zu 10-fach geringere Konzentrationen eingesetzt. Eine Erhöhung der Konzentrationen lässt hier noch bessere Beizerfolge erwarten. Die Arbeiten von Obermeier (1995), der die Entrostungseigenschaften von Siderophoren an eisenkorrodierten Blechen untersuchte, enthalten Ergebnisse bezüglich der temperaturabhängigen Aktivität der Komplexierung von Eisenoxid: Es sellte bei erhöhten Temperaturen stellte er eine erhöhte Aktivität fest. Prinzipiell sollte dies auch auf die Komplexierung von Aluminiumoxid übertragbar sein. Somit ist davon auszugehen, dass höhere Temperaturen die Prozesszeiten von Beizverfahren mit Siderophoren reduzieren können.

Kontakt

Hochschule Mannheim
Prof. Dr. Peter M. Kunz
Tel. +49 621 292 6304
www.hs-mannheim.de
p.kunz@hs-mannheim.de

Literaturhinweise

Kunz, P. M., A. Hämmerl: „Komplexierung von Aluminiumoxid durch natürliche Chelatoren zur Substitution von Beizsäure beim Glanzbeizen". Feasibility-Studie der Karl-Völkerstiftung an der Hochschule Mannheim, Februar 2010

Matzanke, B.: „Structures, coordination chemistry and functions of microbial iron chelates" in „CRC handbook of microbial iron chelates" (2000), CRC Press Inc., Florida

Obermeier, A.: „Untersuchung der Entrostungseigenschaften von Siderophoren an korrodierten Blechen" (1995), Institut für Biologische Verfahrenstechnik, Hochschule Mannheim

Ostermann, F.: Anwendungstechnologie Aluminium (2007), 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg

Pinner, R.: Electroplating & Metal Finishing 7 (1954), S. 127

Rech, A.: "Substitution von Beizsäure beim Entfernen von Anlauffarben durch weniger umweltgefährdende Substanzen" (1999), Institut für Biologische Verfahrenstechnik, Hochschule Mannheim

Rituper, R.: Beizen von Metallen (1993), Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau

Willrett, M., P. M. Kunz: „Mikrobielle Entrostung von Oberflächen" (1995), IIT-Projekt des Instituts für Biologische Verfahrenstechnik, Hochschule Mannheim