

Chromatierungen und Passivierungen auf Zink und Zinklegierungen

Patricia Preikschat und Dr. Rolf Jansen, SurTec GmbH, Zwingenberg

Eine unedle Zinkoberfläche überzieht sich im Kontakt mit Luft-sauerstoff mit einer dünnen Passivschicht, die dann die weitere Oxidation bremst. Im Gegensatz zu anderen Metallen wie z.B. Chrom oder Aluminium schützt diese Autopassivschicht das Zink nicht so, wie es aus technischer Sicht sein müßte.

Chromatierungen erzeugen eine oxidische Sperrschicht, die den korrosiven Angriff auf den Untergrund wesentlich effektiver behindert und damit den Korrosionsschutz des Gesamtsystems drastisch erhöht. Man spricht allgemein auch von Passivierungen, denn das unedle Metall Zink wurde durch eine Konversionsschicht an der Oberfläche passiv gemacht.

Im Lichte der Problematik sechswertigen Chromes wird gerne zwischen chrom(VI)haltigen Chromatierungen und chrom(VI)freien Passivierungen, z.B. der Chromitierung und dreiwertigen Blauchromatierungen, sprachlich unterschieden.

Einleitung

Für den kathodischen Korrosionsschutz wird Stahl verzinkt bzw. mit Zinklegierungen beschichtet. Die Zinklegierungen enthalten typischerweise zwischen 0,3 und 16 % eines Übergangsmetalle, was die Schicht edler macht und so die Auflösung verlangsamt, ohne die Funktion der Zinkschicht als Opferanode zu zerstören.

Alle Zink- oder Zinklegierungsschichten werden chromatiert, denn mit Chromatierung sind die Schichten um ein Vielfaches haltbarer als ohne. Teile aus Zinkdruckguß werden aus dem gleichen Grund chromatiert, üblicherweise nach einer mehr oder weniger dünnen galvanischen Verzinkung.

Was sind Passivierungen?

Unter Passivierung versteht man ganz allgemein eine (meist oxidische) Sperrschicht, die den Angriff auf den Untergrund behindert. Auch Phosphatierungen können für diese Funktion eingesetzt werden. Auf Zink oder Zinklegierungen ist es jedoch meist eine Chromatierung.

Der Stand der Technik kennt vier nach ihren Farben benannte Chroma-

tierungen, die jeweils durch Behandeln (Tauchen, Spritzen, Rollen) einer verzinkten Oberfläche mit der entsprechenden wäßrigen Chromatierlösung aufgebracht werden. Es handelt sich um unterschiedlich dicke Schichten aus im wesentlichen amorphem Zink/Chromoxid mit unstöchiometrischer Zusammensetzung, einem gewissen Wassergehalt und eingebauten Fremdionen.

Bekannt und nach DIN 50960 Teil 1 in Verfahrensgruppen eingeteilt sind:

1 Farblos- und Blauchromatierungen, Gruppen A und B

Die Blauchromatierungsschicht ist bis zu 80 nm dick, schwach blau in der Eigenfarbe und weist je nach Schichtdicke eine durch Lichtbrechung erzeugte goldene, rötliche, bläuliche, grünliche oder gelbe Irisierfarbe auf. Sehr dünne Chromatschichten fast ohne Eigenfarbe werden als Farbloschromatierungen (Gruppe A) eingestuft. Die Chromatierlösung kann in beiden Fällen sowohl aus sechswertigen als auch aus dreiwertigen Chromaten sowie Gemischen aus beiden, ferner aus Leitsalzen und Mineralsäuren bestehen. Es gibt fluoridhaltige und fluoridfreie Varianten. Die Anwendung der Chromatierlösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Blauchromatierungen beläuft sich auf 10-40 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppen A und B nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 8 h für Trommelware und 16 h für Gestellware.

