

In unserer Industriegesellschaft sind verzinkte und chromatierte Metalloberflächen allgegenwärtig. Bisher ließ sich ein guter Korrosionsschutz nur auf der Basis von toxischem Chrom(VI) erreichen. Die Chromitierung ist ein neuartiges Verfahren auf der Basis von ungiftigen Chrom(III)-Verbindungen und ist als umweltfreundlicher Ersatz der Gelb- und Olivchromatierungen gedacht.



Chromitierte Schrauben

Peter Hülser, Rolf Jansen, Trebur, Andreas Möller und Horst Hahn, Darmstadt

Chromitierung

Ein neues, ungiftiges Verfahren zur Zinkpassivierung

Chromitizing – A New Non-toxic Process for Zinc Passivation. *In our industrial society, zinc-plated and chromated metal surfaces are ubiquitous. So far, a high corrosion protection of such zinc layers could only be obtained on the basis of toxic chromium (VI). Chromitizing is a new process based on non-toxic chromium(III) compounds and is intended as an ecologically compatible replacement for yellow and olive chromating.*

Chromatierte Zinkschichten sind leicht herzustellen, relativ preisgünstig, in mehreren Farben verfügbar und verändern weder Durchmesser noch Form der beschichteten Teile signifikant. Trotz dieser Vorteile ist (nicht nur) die Automobilindustrie dabei, Zink durch andere Beschichtungen zu ersetzen oder zumindest nach praktikablen Alternativen zu suchen. Solche Alternativen sind beispielsweise Zinklegierungen oder kombinierte Pigment/Binder-Beschichtungen mit spezieller Anlagentechnik und Trocknung. Tabelle 1 gibt einen Überblick.

Ein wesentlicher Aspekt für die Suche nach Alternativen ist neben Korrosionsschutz und Temperaturbeständigkeit die Bewertung des Schichtsystems in toxikologischer Hinsicht.

Sechswertiges Chrom ist sensibilisierend, in größerer Konzentration akut

giftig, außerdem sind Chromate, insbesondere Zinkchromatstäube, krebserregend. Chromat kann über die Haut, zum Beispiel durch Berührung verzinkter und chromatierter Metallteile, aufgenommen werden. So enthält eine typische Gelbchromatierung auf Zink immerhin 80 mg bis 220 mg sechswertiges Chrom je Quadratmeter, davon ist ein signifikanter Anteil löslich. Manche Firmen [1] versuchen, zumindest eine Höchstgrenze für den in Schweiß mobilisierbaren Anteil festzulegen; in zahlreichen japanischen Betrieben werden chromatierte Teile nur mit Handschuhen verarbeitet.

Krebserkrankungen können durch viele Faktoren ausgelöst werden. Die einzelnen Ursachen (Ernährung, Rauchen, Beruf, Alkohol, Umwelteinflüsse) [2] verstärken sich in der Summe. Das Krebsrisiko durch die Berührung von

Tabelle 1. Charakteristik von Zink und Zinklegierungen sowie alternativen Beschichtungen

Beschichtung	Farbe	enthält Chrom(VI)	Korrosionsschutz in h (DIN 50 021 SS)*	hitzebeständig**	Trocknungstemperatur in °C
Zink + Chromatierung	klar/blau	nein	20–40	(ja)	70
	schwarz	ja	150–300	nein	70
	gelb	ja	200–300	nein	70
	oliv	ja	400–500	nein	70
Zink/Eisen + Chromatierung	schwarz	ja	400–500	(ja)	70
	gelb	ja	480–600	(ja)	70
Zink/Nickel + Chromatierung	gelb	ja	500–700	(ja)	70
Dacromet®	metallisch	ja	500 (2 × 3 µm)	ja	300
DELTA-Tone®	metallisch	nein	240 (2 × 4 µm)	ja	200–220

* Neutraler Sprühtest, bis zum ersten Auftreten weißer (Überzugs-)Korrosion; für Dacromet® [3] und DELTA-Tone® [4] sind die Werte bis zur Grundmetallkorrosion (Rotrost) angegeben, da diese beiden Beschichtungsarten keinen „Weißrost“ zeigen.

