

EU-Altauto-Richtlinie

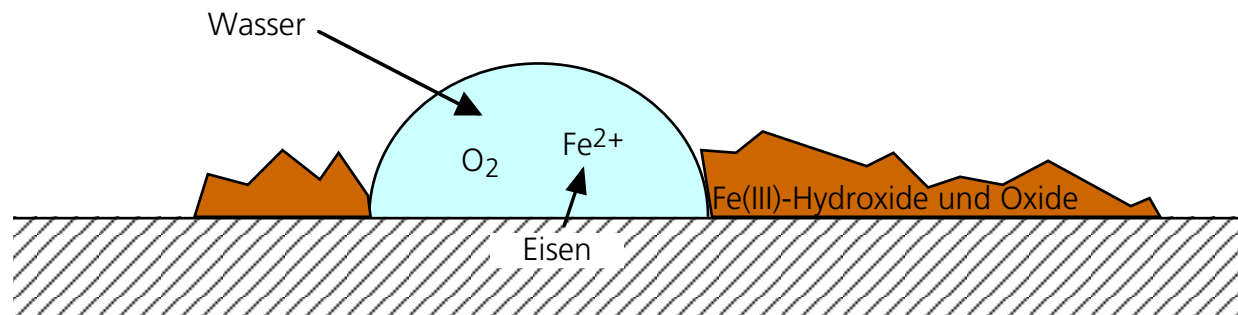
Patricia Preikschat, SurTec GmbH, D-64673 Zwingenberg

Themen:

- Einführung - kathodischer Korrosionsschutz
- Inhalt der Richtlinie und deren Bedeutung für Chrom(VI)
- aktuelle Situation (wieviel Chrom(VI) befindet sich im Auto?)
- technische Optionen für Chrom(VI)-Ersatz
- Grenzwert und Analytik
- Chrom(VI)-Ersatz nur wegen der EU-Altauto-Richtlinie?
- ⇒ zeitlicher Ablauf des Chrom(VI)-Ersatzes in der Automobilindustrie

Kathodischer Korrosionsschutz auf Stahl

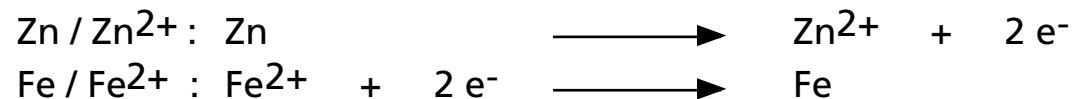
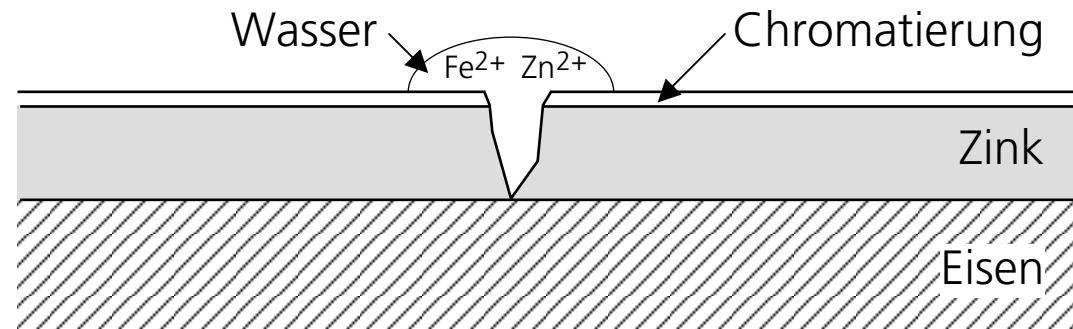
- ▼ Stahl löst sich in salz- und lufthaltigem Wasser unter Sauerstoffreduktion bzw. Wasserstoffbildung auf und bildet Eisenoxid/hydroxid, das als voluminöses Korrosionsprodukt auf der Oberfläche ausfällt = **Rotrost**



- ▼ Eisenoxidschichten schützen nicht vor weiterer Korrosion – ganz im Gegensatz zum Chromoxid auf metallischem Chrom oder Aluminiumoxid auf Aluminium
- Korrosionsschutz kann erfolgen durch:
 - Sperrschichten** Öl, Konversionsschichten, Lack, Kombination, metallische Schichten
 - „Redox-Puffer“** unedlere Schichten (kathodischer Schutz), Konversionsschichten mit unterschiedlichen Oxidationsstufen, organische Korrosionsschutzmittel
 - Duplex-Schichten** eine Kombination aus beidem

