



An die
Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU
z.H. Herrn **Dr. M. Hempel / Referat 31**

Postfach 1705
D-49007 Osnabrück

Seiten (ges.): 1 + Anlagen

Henkel GmbH & Co. KG
An der Autobahn 12
D-19306 Neustadt-Glewe

Benedikt Henkel

Tel.: +49 (0) 38757-66-0*

Fax: +49 (0) 38757-66-122

Email: b.henkel@henkel-epol.com

Internet: www.henkel-epol.com

Datum: 04.05.2018

Kopie an: - - -

Betreff.: Entwurf zum Abschlussbericht zu Projekt „Chromfreies Einfärben von
Edelstahlbauteilen“

Ihr Zeichen 33037/01, Referat 31

Sehr geehrter Herr Dr. Hempel,

anliegend übermitteln wir Ihnen den Entwurf zum Abschlussbericht zu o.g. Projekt.

Für Rückfragen stehen wir Ihnen jederzeit gerne zur Verfügung.

Gerne erwarten wir Ihre Kommentare und Hinweise.

Bitte entschuldigen Sie die verzögerte Übermittlung der Unterlagen.

Mit freundlichen Grüßen

HENKEL GmbH & Co. KG
D-19306 Neustadt-Glewe

B. Henkel

Anlage: -Projektkennblatt Az 33037/01
-Entwurf (Stand 25.04.2018) zum Abschlussbericht zu Projekt „Chromfreies
Einfärben von Edelstahlbauteilen“ samt Anhang

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	33037/01	Referat	31	Fördersumme	124.767,00 €
----	-----------------	---------	-----------	-------------	---------------------

Antragstitel **Chromfreies Einfärben von Edelstahlbauteilen**

Stichworte Umweltchemikalien, Farbe, Metall

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
18 Monate	01.02.2016	31.01.2018	Monat 1-18

Bewilligungsempfänger	Henkel Beiz- und Elektropolieretechnik GmbH & Co. KG	Tel. 0387 57 66-351
	An der Autobahn 12	Fax 0387 57 66-122
	D-19306 Neustadt-Glewe	Projektleitung
	Ansprechpartner: Herr Benedikt Henkel	B. Henkel
		Bearbeiter
		C. Odwoy, Dr. Böck

Kooperationspartner fem - forschungsinstitut edelmetalle & metallchemie
Katharinenstraße 17
D-73525 Schwäbisch Gmünd
Ansprechpartner: Herr Dr. Reinhard Böck

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Der konventionelle technische Prozess (INCO-Verfahren) zum Einfärben von Edelstahlbauteilen besteht im Wesentlichen aus den zwei Prozessschritten, Eintauchprozess in heißer schwefelsäure-/chromsäurehaltiger Lösung und anschließender elektrolytischer Behandlung (Härtung). Für diesen Prozess sind vor allem nichtrostende Chromnickelstähle und Chromstähle geeignet. Oxidschichten können auf Edelstahloberflächen formal durch verschiedene Techniken erzeugt werden. Unter diesen verschiedenen Verfahren hat sich jedoch die chemische Oxidation in der Industrie durchgesetzt (→ INCO-Prozess).

In der betrieblichen Praxis sind stark saure chromathaltige Lösungen schwierig zu handhaben, da diese toxische Chrom(VI)-Ionen enthalten. Daher muss in diesen Betrieben dem Arbeits- und Umweltschutz eine sehr hohe Beachtung beigemessen werden. Zusätzlich fallen seit 2013 Cr(VI)-Verbindungen unter die REACH-Verordnung. Alle Anwender von Cr(VI)-Verbindungen durften diese ohne Zulassung nur noch bis zum 21.09.2017 benutzt werden. Dies ist für Betriebe aus dem Bereich Oberflächentechnik, sowie für deren Kunden aus betriebswirtschaftlicher Sicht und langfristig gesehen, aufwendig, teuer und technisch mit hohen Aufwendungen verbunden. Eine technische Alternative für diese Betriebe wäre es, wenn zum Einfärben chromsäurefreie Prozesslösungen zur Verfügung stünden, die eine gleichwertige Oberflächenvergütung gewährleisten könnten.

Ziel des geplanten Projektes war es, einen innovativen und umweltfreundlichen chromfreien Prozess zum Einfärben von Edelstahl zu entwickeln. Dies sollte durch Anwendung spezieller Stromformen (z.B. Pulsstrom oder Spannungspulsen) während des elektrolytischen Prozesses in chromsäurefreier Lösung erreicht werden. Zudem sollten die relevanten technischen Prozessparameter zur reproduzierbaren Herstellung von verschiedenen Farben auf Referenzmaterial identifiziert werden. In Materialuntersuchungen sollten die Eigenschaften der hergestellten farbigen Oxidschichten unter praxisrelevanten Gesichtspunkten geprüft und im Vergleich zum etablierten Färbeprozess (INCO-Prozess) charakterisiert werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen des Projektes wurden die folgenden Arbeitspakete (AP) entsprechend dem Arbeits- und Zeitplan bearbeitet:

AP 1: Erstellung eines gemeinsamen Arbeitsplanes zwischen den Projektpartnern.

AP 2: Ausarbeitung der relevanten Prozessparameter.

AP 3: Optimierung des Prozesses für die Herstellung reproduzierbarer Farbtöne auf dem vorgegebenen Referenzmaterial (Werkstoff 1.4301).

AP 4: Untersuchung des Einflusses der Probenausgangsqualität auf Farbton- und Schichtqualität.

AP 5: Werkstofftechnische Charakterisierung der hergestellten Farbschichten

AP 6: Analytische Bestimmung des Metallgehaltes im Grundelektrolyten. Abschätzung der Metallanreicherung an Chrom-Ionen in Abhängigkeit der Einsatzzeit der Elektrolytlösungen.

AP 7: Reproduzierbares Einfärben von Probenblechen des Referenzmaterials Edelstahl 1.4301 mit zuvor definierten Farbtönen, wie z.B. braun oder gold (→ Meilenstein).

Ergebnisse und Diskussion

Die anvisierten Projektziele wurden entsprechend dem Arbeits- und Zeitplan von den beiden Projektpartnern Firma Henkel und fem vollständig erreicht.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen und Materialuntersuchungen zeigten, dass mit einem einfachen schwefelsäurehaltigen Elektrolyten (ohne Zusatz an Chromtrioxid) unter gleichzeitiger Anwendung von speziellen Strompulsen oder Spannungspulsen die Materialoberfläche von Edelstählen (1.4301 und 1.4404) elektrolytisch eingefärbt werden kann.

Im Rahmen des Projektes konnten verschiedene Farbtöne (braun, dunkelbraun, stahlgrau-blau, gold, rotviolett, lindgrün) mit vergleichsweise guter Reproduzierbarkeit und teils mit sehr guter Haftfestigkeit und Druckfestigkeit auf den Probenblechen erzeugt werden.

Die besten Ergebnisse wurden in 5 molarer Schwefelsäurelösung, einer Badtemperatur von 30°C, leichter Badrührung und Anwendung von Spannungspulsen erzielt (in 3-Elektrodenanordnung mit einer Bezugs-elektrode).

Eine Farbtondrift kann generell erreicht werden, wenn die Badtemperatur erhöht wird, die Säurekonzentration erniedrigt oder die Pulsparameter Frequenz oder Einzelpulszeitdauer verändert werden.

Die Fremdmetallanreicherung (Cr, Fe, Ni) der Elektrolytlösungen während des Einfärbens (Anodisation) der Proben entspricht konventioneller Elektrolytlösungen. Ein gewisser Grad an Metallanreicherung im Grundelektrolyten ist für eine stabile Anodisation der Proben sogar erwünscht. In gebrauchten Elektrolytlösungen aus den Technikumsversuchen konnten keine umweltrelevanten Gehalte an Chrom(VI)-Ionen nachgewiesen werden

Unter praxisnahen Bedingungen konnten bei der Firma Henkel verschiedene Farbtöne (z.B. die Farbtöne dunkelbraun und gold) auf Edelstahlblechen in mehreren Kleinserien von jeweils 5 Proben dargestellt werden. Allerdings gibt es bei der Anwendungsvariante mit Strompulsen (unter praktischen Gesichtspunkten bevorzugt) beim gleichzeitigen Färben von mehreren Blechen teils leichte Farbtonunterschiede zwischen benachbarten Probenblechen oder zwischen Vorder- und Rückseite eines Probenbleches, deren Ursache im Rahmen dieses Projektes noch nicht ermittelt bzw. behoben werden konnten.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- Vortrag zum Projektvorhaben abgehalten während eines fem-Freitagseminars (09.12.2016)
- Es ist eine Veröffentlichung für das Jahrbuch Oberflächentechnik 2018 (Leuze Verlag) eingereicht.
- Es ist ein Vortrag für die ZVO Oberflächentage 2018 in Leipzig eingereicht.

Fazit

Mit dem neuen elektrolytischen Färbeverfahren ist ein Einfärben von Edelstählen vom Werkstofftyp 1.4301 und 1.4404 in Chrom(VI)-freier Prozesslösung möglich.

Für eine mögliche zukünftige betriebliche Anwendung des neu entwickelten elektrolytischen Färbeverfahrens muss in weiteren betriebsnahen Untersuchungen abgeklärt werden, ob das elektrolytische Verfahren mittels Spannungspulsen (3-Elektrodenanordnung mit separater Bezugs-elektrode im Elektrolytsystem) unter Berücksichtigung von Faktoren, die sich aus Kosten-, Anlagentechnik- und Qualitätsgründen ergeben können, das stabilere und technisch besser umsetzbare Verfahren im Vergleich zur Verfahrensvariante mittels Strompulsen darstellen würde.



Abschlussbericht

DBU-Projekt: **Chromfreies Einfärben von Edelstahlbauteilen**

Aktenzeichen: **33037/01**
Referat: 31
Laufzeit: 01.02.2016 bis 31.01.2018
(inklusive kostenneutrale Verlängerung)

Antragsteller: 1 - Henkel Beiz- und Elektropolieretechnik GmbH & Co. KG (Henkel)
Forschungsstelle: 2 - Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie (fem)

Neustadt-Glewe, 25.04.2018

Benedikt Henkel
Projektleiter

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	4
1 Titel des Forschungsvorhabens	5
2 Zielsetzung	5
3 Problemstellung	5
4 Arbeitsprogramm	7
5 Experimentelles	8
5.1 AUSGANGSMATERIAL FÜR DIE FÄRBEVERSUCHE (AP1).....	8
5.2 AUSWAHL DER ELEKTROLYTLÖSUNG (AP1).....	8
5.3 BESTIMMUNG DES ARBEITSBEREICHES FÜR DAS FÄRZEN (ANODISATION) (AP2).....	9
5.4 FÄRZEN (ANODISIEREN) DER EDELSTAHLBLECHE (AP3)	9
5.5 EINFLUSS DER AUSGANGSQUALITÄT DER PROBEN AUF DEN FÄRBEPROZESS (AP4)	10
5.6 OBERFLÄCHENCHARAKTERISIERUNG DER PROBEN (AP5)	10
5.7 FARBMESSUNG (AP5)	11
5.8 BESTIMMUNG DER OXIDSCHICHTDICKE MITTELS GDOES (AP5)	12
5.9 DRUCKBESTÄNDIGKEIT DER FARBSCHICHTEN UND LOCHFRAßPOTENTIAL (AP5).....	12
5.10 REGENERATION, RÜCKFÜHRUNG UND ENTSORGUNG VON PROZESSLÖSUNGEN (AP6)	13
5.11 TECHNIKUM: EINFÄRZEN VON DEMOBAUTEILEN BEI FA. HENKEL (AP7).....	13
6 Ergebnisse	14
6.1 ERGEBNISSE: ARBEITSBEREICHE FÜR DAS EINFÄRZEN (AP 2).	14
6.2 ERGEBNISSE: ELEKTROCHEMISCHES FÄRZEN VON EDELSTAHL (AP 3).....	17
6.2.1 Einfärzen von Probenblechen mittels Spannungspulsen.....	17
6.2.2 Einfärzen von Probenblechen mittels Strompulsen.....	18
6.3 ERGEBNISSE: EINFLUSS DER AUSGANGSQUALITÄT DER PROBENBLECHE (AP 4)	19
6.4 ERGEBNISSE: FARBMESSUNG IM L X A X B - FARBRAUM (AP 5)	20
6.5 REPRODUZIERBARKEIT VON FARBTÖNEN (AP 7)	22
6.6 ERGEBNISSE: SCHICHTDICKE – GDOES-MESSUNGEN (AP 5).....	23
6.7 ERGEBNISSE: UNTERSUCHUNG DER OBERFLÄCHENTOPOGRAPHIE (AP 5)	23
6.8 ERGEBNISSE: STABILITÄT DER SCHICHTEN GEGENÜBER DRUCKBELASTUNG (AP5)	24
6.9 ERGEBNISSE: REINIGUNGS-/WISCHBESTÄNDIGKEIT DER FARBSCHICHTEN (AP5)	25
6.10 ERGEBNISSE: BEWERTUNG DES LOCHFRAßPOTENTIALS (AP 5)	27
6.11 ERGEBNISSE: METALLANREICHERUNG IM ELEKTROLYTEN (AP 6)	27
7 ERGEBNISSE: FÄRBEVERSUCHE UNTER PRAXISNAHEN BEDINGUNGEN (AP7)	28
8 Ökologisch-ökonomische Bewertung des neuen Prozesses	35
9 Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen/Vorträge	37
10 Fazit und Ausblick	37

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Messzelle (3-Elektrodenanordnung) für das Einfärben der Edelstahlproben (V=900 ml).....	8
Abbildung 2: Typischer „Reverse-Pulsstrom-Kurvenverlauf“.....	10
Abbildung 3: Darstellung des L*a*b*-Farbraums im dreidimensionalen Koordinatensystem.	11
Abbildung 4: Farbdefinition im L*a*b*-Farbmodell [13].....	12
Abbildung 5: Stromdichte-Potential-Kurven für die Werkstoffe Reineisen, Edelstahl 1.4404 und 1.4301.....	14
Abbildung 6: Strom-Potential-Diagramm einer passivierbaren Elektrode [Diagramm aus 14].	15
Abbildung 7: Stromdichte in Abhängigkeit der Pulsparameter im Laufe des Anodisierungsprozesses.	16
Abbildung 8: Farbtöne nach 20, 30, 40, 50, 60 und 70 min Anodisationszeit.	18
Abbildung 9: Farbtöne nach 20, 30, 40, 5 und 60 min Anodisationszeit.	18
Abbildung 10: Farbtöne nach 10, 15, 20, 30, 40 und 90 min Anodisationszeit (Werkstoff: 1.4301).	19
Abbildung 11: Vergleich von gefärbten Proben (1.4301) mit unterschiedlicher Ausgangsqualität bzw. Beschaffenheit der Blechoberfläche.	19
Abbildung 12: Darstellung der Farbmesswerte aus Tabelle 2 im L*a*b*-Farbraum.	21
Abbildung 13: Reproduzierbarkeit von Farbtönen (braun, stahlblau, gold) auf Werkstoff 1.4301.....	22
Abbildung 14: „Farbgleiche“ Probenmuster der Farbe braun (t = 20 min) auf Werkstoff 1.4301.	22
Abbildung 15: „Farbgleiche“ Probenmuster der Farbe braun (t = 20 min) auf Werkstoff 1.4404.	22
Abbildung 16: REM-Aufnahmen von farbigen Oxidschichten. Links: Dunkelbraune Oxidschicht mittels Spannungspulsen und neuem Verfahren; Rechts: Dunkelbraune Oxidschicht mittels INCO-Verfahren;	24
Abbildung 17: Links: Abrieb mit Küchenrolle + Deionat; Rechts: TX409 Absorbond Wipers + Deionat.....	25
Abbildung 18: Links: Abrieb mit Küchenrolle + Aceton; Rechts: Abrieb mit Küchenrolle + 2-Propanol.....	25
Abbildung 19: Links: vor Reinigung; Rechts Reinigung mit Küchenrolle + Spülmittellösung.....	26
Abbildung 20: Metallanreicherung in Abhängigkeit der Einsatzzeit des Elektrolyten (Fa. Henkel).	28
Abbildung 21: Mehrere Elektrolytbehälter zum elektrolytischen Färben von Musterplatten (Fa. Henkel).	29
Abbildung 22: Probenhalter mit 5 Probenblechen alternierend mit 6 Gegenelektroden (Fa. Henkel).	29
Abbildung 23: Vergleich von 5 gleichzeitig eingefärbten Edelstahlblechen – Vorderseite (Fa. Henkel).....	30
Abbildung 24: Vergleich von 5 gleichzeitig eingefärbten Edelstahlblechen – Rückseite (Fa. Henkel).	30
Abbildung 25: Ansicht geknickte Musterplatte, 20 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).	31
Abbildung 26: Ansicht geknickte Musterplatte, 20 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).	31
Abbildung 27: Musterplatte aus 2 Werkstoffen mit Schweißnaht vor Färbeprozess (Fa. Henkel).	32
Abbildung 28: Musterplatte aus 2 Werkstoffen mit Schweißnaht nach Färbeprozess (Fa. Henkel).....	32
Abbildung 29: Geschweißte Musterplatte mit Schweißnaht vor Färbeprozess (Fa. Henkel).	33
Abbildung 30: Elektropolierete Musterplatte mit Schweißnaht nach Färbeprozess (Fa. Henkel).	33
Abbildung 31: Betrachtungstest von Proben: Eingefärbte (50 min) 1/4-Stück-Halbschal (Fa. Henkel).....	34

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Puls-Parameter für die Kurvenverläufe in Abb. 7.	16
Tabelle 2: Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für Probenmuster in Abhängigkeit der Anodisationszeit.	20
Tabelle 3: Abschätzung der Schichtdicke von eingefärbten Probenmustern.	23
Tabelle 4: Bestimmung des Lochfraßpotentials von Probenmustern (mit Parametern für das Färben).	27
Tabelle 5: Metallkonzentration im Elektrolyten in Abhängigkeit der Einsatzzeit (fem).....	27
Tabelle 6: Metallkonzentration im Elektrolyten in Abhängigkeit der Einsatzzeit (fem).....	36

Zusammenfassung

Die anvisierten Projektziele wurden entsprechend dem Arbeits- und Zeitplan von den Projektpartnern erreicht.

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Färbeversuche und Materialuntersuchungen zeigten, dass mit einem einfachen schwefelsäurehaltigen Elektrolyten (ohne Chromtrioxid-Zusatz) und gleichzeitiger Anwendung von speziellen Strom- oder Spannungspulsen Edelstähle vom Werkstofftyp 1.4301 (V2A) und 1.4404 (V4A) erfolgreich elektrochemisch eingefärbt werden können.

In den durchgeführten Versuchsreihen konnten verschiedene Farbtöne (z.B. braun, dunkelbraun, stahlblau, gold oder rot-violett) wiederholt und teils mit sehr guter Haftfestigkeit und Druckbeständigkeit auf den Probenblechen hergestellt werden.

Die besten Ergebnisse wurden mit einem Elektrolyten mit 5 mol/l H_2SO_4 , einer Badtemperatur von 30°C , leichter Badrührung und Spannungspulsen mit einer Spannungspulsabfolge von E_{low} von $-200/-300$ mV und einem E_{high} von $+1.000/+1.300$ mV erzielt.

Eine Farbtondrift kann generell erreicht werden, wenn die Badtemperatur erhöht wird, die Säurekonzentration erniedrigt oder die Pulsparameter Frequenz und/oder Einzelpulszeitdauer verändert wird.

Die Metallanreicherung (Fe, Ni, Cr) in den gebrauchten Elektrolytlösungen durch Anodisation der Blechproben entspricht der von konventionellen Elektrolyten. Ein gewisser Grad an Metallanreicherung in den schwefelsäurehaltigen Grundelektrolyten ist für die Anodisation sogar erwünscht, da für die Bildung der farbigen Oxidschichten eine gewisse Konzentration an Metallionen an der Grenzfläche Blechoberfläche/Elektrolyt benötigt wird. Bei der Firma Henkel konnte in den chemischen Analysen von gebrauchten Elektrolyten keine Cr(VI)-Ionen in relevanten Gehalten nachgewiesen werden. Das Ansetzen, Lagern und Entsorgen der neuen Elektrolyte ist mit einem deutlich geringeren Aufwand für Arbeitssicherheit und Umweltschutz verbunden.

Unter praxisnahen Bedingungen konnten bei der Firma Henkel verschiedene Farbtöne (z.B. die Farbtöne dunkelbraun und gold) auf Edelstahlblechen dargestellt werden. Allerdings gibt es bei der Anwendung von Strompulsen beim gleichzeitigen Färben von mehreren Blechen teilweise leichte Farbtonunterschiede zwischen benachbarten Probenblechen oder zwischen Vorder- und Rückseite eines Probenbleches, deren Ursache im Rahmen dieses Projektes nicht vollständig ermittelt werden konnte.

Für eine mögliche zukünftige betriebliche Anwendung des neu entwickelten elektrolytischen Färbeverfahrens muss in weiteren betriebsnahen Untersuchungen abgeklärt werden, ob das elektrolytische Verfahren mittels Spannungspulsen (3-Elektrodenanordnung mit separater Bezugselektrode im Elektrolytssystem) unter Berücksichtigung von Faktoren, die sich aus Kosten-, Anlagentechnik- und Qualitätsgründen ergeben können, das besser umsetzbare Verfahren im Vergleich zur Verfahrensvariante mittels Strompulsen darstellen würde.

1 Titel des Forschungsvorhabens

Chromfreies Einfärben von Edelstahlbauteilen.

2 Zielsetzung

Ziel dieses Projektes war die Entwicklung eines innovativen Prozesses zum Einfärben von Edelstahloberflächen ohne Zusatz an Chromsäure im Elektrolyten. Dies sollte zum einen durch Einsatz einer chromfreien Elektrolytlösung und zum anderen unter gleichzeitiger Anwendung von speziellen Stromformen wie alternierender Strom (Pulsstrom) oder Arbeitsspannung (Spannungspuls) erreicht werden.

Eine aktuelle Auswertung/Recherche von internationalen F&E-Vorhaben zeigte, dass mit neuer Prozesstechnik (gepulster Strom- oder Arbeitsspannung) mit chromsäurefreien Lösungen ein hohes technisches Anwendungspotential für ein umweltfreundliches und sicheres Einfärben von rostfreien Edelstählen möglich ist. So konnte gemäß Literaturangaben mit chromsäurefreien Lösungen, relativ niedrigen Arbeitstemperaturen (50-70°C) und Arbeitsspannungen (1-2 V) erste brauchbare Ergebnisse zum elektrochemischen Einfärben von Edelstahlmustern erreicht werden [1-3].

Ziel des Projektes war es daher, die relevanten technischen Prozessparameter zur reproduzierbaren Herstellung von verschiedenen Farbtönen auf vorgegebenem Referenzmaterial (Edelstahl 1.4301 und 1.4304) zu identifizieren.

In gezielten Untersuchungen wurden Randparameter des neuen Einfärbeprozesses und wichtige spezifischen Eigenschaften der hergestellten farbigen Edelstahloberflächen – möglichst unter praxisrelevanten Gesichtspunkten – untersucht und geprüft.

3 Problemstellung

Auf Grund seiner Korrosions- und Anlaufbeständigkeit wird nichtrostender Edelstahl in vielen Anwendungen eingesetzt. Die klare Silberfarbe von Edelstahloberflächen gibt aber auch einen kalten und nüchternen Eindruck wieder, der für diverse Anwendungen aus ästhetischer Sicht zu wenig mit der Umgebung harmoniert. Das Einfärben von Edelstahloberflächen ist daher eine Möglichkeit, den Einsatz von Edelstahl für spezielle Anwendungen zu erweitern, z.B. im dekorativen Bereich (z.B. Architektur und Design) oder für technische Anwendungen (z.B. Solarenergietechnik) [4-5].