Typ	Chrom(VI) in der Chromatschicht in mg/m ²	Schichtdicke in nm	Korrosionsschutz im Salzsprühtest in h bis Erstangriff
Blau	0	25-80	20-40
Gelb	80-220	250-500	200-300
Oliv	300-400	1000-1500	400-500
Schwarz	80-400	250-1000	150-300

Abb. 1: Chrom(V)-Gehalt, Schichtdicke und Korrosionsschutz von Chromatierungen¹

2 Gelbchromatierungen, Gruppe C

Die Gelbchromatierungsschicht ist etwa 0,25-1 µm dick, goldgelb gefärbt und häufig stark rotgrün irisierend. Die Chromatierlösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren. Die gelbe Farbe rührt von dem signifikanten

Anteil (80-220 mg/m²) sechswertigen Chroms her, das neben dem bei der Schichtbildungsreaktion durch Reduktion erzeugten dreiwertigen Chrom, eingebaut wird. Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Gelbchromatierungen beläuft sich auf 100-200 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe C nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 96 h für Gestellware.

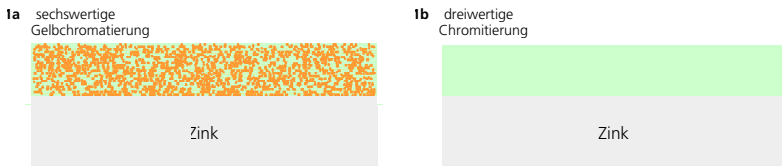


Abb. 2: Schematische Darstellung von Gelbchromatierung und Chromitierung - die Zink/Chrom(III)oxid-Matrix ist gleich; bei der Gelbchromatierung sind zusätzlich Chromate (gelbe Pigmente) eingelagert

3 Olivchromatierungen, Gruppe D

Die typische Olivchromatierungsschicht ist bis zu 1,5 µm dick, deckend olivgrün bis olivbraun. Die Chromatierungslösung besteht im wesentlichen aus in Wasser gelösten sechswertigen Chromaten, Leitsalzen und Mineralsäuren, insbesondere Phosphaten bzw. Phosphorsäure und kann auch Formiate enthalten. In die Schicht werden erhebliche Mengen von Chrom(VI) (300-400 mg/m²) eingelagert. Die Anwendung der Chromatierungs-lösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Olivchromatierungen beläuft sich auf 200-400 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe D nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 72 h für Trommelware und 120 h für Gestellware.

4 Schwarzchromatierungen, Gruppe F

Die Schwarzchromatierungsschicht ist im Grunde eine Gelb- oder Olivchromatierung, in die kolloidales Silber als Pigment eingelagert ist. Die Chromatierungslösungen haben in etwa die gleiche Zusammensetzung wie Gelb- oder Olivchromatierungen und enthalten zusätzlich Silberionen. Auf Zinklegierungsschichten wie Zn/Fe, Zn/Ni oder Zn/Co lagert sich bei geeigneter Zusammensetzung der Chromatierungslösung Eisen-, Nickel- oder Cobaltoxid als Schwarzpigment in die Chromatschicht ein, so daß in diesen Fällen Silber nicht erforderlich ist.

In die Chromatschichten werden erhebliche Mengen Chrom(VI) einge-

baut, und zwar je nach dem, ob eine Gelb- oder eine Olivchromatierung die Basis darstellt zwischen 80 und 400 mg/m².



Abb. 3: Schematische Darstellung der sechswertigen Schwarzchromatierung auf Zink; in die Matrix einer Gelb- oder Olivchromatierung sind schwarze Pigmente (feinverteiltes Silber/Silberoxid) eingelagert

Die Anwendung der Chromatierungslösungen erfolgt bei Raumtemperatur. Der Korrosionsschutz von unverletzten Schwarzchromatierungen auf Zink beläuft sich auf 50-150 h im Salzsprühschrank nach DIN 50021 SS bis zum ersten Auftreten von Korrosionsprodukten. Die Mindestforderung für die Verfahrensgruppe E nach DIN 50961 Kapitel 10 Tabelle 3 beträgt 24 h für Trommelware und 48 h für Gestellware. Schwarzchromatierungen auf Zinklegierungen liegen erheblich oberhalb der genannten Werte.