- ▼ Eine Verzinkung ist die typische Methode zum Schutz von Stahl und anderen Eisenwerkstoffen, denn Eisen steht in der elektrochemischen Spannungsreihe positiver als Zink, d.h.
- ▼ Zink ist unedler als Eisen und stellt im galvanischen Element die Anode dar und Eisen ist die Kathode
- ▼ Eisen als edleres Metall ist daher so lange kathodisch geschützt, bis Zink wegkorrodiert ist

● **Mechanismus:**



- **Einflußgrößen:** Schichtdicke, Metallverteilung, Fremdmetalle (machen die Zinkschicht edler – Legierungen bieten daher einen höheren Korrosionsschutz)
- ▼ das Zink selbst wird durch eine Sperrschicht - traditionell eine **Chromatierung** - geschützt

Chromverbindungen

Oxidationsstufen

Beispiele für Substanzen und typische Anwendungen

Salze	+6	Chrom(VI)	Chromsäure Chromate	Verchromungselektrolyt Chromatierungen
	+5	Chrom(V)	-	(extrem instabil)
Salze	+4	Chrom(IV)	-	(extrem instabil)
	+3	Chrom(III)	Chromnitrat, -sulfat, -chlorid etc.	dreiwertige Elektrolyte und Passivierungen
Metall	+2		Chromit, Chromeisenerz Chromoxid	(Mineral, irdisches Vorkommen) Pigment
		Chrom(II)	-	(instabil)
	0	Chrom(0)	metallisches Chrom	Möbel, Armaturen, Implantate

EU-Altauto-Richtlinie

Verordnung oder Richtlinie?

- ursprünglich als Verordnung (also quasi EU-Gesetz) entworfen, mittlerweile jedoch als Richtlinie 2000/53/EG am 18. September 2000 beschlossen, d.h. es muß noch in nationale Verordnungen eingebracht werden, um Gesetzeskraft zu erlangen
- Richtlinie wurde 2000 im EU-Amtsblatt L269 veröffentlicht und kann ohne Tabelle unter http://europa.eu.int/eur-lex/de/lif/dat/2000/de_300L0053.html geladen werden; die vollständige pdf-Datei ist leider nicht mehr kostenfrei erhältlich: http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2000/l_269/l_26920001021de00340042.pdf

Inhalt: es ist eigentlich eine Richtlinie, die das **Recycling** von Teilen/Material regelt

- Artikel 4 Abfallvermeidung
- Absatz 2a Die Mitgliedsstaaten stellen sicher, daß Werkstoffe und Bauteile von Fahrzeugen, **die nach dem 1. Juli 2003 in Verkehr gebracht werden**, kein Blei, Quecksilber, Cadmium oder sechswertiges Chrom enthalten, außer den in Anhang II genannten Fällen unter den dort genannten Bedingungen.

EU-Altauto-Richtlinie und Chrom(VI)

Anhang II (die unten zitierte Tabelle ist in der o.g. html-Datei leider nicht enthalten)

- Von Artikel 4, Absatz 2, Buchstabe a) **ausgenommene** Werkstoffe und Bauteile:

...

Nr. 12 Sechswertiges Chrom:
Korrosionsschutzschicht bei zahlreichen wichtigen Fahrzeugteilen
(höchstens 2 g je Fahrzeug)

- ✗ der Grenzwert von 2 g pro Fahrzeug gilt für Fahrzeuge bis 3,5 t
- ✗ er gilt außerdem nur für den Einsatz zu Korrosionsschutzzwecken, d.h. in Ledersitzen beispielsweise ist überhaupt kein Chrom(VI) mehr zulässig
- ✗ der Grenzwert soll regelmäßig überprüft und entsprechend dem Stand der Technik weiter gesenkt werden

Konsequenzen und weitergehende Forderungen

- es ist vollkommen offen, wie der Chrom(VI)-Gehalt in einem realen Fahrzeug vor dem Schreddern ermittelt werden kann

Abhilfe

- die Automobilindustrie ermittelt daher den Chrom(VI)-Gehalt ihrer Bauteile vorab
- sie will bei galvanischen Schichten völlig auf den Einsatz von Chrom(VI) verzichten
- auch andere Korrosionsschutzsysteme (Zinklamellenbeschichtungen, Konversionsschichten auf Leichtmetallen, Phosphatierungen) sollen chrom(VI)frei werden
- ✗ als chrom(VI)frei sollen alle Schichten eingestuft werden, die einen unteren Grenzwert nicht überschreiten

