



Metallgesellschaft AG
Technische Verfahren
Oberflächentechnik
Reuterweg 14 - 6000 Frankfurt am Main 1
Telefon (0611) 1 59-1 - Telex 041 225

Reinigungsmittel auf saurer Basis für anodisierte Aluminiumbauteile

Dipl.-Ing. J. Rones, Frankfurt a. M.

Reinigungsmittel auf saurer Basis für anodisierte Aluminiumbauteile

(Miteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Metallgesellschaft, Frankfurt)

Anodisch oxidiertes Aluminium bietet durch seine hohe Schutzwirkung und sein attraktives Aussehen viele Möglichkeiten der Verwendung im Bauwesen. Eine fehlerfreie, entsprechend den Normen erzeugte, anodische Oxidschicht auf Aluminium wirkt nicht nur ästhetisch, sie ist auch im Gegensatz zu einer nichtbehandelten Oberfläche sehr hart und gegen atmosphärische Einwirkungen über lange Zeit beständig. Voraussetzung ist eine Schutzschicht von mindestens 20 µm Dicke ¹⁾, die einwandfrei und tief genug verdichtet ist ²⁾.

In der verunreinigten Atmosphäre unserer Städte leidet auch ein so widerstandsfähiges Material wie anodisch oxidiertes Aluminium. Durch Schmutz, Staub und aggressive Bestandteile der Luft wird selbst eine einwandfreie Oberfläche nicht nur verschmutzt, sondern auch chemisch angegriffen. Die abrasive Wirkung von festen Bestandteilen in der Luft ist wegen der großen Härte des Aluminiumoxids nur von geringer Bedeutung. Langjährige Versuche ³⁾ haben gezeigt, daß der Abtrag durch Erosion in der Regel im Durchschnitt 0,4 µm/Jahr nicht übersteigt. Nachteiliger wirken auf die Oxidschicht chemische, meistens sauer reagierende Bestandteile der Luft ⁴⁾. Durch diese Stoffe wird die Oberfläche aufgeraut, es entstehen weiße Ausblühungen, und die Poren der anodischen Schicht werden zum Teil geöffnet. Dadurch ändert sich auch der Farbton irreversibel, insbesondere dort, wo die Schicht nicht in der ganzen Tiefe durchgefärbt war. Im äußersten Fall kann es zu örtlichen Durchbrüchen der Schicht bis auf das Grundmetall kommen, die Schäden sind nicht mehr zu beseitigen, die Korrosion der Grundmetalls setzt ein.

Reinigen und Konservieren anodisierter Bauteile

Um eine Fassade lange Jahre im ursprünglichen Zustand zu erhalten, ist es nötig, sie regelmäßig zu reinigen. Je nach dem Grad der Verschmutzung sind die Intervalle festzulegen und geeignete Reiniger auszuwählen.

Entfernen von leichtem Schmutz mit gleichzeitigem Konservieren

Für die langzeitige Erhaltung des dekorativen Aussehens von anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen ist von entscheidender Bedeutung, die frisch eingebauten Elemente mit einer wasser- und schmutzabweisenden Schutzschicht zu versehen. Oft wird empfohlen, die Oberfläche mit Öl, Vaseline, Wollfett oder Wachs zu behandeln ⁵⁾. Nicht alle diese Mittel wirken optimal. Fettige Bestandteile sind besonders in dickerer Schicht klebrig und können sogar den Schmutz an sich binden, leichte öle oder Emulsionen werden durch Regen partiell abgewaschen, so daß sich dadurch der Schutz schnell verringert. Gut haben sich wachshaltige Mittel bewährt, die Auswahl geeigneter Wachse ist aber begrenzt, da viele von ihnen durch die Einwirkung des Sonnenlichtes vergilben. Lackschichten schützen zwar gut, doch ist auch bei ihnen Lichtechtheit Voraussetzung für die Anwendung. Außerdem kann die spätere Entfernbarkeit

solcher teilweise verwitterten Lackschichten schwierig werden.