Seit langem ist bekannt, dass sich nichtrostender Stahl in einer ca. 80°C heißen Lösung aus Schwefelsäure und Chromsäure färben lässt [6]. Der kommerzielle Durchbruch gelang mit der Einführung des sogenannten INCO-Prozesses, der von Evans et al. Anfang der 1970-er Jahre entwickelt wurde [7]. Dieser Prozess besteht im Wesentlichen aus den zwei Prozessschritten, stromlose Abscheidung von Chromoxid (Eintauchprozess) in heißer schwefelsäure-/chromsäurehaltiger Lösung und anschließender kathodischer Härtung (elektrolytischer Prozess) in einem weiteren Säurebad [6]. Dabei werden keine zusätzlichen pigmentierten oder anderweitig färbenden Schichten aufgetragen, welche die Oberflächeneigenschaften des nicht-

rostenden Edelstahl nachteilig beeinflussen könnten [6]. Im ersten Prozessschritt bildet sich im Verlauf einer chemischen Reaktion auf der Oberfläche des Edelstahls ein festhaftender, transparenter Film (oxidische Passivschicht), der mit zunehmender Tauchzeit dicker wird. Die erzeugte Filmdicke liegt üblicherweise im Bereich von 0,05 bis 0,3 μm [8]. Die Farbwirkung entsteht dabei durch Interferenz des Lichtes im transparenten Film (Passivschicht). Unterschiedliche Filmdicken führen dabei zu unterschiedlichen Farben (\rightarrow Gold, Rot, Blau und Grün). Ursache hierfür ist die Interferenz von Licht, das an den Grenzflächen Oxidschicht/Luft und Edelstahl/Oxidschicht reflektiert wird [5-9].

In der betrieblichen Praxis sind aggressive chromathaltige Lösungen allerdings schwierig zu handhaben, da diese Cr(VI)-Ionen enthalten, die als besonders toxisch (Stoffe mit stark kanzerogenem Potential) eingestuft werden. Daher muss in den Betrieben dem Arbeitsschutz und dem Umweltschutz eine ausreichend hohe Beachtung beigemessen werden. Dies beinhaltet besondere technische und organisatorische Vorkehrungen beim Transport, Lagern, Umgang und Entsorgen von konzentrierten Chrom(VI)-haltigen Lösungen. Zudem fallen seit 2013 verschiedene Chrom(VI)-Verbindungen unter die REACH-Verordnung. Für deren Einsatz ist daher eine Genehmigung notwendig. Alle Anwender von Chrom(VI)-Verbindungen (z.B. Chromtrioxid, Kaliumdichromat oder Säuren, die sich aus Chromtrioxid bilden) dürfen diese ohne Zulassung nur noch bis zum 21.09.2017 benutzen. Dies ist für Galvanik-, Elektropolier- und Beizbetriebe sowie für deren Kunden sehr teuer und aufwändig.

In den letzten Jahren wurde in internationalen F&E-Arbeiten gezeigt, dass mittels neuer elektrochemischer Prozesstechniken eine gezielte Bildung von transparenten Oxidfilmen auf Edelstahl in Elektrolytlösungen ohne Chromsäure möglich ist. Gemäß dem Verfahren, das von Fujimoto et al. [11-12] beschrieben wurde, konnten farbige Oxidfilme hergestellt werden, indem Probenkörper aus V2A-Edelstahl in eine schwefelsäurehaltige Lösung (5 mol/l) mit einer Temperatur von ca. 50°C eingetaucht wurden und sofort mit Rechteckspannungspulsen polarisiert wurden. In den Arbeiten von Zhang et al. [5] wurden V2A-Edelstahlproben in einer Lösung mit 2,5 mol/l Schwefelsäure bei 70°C mit modulierten Rechteckspannungspulsen eingefärbt. In einer neueren Arbeit von Vasconcelos et al. [10] wurde dagegen das Einfärben von nichtrostendem Edelstahl in schwefelsäurehaltiger Lösung unter Einsatz von Strompulsen untersucht. Die o.g. Autoren kommen zu dem Schluss, dass eine elektrochemische Prozesstechnik mit Pulsstrom/Spannungspulsen geeignet ist, um nichtrostenden Edelstahl in chromsäurefreier Lösung einzufärben.

Bislang fehlten allerdings praktisch verwertbare bzw. betriebsrelevante Verfahrenskenndaten wie z.B. Streufähigkeit, Reproduzierbarkeit, mechanische und chemische Beständigkeit der mit diesem Verfahren herstellbaren Farbschichten. Zudem lagen keine Erkenntnisse darüber vor, inwieweit verschiedene Edelstähle und Bauteilformen für die o.g. neuen Verfahren geeignet sind.

Das Hauptziel dieses Projektes war es, die o.g. genannten neuartigen elektrochemischen Prozesstechniken (→ Anwendung von gepulster Arbeitsspannung oder gepulstem Strom) zu einem innovativen und umweltfreundlichen chromfreien Färbeverfahren für technische Edelstahloberflächen weiterzuentwickeln.

Im folgenden Kapitel 4 werden die Arbeitspakete vorgestellt, die im Rahmen des Projektes und des Berichtszeitraums von den Projektpartnern bearbeitet wurden.

4 Arbeitsprogramm

Um die anvisierten Forschungsziele zu erreichen, wurden im Rahmen des Projektes die folgenden Arbeitspakete gemäß dem Arbeits- und Zeitplan durchgeführt:

Arbeitspaket	Beschreibung	Partner
AP 1	Erstellen eines Arbeitsplanes; Verständigung über die Rahmenbedingungen und Prozessparameter für das chromfreie Einfärben von Edelstahlteilen.	fem Henkel
AP 2	Ermittlung von geeigneten Strom- und Anodisationsbedingungen	fem
AP 3	Optimierung der Prozessparameter für die Herstellung von reproduzierbaren Farbtönen auf den Probenblechen	fem
AP 4	Einfluss der Substratqualität (Ausgangszustand der Oberflächen der Probenbleche) und von Prozessparametern auf Farbton- und Schichtqualität.	fem Henkel
AP 5	Erste werkstoffkundliche Charakterisierung der mit dem neuen Prozess eingefärbten Edelstahlproben.	fem Henkel
AP 6	Erste Überlegungen zur Regeneration und Rückführung von Elektrolyt- und Spüllösungen.	Henkel
AP 7	Meilenstein: Reproduzierbares Einfärben eines Referenzmaterials (ES 1.4301) mit verschiedenen Farbtönen unter definierten Prozessparametern.	fem Henkel
AP 8	Ökologisch-ökonomische Bewertung des neuen Färbeprozesses – Vergleich mit dem INCO-Prozess.	Henkel fem
AP 9	Auswertung, Dokumentation und Schlussbericht.	Henkel fem

Im Laufe des Projektes wurden sechs Arbeitstreffen zwischen den beiden Projektpartnern durchgeführt. Das erste Projekttreffen fand am 08.04.2016 beim *Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie* (fem) in Schwäbisch Gmünd statt. Das zweite Projekttreffen wurde am 08.09.-09.09.2016 beim Projektpartner Fa. *Henkel* (Antragsteller) am Standort Waidhofen/Thaya abgehalten. Zusätzlich fanden drei Treffen am 17.02.2017, 16.10.2017, 18.01.2017 und am 14.03.-15.03.2018 beim *Forschungsinstitut Edelmetalle & Metallchemie* (fem) in Schwäbisch Gmünd statt.

5 Experimentelles

5.1 Ausgangsmaterial für die Färbeversuche (AP1)

In Vorversuchen wurden am fem Stahlbleche vom Typ 1.4404 und 1.4301 mit einer Probenfläche von ca. 30 mm x 25 mm verwendet. In diesen Versuchen wurde allgemein geprüft, ob sich die beiden Edelstähle in chromfreier Lösung einfärben lassen.

In den weitergehenden Versuchen wurde nichtrostender Edelstahl vom Typ 1.4301 und vom Typ 1.4404 (jeweils mit Abmaßen von ca. 40 mm x 40 mm x 1,5 mm) eingesetzt. Das Probenmaterial wurde von der Firma Henkel zugeschnitten und zudem elektropoliert, um eine möglichst glatte und defektfreie Materialoberfläche für das elektrolytische Einfärben zu gewährleisten. Eine RFA-Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Probenmaterials:

1.4301 (V2A): Fe (72,4 %), Cr (17,5 %), Ni (8,2 %), Mn (1,22 %), V (0,17 %), Mo (0,26 %)

1.4404 (V4A): Fe (69,7 %), Cr (16,0 %), Ni (10,4 %), Mn (1,2 %), V (0,12 %), Mo (1,8 %)

5.2 Auswahl der Elektrolytlösung (AP1)

Nach Auswertung der vorhandenen Fachliteratur [5, 10-12] wurden als Elektrolyte Schwefelsäurelösungen mit einem Gehalt von 2,5 mol/l bzw. 5 mol/l H_2SO_4 für die Färbeversuche eingesetzt. Die Färbeversuche am fem wurden in doppelwandigen Glasgefäßen mit einem Volumen von 400 ml oder 900 ml durchgeführt. Diese wurden mit einem externen Heizbad (Thermostat von mit Heiz- und Kühlfunktion, Fa. Julabo, Typ F12) temperiert.



Abbildung 1: Messzelle (3-Elektrodenanordnung) für das Einfärben der Edelstahlproben (V=900 ml).

Für die Färbeversuche wurden Elektrolyttemperaturen von 30°C, 50°C oder 70°C eingestellt und untersucht.

Als Gegenelektroden wurden platiniierte Titanstreckmetallbleche verwendet. Als Referenzelektrode zum Einstellen der jeweils zwei Arbeitsspannungen (jeweils ein anodischer und kathodischer Spannungspuls) wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (Fa. Metrohm) über eine Glasbrücke mit entsprechender Schwefelsäurelösung als Elektrolytschlüssel eingesetzt.

Die Aufnahme von Stromdichte-/Potential-Kurven und die Anwendung von Rechteckpulsen für Strom- bzw. Spannung (mittels Dreielektrodenanordnung) zum Färben der Probenbleche wurden mit einem Laborpotentiostaten der Firma Voltalab (Typ PST 050) mit entsprechender Softwareansteuerung (VoltaMaster 4) durchgeführt.

5.3 Bestimmung des Arbeitsbereiches für das Färben (Anodisation) (AP2)

Elektrolytsysteme für die Metallabscheidung oder die Anodisation zeigen im Allgemeinen einen charakteristischen Stromdichte-Potential-Verlauf. Kennzeichnend für die Stromdichte-Potentialkurve für einen Polarisationsvorgang ist ein Strombereich für die aktive Metallauflösung, ein Bereich in dem die Stromdichte unabhängig vom Potential auf einem konstanten Niveau/Plateau (Passivstrom) verweilt und ein Bereich, bei dem die transpassive Metallauflösung auf der Bauteiloberfläche stattfindet. Der charakteristische Kurvenverlauf kann dazu verwendet werden, um geeignete Potentiale für die Spannungspulse im anodischen und kathodischen Bereich zu identifizieren.

Stromdichte-Potential-Charakteristik

Die Aufnahme der Stromdichte-Potentialkurven (Polarisationskurven) erfolgten mit platiniierten Titanstreckmetallblechen als Gegenelektrode, einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (Fa. Metrohm, Typ 6.733.100) und rechteckigen Blechen aus den Werkstoffen Eisen (Reineisen mit 99,99%), Edelstahl 1.4404 und Edelstahl 1.4301.

In der Regel wurden die Versuche in einer üblichen Dreielektrodenanordnung bei einer Vorschubgeschwindigkeit (Scanrate) von 25 mV/s und ohne Rührung mit Elektrolytvolumina von 400 ml durchgeführt. Als Arbeitselektroden wurden Bleche aus (Rein-) Eisen, Edelstahl 1.4404 und Edelstahl 1.4301 verwendet. Die aktive Fläche der Arbeitselektrode betrug 1 cm².

5.4 Färben (anodisieren) der Edelstahlbleche (AP3)

5.4.1 Rechteck-Spannungspulse

Für das elektrochemische Einfärben wurde am fem in der ersten Projekthälfte eine Abfolge von positiven/negativen Spannungspulsen angewandt. Es wurde eine sogenannte Rechteckpulsform ausgewählt. In der nachfolgenden Abbildung 2 ist ein prinzipieller Rechteckpulsverlauf der zwischen einem vorgegebenen anodischen und kathodischen Bereich wechselt, zur Veranschaulichung abgebildet (*Reverse-Pulsstrom-Kurvenverlauf aus der Literatur*, T_{AA} ist hierbei die anodische Zeit, T_C ist die kathodische Zeitdauer, I_{AA}

ist die anodische Stromdichte, i_c ist die kathodische Stromdichte und \bar{I}_A ist die durchschnittliche Stromdichte).

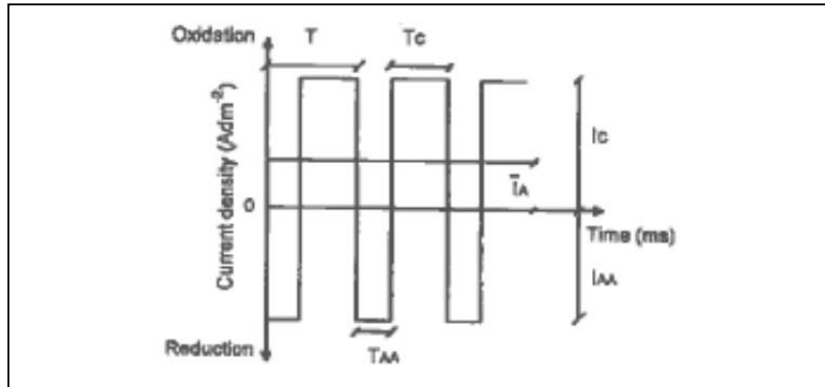


Abbildung 2: Typischer „Reverse-Pulsstrom-Kurvenverlauf“.

5.4.2 Rechteck-Strompulse

Für das elektrochemische Einfärben wurde in der zweiten Projekthälfte auch eine Abfolge von positiven/negativen Strompulsen angewandt. Es wurde ebenfalls eine sogenannte Rechteckpulsform ausgewählt. Für die ersten Versuche wurden mögliche Werte für die positiven/negativen Strompulse aus den zuvor aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven abgeleitet, die im weiteren Verlauf angepasst bzw. optimiert wurden.

5.5 Einfluss der Ausgangsqualität der Proben auf den Färbeprozess (AP4)

Um den Einfluss der Ausgangsqualität der Probenbleche (Oberflächenzustand) auf den herzustellenden Farbton und die gewünschte Schichtqualität beurteilen zu können, wurden auch einige vergleichende *Färbeversuche an Probenblechen (Werkstoff 1.4301) durchgeführt, deren Materialoberfläche vor dem Färbeprozess wie folgt vorbe-*handelt wurde:

- *elektropolierte Probenoberfläche*
- *geschliffene Probenoberfläche*
- *gebeizte Probenoberfläche*

5.6 Oberflächencharakterisierung der Proben (AP5)

Oberflächenmorphologie der elektropolierten Proben

Für eine weitergehende Oberflächencharakterisierung der anodisierten (elektrochemisch gefärbten) Werkstücke wurden am fem die Oberflächen ausgewählter Proben mittels eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops HREM mit EDX Einheit (Feldemissionsrasterelektronenmikroskop, Typ Supra 55 VP, Firma Zeiss) untersucht.

5.7 Farbmessung (AP5)

Farbmessung gemäß dem CIE-L*a*b* - Farbmodell

Farbmodell: Farbmodelle sind 3D-Koordinatensysteme, die alle sichtbaren Farben eines bestimmten *Farbraums* enthalten. Farbraum ist die Bezeichnung für einen Bereich von Farben, der unter bestimmten Bedingungen oder durch ein bestimmtes Verfahren dargestellt werden kann. Die Abstände zwischen den Farben entsprechen bei verschiedenen Farbmodellen jedoch nicht den (vom Menschen) empfundenen Farbunterschieden (sie sind nicht gleichabständig). Um diese Unzulänglichkeiten zu überwinden wurde das CIE-L*a*b*-Farbmodell entwickelt [13]. Jede wahrnehmbare Farbe im Farbraum ist durch den Farbart mit den Koordinaten L*a*b* definiert. Der so definierte Farbraum ist gleichabständig und geräteunabhängig.

Das Lab-Farbmodell hat die Form einer Kugel. Die vertikale L-Achse beschreibt die Helligkeit (Lightness). 0% entspricht Schwarz und 100% Weiß, das vom Menschen empfundene Grau liegt in der Mitte bei L=50. Im Lab-Farbmodell liegen alle Farbtöne gleicher Helligkeit auf einer kreisförmigen, flachen Ebene, auf der sich die a- und b-Achsen befinden.

Farbmessung: Die hier am fem angewandte Farbmessung ist eine Reflexionsmessung, d.h. gemessen wird das von der Probe reflektierte Licht nach dessen spektraler Zerlegung, wobei die Beleuchtung mit einer Ulbrichtkugel (Beleuchtung gleichmäßig von allen Seiten, heißt Messgeometrie d/8) erfolgte und der „Beobachter“ (=Sensor) unter 10° zur Probenormalen angeordnet ist. Die Lichtquelle ist D65 und steht für „Daylight, 6500 K“, d.h. Tageslicht mit einer Farbtemperatur von 6500 K (Xenonlampe). Bei den vorliegenden Messungen sind die Glanzspiegelungen mit eingeschlossen (SCI – Specular included). Die Auswertung erfolgte durch Umrechnung der Reflexionskurve in das Cie-L*a*b*-Farbsystem.

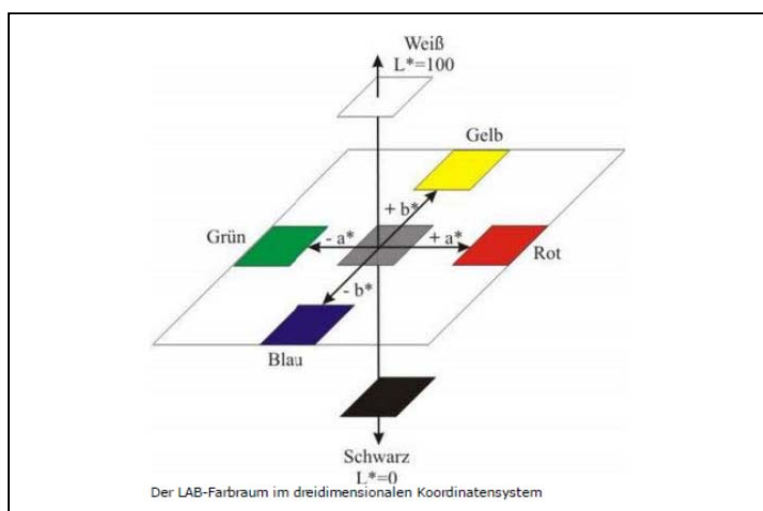


Abbildung 3: Darstellung des L*a*b*-Farbraums im dreidimensionalen Koordinatensystem.

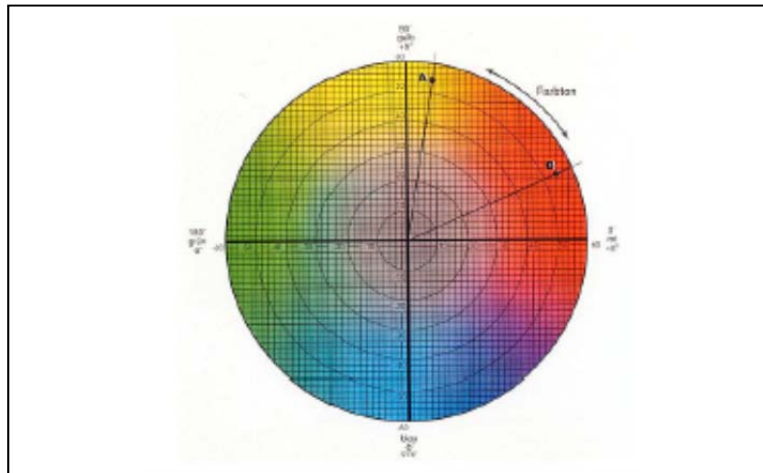


Abbildung 4: Farbdefinition im $L^*a^*b^*$ -Farbmodell [13].

5.8 Bestimmung der Oxidschichtdicke mittels GDOES (AP5)

An ausgewählten Probenmustern wurde am fem die erzeugte Schichtdicke der farbigen Oxidschicht mittels GDOES (Glimmentladungsspektroskopie) untersucht.

Die GDOES ist in der Lage, Schichten von einigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern Dicke, bei Bedarf sogar innerhalb einer Messung, zu charakterisieren (Schichtdicke und Zusammensetzung). Bei optimierten Entladungsbedingungen erzielt man eine relative Tiefenaufösung von 5 - 10 % der absolut erreichten Tiefe in den oberflächennahen Schichten.

5.9 Druckbeständigkeit der Farbschichten und Lochfraßpotential (AP5)

In der Anwendungspraxis ist es von Bedeutung, wie stabil die Farbschichten auf den eingefärbten Edelstahlbauteilen gegen Druckbelastungen sind. Beim klassischen INCO-Verfahren ist die Oxidschicht gegen Druck empfindlich. Je dicker die Schicht, desto empfindlicher wird diese. Als Abhilfe kann die Schicht durch einen elektrochemischen Härteschritt verfestigt werden.

Für die Prüfung auf Druckbelastung wurde folgender Versuchsaufbau bei der Firma Henkel gewählt: Gefärbte Probenbleche/Platten werden auf eine ebene Unterlage gelegt. Auf der Oberseite wird ein Schaumstoff (Standardverpackungsmaterial) für eine gleichmäßige Druckverteilung aufgelegt und mit Gewichten belastet. Nach 72 Stunden wird das Gewicht entfernt und die belastete Probenoberfläche auf Farbunterschiede im belasteten Bereich im Vergleich zum unbelasteten Bereich geprüft bzw. untersucht.

Zur Beurteilung einer Lochfraßkorrosion von eingefärbten Probenblechen wurden von der Firma Henkel zusätzlich konventionelle Potentialmessungen an ausgewählten Pro-

benblechen durchgeführt. Die Messungen erfolgten nach der Norm ASTM G61-86(2014) – Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel- or Cobalt-Based Alloys. Verwendet wurde ein Potentiostat/Galvanostat der Firma Metrohm vom Typ Autolab. Als Prüflösung diente Kochsalzlösung, temperiert und mit Stickstoff durchspült.

5.10 Regeneration, Rückführung und Entsorgung von Prozesslösungen (AP6)

Bislang können bei der Firma Henkel anfallende und verbrauchte und stark saure Chrom(VI)-haltige Prozesslösungen aus dem konventionellen INCO-Prozess nicht im innerbetrieblichen Einsatz wiederverwendet werden. Die Handhabung, Lagerung und Entsorgung von toxischen Chrom(VI)-haltigen Lösungen ist mit einem vergleichsweise hohen betrieblichen und kostenmäßigen Aufwand verbunden. Für einen neuen Färbeprozess wäre es daher aus betrieblicher Sicht sehr von großem Vorteil, wenn kein oder nur geringe Gehalte an Chrom(VI)-Ionen in den Prozesslösungen entstehen würden. Daher wurde im Rahmen dieses Vorhabens auch chemische Analysen auf sechswertige Chrom-Ionen in den gebrauchten Elektrolytlösungen, die bei den praxisnahen Versuchen mit dem neuen Verfahren bei der Firma Henkel angefallen sind, untersucht.