** ja: besteht 2 h Wärmebehandlung bei 120°C ohne Verminderung des Korrosionsschutzes
 (ja): besteht 2 h Wärmebehandlung bei 120°C mit leichter Verminderung des Korrosionsschutzes
 nein: 1 h Wärmebehandlung bei 120°C zerstört den Korrosionsschutz

zum Beispiel gelbchromatierten Schrauben ist für jeden Einzelnen sicherlich gering, und es liegt von daher kein Grund zu panischen Reaktionen vor. Mit Blick auf die gesamte Bevölkerung würde ein Verzicht auf sechswertige Chromatierungen auf jeden Fall der Gesundheitsvorsorge im allgemeinen und dem Arbeitsschutz im speziellen dienen. Dem standen bisher die technischen Vorteile und der niedrige Preis sechswertiger Chromatierungen gegenüber.

Korrosionsschutz durch Zink und Chromatierung

Stahl wird verzinkt, um ihn vor korrosiven Umwelteinflüssen zu schützen. Der Korrosionsschutz des Zinks beruht darauf, daß es noch unedler ist als Eisen und deshalb den korrosiven Angriff zu-

nächst ausschließlich auf sich zieht. Das betreffende verzinkte Bauteil bleibt unversehrt, solange es noch durchgehend mit Zink bedeckt ist. Der korrosive Angriff auf die Zinkschicht ihrerseits kann durch eine Chromatierung stark verlangsamt werden, so daß der Korrosionsschutz durch das Schichtsystem Zink/Chromatierung erheblich höher ist als nur durch die Zinkschicht.

Im wesentlichen kommen vier Chromatierungstypen zum Einsatz, die nach der Farbe der erzeugten Chromatschicht unterschieden werden und deren Kenndaten Tabelle 2 aufführt.

Beim direkten Vergleich zwischen der dreiwertigen Blauchromatierung und der sechswertigen Gelbchromatierung zeigt sich die deutliche Abhängigkeit des Korrosionsschutzes von der Schichtdicke der Chromatschicht – die im Vergleich zur Blauchromatierung

um den Faktor fünf bis zehn dickere Gelbchromatierung weist auch einen 5fach bis 10fach höheren Korrosionsschutz auf.

Die Bilder 1 und 2 zeigen hochaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten von Stahlblechen, die glanzverzinkt und dreiwertig blauchromatiert beziehungsweise sechswertig gelbchromatiert wurden. Der Betrachtungswinkel ist jeweils 40°, so daß die erkennbaren Chromatschichtdicken um einen Faktor von $\cos(40^\circ) = 0,77$ verkürzt erscheinen.

Hypothesen zum Chrom(VI)ersatz:

- Wenn der Korrosionsschutz einer Chromatschicht einzig auf ihrer Barrierewirkung beruhen würde, so

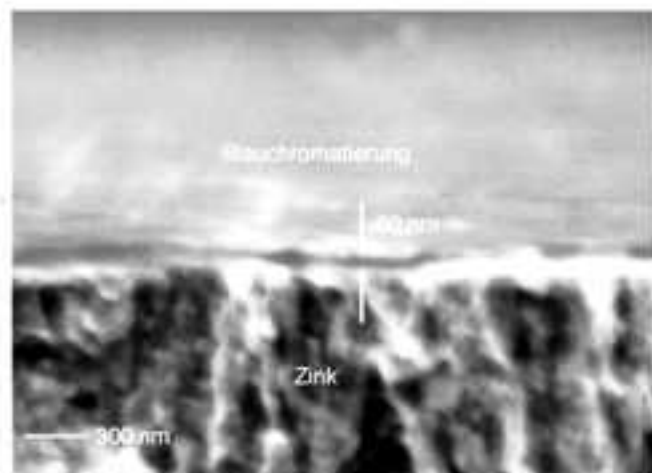


Bild 1. Bruchkante eines glanzverzinkten und dreiwertig blauchromatierten Stahlblechs bei 40000facher Vergrößerung. Schichtdicke der Blauchromatierung = 60 nm