Oft enthalten Reinigungsmittel auch Konservierungsstoffe in Lösungsmitteln gelöst oder in Wasser emulgiert. Bei leichten Verschmutzungen, besonders dort, wo die Oberfläche noch glatt und nicht korrodiert ist, kann man mit diesen Produkten in einem Arbeitsgang, also ohne Spülen in Wasser, reinigen und konservieren. Oft ist aber eine einfache Vorreinigung mit wäßrigen Tensidlösungen angebracht. An Reinigungsprodukte, die Konservierungsmittel enthalten, werden folgende Anforderungen gestellt:

reinigende Wirkung (Entfernen von leichtem Schmutz), Inaktivität gegen die anodische Oxidschicht,

Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse der Umgebung, gute wasser- und schmutzabstoßende Wirkung, keine Bildung einer sichtbaren Schicht, keine Verfärbung der Oberfläche auch nach einer längeren Einwirkung der Atmosphäre,

kein Gehalt an scheuernden oder kratzenden Bestandteilen, egalierende Wirkung auf fleckige Oberflächen, einfache Anwendung (kein aufwendiges Nachpolieren), keine Änderung der Produktqualität bei längerem Lagern.

Reinigen stark verschmutzter und zum Teil korrodierter anodischer Schichten

Die Entfernung starker Verschmutzungen ist oft sehr schwierig und stellt das Hauptproblem bei der Fassadenpflege dar. In solchen Fällen sind fettige Ablagerungen (z.B. Ruß) mit Korrosionsprodukten vermischt. Die Oberfläche ist aufgeraut, fleckig und schlierig. Die meisten Mittel, die für die normale Reinigung empfohlen werden, versagen und sind nur in Verbindung mit mechanisch abtragend wirkenden Scheuermitteln anwendbar. Die abrasive Reinigung ist jedoch mit Problemen verbunden. Um Entstehung von sichtbaren Schleifspuren zu verhindern, ist ein zeitraubender und kostspieliger Arbeitsaufwand erforderlich, der den Reinigungsprozeß entscheidend verteuert. Bei nicht einwandfrei hergestellten anodischen Schichten (z.B. zu warmer Elektrolyt, zu hohe Stromdichte) ist die mechanische Widerstandsfähigkeit der äußeren Schicht vermindert. Durch das Abschleifen können Schichtdicke und Lebensdauer der Bauteile deutlich verringert werden ⁶⁾.

Vorteilhafter dagegen ist chemisches Reinigen. Hier bestand bislang das Problem darin, ein Mittel zu finden, das die Korrosionsprodukte löst, ohne das Aluminiumoxid anzugreifen. Alkalische Lösungen sind grundsätzlich nicht anwendbar, da sie die anodische Schicht schnell zerstören. Es fehlte nicht an Versuchen, saure Lösungen in Kombination mit Inhibitoren, die gegen den Angriff schützen sollen, herzustellen. Die meisten Inhibitoren, die auch oft beim Beizen von Aluminium angewandt werden ⁷⁾, schützen nicht vor dem Angriff der

Säuren auf das Aluminiumoxid. Chlorid-, Sulfat- und besonders Fluoridionen⁸⁾ greifen in sauren Lösungen die anodische Schicht schnell an. Organische Säuren, z.B. Zitronen- oder Weinsäurelösungen, sind gegen anodisch oxidiertes Aluminium dagegen nur sehr wenig aggressiv, reinigen aber schlecht. Das gleiche trifft auch für ein saures Reinigungsmittel auf der Basis kurzkettiger Phosphorsäureester zu⁹⁾. Chemische Mittel haben weiter den Nachteil einer Öffnung der Poren und einer möglichen chemischen Reaktion mit den Farbverbindungen bei gefärbten Schichten. Wird nach einer solchen Reinigung nicht bald konserviert, kann die Korrosion der Schicht beschleunigt eintreten. An Reinigungsmittel ohne Konservierungsstoffe für anodisch oxidiertes Aluminium sind folgende Anforderungen zu stellen:

kein Angriff auf die anodische Schicht (auch nicht beim längeren Einwirken und Antrocknen),

keine Änderung des Farbtons,

Beseitigung der Korrosionsprodukte ohne schwere mechanische Arbeit,

keine Wirkung auf Glas, lackierte Oberflächen, Steinfassaden, Dichtungsmassen usw.,

im breiten Konzentrationsbereich wirksam (bei Mitteln, die vor Gebrauch verdünnt werden),

keine Hautschädlichkeit,

abwassertechnische Unbedenklichkeit (nicht giftig, leicht im Abwasser ausfällbar, biologisch abbaubar).