5.11 Technikum: Einfärben von Demobauteilen bei Fa. Henkel (AP7)

Im Berichtszeitraum wurden von der Firma Henkel verschiedene Versuche unter praxisnahen Bedingungen durchgeführt, Probenbleche mittels Pulsstrom einzufärben.

Hierzu wurden Probenbleche mit den Abmaßen 90 mm x 50 mm oder 160 mm x 100 mm einzeln oder in einem Stack von bis zu 10 Probenblechen elektrochemisch eingefärbt.

Angewandte Versuchsparameter:

- Probenbleche aus dem Werkstoff 1.4301
- Elektrolyt: 5 mol/l Schwefelsäure
- Elektrolyttemperatur: 50 °C
- Pulsstromparameter: - 0,9 mA/cm² / + 1,3 mA/cm² (t₁/t₂ = 1 s/5 s)
- Färbedauer: 10 - 80 min

6 Ergebnisse

6.1 Ergebnisse: Arbeitsbereiche für das Einfärben (AP 2).

Arbeitsbereich für die Anwendung von Spannungspulsen

In den folgenden Abbildungen sind exemplarisch Stromdichte-Potentialkurven für eine Schwefelsäurelösung mit 2,5 mol/l H_2SO_4 bei einer Badtemperatur von 50°C dargestellt.

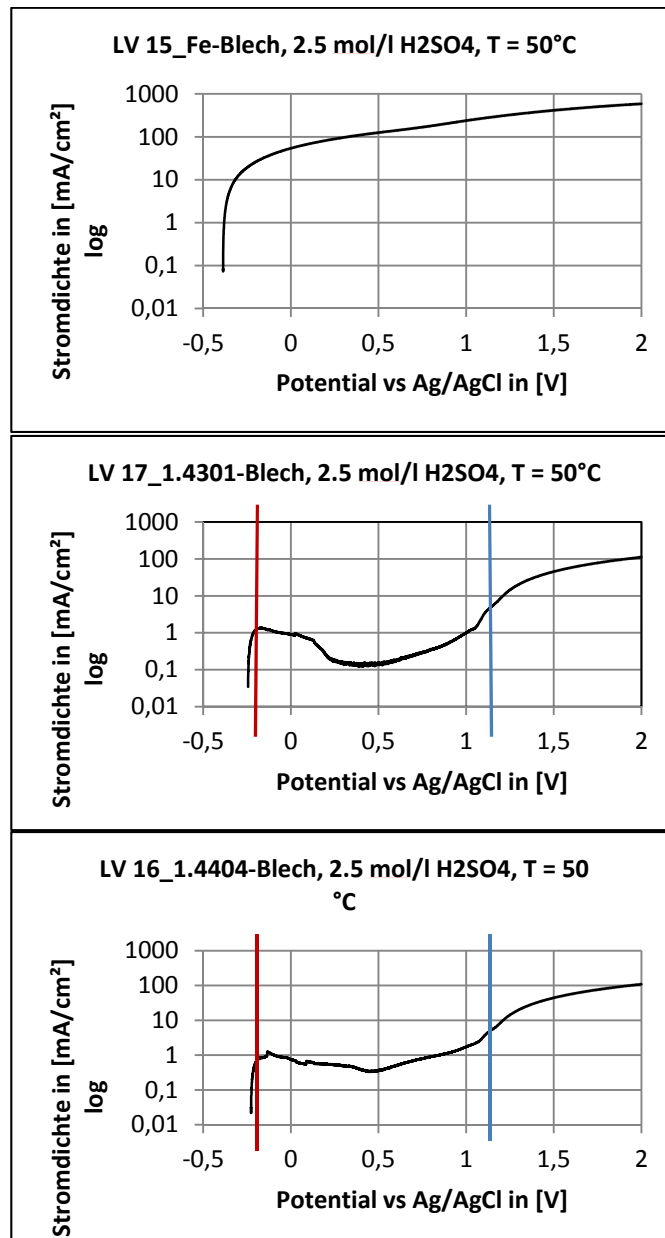


Abbildung 5: Stromdichte-Potential-Kurven für die Werkstoffe Reineisen, Edelstahl 1.4404 und 1.4301.

Um die Diagramme in Abbildung 5 besser einordnen zu können, ist in der nachfolgenden Abbildung zusätzlich ein idealisiertes Stromdichte-Potential-Diagramm mit Beschrift-

tung der verschiedenen „Regionen“ entlang der Koordinate für den Spannungsverlauf (X-Achse) abgebildet.

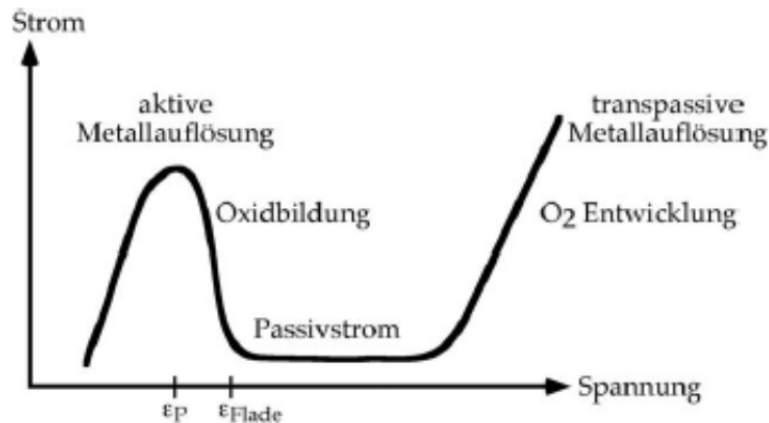


Abbildung 6: Strom-Potential-Diagramm einer passivierbaren Elektrode [Diagramm aus 14].

Wie aus den drei Grafiken in Abbildung 5 hervorgeht, gibt es im negativen Potentialbereich für die beiden chromhaltigen Edelstähle ein aktives Peakpotential im Bereich von ca. -300 bis -200 mV, das sich in etwa mit dem Korrosionspotential von reinem Eisen bei -375 bis -300 mV deckt (→ rote Linien in Abb. 5). Im vorliegenden Anwendungsfall sollte das Arbeitspotential (E_{low}) für den negativen Potentialbereich (→ Spannungspuls im negativen Potentialbereich) im aktiven Bereich des Chroms und über dem Korrosionspotential des Eisens liegen. Daraus ergibt sich für das oben genannte Elektrolyt/Werkstoff-System ein möglicher Potentialbereich von -300 mV bis -200 mV für den E_{low} -Spannungspuls.

Das Potential im positiven Potentialbereich (E_{high}) kann angepasst werden, indem E_{high} vom passiven Bereich bis in den transpassiven Bereich verändert wird. Daraus ergibt sich für den oben genannten Fall formal ein möglicher Potentialbereich von etwa +900 mV bis +1300 mV (→ blaue Linien in Abb. 5) für den E_{high} -Spannungspuls.

In der ersten Projekthälfte wurden die Versuchsreihen zum elektrochemischen Einfärben von Edelstahlmustern vom Typ 1.4301 mit Spannungspulsen von -300 mV bis -200 mV für E_{low} und von +800 mV bis +1500 mV für E_{high} durchgeführt.

In der zweiten Projekthälfte wurden die weitergehenden, optimierten Versuchsreihen zum elektrochemischen Einfärben von Edelstahlmustern vom Typ 1.4301 und Typ 1.4404 mit Spannungspulsen von -300 mV bis -200 mV für E_{low} und von +1000 mV bis +1100 mV für E_{high} durchgeführt.

Gute Färbeergebnisse wurden mit einem Elektrolyten mit 5 mol/l H_2SO_4 , einer Elektrolytarbeitstemperatur von 30°C, E_{low} von -250 mV, E_{high} von +1100 mV bei einer eingestellten Pulsfrequenz von 5 erreicht.

Die eingestellte Pulsfrequenz (Zeitdauer und Verhältnis des jeweiligen niedrigen/hohen Spannungspulses zueinander) hat einen direkten Einfluss auf die Höhe der Stromdichte

an der Materialoberfläche während der Anodisation (Färbeprozesses durch Oxidbildung).

In der folgenden Abbildung 7 ist exemplarisch der Stromdichteverlauf (insgesamt resultierende Strom pro cm² Probenfläche) während der Anodisation für eine Versuchsreihe dargestellt, in der lediglich die Pulsdauer bzw. die Pulsfrequenz als Versuchsparameter geändert wurde. In der Tabelle 1 sind die dazu gehörigen Puls-Parameter aufgelistet.

Tabelle 1: Puls-Parameter für die Kurvenverläufe in Abb. 7.

Proben-Nr.	Pulsfrequenz f [Hz]	Pulszeitverhältnis E_{high} / E_{low}	Duty Cycle * [%]	Periode [s-1]
# 129	1,67	0,3s / 0,3s	50	0,6
# 127	2,5	0,2s / 0,2s	50	0,4
# 132	5	0,1s / 0,1s	50	0,2
# 130	2	0,4s / 0,1s	80	0,5
# 128	2,5	0,3s / 0,1s	75	0,4

duty cycle (engl.) = Tastverhältnis

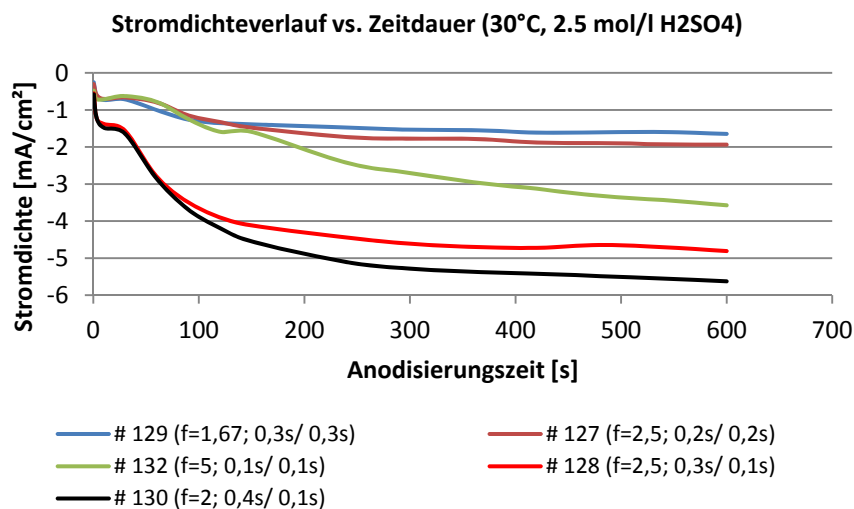


Abbildung 7: Stromdichte in Abhängigkeit der Pulsparameter im Laufe des Anodisierungsprozesses.

Die Abbildung 7 zeigt, dass die insgesamt an der Probe vorliegende Stromdichte mit zunehmender Frequenz (z.B. von 2,5 Hz auf 5 Hz) oder bei zunehmendem Tastverhältnis (z.B. von 50% auf 80%) ansteigt. Zudem wird bei einer Pulsfrequenz von 2,5 Hz (Probe #127) ein stationärer Kurvenverlauf schneller erreicht als z.B. bei einer Pulsfrequenz von 5 Hz (Probe #132).

Für die Erzeugung von stabilen, haftenden farbigen Oxidschichten hat sich in den durchgeführten Versuchsreihen eine Pulsfrequenz von $f = 2,5$ Hz mit Pulszeitdauern von 0,2s / 0,2s (E_{high} / E_{low}) als gut geeignet erwiesen.

Arbeitsbereich für die Anwendung von Strompulsen

Für die Vorversuche, die zum Auffinden von geeigneten Arbeitsparametern dienen, wurden auch die Angaben von zwei relevanten Veröffentlichungen - Liu et al. (1994) und Vasconcalos et al. (2005) – mit untersucht bzw. geprüft.

Die Autoren Liu et al. gaben als geeignete Arbeitsparameter zum Einfärben von Edelstahl 1.4301 folgende Daten an:

- Elektrolyt mit 2,5 Mol CrO_3 + 5 Mol H_2SO_4
- Elektrolyttemperatur: 75 °C
- Strompulse: -7,2 mA/cm² / +2,4 mA/cm²
- Pulsdauer: $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 3\text{s} / 1\text{s}$ bzw. 12s / 4s, Pulsfrequenz: 0,25 bzw. 0,0625 Hz⁻¹

Die Arbeitsgruppe um Vasconcalos. gaben als geeignete Arbeitsparameter zum Einfärben von Edelstahl vom Typ 1.4301 folgende Angaben:

- Elektrolyt mit 5 Mol H_2SO_4
- Elektrolyttemperatur: 50 °C
- Strompulse: -0,8 mA/cm² / +1,4 mA/cm²
- Pulsfrequenz: 0,4

In den am fem durchgeführten Versuchen haben sich folgende Pulsstromparameter als geeignet zum Einfärben von Edelstählen vom Typ 1.4301 und 1.4404 erwiesen:

- Elektrolyt mit 5 Mol H_2SO_4
- Elektrolyttemperatur: 50 °C
- Strompulse: -0,8 mA/cm² / +1,4 mA/cm² bzw. -0,9 mA/cm² / +1,3 mA/cm²
- Pulsdauer: $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 1\text{s} / 5\text{s}$ bzw. 0,5s / 2,5s, Pulsfrequenz: 0,16 bzw. 0,33 Hz⁻¹

6.2 Ergebnisse: Elektrochemisches Färben von Edelstahl (AP 3)

6.2.1 Einfärben von Probenblechen mittels Spannungspulsen

In den Versuchsreihen zum elektrochemischen Färben (Anodisierung) von elektropolierten Edelstahlblechen konnten prinzipiell folgende Farbtöne, teils in unterschiedlicher Farbtintensität, erzeugt werden:

- hellbraun - bronze
- braun - dunkelbraun
- stahlgrau - blau
- goldgelb
- satt gold
- rot - rotviolett
- violett - blau
- helles lindgrün

In der folgenden Abbildung 8 sind exemplarisch Probenbleche aus dem Werkstoff **1.4301** abgebildet, die mittels Spannungspulsen eingefärbt wurden.

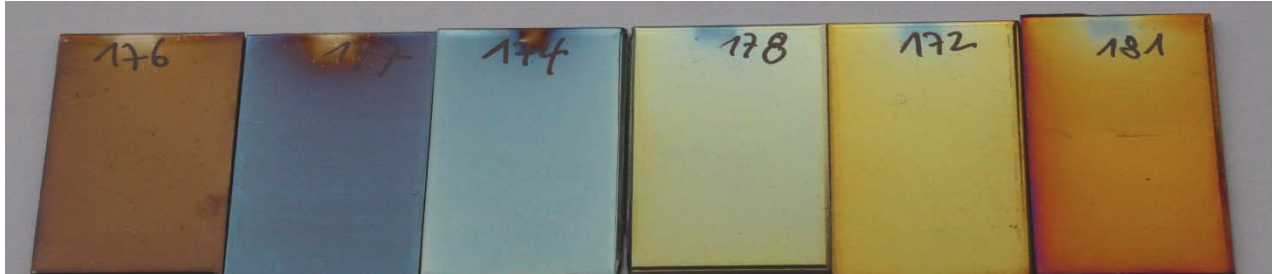


Abbildung 8: Farbtöne nach 20, 30, 40, 50, 60 und 70 min Anodisationszeit.

In der folgenden Abbildung 9 sind zum Vergleich Probenbleche aus dem Werkstoff **1.4404** abgebildet, die ebenfalls mittels Spannungspulsen eingefärbt wurden.

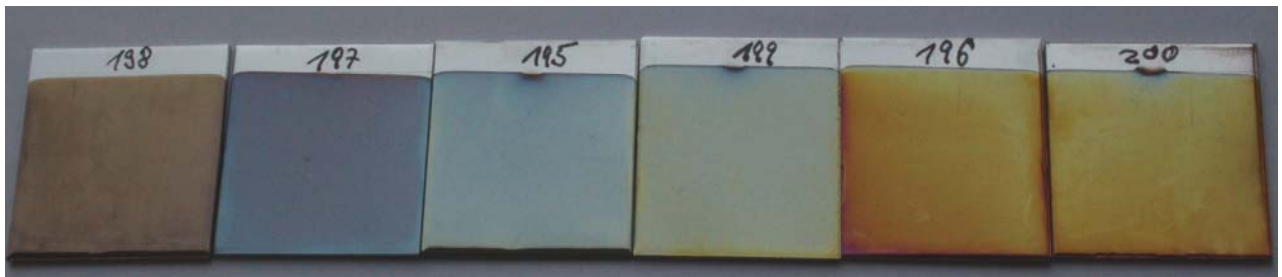


Abbildung 9: Farbtöne nach 20, 30, 40, 5 und 60 min Anodisationszeit.

Weitere Probenmuster mit den dazugehörigen Prozessparametern und ermittelten $L^*a^*b^*$ -Farbwerten sind im Anhang zu diesem Abschlussbericht aufgeführt.

6.2.2 Einfärben von Probenblechen mittels Strompuls

In Versuchsreihen mit Strompulsen konnten ebenfalls Probenbleche aus den Werkstoffen 1.4301 und 1.4404 elektrolytisch eingefärbt werden. Allerdings ist die Herstellung von Probenblechen mit einem über die ganze Probenfläche gleichmäßig verteilten Farbton hier schwieriger zu realisieren als mittels der Methode mit Spannungspulsen. Zusätzlich wird hier für die Erzeugung von farbigen Oxidschichten mit $T=50^{\circ}\text{C}$ eine höhere Elektrolyttemperatur benötigt im Vergleich zu $T=30^{\circ}\text{C}$ bei Anwendung von Spannungspulsen. Die Haft- und Wischbeständigkeit der farbigen Oxidschichten war bei einigen Probenmustern zudem deutlich geringer im Vergleich zu den Proben, die mittels zwei verschiedenen Spannungspulsen hergestellt wurden.

In der nachfolgenden Abb. 10 sind mittels Strompulse eingefärbte Probenbleche exemplarisch wiedergegeben.

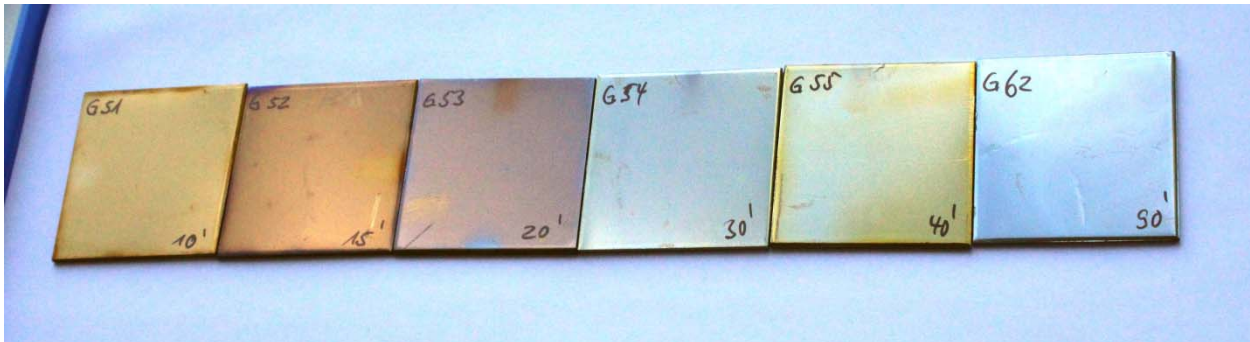


Abbildung 10: Farbtöne nach 10, 15, 20, 30, 40 und 90 min Anodisationszeit (Werkstoff: 1.4301).

6.3 Ergebnisse: Einfluss der Ausgangsqualität der Probenbleche (AP 4)

Zur Abklärung der Frage, welchen Einfluss die Bauteiloberfläche auf die Farbschichtqualität hat, wurden auch vergleichende Versuche an Edelstahlblechen mit unterschiedlicher Vorbehandlung (elektropoliert, geschliffen und gebeizt) durchgeführt. Die Prozessbedingungen für das Einfärben waren hierbei bei allen drei Probenblechvarianten gleich. In der folgenden Abbildung 10 sind exemplarisch Fotoaufnahmen von eingefärbten Probenblechen mit unterschiedlicher Ausgangsqualität der Probenoberfläche abgebildet. Die Probenbezeichnung EP steht hierbei für elektropolierte, G für gebeizte und GS für geschliffene Ausgangsqualität der Probenbleche. Mit elektropolierter und geschliffener Probenoberfläche ist eine gute Schichtqualität und Färbung möglich. Die gebeizten Probenbleche weisen offensichtlich eine zu raue und inhomogene Bauteiloberfläche (zu viele Oberflächendefekte) auf, die letztendlich nur zu einer streifigen - und auf die Fläche bezogen - unvollständigen Farbschichtbildung führt.

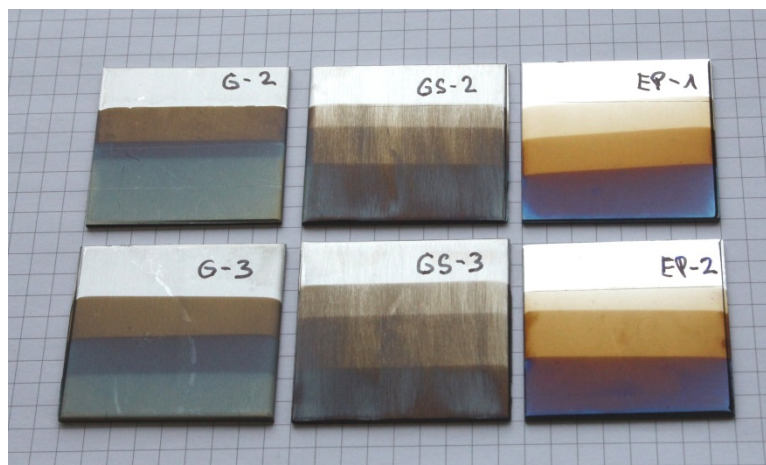


Abbildung 11: Vergleich von gefärbten Proben (1.4301) mit unterschiedlicher Ausgangsqualität bzw. Beschaffenheit der Blechoberfläche.

6.4 Ergebnisse: Farbmessung im L x A x B - Farbraum (AP 5)

In den weitergehenden Versuchen konnten vor allem mit folgenden Versuchsparametern vergleichsweise gute Einfärbe-Ergebnisse erreicht werden:

$E_{\text{low}} / E_{\text{high}}$:	-250 mV / + 1100 mV
Pulsfrequenz:	f = 2,5 Hz (0,2s / 0,2 s)
Säurekonzentration:	5 mol/ H ₂ SO ₄
Badtemperatur:	30 °C
Anodisationszeit:	20 min bis 100 min

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind für verschiedene Doppelproben (Werkstoff 1.4301) die messtechnisch ermittelten L*a*b*-Farbwerte exemplarisch gegenübergestellt.