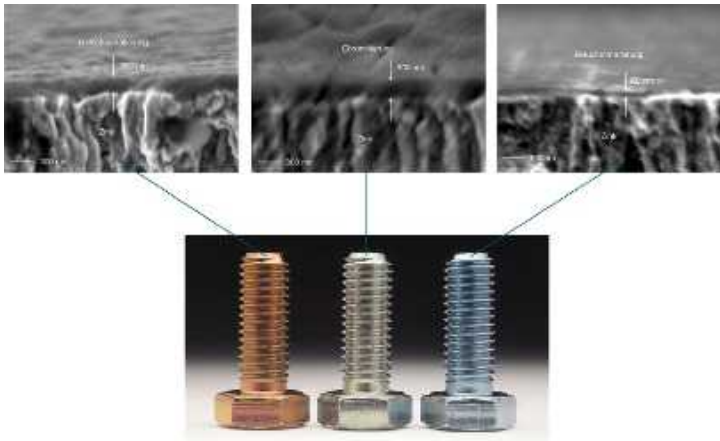


Abb. 4: Schichtdicke und Aussehen der Gelbchromatierung (links), Chromitierung (Mitte) und Blauchromatierung (rechts) im Vergleich

5 Chromitierung und Schwarzchromitierung

Die Chromitierung ist eine dreiwertige Passivierungsschicht, die gleich dick ist wie eine Gelbchromatierung und auch ähnliche Korrosionsschutzwerte bietet. Sie enthält kein Chrom(VI) und wird auch aus chrom(VI)freier Lösung abgeschieden.^{2 3 4} Auf Zink/Eisen-Legierungen kann mit einer anderen Passivierungslösung eine dreiwertige schwarze

Schicht erzeugt werden.⁵ Beide Schichten sind neu, für sie gibt es noch keine Beschreibung in einer DIN-Spezifikation.

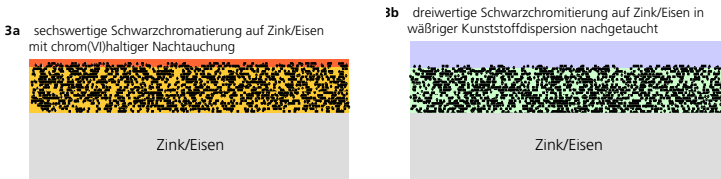


Abb. 5: Schematische Darstellung von Schwarzchromatierung und Schwarzchromitierung auf Zink/Eisen - das schwarze Pigment ist gleich, die Matrix ist verschieden

Schichtaufbau und Korrosionsschutz

Entscheidend für den Korrosionsschutz ist nicht der Gehalt an sechswertigem Chrom, sondern im wesentlichen die Dicke sowie die Dichtigkeit und Härte der Schicht. Mit Chrom(III)-Schichten gleicher Dicke sind gleich hohe Korrosionsschutzwerte möglich. Eine übliche Testmethode ist der neutrale Salzsprühtest (DIN 50021 SS), bei dem in 100%iger Luftfeuchtigkeit bei etwa 40 °C ein Salznebel aus einer 5%igen neutralen Kochsalzlösung erzeugt wird.

Der Korrosionsschutz von am Gestell beschichteter Ware ist mit einer dreiwertigen Passivierung höher als mit einer sechswertigen Chromatierung. In der Trommel hingegen ist die sechswertige Chromatierung überlegen, da die durch mechanische Verletzung entstandenen Kratzer vom löslichen Chrom(VI) im Salzsprühschrank selbst noch nachpassiviert werden kann.

Da lösliche und damit gefährliche Substanzen in chrom(VI)freien Systemen verboten sind, muß hier mehr Augenmerk darauf gerichtet werden, durch teileangepaßte Prozeßtechnik die Verletzungen zu vermeiden.

Die Tabelle in Abb. 6 gibt einen breiten Durchschnitt von Praxiswerten wieder; hier sind zahlreiche Teile enthalten, die eigentlich keine idealen Trommelteile sind (Fensterbeschläge, Scherenbänder). Mit gut rollenden Teilen wie Schrauben u.ä. werden meist sehr gute Werte erreicht.