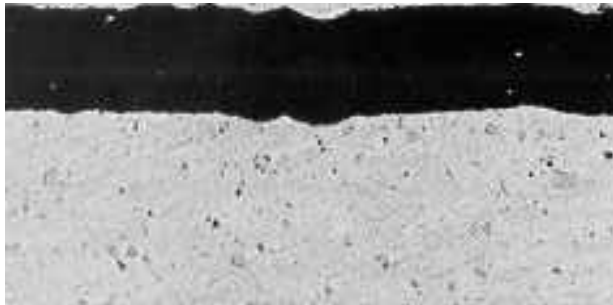


Bild 1: Unbehandelte, anodisch oxidierte Aluminiumoberfläche (schwarz); Oxidschichtdicke 20 bis 26 µm



Bild 2: Oberfläche analog Bild 1, mit einem neuen sauren Reinigungsmittel *) durch Tauchen behandelt; Oxidschicht ist unverändert

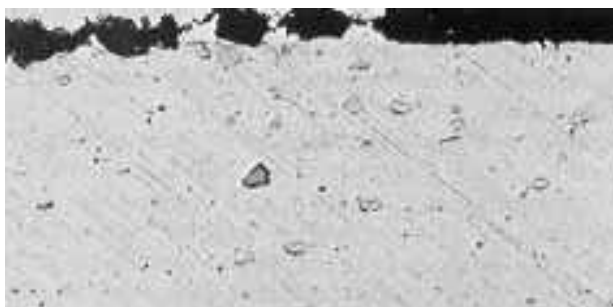


Bild 3: Oberfläche analog Bild 1, mit ungeeignetem aggressivem saurem Steinfassadenreiniger mit einem HF-Gehalt von 0,3% behandelt; Oxidschicht ist stark angegriffen, teilweise bis auf den Grundwerkstoff zerstört

Neue Reinigungs- und Konservierungsmittel Reinigungsmittel

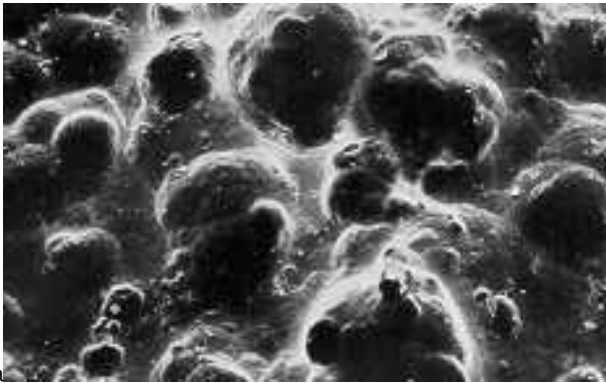
Es war die Aufgabe gestellt, ein Reinigungsmittel zum Entfernen auch starker Verschmutzungen und Korrosionsprodukte von anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen zu entwickeln. Es sollte möglichst allen angeführten Anforderungen entsprechen. Aus einer Anzahl auf verschiedener Basis zusammengestellten und getesteten Rezepturen hat sich ein saures Produkt*) am besten bewährt. Es besteht aus der Kombination einer Aluminium nicht angreifenden Säure mit Schutzinhibitoren und Tensiden. Die Säure reagiert mit den Korrosionsprodukten der anodischen Schicht und bildet in Wasser, Säuren und alkalischen Lösungen unlösliche Reaktionsprodukte, die nur locker haften und durch Abwischen oder Spülen mit Wasser entfernt werden können. Auf stark korrodierten und fleckigen Oberflächen hat sich bei praktischen Versuchen eine Kombination des Produkts mit einem Abrasionsmittel als vorteilhaft erwiesen. Man verwendet dazu am besten mit der Reinigerlösung getränkte Vliese, in deren Fasern feinkörnige Schleifmittel eingebaut sind (Scotch-Brite, Pads). In solchen Fällen genügt ein leichtes Abreiben der Oberfläche ohne besondere Kraftaufwendung, wie sie sonst beim Reinigen unter Anwendung neutraler Mittel erforderlich ist.

Da es sich um ein sauer reagierendes Mittel auf neuer Basis handelt, wurde die Wirkungsweise eingehend geprüft. Die Lösung wurde auf frischen sowie stark korrodierten, anodisch oxidierten Flächen angewandt und die Wirkung visuell wie auch an Hand von metallografischen Schliffen und durch Beobachtungen im Rasterelektronenmikroskop überprüft. Insbesondere war sicherzustellen, daß die anodische Schicht auch unter ungünstigen Bedingungen nicht angegriffen wird. Die untersuchten Proben wurden nicht nur manuell gereinigt und gespült, sondern die Reinigungslösung wurde auch langsam auf der Oberfläche aufgetrocknet, wie es in der Praxis vorkommen kann. Es wurden weiterhin Proben über längere Zeit in die Lösung getaucht, was sich besonders ungünstig auswirken kann. Durch das übermäßige Angebot von Lösung im Vergleich zur behandelten Fläche kann die Säure nicht ausreagieren. Dadurch werden unlösliche Reaktionsprodukte von der Oberfläche abgelöst und laufend neue saure Ionen zugeführt. In der Praxis kommen solche extremen Beanspruchungen nicht vor.