Tabelle 2: *Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für Probenmuster in Abhängigkeit der Anodisationszeit.*

Farbton: braun	Farbton: violett-blau-braun	Farbton: stahlgrau-blau	Farbton: gelb	Farbton: goldgelb
t = 20 min	t = 30 min	t = 40 min	t = 50 min	t = 60 min
#168	#173	#171	#178	#172
L* = 50,4 a* = 7,0 b* = 31,9	L* = 37,4 a* = 6,1 b* = -10,1	L* = 54,4 a* = -5,7 b* = -8,5	L* = 64,1 a* = -5,7 b* = 16,6	L* = 61,0 a* = -1,6 b* = 41,3
#176	#177	#174	#179	#175
L* = 45,2 a* = 9,9 b* = 24,8	L* = 43,0 a* = 1,0 b* = -13,1	L* = 56,0 a* = -5,7 b* = -7,2	L* = 62,7 a* = -6,1 b* = 8,6	L* = 58,2 a* = 3,2 b* = 54,0

In der nachfolgenden Abbildung 11 sind die in Tabelle 2 angegebenen Werte jeweils in einem (quadratischen Teilausschnitt) des L*a*b*-Farbraumes zusätzlich dargestellt. Es sind die Farbwerte von jeweils zwei farbgleichen Probenmustern gegenübergestellt (z.B. Farbton braun: Vergleich von #168 mit #176). Ein Vergleich der entsprechenden L*a*b*-Diagramme zeigt, dass die Farbwertabweichung für die Doppelproben in einem vergleichsweise geringen Bereich liegt. Das hier angewandte Farbmessverfahren war somit gut geeignet, um die im Rahmen dieses Projektes hergestellten Farbtöne neutral zu charakterisieren und die „Farbton-Reproduzierbarkeit“ zu untersuchen und zu prüfen.

Weitere Probenfotos mit den dazugehörigen Prozessparametern und ermittelten L*a*b*-Farbwerten sind im Anhang zu diesem Abschlussbericht aufgeführt.

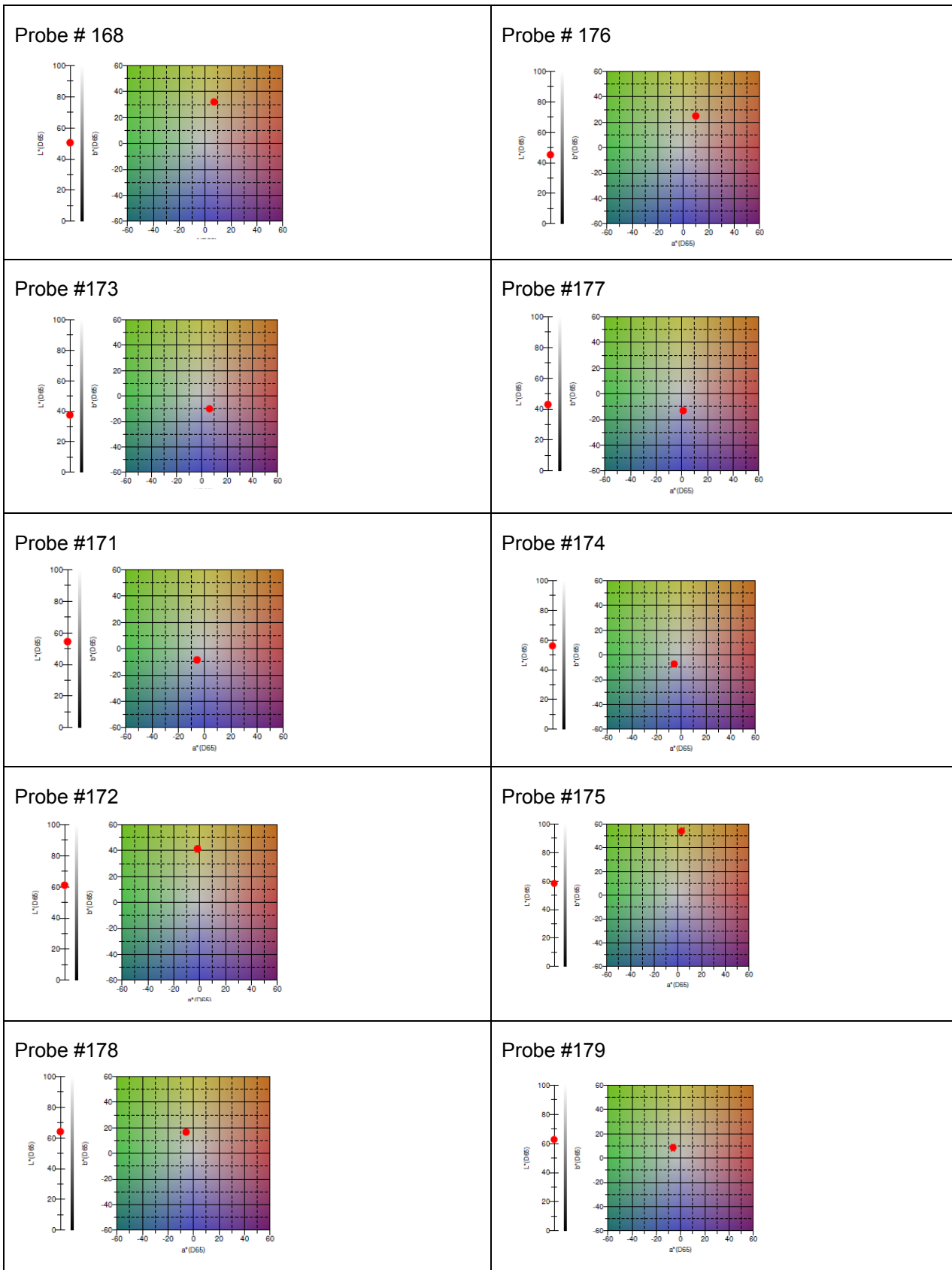


Abbildung 12: Darstellung der Farbmesswerte aus Tabelle 2 im $L^*a^*b^*$ -Farbraum.

6.5 Reproduzierbarkeit von Farbtönen (AP 7)

Im Rahmen des Projektes wurden auch gezielte Versuche zur Wiederholbarkeit von Farbtönen durchgeführt. In den folgenden Abbildungen 13-15 sind hierzu gefärbte Probenbleche exemplarisch abgebildet, die jeweils Doppelproben mit den Farbtönen dunkelbraun, stahlblau und gold (Abb. 12) zeigen, sowie Dreifachproben für den Farbton dunkelbraun mit Werkstoff 1.4301 (V2A) und Werkstoff 1.4404 (V4A). Da die Proben während des Färbens mit einfachen Klemmen mittig am oberen Rand kontaktiert wurden, ist hier die kreisförmige (teils anders farbige) Kontaktstelle auf den eingefärbten Probenblechen zusätzlich sichtbar.

Unter Berücksichtigung der technisch vergleichsweise einfach durchgeführten Färberversuche und einmaliger Spülung der frisch eingefärbten Probenbleche mit VE-Wasser konnte eine ausreichend gute Reproduzierbarkeit und Qualität erreicht werden.

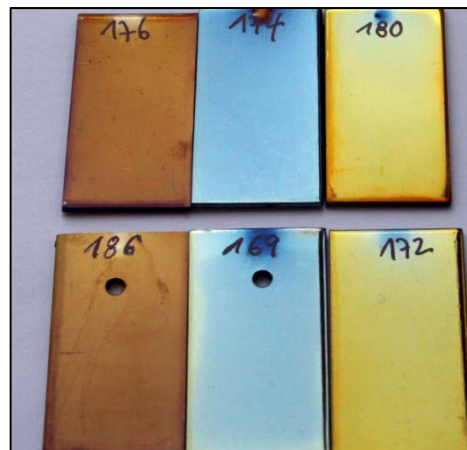


Abbildung 13: Reproduzierbarkeit von Farbtönen (braun, stahlblau, gold) auf Werkstoff 1.4301.



Abbildung 14: „Farbgleiche“ Probenmuster der Farbe braun ($t = 20 \text{ min}$) auf Werkstoff 1.4301.

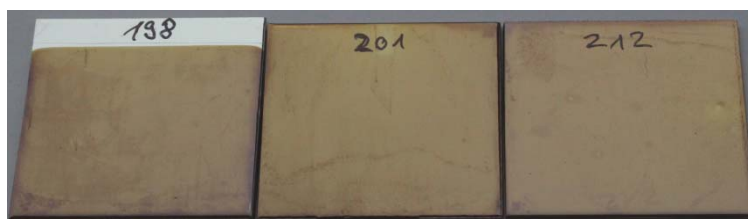


Abbildung 15: „Farbgleiche“ Probenmuster der Farbe braun ($t = 20 \text{ min}$) auf Werkstoff 1.4404.

6.6 Ergebnisse: Schichtdicke – GDOES-Messungen (AP 5)

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind exemplarisch die aus GDOES-Spektren abgeleiteten Schichtdicken für einige hergestellte Oxidschichten von ausgewählten Probenmustern exemplarisch zusammengestellt.

Tabelle 3: Abschätzung der Schichtdicke von eingefärbten Probenmustern.

Probe-Nr.	Frequenz	Bad-Temp.	Anod.-Zeit	H ₂ SO ₄ -Konz.	Erzeugter Farbton	abgeschätzte Oxidschichtdicke *
# 140 Ausgangsprobe	--	--	--	--	--	20 nm
# 145	5 Hz	30°C	15 min	2,5 mol/l	braun	40 nm
# 140	5 Hz	30°C	40 min	2,5 mol/l	dunkelbraun	65 nm
# 141	2,5 Hz	30°C	40 min	2,5 mol/l	goldgelb	135 nm
# 158	2,5 Hz	50°C	40 min	2,5 mol/l	violett-grünlich	350 nm
# 166	2,5 Hz	50°C	20 min	5,0 mol/l	dunkelbraun	55 nm

* Abgeschätzt aus den entsprechenden GDOES-Spektren (Genauigkeit: +/- 10%)

Die zur Tabelle 3 zugehörigen GDOES-Spektren sind im Anhang zu diesem Abschlussbericht aufgeführt.

6.7 Ergebnisse: Untersuchung der Oberflächentopographie (AP 5)

Die Materialoberflächen von gefärbten Probenmustern wurden in einem ersten Schritt fotografisch dokumentiert. Zusätzlich wurden an ausgewählten Proben REM-Untersuchungen zur Oberflächentopografie und -struktur der erzeugten Oxidschichten durchgeführt.

In der nachfolgenden Abbildung 16 ist exemplarisch die Oberflächenstruktur einer dunkelbraunen Oxidschicht nach dem neu entwickelten Verfahren (Bild links) der Oberflächenstruktur einer Probe nach dem INCO-Prozess gegenübergestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen zum einen, dass sich nach einer gewissen Behandlungszeit erwartungsgemäß eine spezifische porige Oxidstruktur an der Probenoberfläche ausbildet. Zum anderen zeigen die Aufnahmen, dass die Oxidstruktur der Probe nach dem neuen Verfahren eine deutlich stärker ausgeprägte Porenstruktur aufweist.

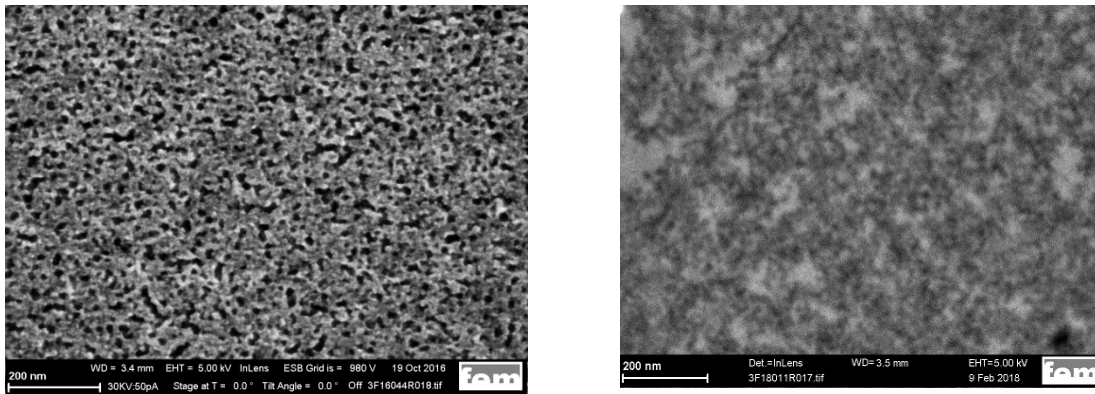


Abbildung 16: REM-Aufnahmen von farbigen Oxidschichten. Links: Dunkelbraune Oxidschicht mittels Spannungspulsen und neuem Verfahren; Rechts: Dunkelbraune Oxidschicht mittels INCO-Verfahren;

6.8 Ergebnisse: Stabilität der Schichten gegenüber Druckbelastung (AP5)

Beim INCO-Verfahren ist die Schicht gegen Druck empfindlich. Je dicker die Schicht umso empfindlicher wird diese. Als Abhilfe kann die Schicht durch einen elektrochemischen Härteschritt verfestigt werden. Durch gezieltes Verdichten der Schicht kann im Werk die ungewollte Verdichtung als Produktionsschritt durchgeführt werden, diese Farbänderung muss im Vorfeld kompensiert werden. Dies bedingt aber einen hohen Aufwand in der Fertigung. Relevant ist dies besonders für den Versand von flachen Bauteilen (Blechen). Diese dürfen nicht über ein gewisses Maß gestapelt werden, um bei der dynamischen Belastung beim Transport nicht über die Grenze belastet werden.

Stand INCO-Verfahren: Für ungehärtete Materialoberflächen gilt eine Grenze von 7 mm Stahl. Dies entspricht einer Stapellast von 0,006 kg/cm² respektive 5 Standardplatten a 1,5 mm wie sie im Fassadenbau eingesetzt werden. Für gehärtete Platten darf der zulässige Druck nicht über 1,0 kg/cm² erhöht werden, da sich sonst leichte Farbänderungen durch Verdichten der Oxidschicht ergeben.

Im Rahmen des Projektes wurden bei der Firma Henkel Bauteile nach der neuen elektrochemischen Färbemethode mit unterschiedlicher Färbung immer stärkeren Belastungen unterzogen. Nach dem der Prüfdruck bei einem Gewicht von 18,8 kg nicht mehr gesteigert werden konnte und auch die Verkleinerung der Prüffläche von 5 cm² auf 2 cm² den Versuchsaufbau durch zu starke Komprimierung des Prüfstempels nicht mehr reproduzierbar werden ließ, wurden die Versuche bei einer Druckbelastung von 9,4 kg/cm² beendet.

Eine Adaptierung des Versuchsaufbaus wurde nicht vorgenommen, die Relevanz ist für die Praxis in diesem Bereich nicht mehr gegeben ist.

Als Standardversandbündel ergibt sich ein Gewicht von ca. 1.000 kg auf EURO-Palette, dies ergibt eine Stapelhöhe von 128 mm Stahlplatten, sowie einer Druckbelastung der untersten Platte von 0,1 kg/cm². Im Versuch wurde daher bis zu einer Belastung des 90-Fachen des Erwartungswertes keine Veränderung der Schicht durch Druckbelastung festgestellt.

6.9 Ergebnisse: Reinigungs-/Wischbeständigkeit der Farbschichten (AP5)

Die am fem im Labormaßstab mittels Spannungspulsen eingefärbten Probenbleche wiesen direkt nach der Herstellung eine vergleichsweise gute Druck- und Wischbeständigkeit auf. Die mittels Strompulsen erzeugten Farbschichten dagegen waren direkt nach der Herstellung teils weniger gut wischbeständig als die Probenmuster, die mittels Spannungspulsen hergestellt wurden.

Bei der Firma Henkel wurde die Reinigungs-/Wischbeständigkeit von gold, braun bzw. bläulich-braun gefärbten Probenblechen, die mittels Strompulse erzeugt wurden, mit drei verschiedenen Typen von Wischtüchern (Pursept Wipes 111, TX409 Absorbond Wipers und Küchenrollenpapier) und vier verschiedenen Lösungen (Deionat, Aceton, 2-Propanol und Spülmittellösung) geprüft.



Abbildung 17: Links: Abrieb mit Küchenrolle + Deionat; Rechts: TX409 Absorbond Wipers + Deionat.



Abbildung 18: Links: Abrieb mit Küchenrolle + Aceton; Rechts: Abrieb mit Küchenrolle + 2-Propanol.

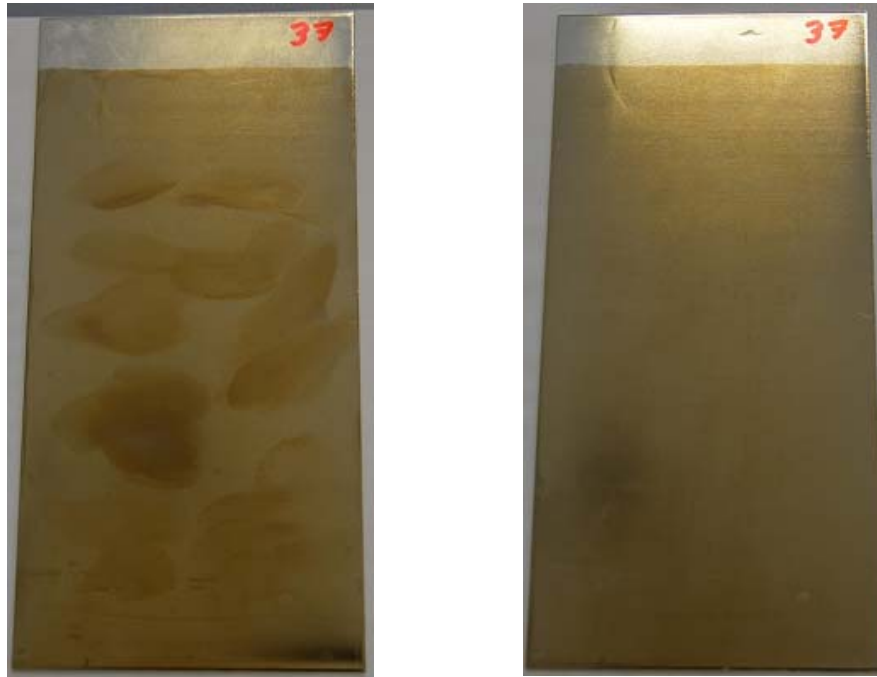


Abbildung 19: Links: vor Reinigung; Rechts Reinigung mit Küchenrolle + Spülmittellösung.

Bei den getesteten Wischtüchern entstand je nach Qualität der Farbschicht Abrieb am Wischtuch und teilweise Abriebspuren an der Oberfläche der untersuchten Musterplatten. Die Versuche zeigten aber auch, dass Fingerabdrücke auf den braunen und goldfarbigen Musterplatten nahezu vollständig entfernt werden können.

6.10 Ergebnisse: Bewertung des Lochfraßpotentials (AP 5)

Für die von der Firma Henkel durchgeführten Messungen wurden eingefärbte Probenbleche vom fem verwendet, an denen weitere ergänzende Untersuchungen durchgeführt wurden (z.B. GDOES). In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse für die Potentialbestimmungen zusammengefasst.

Tabelle 4: Bestimmung des Lochfraßpotentials von Probenmustern (mit Parametern für das Färben).

Proben-Nr.	Färbezeit	Oxid-schichtdicke	Werkstoff	Spannungspulse	Ergebnis der Potential-Messungen
177	30 min	80 - 90 nm	1,4301	-250/1100mV	0,592 V
174	40 min	90 - 100 nm	1,4301	-250/1100mV	0,134 V
178	50 min	150 - 160 nm	1,4301	-250/1100mV	0,232 V
172	60 min	140 - 150 nm	1,4301	-250/1100mV	0,486 V

Aus den vorliegenden, stark streuenden Messwerten konnte bislang kein Zusammenhang zwischen den Arbeitsparametern für das Färben der Proben, der erzeugten Oxid-schichtdicke und des gemessenen Korrosionspotentials abgeleitet werden.

6.11 Ergebnisse: Metalleanreicherung im Elektrolyten (AP 6)

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind exemplarisch die chemisch-analytisch ermittelten Metallkonzentrationen von den drei wichtigsten Legierungshauptbestandteilen Eisen (Fe), Chrom (Cr) und Nickel (Ni), die nach einer gewissen Anzahl an elektrochemischen Färbeversuchen (Anodisierungsversuche) aus den gefärbten Probenblechen (Werkstoff 1.4301) während des Prozesses abgegeben wurden, zusammengestellt.

Tabelle 5: Metallkonzentration im Elektrolyten in Abhängigkeit der Einsatzzeit (fem).

Proben-Nummer	Anodisationszeit [min]	Metalleanreicherung Gehalt an Metallionen im Elektrolyten in [mg/l]		
		Fe	Cr	Ni
#90 bis #97	145	190	48	21
#98 bis #103	290	240	60	26
#104 bis #110	580	660	170	73

Elektrolytsystem: $V = 0,9$ Liter, $2,5$ mol/l H_2SO_4 , $T = 30^\circ C$, Rührung mit 100 rpm, Probenfläche: 32 cm²
Anodisierte Fläche insgesamt (Probe #90 bis #110): 672 cm²

Bei der Firma Henkel wurde im Rahmen der Technikumsversuche nach mehreren Färbeversuchen die Metalleanreicherung in den Prozesslösungen in Abhängigkeit der Einsatzzeit ermittelt. Ergebnisse der Fa. Henkel sind in der folgenden Abbildung 17 wiedergegeben. Des Weiteren konnte zu keinem Zeitpunkt in den untersuchten Elektrolytlösungen sechswertige Chrom-Ionen bei einer Nachweisgrenze von 1 mg/L nachgewiesen werden.

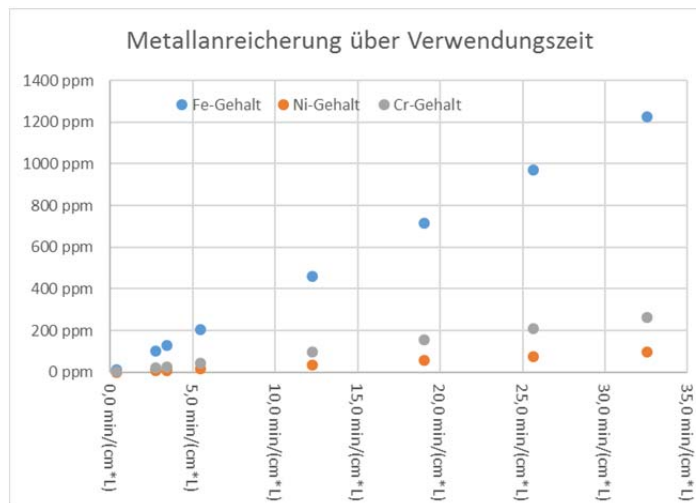


Abbildung 20: Metallanreicherung in Abhängigkeit der Einsatzzeit des Elektrolyten (Fa. Henkel).

7 Ergebnisse: Färbeversuche unter praxisnahen Bedingungen (AP7)

Im Rahmen des Projektes wurde entsprechend dem Arbeitspaket AP7 von der Firma Henkel praxisnahe Versuchsreihen zum Einfärben von Edelstahlblechen (1.4301) - vor allem mittels der Strompulsmethode - durchgeführt. Hierzu wurden u.a. Probenbleche mit den Abmaßen von 160 mm x 100 mm x 1,5 mm bzw. 100 mm x 50 mm x 1,5 mm verwendet. Bei diesen Versuchen wurde vor allem beabsichtigt, die Farbtöne braun und gold reproduzierbar herzustellen. Die Strompulsmethode wurde von der Firma Henkel bevorzugt getestet, da in der betrieblichen Praxis ein gepulster Strom (Rechteckpulse zwischen anodisch/kathodischem Strom) anwendungsfreundlicher ist als die Anwendung von Spannungspulsen bezogen auf eine im System integrierte Referenzelektrode mit konstantem Bezugspotential (hier: AgCl/Ag-Bezugselektrode).

Zusätzlich zu den Laborversuchen am fem wurde bei der Firma Henkel auch versucht, mehrere Probenmuster gleichzeitig zu färben. Hierzu wurde ein spezieller Probenhalter angefertigt, der es ermöglichte, bis zu 5 Proben (160 mm x 100 mm x 1,5 mm) gleichzeitig zu färben. In der folgenden Abbildung 22 ist der Probenhalter mit 5 Probenblechen und entsprechenden Gegenelektrodenblechen abgebildet.