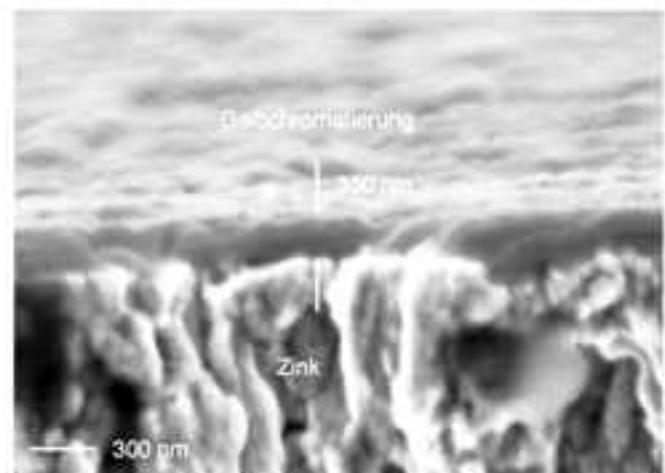


Bild 2. Bruchkante eines glanzverzinkten und sechswertig gelbchromatierten Stahlblechs bei 40000facher Vergrößerung. Schichtdicke der Gelbchromatierung = 300 nm

Tabelle 2. Chromatierungsverfahren für Zink nach dem Stand der Technik

Typ	Chrom(VI) in der Chromatschicht [S] in mg/m ²	Schichtdicke in nm	Korrosionsschutz im Salzsprühtest** in h bis Erstangriff
Blau (dreiwertig)*	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

* sechswertige Bläuchromatierungsverfahren sind veraltet und werden hier nicht betrachtet

** unverletzte Chromatschichten ohne zusätzliche Hilfsmittel wie Versiegelungen, Wachse und andere

müßte es möglich sein, mit dreiwertigen Chromatierungen entsprechender Schichtdicke ähnliche Korrosionsschutzwerte zu erzielen wie mit einer sechswertigen Gelbchromatierung.

- Der Gegenwart von Chrom(VI) in Chromatschichten wird eine korrosionsschützende Wirkung zugeschrieben. Wenn dieses zuträfe, so wäre man mit dreiwertigen Chromatierungen hinsichtlich des erzielbaren Korrosionsschutzes immer im Nachteil.

Zur Überprüfung der beiden genannten Hypothesen wurde eine Chromatschicht auf der Basis von ausschließlich dreiwertigen Chromverbindungen mit der Dicke von sechswertigen Chromatierungen erzeugt. Das Verfahren, das in üblichen galvanotechnischen Anlagen durchführbar ist, wurde inzwischen zum Patent angemeldet. Es ist technisch möglich, Schichtdicken und Chromgehalte ähnlich einer Olivchromatierung zu erzeugen. Im folgenden wird jedoch stets auf die einer Gelbchromatierung vergleichbare Schicht Bezug genommen.

Die Bruchkante (Bild 3) eines glanzverzinkten und dreiwertig passivierten Stahlblechs bei 40000facher Vergrößerung zeigt, daß diese Schicht nahezu exakt die gleiche Dicke aufweist wie die Gelbchromatierung in Bild 2.