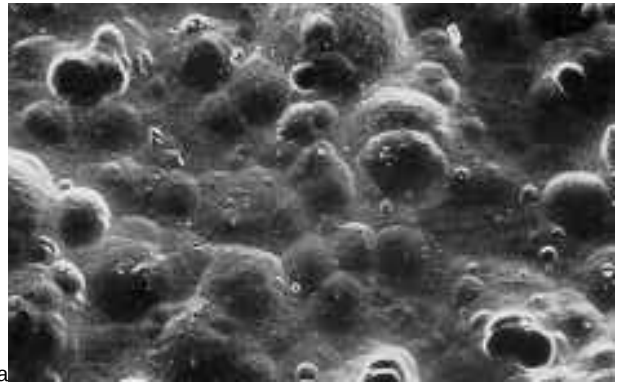
Bild 1 zeigt eine unbehandelte, verdichtete anodische Schicht auf Aluminium mit einer Dicke von 20 bis 26 µm. In gleicher Weise hergestellte Proben wurden für die Dauer von einer Stunde in den sauren Reiniger getaucht, mit Wasser abgespült und mit Preßluft getrocknet. Wie Bild 2 zeigt, bleibt die Dicke der Schicht unverändert. Zum Vergleich wurden gleiche Proben in einen ungeeigneten sauren Steinfassadenreiniger (mit 0,3% HF) getaucht. Nach Bild 3 ist die Oxidschicht als Folge dessen sehr stark angegriffen mit örtlichen Durchbrüchen bis zum Grundmetall.

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (Bilder 4 und 5) zeigen, daß das neue Reinigungsmittel die Mikrostruktur der Oxidoberfläche nicht verändert. In 2 verschiedenen Vergrößerungen sind hier anodierte, nicht behandelte (Bilder 4a und b) und mit dem Reiniger behandelte Proben (Bilder 5a und b) verglichen. Eine Vergrößerung der Poren oder eine Aufrauhung der Oberfläche durch die Einwirkung des Reinigers ist nicht erkennbar. Bild 6 zeigt hingegen eine anodische Schicht, die mit einem ungeeigneten sauren, flußsäurehaltigen Reiniger 2 Minuten lang im Handwischverfahren behandelt wurde. Hier fand ein deutlicher Oberflächenan-

*) Metax[®] FN, eingetragenes Warenzeichen der Metallgesellschaft AG.



4a



5a



4b



5b

Bilder 4a und b: REM-Aufnahme von einer unbehandelten, anodisch oxidierten Aluminiumoberfläche; Bild 4a: V = 860:1; Bild 4b: V = 4300:1

Bilder 5a und b: REM-Aufnahme von einer anodisch oxidierten, mit dem neuen sauren Reiniger durch Wischen behandelten Oberfläche analog Bild 4; keine Veränderung der Oberfläche sichtbar; Bild 5a: V = 860: 1; Bild 5b: V = 4300:1

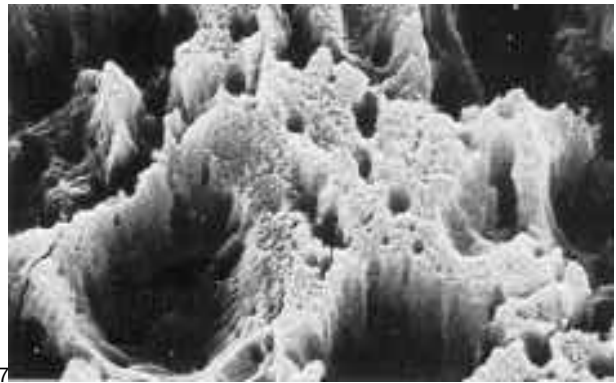
Bild 6: REM-Aufnahme von einer anodisch oxidierten Oberfläche, behandelt mit ungeeignetem aggressivem HF-haltigem Reiniger; Dauer der Einwirkung 2 Minuten; V = 4300:1

Bild 7: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Probe analog Bild 6, Dauer der Einwirkung 1 Stunde; V = 4300:1