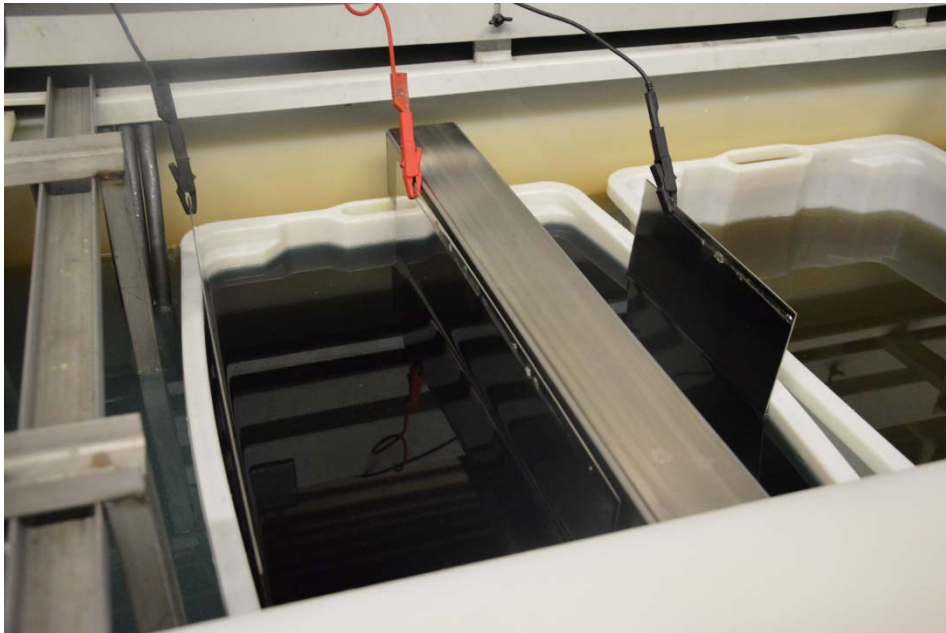


Abbildung 21: Mehrere Elektrolytbehälter zum elektrolytischen Färben von Musterplatten (Fa. Henkel).

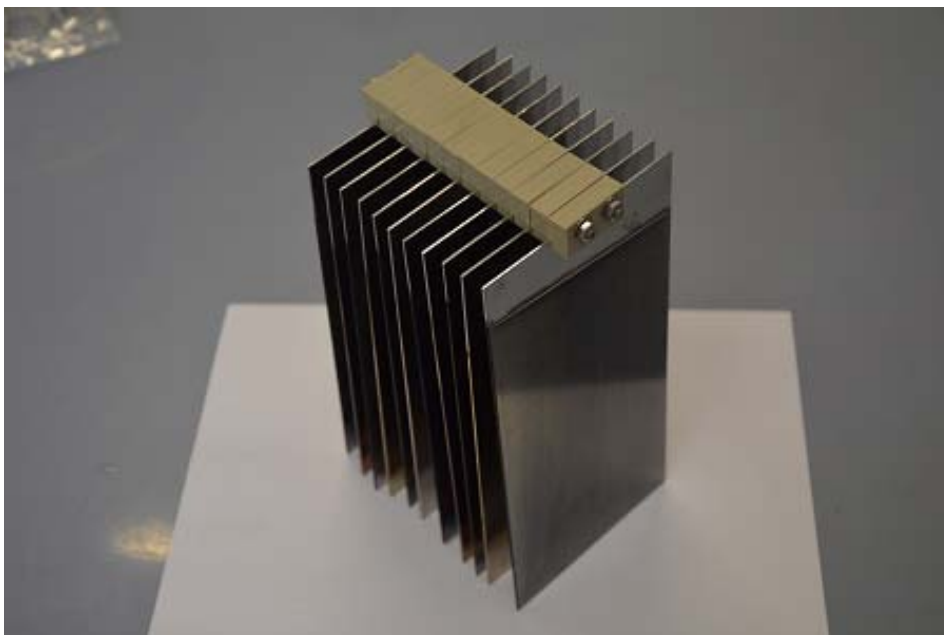


Abbildung 22: Probenhalter mit 5 Probenblechen alternierend mit 6 Gegenelektroden (Fa. Henkel).

In den verschiedenen Versuchsreihen mit 5 parallelen Blechen waren einzelne Musterplatten verschieden intensiv gefärbt, was auf eine unterschiedliche Stromverteilung über die gesamte Probenblechgröße hinweist. Farbverläufe aufgrund von Schichtdickenunterschiede im Randbereich konnten nicht festgestellt werden.

In der folgenden Abbildung 23 ist eine Serie Probenbleche mit dem Farbton gold abgebildet. In dieser Serie wurde eine ausreichend gute Reproduzierbarkeit des Farbtons erreicht.



Abbildung 23: Vergleich von 5 gleichzeitig eingefärbten Edelstahlblechen – Vorderseite (Fa. Henkel).



Abbildung 24: Vergleich von 5 gleichzeitig eingefärbten Edelstahlblechen – Rückseite (Fa. Henkel).

In der betrieblichen Praxis wäre es von großem Vorteil, wenn auch gewinkelte oder geschweißte Edelstahlbauteile gleichmäßig eingefärbt werden könnten. Daher wurden bei der Firma Henkel Färbeversuche an abgewinkelten Edelstahlblechen und an geschweißten Edelstahlblechen durchgeführt.

In den folgenden Abbildungen 25-26 ist ein geknicktes Musterbleche exemplarisch abgebildet, das elektrolytisch mit dem neuen Verfahren eingefärbt wurde. Es ist sowohl die äußere als auch die innere Hälfte der abgewinkelten Bleches abgebildet.

In den nachfolgenden Abbildungen 27-28 ist eine Musterplatte aus zwei aneinander geschweißten Dreiecksblechen abgebildet (zwei verschiedene Werkstoffe). Das Blech und die Schweißnaht wurden vor dem Einfärben elektropoliert.

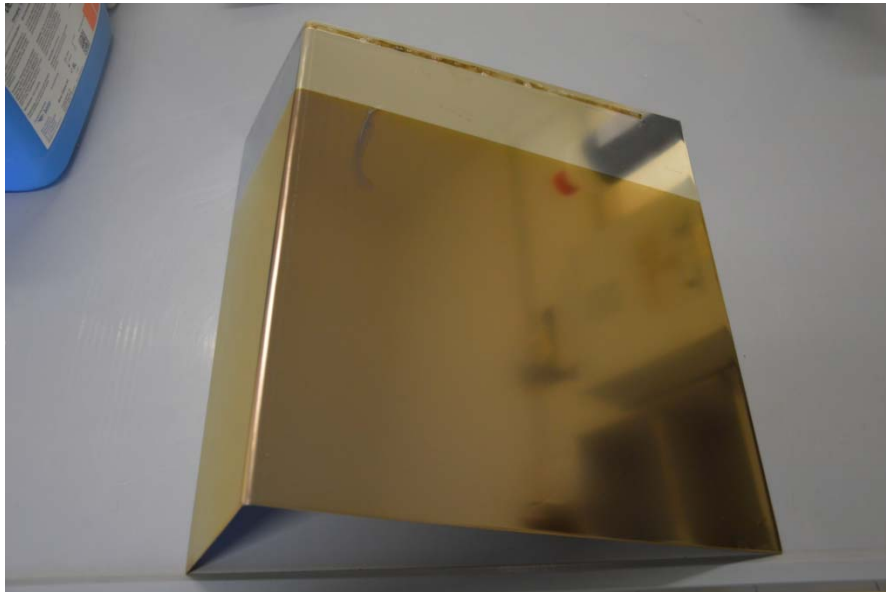


Abbildung 25: Ansicht geknickte Musterplatte, 20 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).

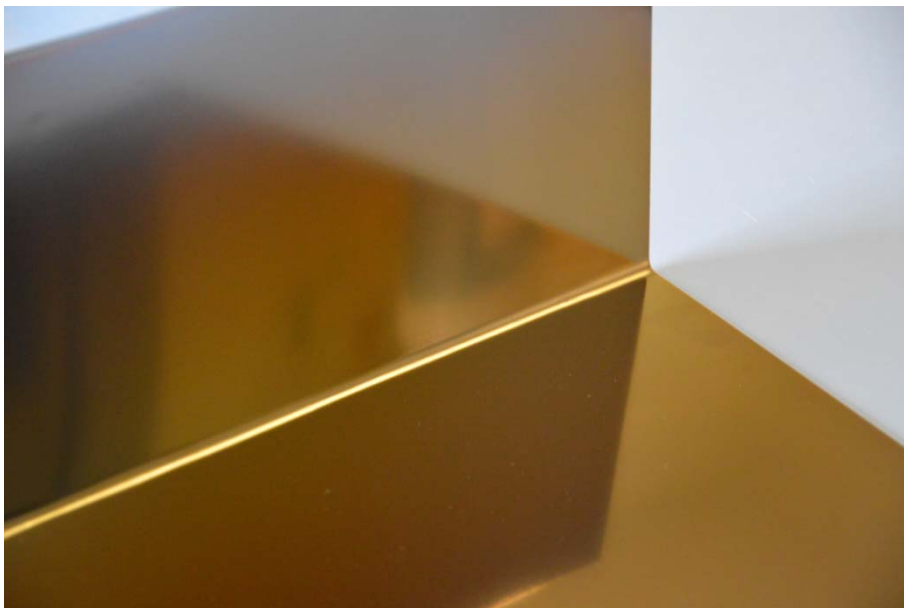


Abbildung 26: Ansicht geknickte Musterplatte, 20 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).



Abbildung 27: Musterplatte aus 2 Werkstoffen mit Schweißnaht vor Färbeprozess (Fa. Henkel).

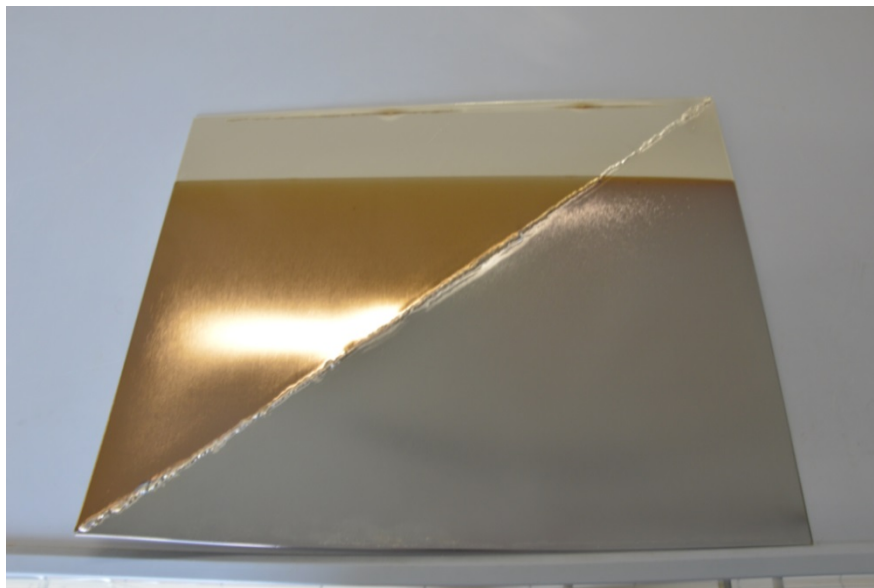


Abbildung 28: Musterplatte aus 2 Werkstoffen mit Schweißnaht nach Färbeprozess (Fa. Henkel).

In den Abbildungen 29-30 ist zusätzlich eine Musterplatte abgebildet, die aus zwei aneinander geschweißte Bleche besteht, die bereits partiell eingefärbt waren. Diese Musterplatte wurde nach dem Zusammenschweißen elektropoliert und anschließend mittels Spannungspulsen elektrolytisch eingefärbt.



Abbildung 29: *Geschweißte Musterplatte mit Schweißnaht vor Färbeprozess (Fa. Henkel).*

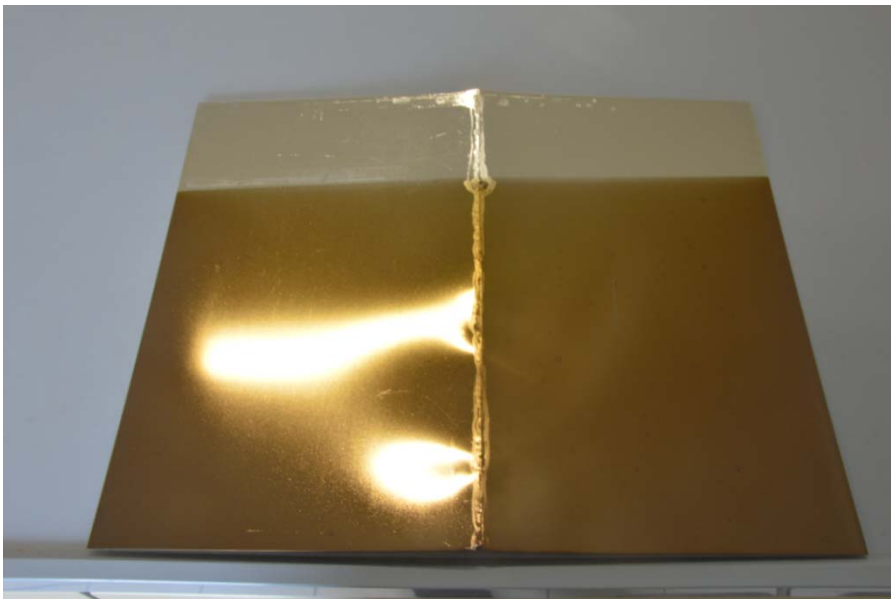


Abbildung 30: *Elektropolierte Musterplatte mit Schweißnaht nach Färbeprozess (Fa. Henkel).*

Weitere Probenmuster aus unterschiedlichen Versuchsreihen bei der Fa. Henkel sind im Anhang zu diesem Abschlussbericht aufgeführt.

Für die betriebliche Praxis ist es ebenfalls von großem Interesse, wie sich die Farbgebung für den Betrachter verhält, wenn die Bearbeitung nicht unter idealen Laborbedingungen erfolgt. Hierzu wurden folgende Versuche durchgeführt:

Wie verhalten sich nicht-gerade bzw. gewölbte Bauteilflächen (hier ist der Abstand der Bauteiloberfläche nicht überall gleich zur Gegenelektrode) hinsichtlich der Oxidschichtdicke bzw. dem Farbempfinden bei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln?



Abbildung 31: *Betrachtungstest von Proben: Eingefärbte (50 min) 1/4-Stück-Halbschal (Fa. Henkel).*

In Abbildung 31 ist erkennbar, dass bei den Farben braun bis blau (= ersten Farbtöne, die beim Färben auftreten) der Abstand zwischen Bauteil und Gegenelektrode keine bis minimale Abweichungen im Farbton produziert. Die Abweichungen sind hier kleiner als die Unterschiede in den Betrachtungswinkeln. Dies fällt besonders bei den runden Teilen auf.

8 Ökologisch-ökonomische Bewertung des neuen Prozesses

Ökologische Betrachtung

Für den neuen, elektrolytischen Färbeprozess kann bei der Herstellung der Chemie (Ansatzlösungen) komplett auf Cr(VI) verzichtet werden. In dieser Hinsicht gibt es keine potentiellen Gefahrenpotentiale für die Mitarbeiter durch mögliche Unfälle oder Havarien bei Herstellung, Transport und Verwendung von Chromverbindungen.

Des Weiteren fallen auch alle potentiellen Gefahren einer unbeabsichtigten Freisetzung in die Umwelt weg, sowie Kleinstmengen aus Spülwässern, die zwar den Gesetzen entsprechen - Cr(VI) - Gehalt: < 0,1mg/l - aber eine schwache Kontamination aufweisen.

Das neu entwickelte elektrolytische Färbeverfahren würde daher im Vergleich zur konventionellen Chrom-Chemie (INCO-Verfahren) eine deutliche Verbesserung hinsichtlich dem Arbeits- und Umweltschutz darstellen.

Ökonomische Betrachtung

Unter Berücksichtigung aller Kosten von der Herstellung (Ansatz aus den Rohchemikalien) bis zur Entsorgung der verbrauchten Lösungen würde sich im Vergleich zum INCO-Verfahren ein Kostenvorteil von bis zu 50 % pro Flächeneinheit ergeben.

Für die Abschätzung wurden nachfolgende betriebsrelevante Positionen berücksichtigt:

- Chemikalienkosten
- Personalkosten/Zeitaufwand für die Herstellung der Prozesslösungen
- Verdampfungsverluste von Prozesslösungen
- Rückführung von Spülwasser zur Kompensation von Verdampfungsverlusten
- Schöpfverluste
- Chemischer Verbrauch
- Aufarbeitung der Spülwässer
- Entsorgungskosten für die Prozesschemie

Folgende Positionen wurden nicht direkt in die Berechnung aufgenommen, da sie einer großen Schwankung unterliegen können oder nicht direkt quantifiziert werden können:

- Heizkosten für Bäder
- Wärmeverluste über Absaugung
- Gesundheitsuntersuchungen für die Mitarbeiter
- Allgemeiner Mehraufwand für giftige Chemikalien (wie Genehmigungen, Inventuren, ...)
- Unterschiedliche Auslegungen von Elektrolytbehältern und Behältermaterial
- Equipment für die Stromquellen (Galvano-/ Potentiostat, Referenzelektrode, ...)

In der folgenden Tabelle 6 ist eine Kostenaufstellung für die betrieblichen Herstellkosten für den Farbton gold für eine Tafel aus Edelstahl mit den Abmaßen 1 m x 1 m gemäß dem konventionellen und dem neuen Färbeverfahren aufgeführt.

Tabelle 6: Metallkonzentration im Elektrolyten in Abhängigkeit der Einsatzzeit (fem).

Herstellungskosten normiert auf eine Tafel 1m x 1m in Farbton gold			
	HC 3000		HE DBU
Badgröße	1000 l		1000 l
Dichte Elektrolyt	1,4688 g/cm ³		1,3300 g/cm ³
Einkaufspreis Rohchemie	€ 948,14		€ 399,00
Arbeitszeit pro Ansatz	€ 520,00		€ 260,00
Entsorgung	€ 1.090,58		€ 339,15
Kosten/kg	€ 1,74		€ 0,75
Kosten	€ 2.558,72		€ 998,15
Schöpfverluste			
Dichte Elektrolyt	1,4688 g/cm ³		1,3300 g/cm ³
Bearbeitete Oberfläche	10000 cm ²		10000 cm ²
Kathoden/Anodenfläche	2		2
Elektrolytaustrag (spülen)	14,54 g/dm ²		11,17 g/dm ²
Rückführung Spülwasser	50 %		0 %
Verluste in das Spülwasser	727,06 g		1117,20 g
Entsorgungskosten Spülwasser	€ 0,29		€ 0,28
Chemischer Verbrauch			
Lösungsverbrauch/m ²	54,5 g		19,5 g
Verwendbarkeit bis	50%		99%
Chemischer Verbrauch	109,00 g		195,00 g
Zusammenfassung			
Verlust gesamt pro Tafel 1m ²	836,06 g		1267,20 g
Kosten	€ 1,75		€ 1,27
Chrom(VI) -Verbrauch	99,61 g		0,00 g

Anmerkung:

HC 3000 – konventioneller Prozess bei der Firma Henkel;

HE DBU – neu entwickeltes elektrolytisches Verfahren;

9 Öffentlichkeitsarbeit/Veröffentlichungen/Vorträge

Homepage-Hinweis

Das F&E-Vorhaben, die anvisierten Projektziele und wichtige Zwischenergebnisse wurden während der Projektlaufzeit auf der Homepage des fem vorgestellt (ab 2017).

fem-Seminar

In der ersten Projekthälfte wurde das F&E-Vorhaben, die anvisierten Projektziele und erste Zwischenergebnisse auf einem hausinternen, öffentlichen Freitagssseminar (09.12.2016) einem interessierten Fachpublikum vorgestellt und diskutiert.

Veröffentlichung

Nach Abschluss des Projektes ist es vorgesehen, die wichtigsten F&E-Ergebnisse des Forschungsvorhabens in einem Fachartikel im Jahrbuch Oberflächentechnik 2018 (Leuze Verlag) zu veröffentlichen.

Vorträge

Für die ZVO-Oberflächentage 2018 in Leipzig (19.09.-21.09.2018) wurde ein Vortrag erfolgreich eingereicht, in dem die Abschlussergebnisse des Forschungsvorhabens einem breiten Fachpublikum vorgestellt werden.

10 Fazit und Ausblick

Die anvisierten Projektziele wurden entsprechend dem Arbeits- und Zeitplan von den Projektpartnern erreicht.

Die im Rahmen des Projektes durchgeführten Färbeversuche und Materialuntersuchungen zeigten, dass mit einem einfachen schwefelsäurehaltigen Elektrolyten und gleichzeitiger Anwendung von speziellen Strom- oder Spannungspulsen Edelstähle vom Werkstofftyp 1.4301 und 1.4404 elektrochemisch eingefärbt werden können.

In den durchgeführten Versuchsreihen konnten verschiedene Farbtöne reproduzierbar und teils mit guter Haftfestigkeit und Druckbeständigkeit auf Probenblechen hergestellt werden.

Die besten Ergebnisse wurden mit einem Elektrolyten mit 5 mol/l H_2SO_4 , einer Badtemperatur von 30°C, leichter Badrührung und einer Spannungspulsabfolge von E_{low} von -200/-300 mV und einem E_{high} von +1.000/+1.300 mV erzielt. Eine Farbtondrift kann generell erreicht werden, wenn die Badtemperatur erhöht wird, die Säurekonzentration erniedrigt oder die Pulsparameter Frequenz und/oder Einzel-pulszeitdauer verändert wird. Bei einer Badtemperatur von 70°C oder bei E_{high} von über +1.500 mV entstehen offensichtlich keine stabilen Oxidschichten mehr. Die farbigen Oxidfilme wurden dann auf dem elektropoliertem Probenblech matt und/oder waren nicht mehr haftfest auf der Substratoberfläche. Bei einer zu langen Pulszeitdauer für den E_{high} - Puls polarisierte die Probenoberfläche deutlich, was zu einer stark erhöhten Stromdichte (→ Strombedarf) führte, die hier nicht gewünscht war.

Die Metallanreicherung an Fe, Ni und Cr in den gebrauchten Elektrolytlösungen durch Anodisation der Blechproben entspricht der von konventionellen Elektrolyten. Ein gewisser Grad an Metallanreicherung in den schwefelsäurehaltigen Grundelektrolyten ist für die Anodisation sogar erwünscht, da für die Bildung der farbigen Oxidschichten eine gewisse Konzentration an Metallionen an der Grenzfläche Blechoberfläche/Elektrolyt benötigt wird. Bei der Firma Henkel konnte in den chemischen Analysen von gebrauchten Prozesslösungen (Elektrolyten) keine Chrom(VI)-Ionen in umweltrelevanten Gehalten nachgewiesen werden. Das Ansetzen, Lagern und Entsorgen des neuen Elektrolyten wäre bei einem betrieblichen Einsatz mit einem deutlich geringeren Aufwand für Arbeitssicherheit und Umweltschutz verbunden.

Unter praxisnahen Bedingungen konnten bei der Firma Henkel verschiedene Farbtöne (z.B. die Farbtöne dunkelbraun und gold) auf Edelstahlblechen dargestellt werden. Allerdings gibt es bei der Anwendung von Strompulsen beim gleichzeitigen Färben von mehreren Blechen teilweise leichte Farbtonunterschiede zwischen benachbarten Probenblechen oder zwischen Vorder- und Rückseite eines Probenbleches, deren Ursache im Rahmen dieses Projektes nicht vollständig ermittelt werden konnte.