Aktuelle Situation – Chrom(VI)-Gehalte

- ▶ derzeit auf dem Markt befindliche Automobile enthalten nach eigenen Hochrechnungen zwischen 3 und 12 g sechswertiges Chrom, davon stammt nur ein Teil aus Chromatierungen

Chrom(VI)-Gehalt von Passivierungen

- dreiwertige Blaupassivierungen enthalten $< 0,02 \mu\text{g Chrom(VI) pro cm}^2$
- sechswertige Gelbchromatierungen enthalten $5-15 \mu\text{g Chrom(VI) pro cm}^2$
- sechswertige Schwarz- und Olivchromatierungen enthalten $10-50 \mu\text{g Cr(VI) pro cm}^2$

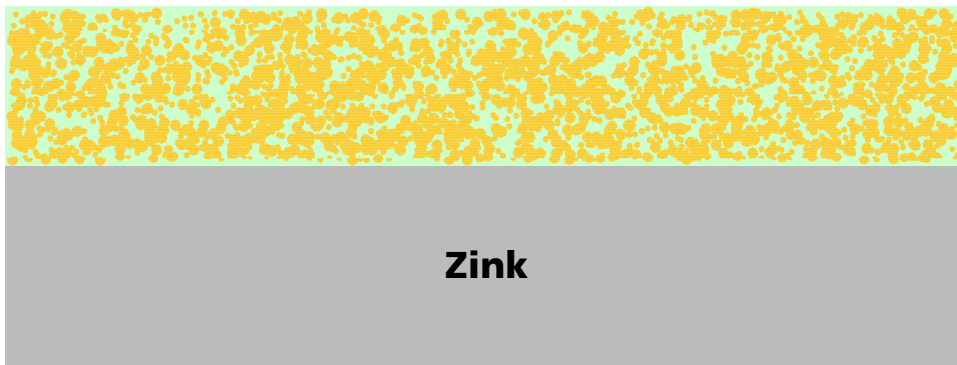
Blau

Gelb

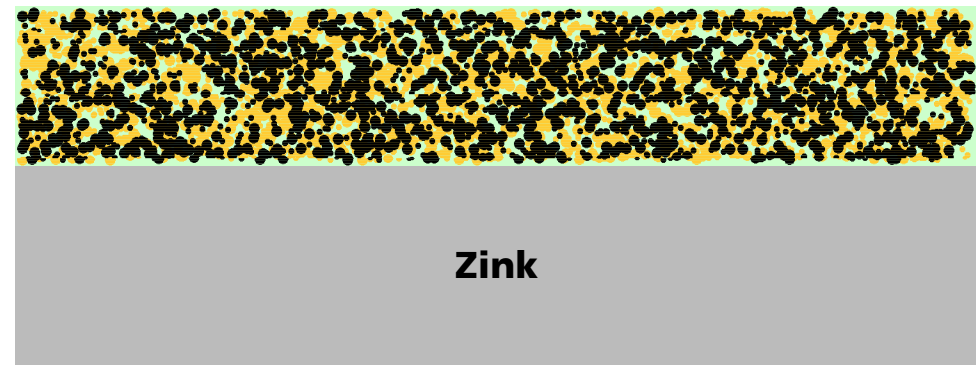
Schwarz
+
Oliv

Passivierungstyp	Chrom(VI) in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Schichtdicke in nm	Salzsprühtest bis Erstangriff
Gelbchromatierung	5-15	250-500	200-300
Olivchromatierung	20-50	1000-1500	400-500
Schwarzchromatierung	10-50	250-1000	150-300
<i>zum Vergleich:</i>			
dreiwertige Blauchromatierung	< 0,02	25-80	20-40

sechswertige Gelbchromatierung



sechswertige Schwarzchromatierung



- **Mechanismus:** Barrierewirkung, spezifische Wirkung von Chrom(VI)
- **Einflußgrößen:** Schichtdicke, Zusammensetzung (Chromgehalt)