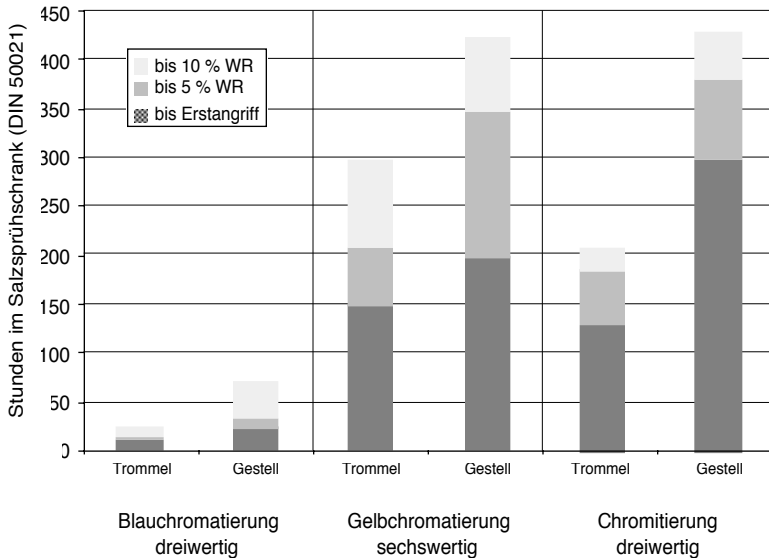


Abb. 6: Korrosionsschutzwerte im Salzsprühstest

Chrom(VI)-freie Schichten

Da Zinkoxid alleine nicht stabil genug ist, muß die Passivierungsschicht stets noch ein anderes Element enthalten, um schwerlöslich genug zu sein. Dieses Element muß eine Reihe von Kriterien erfüllen: als chemische Eigenschaften eine gute Wasserlöslichkeit im Säuren (eine Konversionsschicht erfordert stets einen Beizangriff) und die Bildung wasserunlösliche Oxide, sowie ganz allgemein gute Verfügbarkeit (Massenproduktion) und niedriger Preis.

Chrom ist hier das ideale Element. Chromsäure ist sehr gut wasserlöslich, es lösen sich 61,7 g in 100 ml Wasser. Das in der Konversionsschicht gebildete Chrom(III)-Oxid ist extrem unlöslich, und das nicht nur in Wasser, sondern auch in Säuren und in Alkalien. Es ist ein relativ häufiges Element (die Erdkruste enthält deutlich mehr Chrom als beispielsweise Nickel, Zink, Kupfer, Zinn oder Blei) und ist auch aufgrund seiner hervorragenden Recyclebarkeit ausgesprochen preisgünstig - Chromsäure muß geradezu als billig bezeichnet werden.

Dennoch wird häufig eine vollständig chromfreie Schicht gefordert, meist aus analytischen Gründen (Chrom(VI)freiheit ist wesentlich aufwendiger zu bestimmen als Chromfreiheit insgesamt).

Betrachtet man nun auf der Suche nach möglichen Alternativen das Periodensystem der Elemente, so scheint die Auswahl mit 93 natürlichen Elementen zunächst groß. Es scheiden jedoch alle Gase, radioaktiven Elemente, die Halogene sowie Schwefel sofort aus, und es bleiben noch 70 Elemente übrig. Die Alkali- und Erdalkalielemente sowie die Nichtmetalle bilden keine wasserunlöslichen Oxide. Einige Elemente wie Silicium bilden wiederum kaum stabile wasserlösliche Verbindungen, weshalb nur die d-Elemente, die Lanthaniden und die metallischen p-Elemente näher in Frage kommen. Somit verbleiben 56 Elemente.

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

Abb. 7: Periodensystem der Elemente: die Helligkeit der Graustufe entspricht der Löslichkeit der Oxide

Von diesen besitzen die in Abbildung 7 hellgrau markierten Elemente nur in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Oxide, in Säuren und Laugen dagegen sind sie gut löslich. Bei den mittelgrau markierten sind die Oxide in Wasser praktisch unlöslich und entweder in Säure oder in Lauge schwerlöslich. Die dunkelgrau gekennzeichneten Elemente sind allgemein schwerlöslich, aber ganz eindeutig am schwersten löslich ist das Chrom(III)oxid. Es ist in Säuren absolut unlöslich und auch in Laugen praktisch nicht löslich und stellt damit die ideale Basis für eine Passivierung dar.