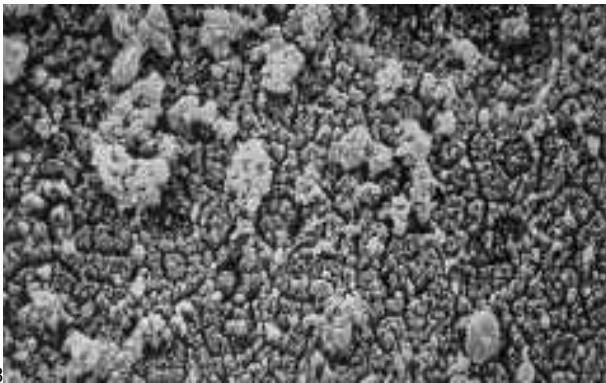
Bilder 8 und 9: REM-Aufnahmen von anodisch oxidierten, künstlich durch Schwitzwassertest nach DIN 50018 korrodierten Proben; Bild 8: ungereinigt, Bild 9: mit dem sauren Reiniger behandelt; V = 860:1



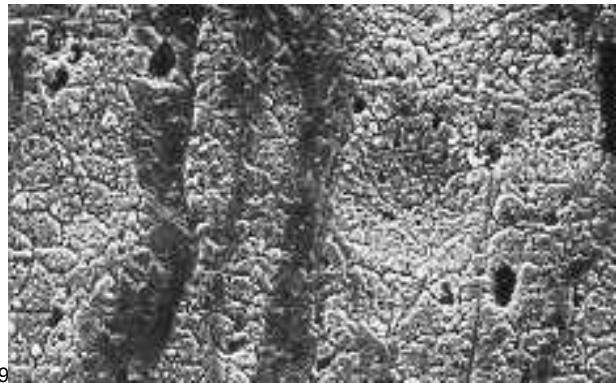
6



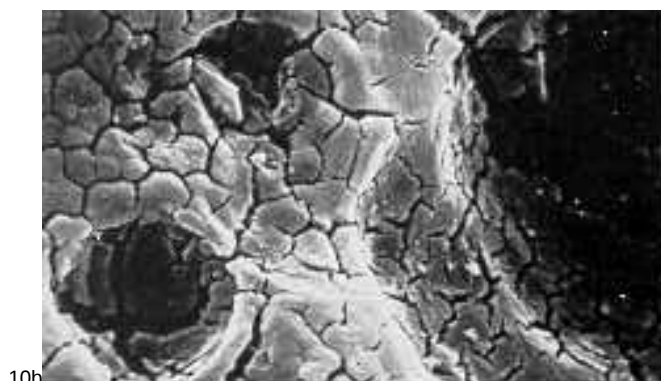
7



8



9



Bilder 10a und b und 11: REM-Aufnahmen von anodisch oxidierten, künstlich durch verschärften Salzsprühstest nach DIN 50021 korrodierten Proben; Bild 10a ungereinigt, V = 860:1; Bild 10b wie a, V = 4300:1; Bild 11: mit dem sauren Reiniger behandelt; V = 860: 1

griff statt, wie die vielen kleinen Poren erkennen lassen. Bei längerer Einwirkung (1 Stunde) derselben Lösung können, wie aus Bild 7 ersichtlich, die Ergebnisse verheerend sein. Die Schicht ist irreparabel zerstört.

Zur Herstellung korrodierten Proben für weitere Versuche wurden die anodisch oxidierten Muster Korrosions-Kurzzeittests unterworfen. Die starke Veränderung der Oberfläche entspricht hier nicht praktischen Verhältnissen, gestattet aber eine Aussage über die Entfernbarkeit der bei extremer Korrosion entstehenden Produkte und über das Aussehen nach der Reinigung. Die Probenoberfläche in Bild 8 zeigt eine starke Korrosion der anodisch oxidierten Schicht nach 4 Runden Schwitzwassertest Mit SO_2 (DIN 50 018). Die Schicht ist nicht nur mit Korrosionsprodukten bedeckt, sondern auch in die Tiefe gehend zerstört. Die Reinigung so stark zerstörter Oberflächen ist schwierig und gelingt nur in Kombination mit vorsichtigem, leichtem Abschleifen. Wie aus Bild 9 ersichtlich, wird durch den Reiniger der größte Teil der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche entfernt. Sichtbar sind Schleifspuren, die nach einem Abreiben mit Scotch-Brite zurückgeblieben sind. Mit bloßem Auge sind sie nicht erkennbar.