Technische Optionen für den Chrom(VI)-Ersatz

Chromatierungen auf Zink und Zinklegierungen

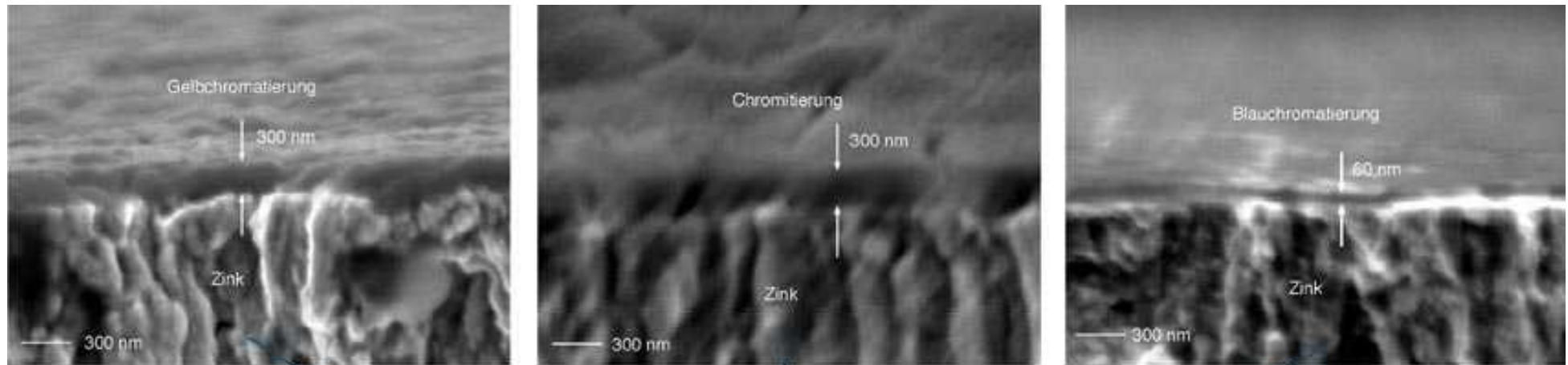
- Umstellung von Gelb- auf Blaupassivierung unter Verzicht auf Korrosionsschutz
- Ersatz von Gelbchromatierung durch dreiwertige Dickschichtpassivierung oder durch dreiwertige Blaupassivierung plus Versiegelung
- Ersatz von Olivchromatierung durch Zinklegierungen oder Dickschicht+Versiegelung
- erste dreiwertige schwarze Dickschichtpassivierungen auf Zink/Eisen sind im Test

Zink/(Aluminium)/Lamellenschichten

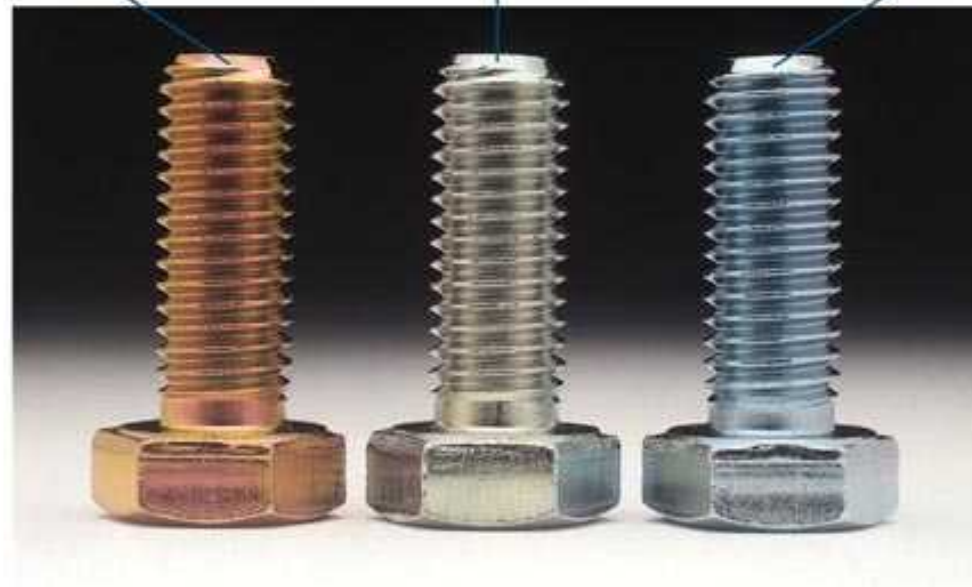
- chromfreie Varianten sind auf dem Markt und wurden auch erfolgreich getestet

Aluminium

- chromfreie Verfahren für die Haftvermittlung
- Grünphosphatierung als Korrosionsschutz in unlackierten Systemen