Als Fazit dieser Betrachtung läßt sich die Erwartung formulieren, daß auf dreiwertigem Chrom basierende Systeme auch langfristig den besten Ersatz für chrom(VI)haltige Passivierungen bieten werden.

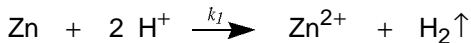
Schichtbildungsmechanismus

Die Chromatierung von Zink geschieht durch die Ausbildung einer sogenannten Konversionsschicht auf der Zinkoberfläche, d. h. die Zinkoberfläche reagiert chemisch mit der Chromatierungslösung und wird in eine Chromatschicht konvertiert.

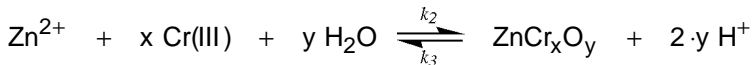
Die Ausbildung einer Konversionsschicht ist ein dynamischer Prozeß jenseits vom chemischen Gleichgewicht. Zur Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse muß man sich deshalb der chemischen Kinetik bedienen. Mit einem speziell hierzu aufgestellten kinetischen Modell lassen sich Ansatzpunkte für dreiwertige Chromatierungen mit hohem Korrosionsschutz gewinnen.

Die Konversionsschichtbildung in einer dreiwertigen Chromatierungslösung läßt sich anhand von zwei Reaktionsgleichungen beschreiben:

- I elementares Zink geht durch Säureangriff in Lösung:



- II und fällt zusammen mit Chrom(III) als Zinkchromoxid auf der Zinkoberfläche aus:



Das kinetische Modell muß Differentialgleichungen für die Konzentrationsverläufe von Zn^{2+} , H^+ , Cr(III) und für das Dickenwachstum der ZnCrO -Schicht umfassen.

In den Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen wurde durch Einfügung des Terms $1/(1 + p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2$ berücksichtigt, daß Reaktion I durch die aufwachsende Passivschicht zunehmend gebremst wird. p_1 ist ein Maß für die Dichtigkeit der Schicht.

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Zn}^{2+}}}{dt} &= k_1 \cdot c_{\text{H}^+} / (1 + p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2 && \text{Reaktion I} \\ &- k_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr}^{(III)}} + k_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) && \text{Reaktion II} \\ &+ k_T \cdot (c_{0,\text{Zn}^{2+}} - c_{\text{Zn}^{2+}}) && \text{Stofftransport} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{H}^+}}{dt} &= -2k_1 \cdot c_{\text{H}^+} / (1 + p_1 \cdot m_{\text{ZnCrO}})^2 && \text{Reaktion I} \\ &+ 2y k_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr}^{(III)}} - 2y k_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) && \text{Reaktion II} \\ &+ k_T \cdot (c_{0,\text{H}^+} - c_{\text{H}^+}) && \text{Stofftransport} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{Cr}^{(III)}}}{dt} &= -x k_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr}^{(III)}} + x k_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) && \text{Reaktion II} \\ &+ k_T \cdot (c_{0,\text{Cr}^{(III)}} - c_{\text{Cr}^{(III)}}) && \text{Stofftransport} \end{aligned}$$

$$\frac{dm_{\text{ZnCrO}}}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{Cr}^{(III)}} - k_3 \cdot c_{\text{H}^+} \cdot \tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}}) \quad \text{Reaktion II}$$

Der Term $\tanh(p_2 \cdot m_{\text{ZnCrO}})$ steht für die zwingende Voraussetzung der Rückreaktion II, nämlich das Vorhandensein von ZnCrO. Die tanh-Funktion sorgt für einen gleitenden Übergang von 0 auf 1, der sich mit p_2 einstellen läßt. Das Differentialgleichungssystem wurde mittels Computer numerisch gelöst und auf diese Weise wurden der Schichtdickenverlauf und die Konzentrationsverläufe über die Zeit erhalten.