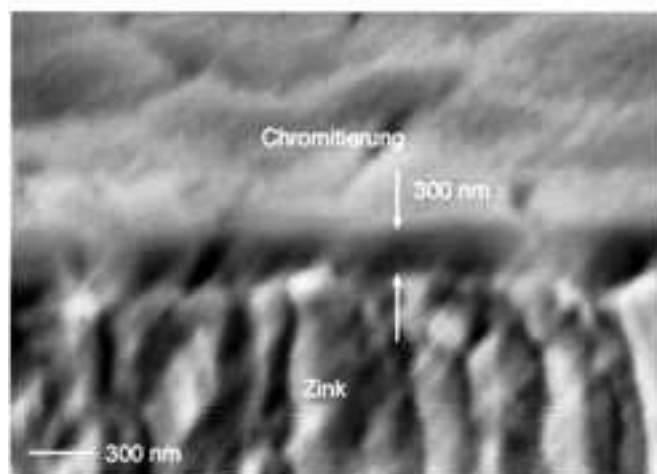


Bild 3. Bruchkante eines glanzverzinkten und chromitierten Stahlblechs bei 40000facher Vergrößerung. Schichtdicke der Chromitierung = 300 nm

Es schien nunmehr angebracht, zwischen den Chromatschichten auf dreiwertiger und denjenigen auf sechswertiger Basis in ihrer Benennung deutlicher zu unterscheiden. Die alte IUPAC-Nomenklatur unterschied zwischen den Chromiten für dreiwertige und den Chromaten für sechswertige Chromverbindungen; nach der neuen Nomenklatur heißen diese Chromate(III) beziehungsweise Chromate(VI). In Anlehnung an die alten Bezeichnungen soll die neue dicke Chromat(III)schicht „Chromitierung“ heißen. Die Eintragung als Warenzeichen wurde beantragt.

Korrosionsschutz der Chromitierung im Vergleich

Während des noch laufenden dritten Praxisversuchs in einer Lohngalvanik wurden im wesentlichen Trommelteile, aber auch einige Teile im Gestellverfahren beschichtet. Bild 4 zeigt die Mittelwerte der dort chromitierten Teile sowie Praxiswerte von dreiwertigen Blau- und sechswertigen Gelbchromatierungen aus diversen Anlagen.

Innerhalb der bisher sechswöchigen Laufzeit des Chromitierungsbadens zeigten sich keine signifikanten Änderun-

gen, weder im Korrosionsschutz noch im Aussehen der chromitierten Teile. Wärmebehandlung bis zu acht Stunden bei 200°C hatte keinen negativen Effekt auf Korrosionsschutz und Aussehen der Chromitierung, wohingegen sowohl dreiwertige Blau- als auch sechswertige Gelbchromatierungen hier erhebliche Einbußen erlitten.

Bewertung der Ergebnisse

Nach diesen Daten wurde also die erste Ausgangshypothese, der Korrosionsschutz von Konversionsschichten auf Zink sei im wesentlichen eine Folge ihrer Barrierewirkung, welche auch ohne sechswertiges Chrom voll erfüllt wäre, vor allem bei der Beschichtung von Gestellteilen bestätigt. Hier waren die Werte im Salzsprühstank durchgehend gleich gut wie die von Gelbchromatierungen.

Etwas anders sieht es bei der Beschichtung im Trommelverfahren aus. Hier wird durch Reibung unter der Last der aufeinander liegenden und durcheinanderfallenden Teile die Schicht zerkratzt, insbesondere beim Entleeren, wenn die Schicht also noch teilweise gelartig ist. Hier war bei den ersten Versuchen die Flächenkorrosion zwar in Ordnung, der Erstangriff setzte jedoch bereits nach 24 Stunden ein.

Bei traditionellen Chromatierungen ist es gerade das lösliche Chrom(VI), das unter Korrosionsbedingungen ausgewaschen, über die an Kratzern offenliegende Zinkschicht gespült wird und dort zu einer gewissen Nachchromatierung führt. Dieser Effekt ist bei einer Schicht wie der Chromitierung, die rein aus schwerlöslichen oxidischen Verbindungen besteht, leider nicht gegeben.