Für eine mögliche zukünftige betriebliche Anwendung des neu entwickelten elektrolytischen Färbeverfahrens muss in weiteren betriebsnahen Untersuchungen abgeklärt werden, ob das elektrolytische Verfahren mittels Spannungspulsen (3-Elektrodenanordnung mit separater Bezugs Elektrode im Elektrolytsystem) unter Berücksichtigung von Faktoren, die sich aus Kosten-, Anlagentechnik- und Qualitätsgründen ergeben können, das besser umsetzbare Verfahren im Vergleich zur Verfahrensvariante mittels Strompulsen darstellen würde.

Dipl.-Ing. Benedikt Henkel
Projektkoordinator

Dr. Reinhard Böck
Projektleiter Forschungsstelle fem

Glossar

i	= Stromdichte [mA/cm^2]
mol/l	= Stoffkonzentration
s_d	= Probenblechstärke; Schichtdicke
t	= Versuchszeit/Abscheidezeit [min]
T	= Elektrolyt-/Versuchstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
U_A	= Anodisierungsspannung [V]
v	= Vorschubgeschwindigkeit im Voltammetrieexperiment in [mV/s]
duty cycle	= Pulse bestehen aus einem hohen Peak („Pulsdach“) und einem niedrigeren Peak („Pulsboden“). Das Tastverhältnis (duty cycle) ist das zeitliche Verhältnis von Pulsdauer zu Pulsperiode. Das Tastverhältnis wird als dimensionslose Zahl in Prozent angegeben und kann zwischen 0 % und 100 % liegen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Zhang, J. Chen, Y. Qiao und C. Cao: The growth mechanism of the coloured passive film formed on 304 stainless steel in sulfuric solution without Cr^{6+} ion by using A.V. passivation, *Trans Inst. Met. Fin.*, 77 (3) (1999), S. 106-107
- [2] K. Ogura, W. Lou und M. Nakayama: Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan, *Electrochim. Acta* 41 (18) (1996) 2849-2853
- [3] R. Conrado, N. Bocchi, R.C. Rocha-Filho und S.R. Biaggio: Corrosion resistance of coloured films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) S. 2417-2424
- [4] Euro Inox (Hg.): Edelstahl Rostfrei: Oberflächen im Bauwesen; Reihe Bauwesen, Band 1; <http://www.euro-inox.org>
- [5] J. Zhang, L. Yan, Y. Qiao, C. Cao, J. Zhang und G.-D. Zhou: A „green“ process for colouring stainless steel, *Trans Inst. Met. Fin.*, 83 (2) (2005), S. 95-98
- [6] Euro Inox (Hg.): Merkblatt 976. Farbiger nichtrostender Stahl; <http://www.euro-inox.org>
- [7] T.E. Evans, A.C. Hart, H. James und V.A. Smith: A new process for colouring stainless steel, *Trans Inst. Met. Fin.*, 50 (1972), S. 77-79
- [8] Verfahrensbeschreibung Henkel HC3000, Fa. Henkel Beiz- und Elektropolieretechnik GmbH & CoKG
- [9] K. Ogura, K. Sakurai und S. Uehara: Room temperature coloration of stainless steel by alternating potential pulse method, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (3) (1994), S. 648-651
- [10] K.O. Vasconcelos, N. Bocchi, R.C. Rocha-Filho und S.R. Biaggio: An environmentally friendly and practical method for obtaining color on stainless steel by interference, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (11) (2005) S. B491-B494
- [11] S. Fujimoto, T. Shibata, K. Wada und T. Tsutae: *Corros. Sci.*, 35 (1993) S. 147
- [12] S. Fujimoto und T. Shibata: *Mater. Sci. Forum*, 185-188 (1995) S. 741
- [13] Internet-Veröffentlichung: Hans Brümmer: Einige Grundbegriffe der Farbenlehre, der Farbensysteme und des Farbmanagements;
- [14] R. Schuster et al.: AiF Abschlussbericht 15087 N, Januar 2010



ANHANG

Chromfreies Einfärben von Edelstahlbauteilen

INHALTSVERZEICHNIS

1	Fotodokumentation und L*a*b - Farbmessungen	4
1.1	EINFÄRZEN MITTELS SPANNUNGSPULSE	4
1.2	EINFÄRZEN MITTELS STROMPULSE	10
1.3	EINFÄRZEN VON MUSTERPLATTEN BEI DER FIRMA HENKEL	12
2	Ergebnisse zur Bestimmung der Oxidschichtdicke (GDOES)	22
3	REM-Untersuchung der Oberflächentopographie	27

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	Farbtöne nach 20, 30, 40, 50, 60 und 70 min Anodisationszeit	4
Abbildung 2:	Farbtöne nach 20, 40, 60, 80, 90 und 100 min Anodisationszeit	5
Abbildung 3:	Farbtöne nach 70, 80, 90, 100 und 110 min Anodisationszeit	6
Abbildung 4:	Farbgleiche Probenmuster der Farbe „braun“ (t = 20 min)	6
Abbildung 5:	Versuche zur Reproduzierbarkeit von Farbtönen (braun, stahlblau, goldgelb)	7
Abbildung 6:	Farbtöne nach 20, 30, 40, 50, 60 und 60 min Anodisation mit den o.g. Prozessparametern	8
Abbildung 7:	Farbtöne nach 20, 40, 60, 80, 100 und 120 min Anodisationszeit	8
Abbildung 8:	Übersicht: Farbtöne nach 20 bis 120 min Anodisationszeit mit dem Werkstoff 1.4404	9
Abbildung 9:	Farbtöne nach 10, 15, 20, 30, 40 und 90 min Anodisationszeit (Werkstoff 1.4301)	10
Abbildung 10:	Farbtöne nach 10, 20, 40, 90 und 120 min Anodisationszeit (Werkstoff: 1.4301)	11
Abbildung 11:	Versuchsserie 1 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Vorderseite	13
Abbildung 12:	Versuchsserie 1 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Rückseite	13
Abbildung 13:	Versuchsserie 2 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Vorderseite	14
Abbildung 14:	Versuchsserie 2 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Rückseite	14
Abbildung 15:	Versuchsserie 3 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Vorderseite	15
Abbildung 16:	Versuchsserie 3 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Rückseite	15
Abbildung 17:	L*a*b - Messwerte für Musterplatten aus Serie 1-4 (Vorderseite) – Farbton braun	16
Abbildung 18:	L*a*b - Messwerte für Musterplatten aus Serie 1-4 (Rückseite) – Farbton braun	16
Abbildung 19:	Ansicht geknickte Musterplatte nach 20 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel)	17
Abbildung 20:	Ansicht geknickte Musterplatte nach 20 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel)	17
Abbildung 21:	Ansicht geknickte Musterplatte nach 40 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel)	18
Abbildung 22:	Ansicht geknickte Musterplatte nach 40 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel)	18
Abbildung 23:	Ansicht geknickte Musterplatte nach 50 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel)	19
Abbildung 24:	Ansicht geknickte Musterplatte nach 50 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel)	19
Abbildung 25:	Musterplatte nach 20 min Färben und 0,25 % Fe im Elektrolyten (Fa. Henkel)	20
Abbildung 26:	Musterplatte nach 20 min Färben und 0,5 % Fe im Elektrolyten (Fa. Henkel)	20
Abbildung 27:	Musterplatte nach 20 min Färben und 0,75 % Fe im Elektrolyten (Fa. Henkel)	21
Abbildung 28:	Musterplatte nach 20 min Färben und 1 % Fe im Elektrolyten (Fa. Henkel)	21
Abbildung 29:	GDOES-Spektren der Proben #168, #171 und #172	23
Abbildung 30:	GDOES-Spektren der Proben #180, #182 und #191 (Werkstoff 1.4301)	24
Abbildung 31:	GDOES-Spektren der Proben #201, #213 und #206 (Werkstoff 1.4404)	25
Abbildung 32:	GDOES-Spektren der Proben #202, #203 und #204 (Werkstoff 1.4404)	26
Abbildung 33:	REM-Aufnahmen von verschiedenen farbigen Oxidoberflächen	27
Abbildung 34:	Exemplarische REM-Aufnahmen von verschiedenen, farbigen Oxidoberflächen	28

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abb.1.....	4
Tabelle 2: Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für die Probenmuster aus Abb. 1 in Abhängigkeit der Zeit t.....	4
Tabelle 3: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 2.....	5
Tabelle 4: Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für die o.g. Probenmuster in Abhängigkeit von der Zeit t.....	5
Tabelle 5: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 3.....	6
Tabelle 6: Variation der Farbwerte für mehrere „farbgleiche“ Probenmuster aus Abb. 4 (ES 1.4301).....	6
Tabelle 7: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 5. (Versuche zur Reproduzierbarkeit ...	7
Tabelle 8: Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für die Probenmuster aus Tabelle 7.....	7
Tabelle 9: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 6 (Werkstoff 1.4404).....	8
Tabelle 10: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 7 (Werkstoff 1.4404).....	8
Tabelle 11: Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für die Probenmuster (1.4404) aus Abbildung 8.....	9
Tabelle 12: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 9.....	10
Tabelle 13: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 10.....	11
Tabelle 14: Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung mittels GDOES für ausgewählte Proben.....	22

1 Fotodokumentation und L*a*b - Farbmessungen

1.1 Einfärben mittels Spannungspulse

Auf den folgenden Seiten wird eine Fotodokumentation von ausgewählten Probenmustern wiedergegeben, die mittels Spannungspulsen eingefärbt wurden.

Werkstoff 1.4301

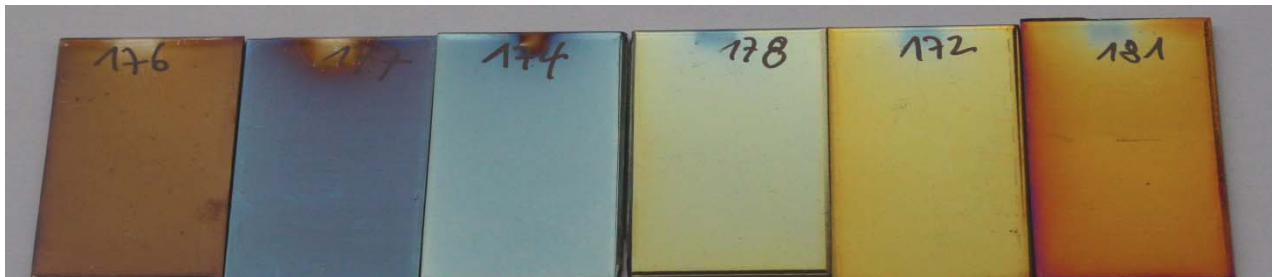


Abbildung 1: Farbtöne nach 20, 30, 40, 50, 60 und 70 min Anodisationszeit.

Tabelle 1: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abb.1.

Probe-Nr.	H2SO4	Zeitdauer [min]	Frequenz [Hz]	Werkstoff	
176	5 mol/l	20	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
177	5 mol/l	30	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
174	5 mol/l	40	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
178	5 mol/l	50	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
172	5 mol/l	60	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
181	5 mol/l	70	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV

Tabelle 2: Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für die Probenmuster aus Abb. 1 in Abhängigkeit der Zeit t.

Farbton: braun	Farbton: violett-blau-braun	Farbton: stahlgrau-blau	Farbton: gelb	Farbton: goldgelb
t = 20 min	t = 30 min	t = 40 min	t = 50 min	t = 60 min
#176	#177	#174	#178	#172
L* = 45,2 a* = 9,9 b* = 24,8	L* = 43,0 a* = 1,0 b* = -13,1	L* = 56,0 a* = -5,7 b* = -7,2	L* = 64,1 a* = -5,7 b* = 16,6	L* = 61,0 a* = -1,6 b* = 41,3

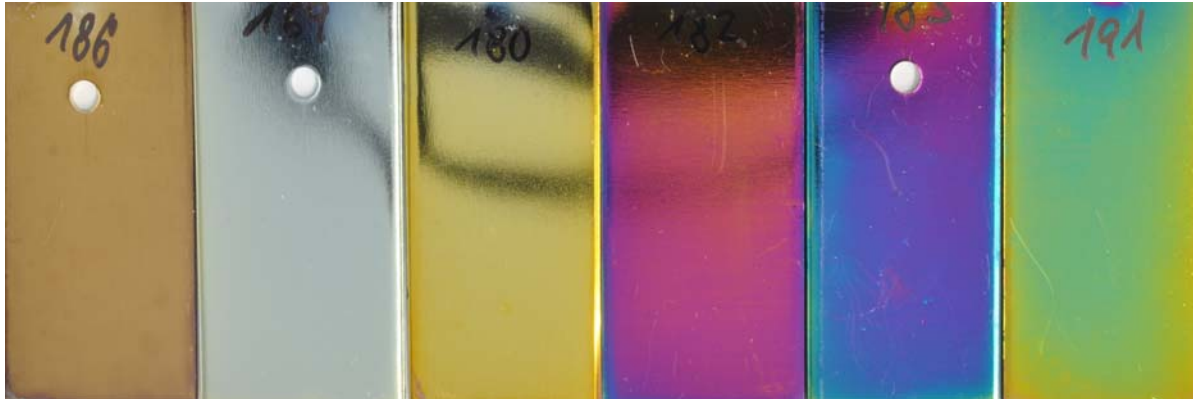


Abbildung 2: Farbtöne nach 20, 40, 60, 80, 90 und 100 min Anodisationszeit.

Tabelle 3: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 2.

Probe-Nr.	H ₂ SO ₄	Zeitdauer [min]	Frequenz [Hz]	Werkstoff	
186	5 mol/l	20	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
169	5 mol/l	40	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
180	5 mol/l	60	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
182	5 mol/l	80	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
183	5 mol/l	90	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
191	5 mol/l	100	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV

Tabelle 4: Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für die o.g. Probenmuster in Abhängigkeit von der Zeit t.

Farbton: braun	Farbton: stahlgrau	Farbton: gold	Farbton: rot-violett	Farbton: violett-blau	Farbton: lindgrün-grün
t = 20 min	t = 40 min	t = 60 min	t = 80 min	t = 90 min	t = 100 min
#186	#169	#180	#182	#183	# 191
L* = 43,0	L* = 62,3	L* = 60,7	L* = 30,5	L* = 30,1	L* = 48,1
a* = 11,4	a* = -6,2	a* = -1,4	a* = 40,4	a* = 7,0	a* = -25,7
b* = 23,4	b* = 0,4	b* = 41,5	b* = -17,7	b* = -32,0	b* = 21,6



Abbildung 3: Farbtöne nach 70, 80, 60, 90, 100 und 110 min Anodisationszeit.

Tabelle 5: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 3.

Probe-Nr.	H ₂ SO ₄	Zeitdauer [min]	Frequenz [Hz]	Werkstoff	
181	5 mol/l	70	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
189	5 mol/l	80	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
183	5 mol/l	90	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
184	5 mol/l	100	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
187	5 mol/l	110	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV



Abbildung 4: Farbgleiche Probenmuster der Farbe „braun“ (t = 20 min).

Tabelle 6: Variation der Farbwerte für mehrere „farbgleiche“ Probenmuster aus Abb. 4 (ES 1.4301).

Probe #176, #186, #192	L*a*b* - Farbwerte - Variation			
	min	max	MW	Δ (max-min)
L*	43,0	49,7	45,9	6,7
a*	6,2	11,4	9,1	5,2
b*	23,4	28,3	25,5	4,9

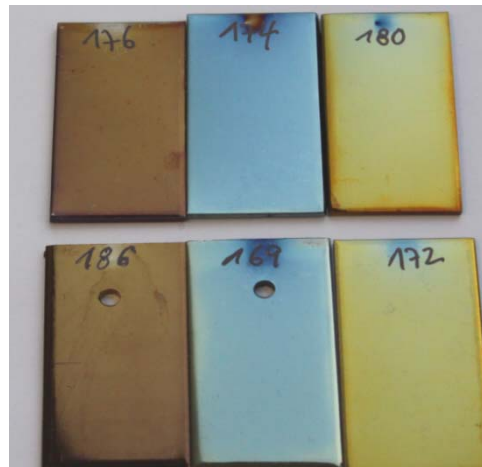


Abbildung 5: Versuche zur Reproduzierbarkeit von Farbtönen (braun, stahlblau, goldgelb).

Tabelle 7: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 5. (Versuche zur Reproduzierbarkeit)

Probe-Nr.	H ₂ SO ₄	Zeitdauer [min]	Frequenz [Hz]	Werkstoff	
176	5 mol/l	20	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
186	5 mol/l	20	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
169	5 mol/l	40	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
174	5 mol/l	40	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
172	5 mol/l	60	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV
180	5 mol/l	60	0,2/0,2 = 2,5	1.4301	-250/1100 mV

Tabelle 8: Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für die Probenmuster aus Tabelle 7.

Farbton: braun	Farbton: stahlgrau-blau	Farbton: goldgelb	Farbton: braun	Farbton: stahlgrau-blau	Farbton: goldgelb
t = 20 min	t = 40 min	t = 60 min	t = 20 min	t = 40 min	t = 60 min
#176	#174	#180	#186	#169	#172
L* = 45,2	L* = 56,0	L* = 60,7	L* = 43,0	L* = 62,3	L* = 61,0
a* = 9,9	a* = -5,7	a* = -1,4	a* = 11,4	a* = -6,2	a* = -1,6
b* = 24,8	b* = -7,2	b* = 41,5	b* = 23,4	b* = 0,4	b* = 41,3

Werkstoff 1.4404



Abbildung 6: Farbtöne nach 20, 30, 40, 50, 60 und 60 min Anodisation mit den o.g. Prozessparametern.

Tabelle 9: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 6 (Werkstoff 1.4404).

Probe-Nr.	H ₂ SO ₄	Zeitdauer [min]	Frequenz [Hz]	Werkstoff	
198	5 mol/l	20	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
197	5 mol/l	30	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
195	5 mol/l	40	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
199	5 mol/l	50	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
196	5 mol/l	60	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
200	5 mol/l	60	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	



Abbildung 7: Farbtöne nach 20, 40, 60, 80, 100 und 120 min Anodisationszeit.

Tabelle 10: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 7 (Werkstoff 1.4404).

Probe-Nr.	H ₂ SO ₄	Zeitdauer [min]	Frequenz [Hz]	Werkstoff	
201	5 mol/l	20	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
206	5 mol/l	40	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
202	5 mol/l	60	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
203	5 mol/l	80	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
204	5 mol/l	100	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	
211	5 mol/l	120	0,4/0,4 = 1,25	1.4404	

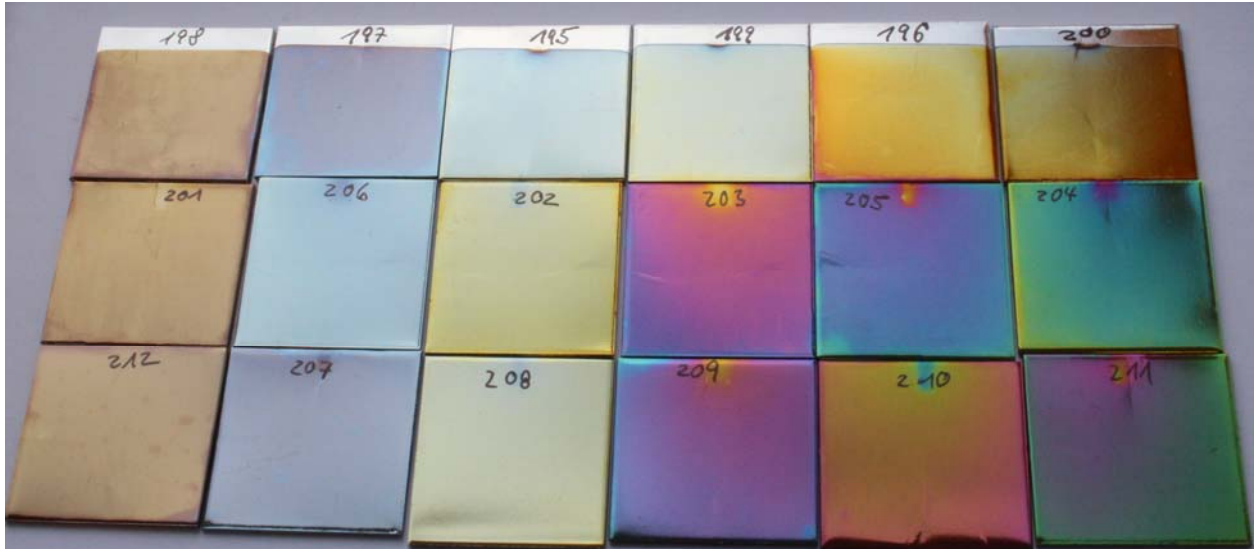


Abbildung 8: Übersicht: Farbtöne nach 20 bis 120 min Anodisationszeit mit dem Werkstoff 1.4404.

Tabelle 11: Ermittelte L*a*b*-Farbwerte für die Probenmuster (1.4404) aus Abbildung 8.

Farbton: braun	Farbton: braun	Farbton: sattes goldgelb	Farbton: sattes goldgelb	
t = 20 min	t = 20 min	t = 60 min	t = 60 min	
#193	#198	#196	#200	
L* = 56,8 a* = 4,8 b* = 28,4	L* = 58,0 a* = 5,6 b* = 17,3	L* = 62,5 a* = 9,3 b* = 45,7	L* = 66,0 a* = 3,2 b* = 46,6	
Farbton: braun	Farbton: stahlgrau-blau-rot	Farbton: stahlgrau-blau	Farbton: helles goldgelb	Farbton: goldgelb
t = 20 min	t = 30 min	t = 40 min	t = 50 min	t = 60 min
# 198	# 197	# 195	# 199	# 200
L* = 57,3 a* = 6,0 b* = 16,9	L* = 57,9 a* = -0,43 b* = -8,9	L* = 69,2 a* = -5,4 b* = -1,1	L* = 71,5 a* = -5,3 b* = 12,9	L* = 66,1 a* = 2,9 b* = 46,9
Farbton: braun	Farbton: stahlgr.-gelblich	Farbton: goldgelb	Farbton: rot	Farbton: violett-rot
t = 20 min	t = 40 min	t = 60 min	t = 80 min	T = 90 min
# 201	# 206	# 202	# 203	# 205
L* = 58,0 a* = 5,5 b* = 21,0	L* = 66,8 a* = -5,1 b* = -4,4	L* = 69,7 a* = -3,7 b* = 31,7	L* = 46,1 a* = 23,1 b* = -18,1	L* = 51,5 a* = -11,7 b* = -14,4

Fortsetzung Tabelle 11:

Farbton: grün	Farbton: stahlgrau	Farbton: helles goldgelb	Farbton: rot	Farbton: sattes goldgelb
t = 100 min	t = 30 min	t = 50 min	t = 70 min	t = 110 min
# 204	# 207	# 208	# 209	# 210
L* = 59,2 a* = -24,3 b* = 16,5	L* = 59,7 a* = -0,8 b* = -8,0	L* = 72,6 a* = -5,0 b* = 19,0	L* = 50,4 a* = 16,4 b* = -19,6	L* = 56,9 a* = 23,4 b* = 17,3
Farbton: braun-bronze	Farbton: braun-bronze	Farbton: braun-bronze	Farbton: braun	Farbton: braun
t=20 min, f=1,25	t=30 min, f=1,25	t=30 min, f=1,25	t=30 min, f=2,5	t=30 min, f= 5
# 212	# 213	# 214	# 215	# 216
L* = 58,3 a* = 5,7 b* = 16,9	L* = 48,8 a* = 7,6 b* = 3,6	L* = 50,2 a* = 7,0 b* = 3,6	L* = 39,1 a* = 11,9 b* = 22,0	L* = 44,6 a* = 7,2 b* = 29,3

1.2 Einfärben mittels Strompulse

Auf den folgenden Seiten wird eine Fotodokumentation von ausgewählten Probenmustern wiedergegeben, die mittels Strompulsen eingefärbt wurden.