Als Anfangswerte zur Zeit $t_0 = 0$ dienen:

$$\begin{aligned} c_{0,\text{Zn}^{2+}} &= 0 \\ c_{0,\text{H}^+} &= 10^{-2} \text{ mol/l} \quad (\text{pH } 2) \\ c_{0,\text{Cr}^{(III)}} &= 0,5 \text{ mol/l} \\ m_{0,\text{ZnCrO}} &= 0 \end{aligned}$$

In Abb. 8 sind die Schichtdickenverläufe für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_i dargestellt. Für einen guten Korrosionsschutz sollte die Passivschicht so dick und gleichzeitig so kompakt wie möglich sein.

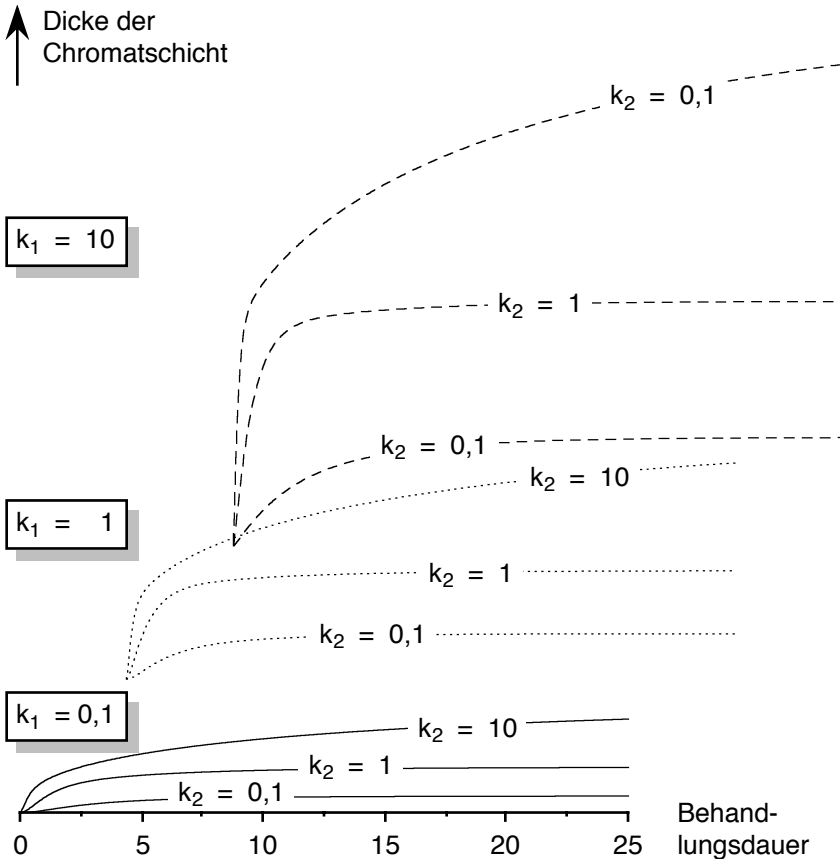


Abb. 8: Computersimulation des kinetischen Modells zur Chromatierung von Zink für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten

Je schneller die anfängliche Zinkauflösung (Geschwindigkeitskonstante k_1) und je schneller das gelöste Zink mit dem Chrom(III) ausfällt (Geschwindigkeitskonstante k_2), umso dicker wird die Chromatschicht. Das Schichtwachstum wird stark begünstigt, wenn bereits gelöstes Zink im Bad vorliegt, das ergaben Simulationen mit $c_{0,Zn^{2+}} > 0$.

Ein niedriger pH-Wert begünstigt die Zinkauflösung, sorgt aber auch für eine verstärkte Rücklösung der Schicht.