Dickschichtpassivierung



Grünphosphatierung für Aluminium

Prozeßlösung

- ▶ enthält Chrom(VI) sowie Phosphorsäure und Fluoride

Konversionsschicht

- besteht im wesentlichen aus Chrom(III)phosphat und Aluminium/Chrom(III)oxiden
- transparentes, grünlich-irisierendes Aussehen

Korrosionsschutz (unlackiert)

- entspricht dem einer Gelbchromatierung auf Aluminium

Chrom(VI)-Gehalt der Schicht

- ✗ kann durch Nachbehandlung auf $0,01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ stabilisiert werden



Warum Chrom(III) als 1:1-Alternative für Passivierungen?

Chemische Eigenschaften

- ✓ gute Wasserlöslichkeit im Sauren
(eine Konversionsschicht erfordert stets einen ersten Beizangriff)
- ✓ Bildung von Oxiden, die in Wasser, in Säuren und in Laugen schwerlöslich sind

Allgemein

- ✓ Verfügbarkeit (Massenproduktion)
- ✓ Recyclebarkeit (Verträglichkeit mit der Stahlherstellung)
- ✓ Kosten (Forderung nach insgesamt niedrigen Rohstoffkosten)
- ✓ bekannte Toxizität aller möglichen Oxidationsstufen

Periodensystem der Elemente

▼ **Löslichkeiten der Oxide**

Hellgrün

schwerlöslich in Wasser

Grün

schwerlöslich in Säure **oder** Lauge

Dunkelgrün

schwerlöslich in Säure **und** Lauge

Gruppe		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periode	1	H																	He
	2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	7	Fr	Ra	** Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
				* Lanthanide															
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
				** Actinide															
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

► in Frage kommen 6 Elemente, von ihnen am schwersten löslich ist **Chrom(III)**

Chrom(VI)-Analytik – eine Forderung des VDA

Grundgedanke

- unbekannte Teile müssen auf Chrom(VI) untersucht werden können
- bei Hinweisen auf Chrom(VI) werden zusätzliche Analysen gefordert
- gegebenenfalls wird der Beschichter auditiert

Wieso Chrom(VI)-Bestimmung auch bei aus chrom(VI)freien Lösungen erzeugten Schichten?

- im Neutralen bis Alkalischen ist völlige Chrom(VI)-Freiheit unmöglich, da Chrom ein natürlich vorkommendes Element ist – es kommt nur darauf an, wie genau man sucht; und Chrom(III) enthält stets geringste Spuren an Chrom(VI)
- es kann außerdem auch nachträglich (Spültechnik, Aufbewahrung) noch zu einer Kontaminierung kommen
- zwischen VDA und ZVO muß Einigkeit darüber herrschen, was und wie getestet wird