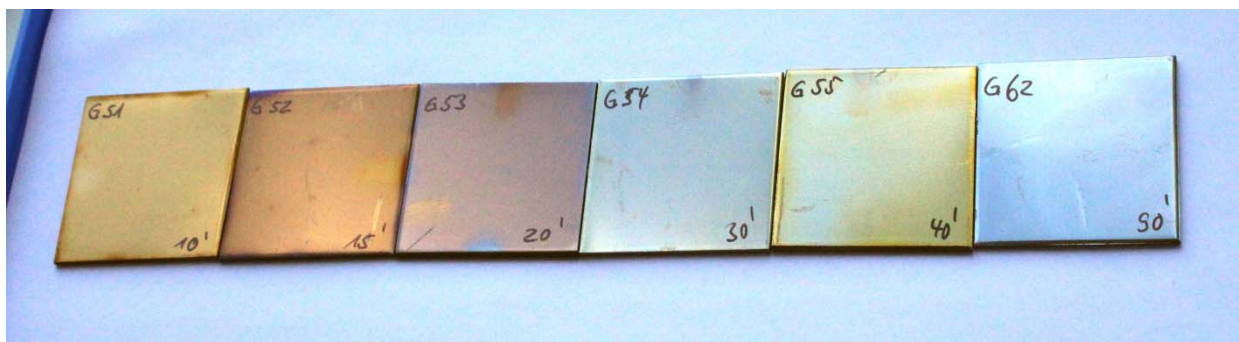


Abbildung 9: Farbtöne nach 10, 15, 20, 30, 40 und 90 min Anodisationszeit (Werkstoff 1.4301).

Tabelle 12: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 9.

Probe-Nr.	H2SO4	Zeitdauer [min]	Frequenz [Hz]	I1 / I2 [mA/cm ²]	EL-Temp. [°C]
G 51	5 mol/l	10	1s / 5s = 0,17	-0,9/+1,3	50
G 52	5 mol/l	15	1s / 5s = 0,17	-0,9/+1,3	50
G 53	5 mol/l	20	1s / 5s = 0,17	-0,9/+1,3	50
G 54	5 mol/l	30	1s / 5s = 0,17	-0,9/+1,3	50
G 55	5 mol/l	40	1s / 5s = 0,17	-0,9/+1,3	50
G 62	5 mol/l	90	1s / 5s = 0,17	-0,9/+1,3	50

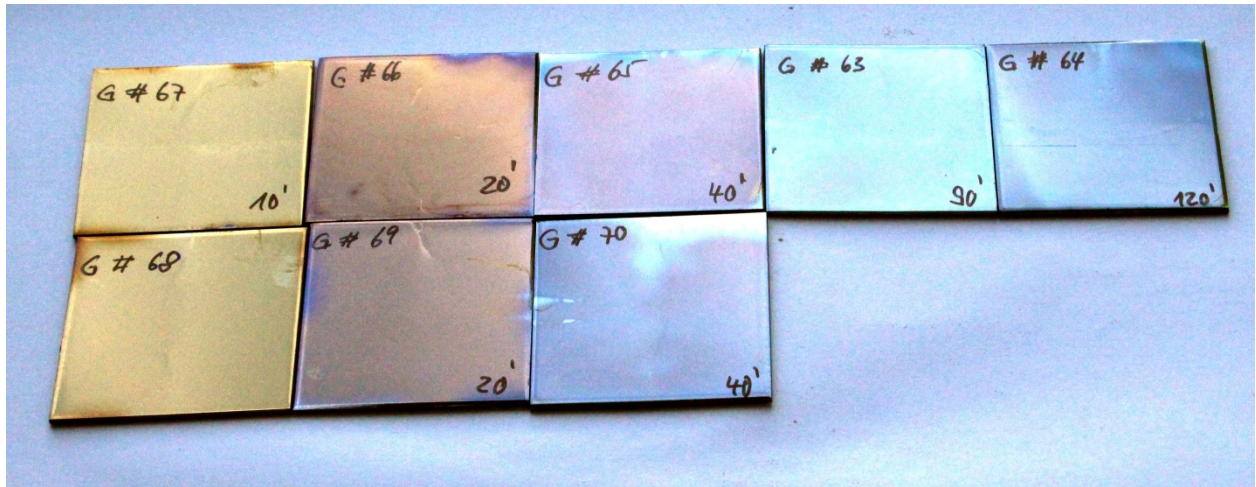


Abbildung 10: Farbtöne nach 10, 20, 40, 90 und 120 min Anodisationszeit (Werkstoff: 1.4301).

Tabelle 13: Arbeitsparameter für die Probenmuster aus Abbildung 10.

Probe-Nr.	H ₂ SO ₄	Zeitdauer [min]	Frequenz [Hz]	I ₁ / I ₂ [mA/cm ²]	EL-Temp. [°C]
G 67	5 mol/l	10	0,5s / 2,5s = 0,33	-0,9/+1,3	50
G 68	5 mol/l	10	0,5s / 2,5s = 0,33	-0,9/+1,5	50
G 66	5 mol/l	20	0,5s / 2,5s = 0,33	-0,9/+1,3	50
G 69	5 mol/l	20	0,5s / 2,5s = 0,33	-0,9/+1,5	50
G 65	5 mol/l	40	0,5s / 2,5s = 0,33	-0,9/+1,3	50
G 70	5 mol/l	40	0,5s / 2,5s = 0,33	-0,9/+1,5	50
G 63	5 mol/l	90	0,5s / 2,5s = 0,33	-0,9/+1,3	50
G 64	5 mol/l	120	0,5s / 2,5s = 0,33	-0,9/+1,3	50

1.3 Einfärben von Musterplatten bei der Firma Henkel

Auf den folgenden Seiten wird eine Fotodokumentation von ausgewählten Musterplatten wiedergegeben, die mittels Strompulse bei der Firma Henkel eingefärbt wurden.

Werkstoff 1.4301

Chemikalien: 4 Liter 5-molare Schwefelsäure
(2001,6 g 98%ige Schwefelsäure; 2909,9 g Deionat)

Geräte: MUNK-Gleichrichter RPP1 25/25 LV10 (Puls-Strom)
(maximale Leistung: +25A/-25A; 10V)
FLUKE 287 TRUE RMS MULTIMETER

Grundlagen: Vorgaben nach DBU-Project-Nr. 33037
analog zu fem Versuch G_051 mit Farbe braun
Temperatur: 50 °C
Badkonzentration: 5mol/l H₂SO₄
Färbedauer: 10 Minuten
Stromparameter: I₁= -0,9mA/cm²; I₂= +1,3mA/cm²
t₁= 1s und t₂= 5s

4 Versuchsreihen: Gegenelektrodenbleche: Material: 1.4301
Dicke: 1,5mm
poliert in HE 111 mit 15 µm Abtrag

Bleche zum Einfärben: Material: 1.4301
Dicke: 1,5mm
poliert in HE 111 mit 15 µm Abtrag

Bearbeitete Oberfläche: 5 Bleche, beidseitig;
Abstand zwischen den Blechen 0,8 cm
Färbefläche: 160 mm x 100 mm x 1,5 mm



Abbildung 11: Versuchsserie 1 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Vorderseite.

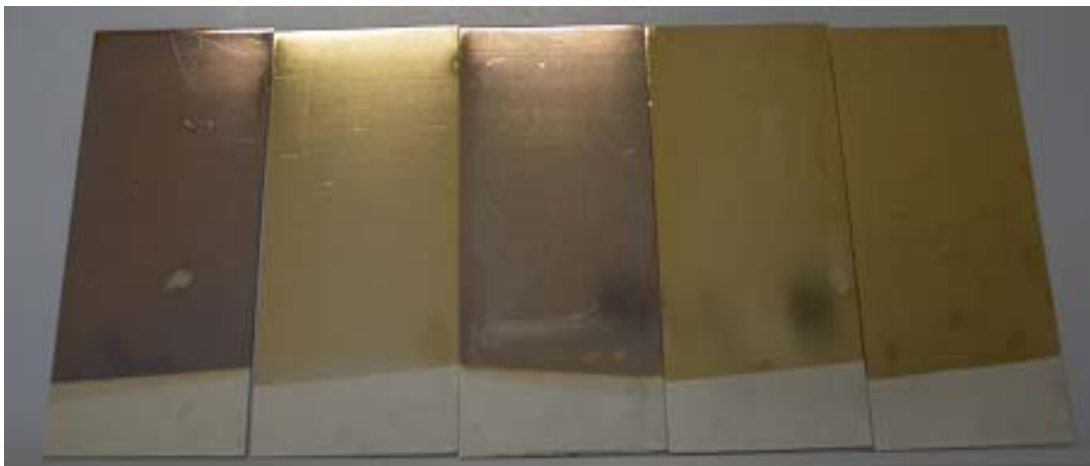


Abbildung 12: Versuchsserie 1 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Rückseite.



Abbildung 13: Versuchsserie 2 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Vorderseite.



Abbildung 14: Versuchsserie 2 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Rückseite.



Abbildung 15: Versuchsserie 3 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Vorderseite.



Abbildung 16: Versuchsserie 3 _ 5 Probenbleche gleichzeitig, parallel gefärbt, Rückseite.

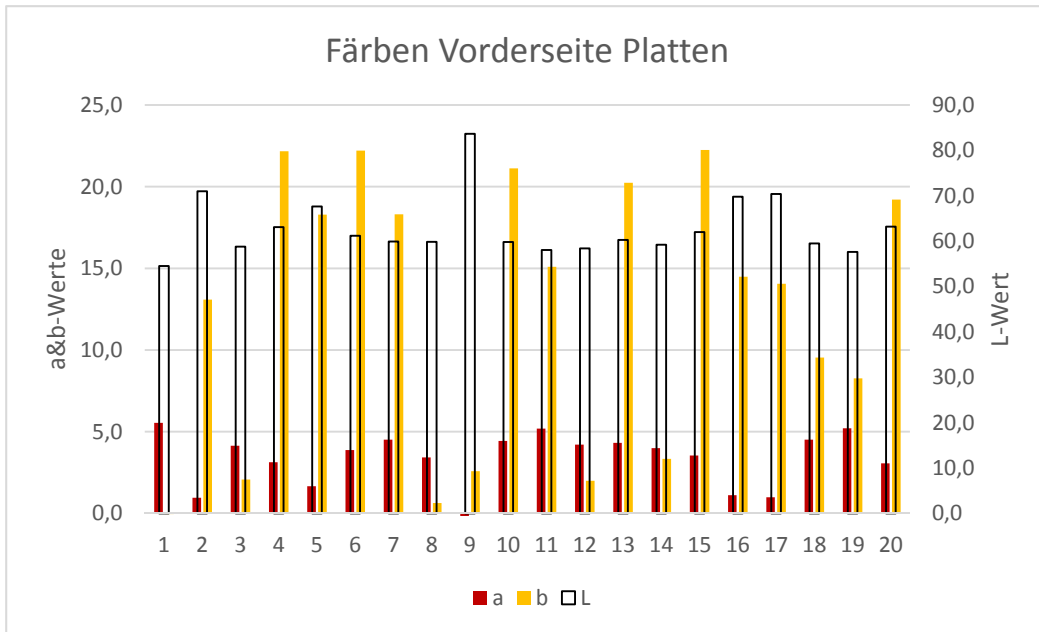


Abbildung 17: L*a*b - Messwerte für Musterplatten aus Serie 1-4 (Vorderseite) – Farbton braun.

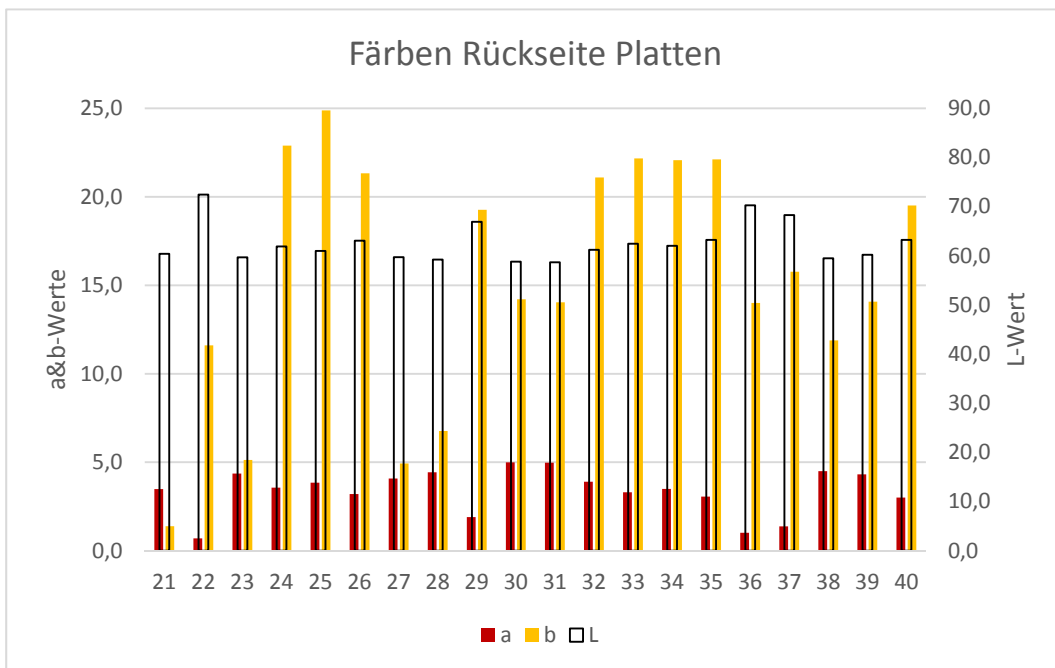


Abbildung 18: L*a*b - Messwerte für Musterplatten aus Serie 1-4 (Rückseite) – Farbton braun.



Abbildung 19: Ansicht geknickte Musterplatte nach 20 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).



Abbildung 20: Ansicht geknickte Musterplatte nach 20 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).

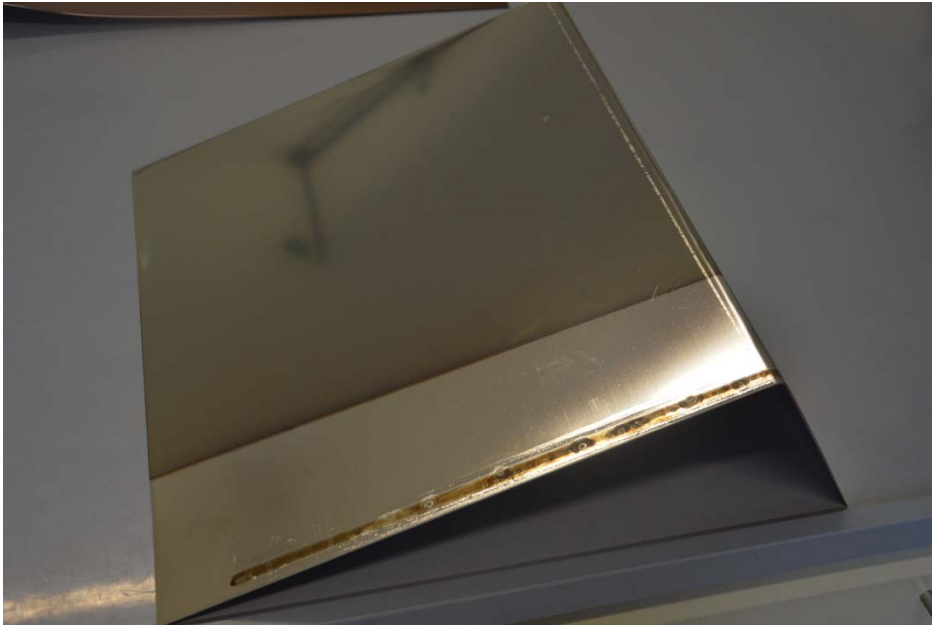


Abbildung 21: Ansicht geknickte Musterplatte nach 40 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).

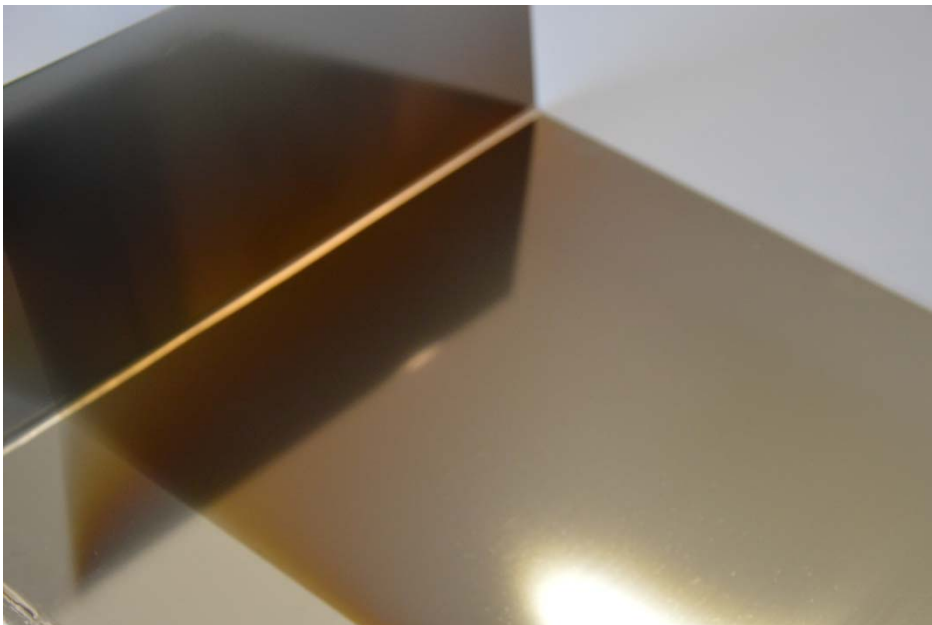


Abbildung 22: Ansicht geknickte Musterplatte nach 40 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).

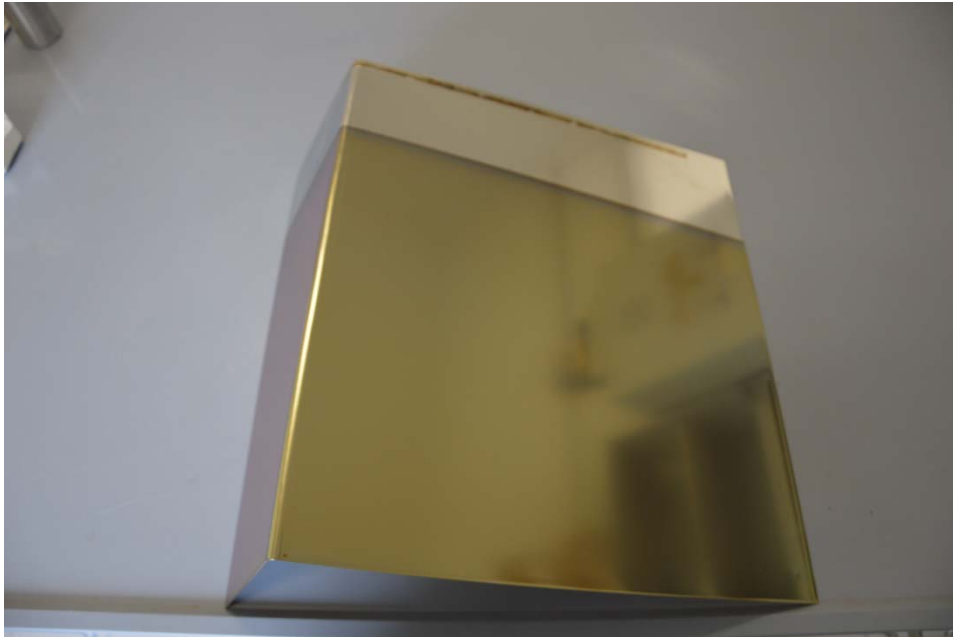


Abbildung 23: Ansicht geknickte Musterplatte nach 50 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).

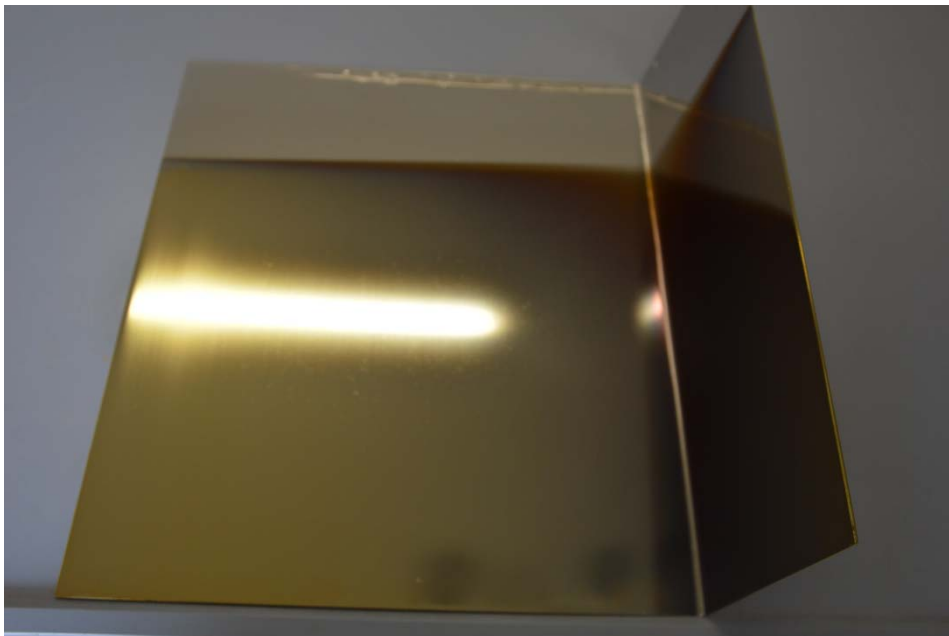


Abbildung 24: Ansicht geknickte Musterplatte nach 50 min Färben mit Spannungspulsen (Fa. Henkel).

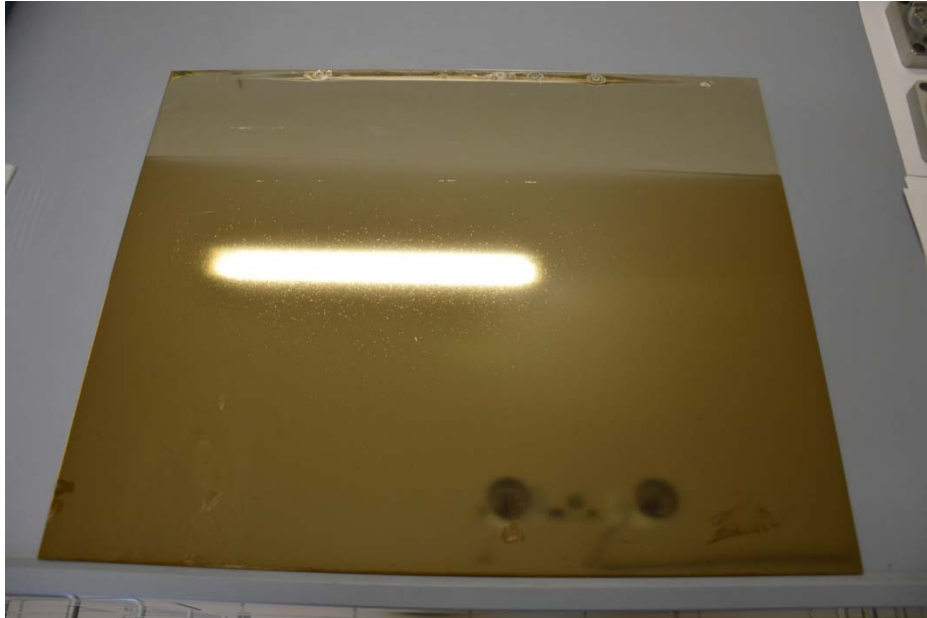


Abbildung 25: Musterplatte nach 20 min Färben und 0,25 % Fe im Elektrolyten (Fa. Henkel).