Herstellung dicker dreiwertiger Passivierungsschichten

Aus dem Modell lassen sich zwei Forderungen für die Herstellung einer möglichst dicken Chromatschicht aufstellen: die Reaktion I und die Hinreaktion II müssen so schnell wie möglich ablaufen, die Rückreaktion II muß langsam bleiben. Hierfür ergeben sich folgende Ansatzpunkte:

Reaktion I

- a pH-Optimierung
- b Vermeidung von Inhibitoreinschleppung aus dem Zinkbad
- c Zugabe von Oxidationsmitteln zur Beschleunigung der Zinkauflösung
- d Beschleunigung der Zinkauflösung durch Bildung von galvanischen Elementen

Hinreaktion II

- e Die Geschwindigkeitskonstante k_2 sollte so groß wie möglich sein. Chrom(III)-Komplexe haben allgemein eine langsame Kinetik. Durch Einsatz geeigneter Liganden läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen.
- f Bei Verwendung weiterer Übergangsmetallkationen in der Chromatierlösung ergeben sich i. a. auch höhere Geschwindigkeitskonstanten als für Cr(III). Zudem wirken diese Übergangsmetallkationen als Katalysatoren beim Ligandenaustausch am Chrom(III).

Rückreaktion II

- g Einbau von schwer rücklösbaren Hydroxiden, z. B. Nickel-, Cobalt- und/oder Kupferhydroxid.

In Reihenversuchen zeigte sich, daß gute Korrosionsschutzwerte erst bei Chrom/Zink-Verhältnissen oberhalb von 1:2 erreichbar sind.

Ein höheres Chrom/Zink-Verhältnis bei gleichzeitig dickeren Chromatschichten erhält man bei Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante k_2 (Ansatzpunkt e) bzw. Beschleunigung der Hinreaktion II. Hierzu gibt es vier Möglichkeiten:

- Erhöhung der Temperatur der Chromatierlösung und/oder der Teileoberfläche
- Erhöhung der Chrom(III)-Konzentration in der Prozeßlösung
- Beschleunigung der Ligandenaustauschkinetik am Chrom(III). Hierzu muß man wissen, daß Chrom(III) in wäßrigen Lösungen im wesentlichen in Form von hexagonalen Komplexen vorliegt, die im all-

gemeinen eine hohe kinetische Stabilität aufweisen und ferner, daß der Ligandenaustausch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Hinreaktion II ist. Durch Auswahl geeigneter Komplexliganden, mit denen das Chrom(III) kinetisch weniger stabile Komplexe bildet, wird demnach k_2 erhöht.

- Zusatz von Elementen in die Chromatierlösung, die auf den Ligandenaustausch katalytisch wirken.

In Reihenversuchen erwiesen sich Chelatliganden (wie Di- und Tricarbonensäuren sowie Hydroxydi- und Hydroxytricarbonensäuren) als solche, die kinetisch weniger stabile Komplexe mit Chrom(III) bildeten, wohingegen die Fluorokomplexe kinetisch sehr stabil sind. Bei Verwendung nur solcher Chelatliganden zur Komplexierung des Chrom(III) und Verzicht auf Fluorid in der Passivierungslösung wurden ausgezeichnete Resultate auch bei einer Behandlungstemperatur von nur 60 °C erzielt.

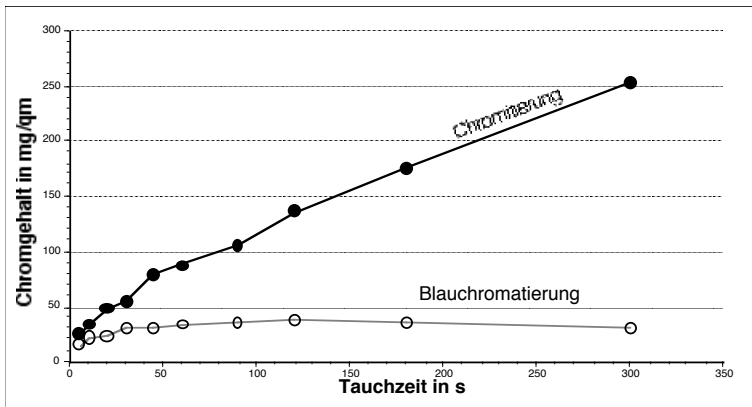


Abb. 9: Schichtdickenwachstum mit steigender Tauchzeit bei Chromitierung und Blauchromatierung im Vergleich

Durch gleichzeitige Anwendung der drei wesentlichen vorgenannten Parameter hohe Konzentration an Chrom, erhöhte Temperatur (60 °C) sowie der Einsatz von Komplexliganden mit schneller Austauschkinetik ist es mit der Chromitierung gelungen eine dreiwertige Passivierung herzustellen, die dicke Schichten erzeugt. Mit Blauchromatierungen findet hingegen kein Schichtdickenwachstum über ein gewisses Maximum hinaus statt.⁶

Ausblick

Das Schichtsystem Zink (Zinklegierung) plus dreiwertige Passivierung ist leistungsfähig, preisgünstig und umweltverträglich. Die folgende Betrachtung verdeutlicht die gute Recyclebarkeit des Systems.