Chrom(VI)-Analytik: Grenzwert und Methoden

Höhe des Grenzwertes

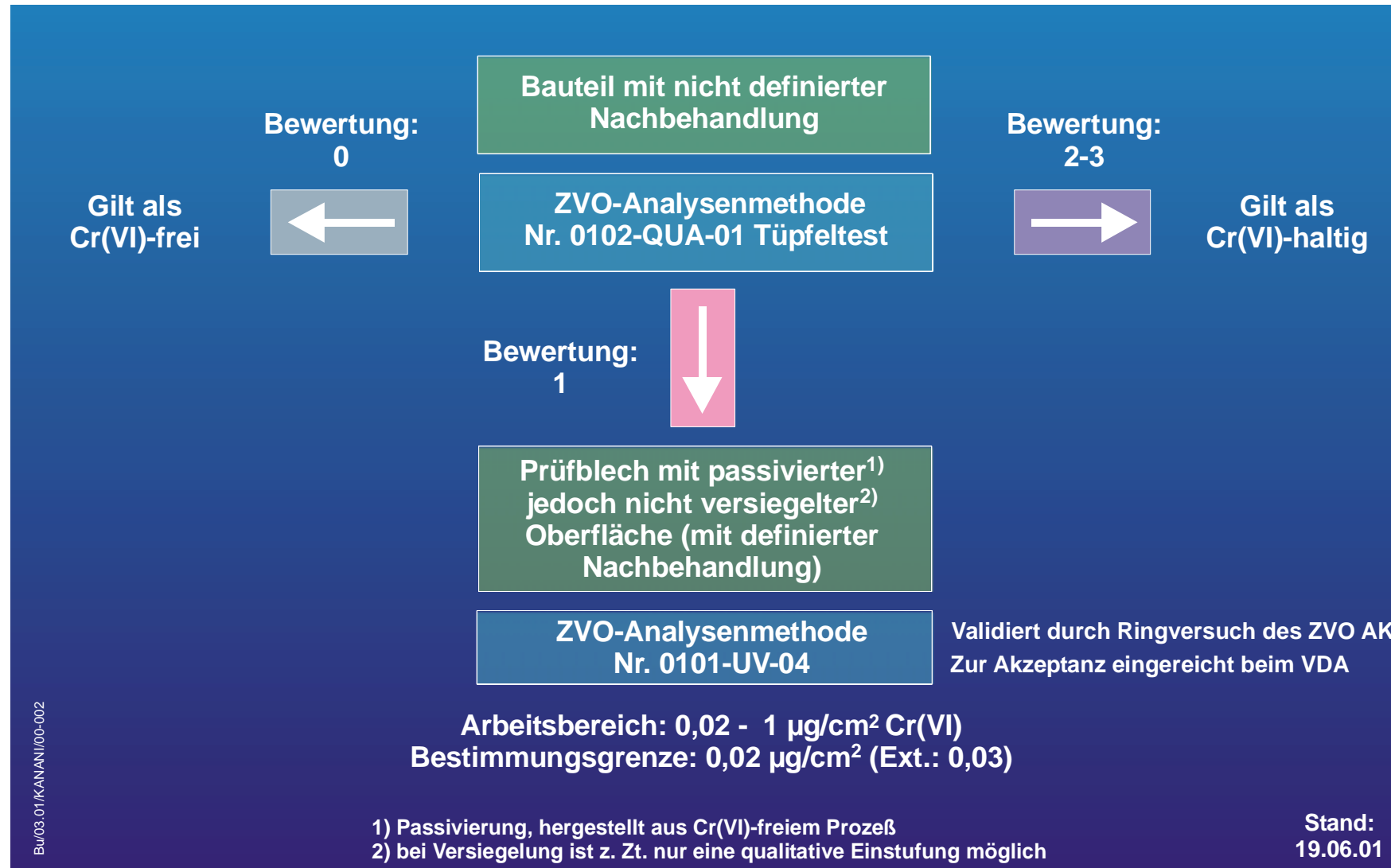
- die Orientierung an der Nachweisgrenze ist problematisch, da sich dieser mit dem Fortschritt der Analysetechnik laufend verschiebt nicht überschreiten
- übliche Werte für korrekt behandelte Bauteile aus chrom(III)haltigen Lösungen liegen bei $0,02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und darunter (kleiner als Bestimmungsgrenze)
- der Grenzwert wurde von ZVO-Fachgremien auf $0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ festgelegt und dem VDA zur Akzeptanz vorgelegt

Analysenmethode

- gefordert ist daher die Entwicklung von einfachen, praxistauglichen Methoden mit allgemein verfügbaren Mitteln (Geräten)
- ein ZVO- und ein VDA-Arbeitskreis haben daher eine qualitative Methode (Tüpfeltest) und eine quantitative (photometrische) Methode entwickelt und in einem Ringversuch validiert, bei dem eine Reihe von Fachfirmen und Lohnveredlern teilnahmen

ZVO AK Quantitativer Cr(VI)-Nachweis

Quantitative Bestimmung von Cr(VI) in metallischen Korrosionsschutzschichten aus Cr(VI)-freien Prozessen