Eine solche tiefgehende Zerstörung der Oxidschicht läßt sich selbstverständlich durch die Reinigung nicht beheben. Eine Probe wurde dem verschärften Salzsprühstest nach DIN 50021 unterworfen. Sie zeigt ausschließlich einen Oberflächenangriff in Form eines weißen Belages (Bild 10). Nach dem Reinigen sind die Korrosionsprodukte weitgehend entfernt. Die anodische Schicht ist noch unbeschädigt (Bild 11).

Konservierungsmittel

Als Ergänzung zum sauren Reiniger wurde ein konservierend wirkendes Pflegemittel entwickelt. Großer Wert wurde dabei auf die egalisierende Wirkung gegenüber den verschiedenen Farbtönen einer zum Teil korrodierten und vorgereinigten Fläche gelegt. Um eine optimale wasserabweisende Wirkung zu erzielen, wurde als Grundstoff ein nicht-oxidierendes, in Lösemittel gelöstes Wachs mit wasserabstoßenden Zusätzen angewandt. Die Beständigkeit gegen Sonnenlicht konnte durch Verwendung eines chemischen UV-Filters noch weiter verbessert werden. Die Farbbeständigkeit wurde durch Prüfungen mit langzeitiger UV-Strahlung und durch praktische Versuche auf Fassaden bewiesen.

Die beschriebenen Produkte können die Pflege der anodisch oxidierten Aluminium-Bauteile erleichtern, deren Lebensdauer erhöhen und das attraktive Aussehen sichern.

Zusammenfassung

Stark verschmutzte und korrodierte, anodisierte Oberflächen von Aluminiumbauteilen sind mit den üblichen neutralen Reinigungsmitteln schwierig und nur abrasiv zu reinigen. Alkalische Lösungen zerstören die schützende Oxidschicht, Säuren mit Chlorid-, Sulfat- und Fluoridionen sind ebenfalls zu aggressiv, organische Säuren wirken dagegen unzureichend. Daraus ergab sich die Aufgabe, ein Reinigungsmittel zu finden, das auch starke Verschmutzungen und Korrosionsprodukte auf Aluminiumoberflächen entfernt, die Oxidschicht jedoch nicht angreift. Ein in diesem Sinne wirkendes saures Reinigungsmittel wird beschrieben. Es handelt sich hierbei um eine Säurekombination mit Inhibitoren und Tensiden für manuelle Anwendung. Anhand von Oberflächenvergleichen mittels Licht- und Elektronenmikroskop wird die Wirkung des neuen Reinigungsmittels belegt und diskutiert.

Schrifttum

- ¹⁾ DIN 17611, Anodisch oxidierte Strangpreßzeugnisse aus Aluminium im Bauwesen - Technische Lieferbedingungen; DIN 17612, Anodisch oxidierte Teile aus Blechen und Bändern aus Aluminium für das Bauwesen-Technische Lieferbedingungen.
- ²⁾ Aluminium-Merkblatt 04, Anodisch oxidiertes Aluminium für dekorative Zwecke; Aluminium-Zentrale Düsseldorf.
- ³⁾ Knutsson, L., und K. Dahlberg: Lightfastness and Corrosion Resistance of Colour Anodized Aluminium. Trans. of the Inst. of Metal Finishing 54 (1976) S. 53/55.
- ⁴⁾ Aluminium-Merkblatt A5, Reinigen von Aluminium im Bauwesen; Aluminium Zentrale, Düsseldorf.
- ⁵⁾ Wernick, S., R. Pinner, E. Zurbrügg und E. Weiner: Die Oberflächenbehandlung von Aluminium, 2. Auflage 1977, S. 307, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau.
- ⁶⁾ Witt, C. A.: Güteprüfung anodisch erzeugter Oxidschichten auf Aluminium, Galvanotechnik, 68 (1977) 1, S. 54/56
- ⁷⁾ Desai, M. N., S. M. Desai, M. H. Gandhi und C. B. Schah: Corrosion Inhibitors for Aluminium and Aluminium-Based Alloys, Anti Corrosion 18 (1971) 4, S. 8/13.
- ⁸⁾ Wetling, E.: Corrosion of Anodised Aluminium Components by Fluoride Polluted Industrial Atmospheres. ALUMINIUM 52 (1976) 12, S. 727/729.
- ⁹⁾ Kühler, G. K.: Phosphorsäureester in sauren Reinigungsmitteln, Seifen-Öle-Fette-Wachse 98 (1972) S. 622/624.