Abbildung 26: Musterplatte nach 20 min Färben und 0,5 % Fe im Elektrolyten (Fa. Henkel).



Abbildung 27: Musterplatte nach 20 min Färben und 0,75 % Fe im Elektrolyten (Fa. Henkel).



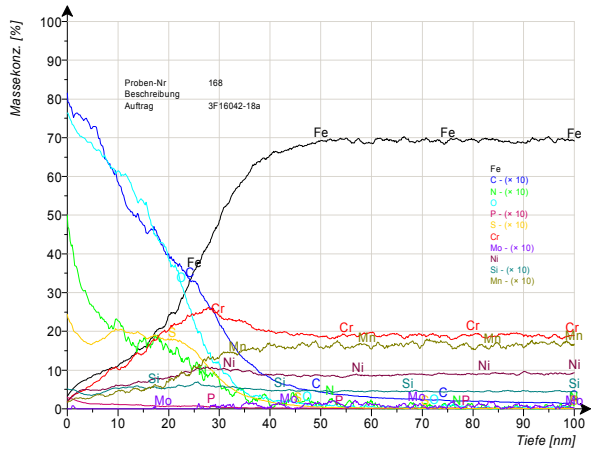
Abbildung 28: Musterplatte nach 20 min Färben und 1 % Fe im Elektrolyten (Fa. Henkel).

2 Ergebnisse zur Bestimmung der Oxidschichtdicke (GDOES)

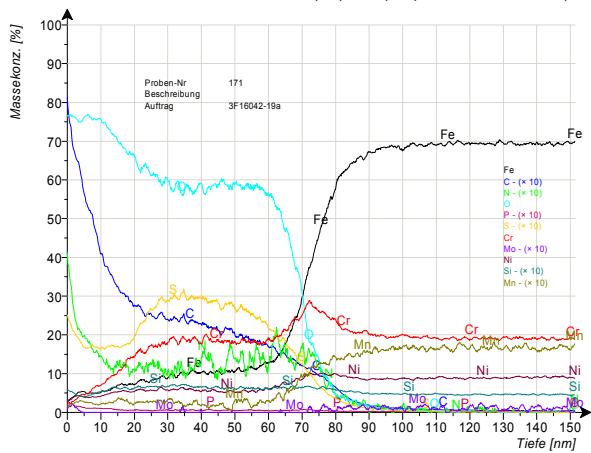
Tabelle 14: Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung mittels GDOES für ausgewählte Proben.

Probe Nr.	H ₂ SO ₄	U ₁ /U ₂ t _{on} /t _{off}	T	t	Farbe	Schichtdicke
	[mol/l]	[mV] [s]	[°C]	[min]		[nm]
Werkstoff 1.4301						
140	2,5	-300/+1100 0,1/0,1	30	40	dunkelbraun	60
141	2,5	-300/+1100 0,2/0,2	30	40	goldgelb	130-140
145	2,5	-300/+1100 0,1 / 0,1	30	15	braun	30-40
158	2,5	-300/+1100 0,2 / 0,2	50	40	violett-grün- lindgrün	320-350
166	5	-200/+1100 0,2 / 0,2	30	20	braun	50
168	5	-200/+1100 0,2 / 0,2	30	20	braun	40
169	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	40	stahlgrau-blau	180-190 85-95
171	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	40	stahlgrau-blau	75-85
172	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	60	goldgelb	140-150
173	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	30	violett-blau-braun	60-65
174	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	40	stahlgrau-blau	90-100
175	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	60	goldgelb	115-125
176	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	20	braun	50-60
177	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	30	violett-blau-braun	80-90
178	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	50	gelb	150-160
179	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	50	gelb	105-115
180	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	60	goldgelb	200-210 100-110
182	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	80	rot-violett	275-285 130-140
183	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	90	blau	330-340 160-170
186	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	20	braun	50-60 15-25
191	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	100	grün-lindgrün	330-340 170-180
Werkstoff 1.4404						
201	5	-250/+1100 0,4/0,4	30	20	braun	45-55
202	5	-250/+1100 0,4/0,4	30	60	goldgelb	140-150
203	5	-250/+1100 0,4/0,4	30	80	violett-rot	200-210
204	5	-250/+1100 0,4/0,4	30	100	lindgrün-grün-	240-250
206	5	-250/+1100 0,4/0,4	30	40	stahlgrau-blau	90-100
214	5	-250/+1100 0,4/0,4	30	30	braun	70-80
215	5	-250/+1100 0,2/0,2	30	30	goldbraun-braun	70-80
216	5	-250/+1100 0,1/0,1	30	30	goldbraun-braun	35-40

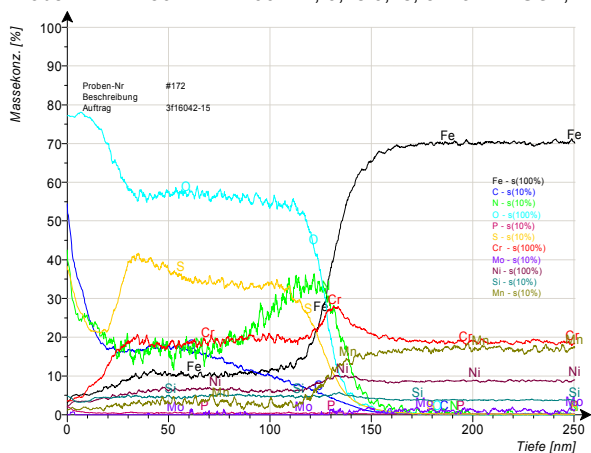
In den folgenden Abbildungen sind GDOES-Spektren von ausgewählten Probenmustern (Werkstoff 1.4301) abgebildet.



Probe #168: -200 mV/+1100 mV, 0,2s/0,2s, 5 mol/l H2SO4, T = 30°C, t = 20 min

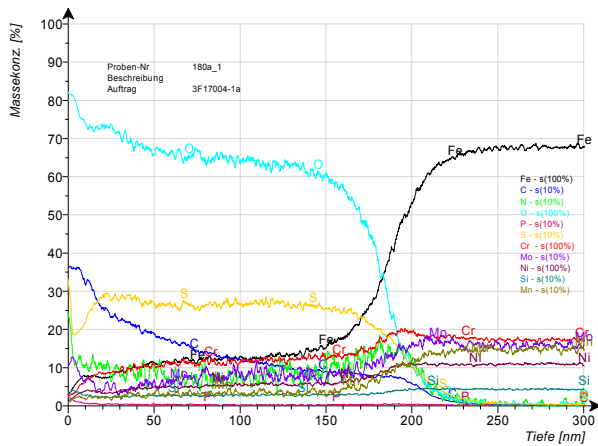


Probe #171: -250 mV/+1100 mV, 0,2s/0,2s, 5 mol/l H2SO4, T = 30°C, t = 40 min

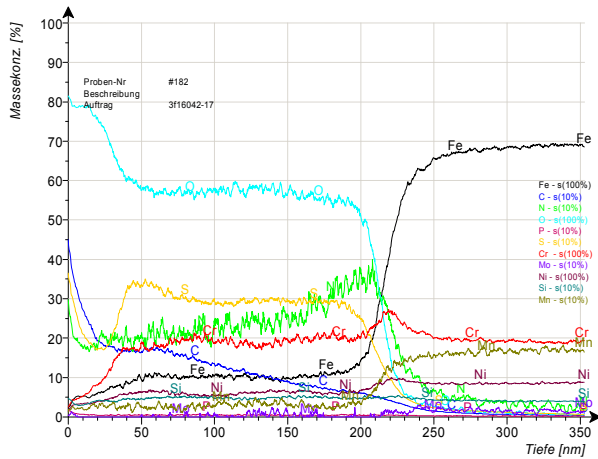


Probe #172: -250 mV/+1100 mV, 0,2s/0,2s, 5 mol/l H2SO4, T = 30°C, t = 60 min

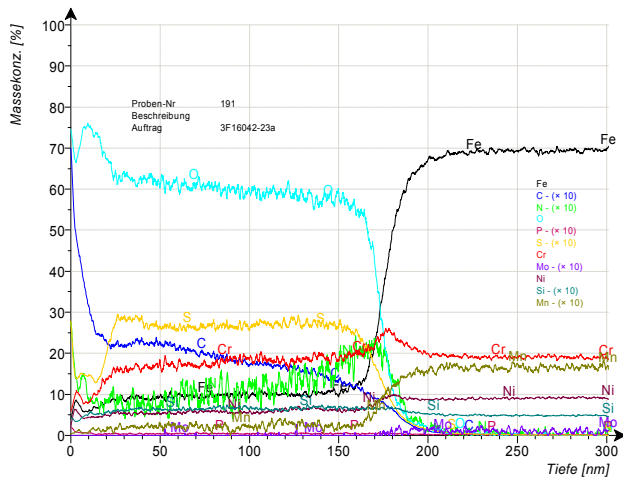
Abbildung 29: GDOES-Spektren der Proben #168, #171 und #172.



Probe #180: -250 mV/+1100 mV, 0,2s/0,2s, 5 mol/l H₂SO₄, T = 30°C, t = 60 min



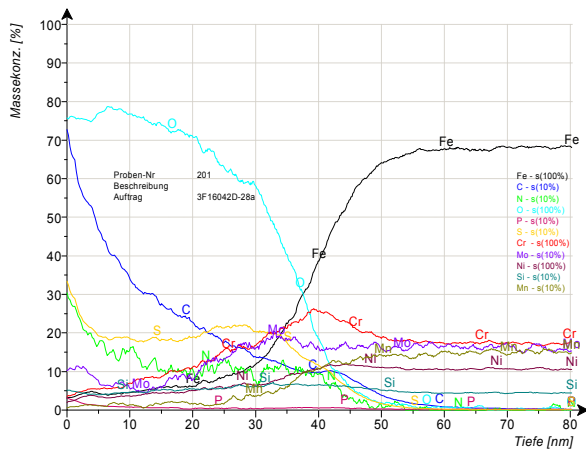
Probe #182: -250 mV/+1100 mV, 0,2s/0,2s, 5 mol/l H₂SO₄, T = 30°C, t = 80 min



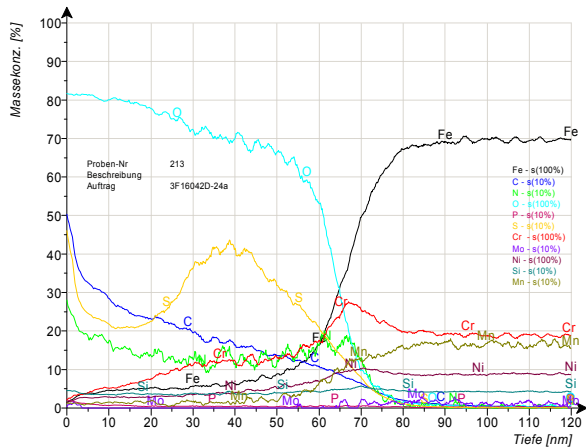
Probe #191: -250 mV/+1100 mV, 0,2s/0,2s, 5 mol/l H₂SO₄, T = 30°C, t = 100 min

Abbildung 30: GDOES-Spektren der Proben #180, #182 und #191 (Werkstoff 1.4301).

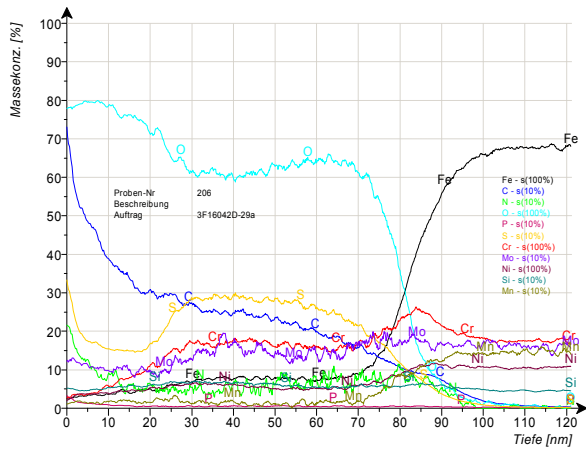
In den folgenden Abbildungen sind GDOES-Spektren von ausgewählten Probenmustern (Werkstoff 1.4404) abgebildet.



Probe #201: 0,4s/0,4s, 5 mol/l H₂SO₄, T = 30°C, t = 20 min

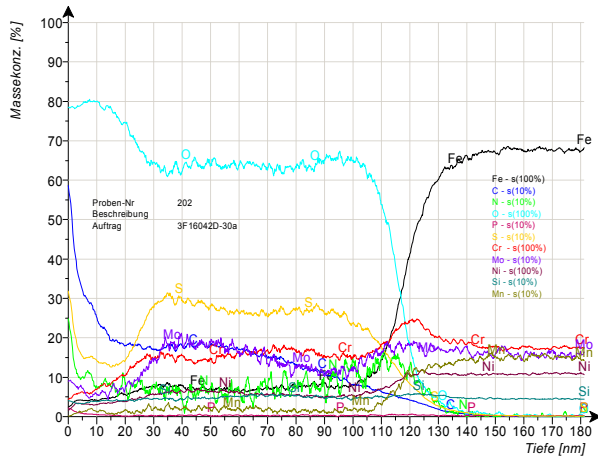


Probe #213: 0,4s/0,4s, 5 mol/l H₂SO₄, T = 30°C, t = 30 min

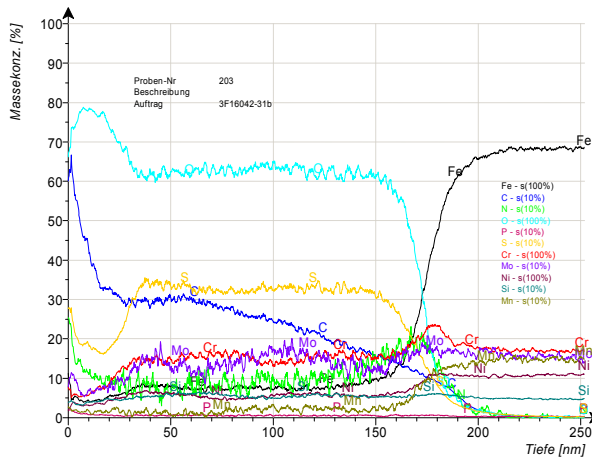


Probe #206: 0,4s/0,4s, 5 mol/l H₂SO₄, T = 30°C, t = 40 min

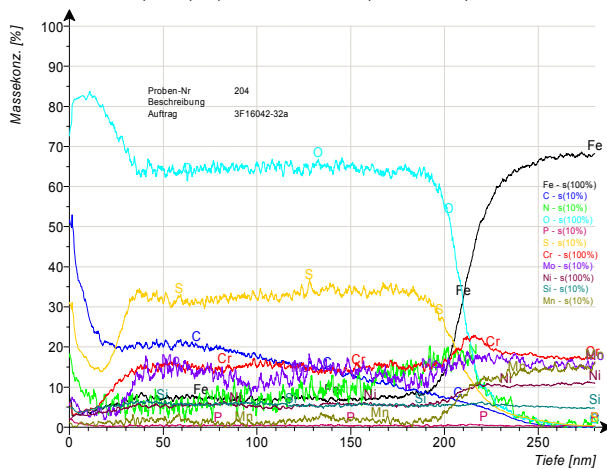
Abbildung 31: GDOES-Spektren der Proben #201, #213 und #206 (Werkstoff 1.4404).



Probe #202: 0,4s/0,4s, 5 mol/l H₂SO₄, T = 30°C, t = 60 min



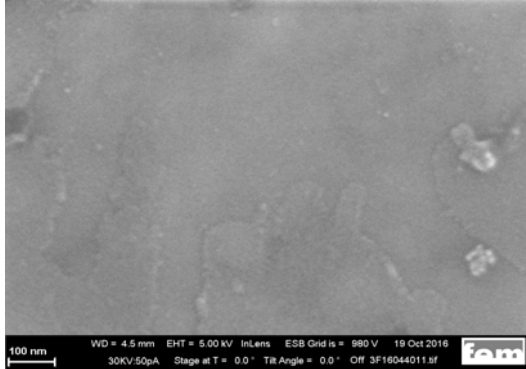
Probe #203: 0,4s/0,4s, 5 mol/l H₂SO₄, T = 30°C, t = 80 min



Probe #204: 0,4s/0,4s, 5 mol/l H₂SO₄, T = 30°C, t = 100 min

Abbildung 32: GDOES-Spektren der Proben #202, #203 und #204 (Werkstoff 1.4404).

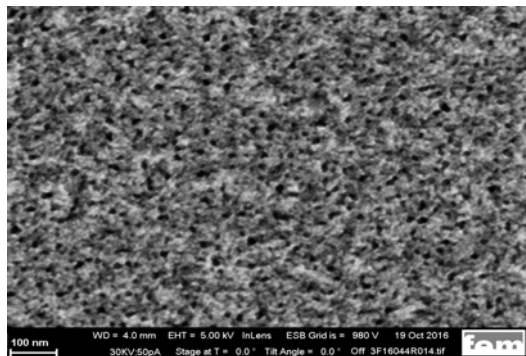
3 REM-Untersuchung der Oberflächentopographie



Links: REM-Abbildung einer elektroplierten Probenoberfläche ohne Färbeprozess.

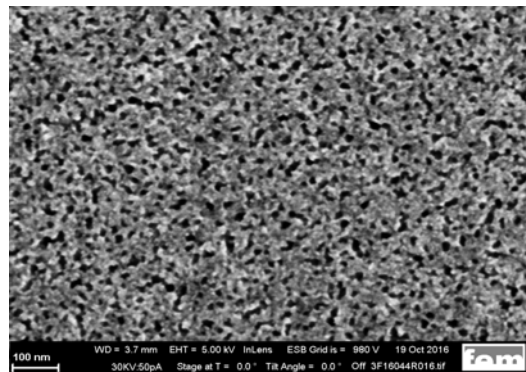


Probefoto nach dem Einfärben.



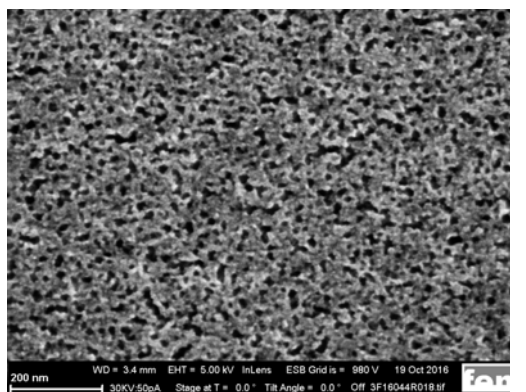
Links: REM-Abbildung

Probenfarbe: hell-bronze
Probe # 64 (a)
Spannungspulse: 250 mv/+1.300 mV
Pulszeiten (t_{on}/t_{off}): 0,16 s / 0,32 s
Zeitdauer: t = 20 min



Links: REM-Abbildung

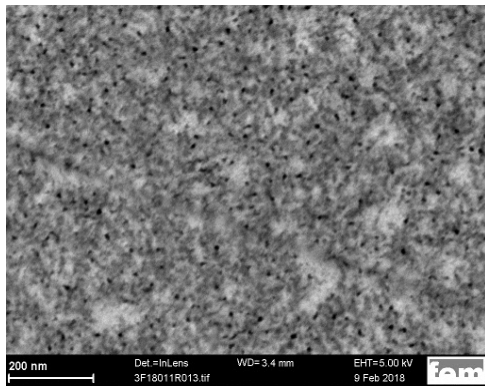
Probenfarbe: braun-bronze
Probe # 64 (b)
Spannungspulse: 250 mv/+1.300 mV
Pulszeiten (t_{on}/t_{off}): 0,16 s / 0,32 s
Zeitdauer: t = 40 min



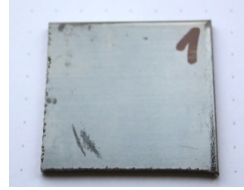
Links: REM-Abbildung

Probenfarbe: dunkelbraun
Probe # 64 (c)
Spannungspulse: 250 mv/+1.300 mV
Pulszeiten (t_{on}/t_{off}): 0,16 s / 0,32 s
Zeitdauer: t = 80 min

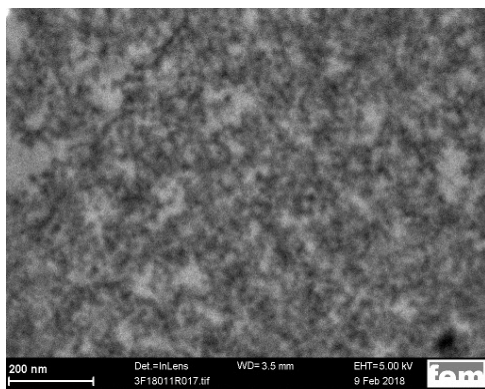
Abbildung 33: REM-Aufnahmen von verschiedenen farbigen Oxidoberflächen.



Links: REM-Abbildung



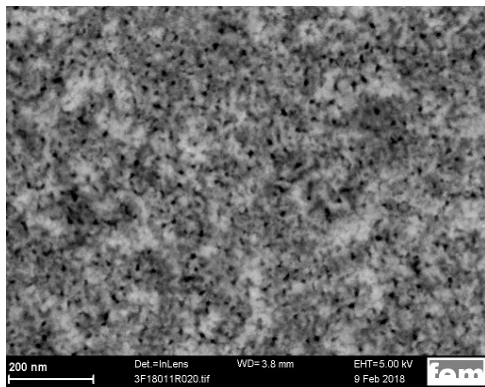
Rechts: Probe von Firma Henkel
Farbe: anthrazit-dunkel



Links: REM-Abbildung



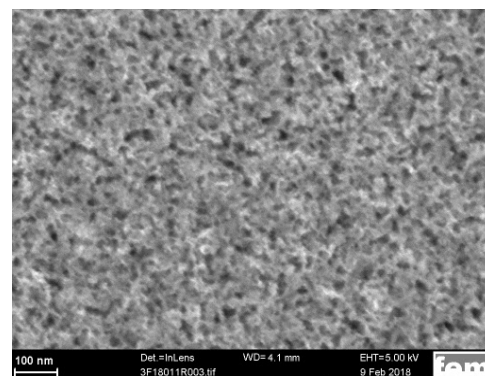
Probe von Firma Henkel
Farbe: dunkelbraun-anthrazit dunkel



Links: REM-Abbildung



Probe von Firma Henkel
Farbe: kobaltblau-anthrazit dunkel



Links: REM-Abbildung



Farbe: braun-bronze
Probe # G 38
Strompulse: - 0,8 mA/cm² / + 1,4 mA/cm²
Pulszeiten (t_{on}/t_{off}): 1 s / 5 s
Zeitdauer: t = 10 min

Abbildung 34: Exemplarische REM-Aufnahmen von verschiedenen, farbigen Oxidoberflächen.