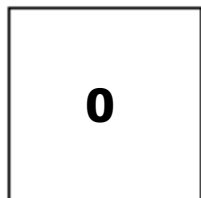
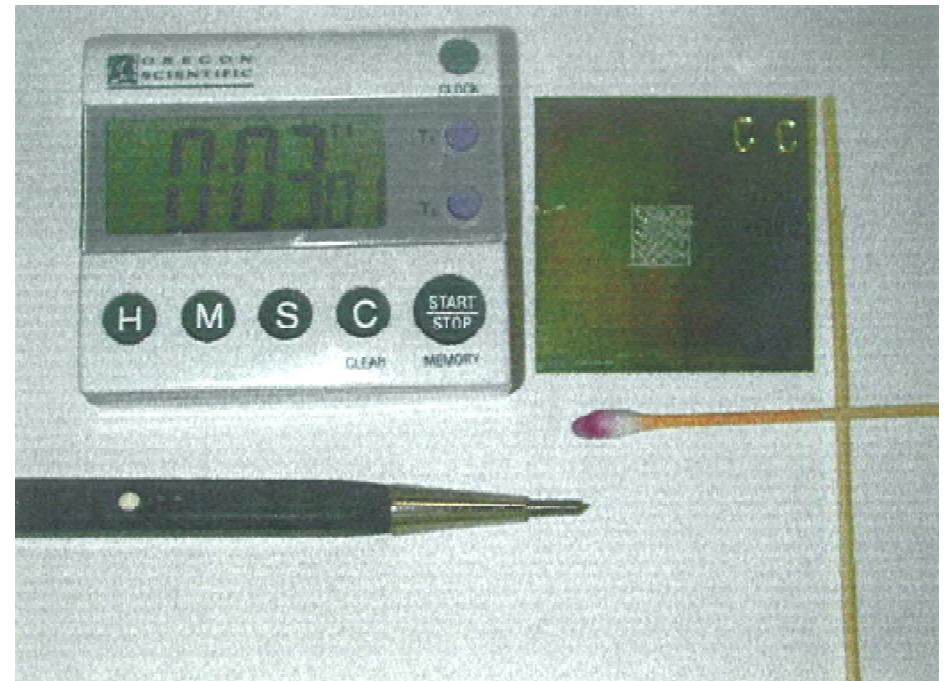


Qualitative Methode: Tüpfeltest ZVO-0102-QUA-02

Anwendbar für:	farblose und farbige Passivierungen mit und ohne Versiegelung
Analyt:	Chrom(VI)
Prinzip der Methode:	Cr(VI) oxidiert 1,5-Diphenylcarbacid zu 1,5-Diphenylcarbazon, welches mit dem entstandenen Cr(III) einen violett gefärbten Komplex bildet
Reagenzien:	VE-Wasser, Aceton, Ethanol, Diphenylcarbacid, Phosphorsäure (alles p.a.-Qualität)
Geräte:	Wattestäbchen, Diamantschreiber, Lineal, Stoppuhr, Farbskala des Cyanid-Testkits von MERCK

Durchführung Tüpfeltest

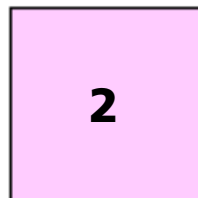
- in die Oberfläche mittels Diamantschreiber ein Quadrat von etwa 1 cm Kantenlänge ritzen und „schraffieren“; dabei werden Versiegelungen zerstört
- ein mit dem Reagenz getränkter Wattetupfer wird 1 min über die aufgerauhte Fläche gerieben
- anhand der Intensität der Rosafärbung kann man nach ca. 2 bis 3 min den Cr(VI)-Gehalt in der Schicht abschätzen:



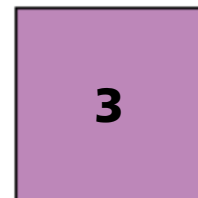
< 0,02 µg/cm²
chrom(VI)frei



< 1 µg/cm²
quantitativer Test



> 5 µg/cm²
chrom(VI)haltig



> 10 µg/cm²
chrom(VI)haltig

Quantitative Methode: Auskochen + Photometrie

ZVO-0101-UV-05

- Anwendbar für:** Passivierungsschichten aus chrom(VI)freien Prozessen
- Prinzip der Methode:** Prüfblech mit bekannter Oberfläche wird in Wasser ausgekocht
Cr(VI) oxidiert 1,5-Diphenylcarbacid zu 1,5-Diphenylcarbazon, welches mit dem entstandenen Cr(III) einen violett gefärbten Komplex bildet;
Messung der Extinktion bei 540 nm
- Reagenzien:** VE-Wasser ($< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$, pH 4-7), Eisessig, Diphenylcarbacid, Phosphorsäure, Kaliumdichromat (alles p.a.-Qualität)
- Geräte:** 5·5 cm² Eisenblech (Dicke < 1 mm), UV/VIS-Spektrometer, Quarzglasküvetten, Siedeperlen, Plastikpinzette, Laborwaage ($\pm 0,1$ mg), Meßkolben, Eppendorf-Pipetten, Bechergläser, Uhrgläser
- Bestimmungsgrenze:** 0,02 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Extinktion = 0,03), Arbeitsbereich: 0,02-1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Durchführung des quantitativen Test