Verzinkt werden üblicherweise Teile aus Stahl; man spricht vom sogenannten kathodischen Korrosionsschutz, denn die Überzugsschicht dient als Opferanode, das Bauteil bleibt erhalten. Die Lebensdauer von Stahlteilen wird durch die Verzinkung um ein Vielfaches erhöht, i.d.R. um Jahrzehnte⁷, und Stahl selbst ist ein besonders recyclingfreundliches Material.

Einige Metalle sind für das Stahlrecycling unerwünscht, hierzu zählt insbesondere Kupfer, auch Zinn ist nicht unkritisch, aber Zink stellt keinerlei Problem dar. Aufgrund seines niedrigen Siedepunktes verdampft es nämlich beim Recycling von verzinktem Stahl im Hochofen, oxidiert zu ZnO und wird als Zinkoxidstaub aufgefangen und in relativ hoher Qualität wieder der Zinkerzeugung zugeführt. Minimale im Stahl verbliebene Reste werden mit der Kalkreinigung entfernt und landen in der Schlacke. Diese wird fein vermahlen als „Thomasdünger“ in der Landwirtschaft eingesetzt; das hauptsächlich enthaltene Calcium wird langsam freigesetzt und Zinkspuren sind als Oligometall zur Düngung erwünscht.

Außerdem ist Zink nach Eisen das für den Menschen wichtigste Spurenelement; ein Mensch enthält durchschnittlich etwa 3 g dieses Metalls und sollte ca. 10-15 mg pro Tag mit der Nahrung aufnehmen.

Die Verzinkung ist also aus ökologischer Sicht eine der günstigsten Beschichtungen. Durch die zunehmenden Ersatz der giftigen sechswertigen Chromatierungen durch die ungiftigen dreiwertigen Chromatierungen ist das Schichtsystem Zink/Chromatierung an Ökoeffizienz so gut wie nicht zu schlagen.

Vitae

Dipl.-Ing. Patricia Preikschat, Jahrgang 1959, studierte Chemische Technologie an der FH Fresenius in Wiesbaden. Sie arbeitet seit 1987 in der Galvanotechnik, seit 1993 ist sie technische Geschäftsführerin der SurTec GmbH.

Dr. Rolf Jansen, Jahrgang 1961, studierte Chemie an der Universität GH Duisburg und promovierte auf dem Gebiet der Elektrochemie. Seit 1993 ist er bei der SurTec GmbH tätig und verantwortlich für den Bereich der

Galvanotechnik.

Literatur

- ¹ P. Hülser, R. Jansen et al.: „Chromitierung“, Metalloberfläche 10 (1996)
- ² R. Jansen, P. Preikschat: „Wie wirtschaftlich ist die Chromitierung?“, JOT 3 (1997)
- ³ R. Jansen, P. Preikschat: „Optimierter Korrosionsschutz - Praxisbeispiele für das Schichtsystem Zink, Passivierung und Nachbehandlung“, Metalloberfläche 3 (1998)
- ⁴ P. Hülser: „Chromitierung, chrom(VI)-freier Passivierungsuntergrund für Deltacoll auf Zink und Zinklegierungen“, Tagungsband der MKS-Fachtagung in Dortmund 11 (1999)
- ⁵ R. Jansen, P. Preikschat: „Schwarze Schichten mit kathodischem Korrosionsschutz“, Metalloberfläche 3 (2000)
- ⁶ Manuskript Werkstoffwoche (1998)
- ⁷ „Zink für Stahl“ (1984), Zinkberatung e.V., Düsseldorf (Hrsg.)