Auskochen

- in einem 400 ml Becherglas 130 ml VE-Wasser mit ca. 30 Siedeperlen erhitzen, 10 min sprudelnd kochen (dabei mit einem Uhrglas abdecken)
⇒ Sauerstoff wird hierbei ausgetrieben
- Prüfblech wird mittels Plastikpinzette auf die Glasperlen gelegt und 10 min sprudelnd ausgekocht; mit Plastikpinzette entnommen und mit VE-Wasser abgespült
- bei Bedarf wird die Lösung auf max. 30 ml eingeeengt

Photometrische Messung

- Lösung in einen 50 ml Meßkolben überführen, Reagenzien zugeben, 10 min warten
- Nullabgleich erfolgt mit VE-Wasser und den entsprechenden Reagenzien
- Messung bei 540 nm im Vergleich zu frisch angesetzten Standards (0,1 und 0,5 mg/l)

Quantitativer Test (Auskochen/Photometrie)

Berechnung

- die Auswertung erfolgt mit einer Standardlösung als Vergleich

$$\frac{\text{Extinktion}_{\text{Probe}}}{\text{Extinktion}_{\text{Vergleich}}} \cdot c_{\text{Cr(VI)Standard}} = \text{Gehalt Cr(VI)}_{\text{Probe}} \quad [\text{mg/l}]$$

- allgemeine Berechnungsformel

$$\frac{\text{GehaltCr(VI)}_{\text{Probe}} [\text{mg/l}]^* \cdot \text{Volumen}_{\text{Extraktion}} [\text{ml}]}{\text{Fläche}_{\text{Prüfling}}} = \text{Gehalt Cr(VI)}_{\text{Probe}} \quad [\mu\text{g/cm}^2]$$

* aus Formel (1)

Aussage VDA

- geprüfte und akzeptierte Tests sind Freigabevoraussetzung für chrom(VI)freie Schichten
- der quantitative Test soll aber keine Standard-Qualitätskontrolle (wie Salzsprühtest) werden

Chrom(VI)-Ersatz nur wegen der EU-Altauto-Richtlinie?

- ▼ Sechswertige Chromverbindungen sind akut giftig, sensibilisierend und krebserregend.
 - ▼ Sechswertiges Chrom ist in nennenswertem Umfang in Gelb-, Schwarz- und Olivchromatierungen enthalten und kommt mit den beschichteten Teilen (z.B. auf Schrauben) in die Hände von Laien.
 - ▼ Laien wissen nicht um die Beschaffenheit der Oberflächen und gehen sorglos mit den Teilen um.
 - ▼ Der Umgang mit sechswertigem Chrom durch Fachleute z.B. bei der galvanischen Verchromung ist unproblematisch, weil entsprechende Sicherheitsvorkehrungen eingehalten werden und nur ungiftiges metallisches Chrom(0) an die Bevölkerung gegeben wird.
- x Es kann also nicht um ein generelles Chrom(VI)verbot gehen. Chrom(VI) muß auch in Zukunft von Fachleuten gehandhabt werden dürfen. Sechswertige Chromverbindungen dürfen aber nicht mehr z.B. über Chromatierungen in die Hände von Laien gelangen.



Zeitlicher Ablauf (Fakten, Planungen, Erwartungen)

- Oktober 2000 Europäische Altauto-Richtlinie 2000/53/EG wird veröffentlicht
- Ende 2000 Ringversuch des VDA startet
- August 2001 erste chrom(VI)freie Spezifikationen vorhanden
- 10. August 2001 Bundesumweltministerium legt Gesetzesentwurf vor (europäische Richtlinie wird damit in nationales Recht umgesetzt)
- September und Oktober 2001 Kapazitätsaufbau bei den Beschichtern beginnt
Nachweis der Prozeßfähigkeit durch die Beschichter
Anhörung in Brüssel, Anhörung des Bundesumweltministeriums
ZVO und FVO plädieren für eine Verschiebung auf 1. Juli 2006
- Dezember 2001 Bewertung alternativer Schichtsysteme ist abgeschlossen
- März 2002 chrom(VI)freie Beschichtungen am Markt flächendeckend verfügbar
- Juli 2002 überarbeitete VDA-Richtlinie wird veröffentlicht
- Januar 2003 Automobilzulieferer haben komplett umgestellt
- Juni 2003 chrom(VI)freie Verbindungselemente an allen Fahrzeugen