Um jedoch mit der Chromitierung auch im Trommelverfahren die DIN 50961 für Gelbchromatierungen erfüllen und übertreffen zu können, wurden als Zusatz zur eigentlichen Passivierungslösung verschiedene organische und anorganische Verbindungen getestet, die das freigelegte Zink schützen und damit den Erstangriff des Korrosionsvorgangs verzögern sollten. Hier sind sicherlich noch weitere Verbesserungen möglich; mit dem derzeitigen Stand werden je nach Teilespektrum rund 100 h für große, flache sowie scharfkantige Teile und bis über 200 h für gut rollende und kleine Teile bis Erstangriff erreicht.

Ein wesentlicher Vorteil gegenüber Gelbchromatierungen ist die gute Hitzebeständigkeit der Chromitierung.

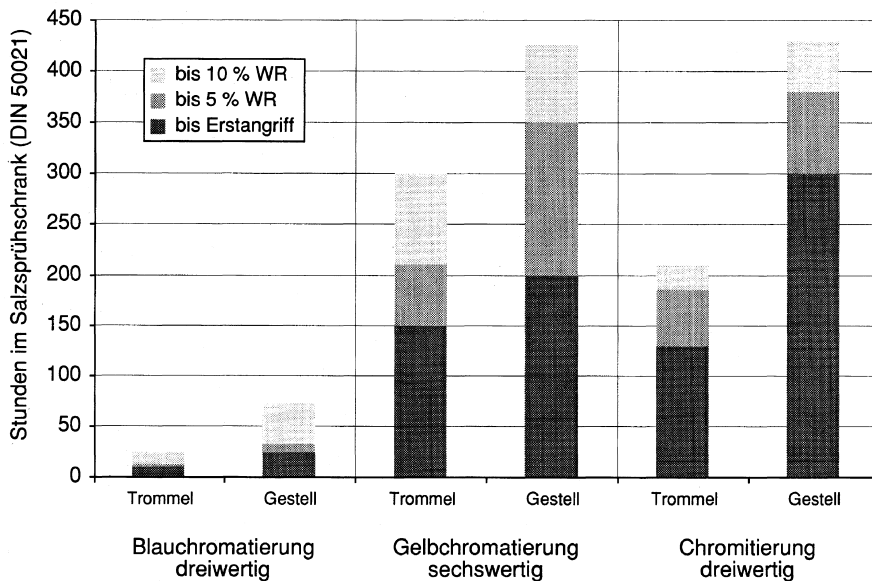


Bild 4. Korrosionsschutz von Blau- und Gelbchromatierung im Vergleich zu Chromitierung (Neutraler Salzsprühstest, bis zum ersten Auftreten weißer (Überzugs-)Korrosion)

Weitere Schritte

Ein allgemeiner Nachteil von Zink ist die Ausbildung voluminöser weißer Korrosionsprodukte, vor allem in chloridhaltiger Atmosphäre. Ein Ziel vieler Hersteller ist die Beschichtung mit einem zwar kathodisch schützenden Produkt, das jedoch unter Korrosionsbedingungen nicht so stark ausblüht und nach Möglichkeit dunkler gefärbte Korrosionsprodukte hat. Erste Versuche auf Zink/Eisenlegierungen ergaben je nach Verfahren eine dunkelblaue bis gelbe Passivierungsschicht. Diese Farbe ist jedoch so schwach, daß sie durch Ölen oder Versiegeln völlig verschwindet, so daß das mäßig dekorative Aussehen einer unpassivierten Zink/Eisen-schicht hervortritt. Der Vorteil jedoch ist in der Tat ein Beschichtungssystem mit hohen Werten bis Erstangriff und hervorragenden Werten bis zur Flächenkorrosion bei gleichzeitig dunkleren, weniger voluminösen Korrosionsprodukten.

Feuerverzinkte Teile sind chromitierbar. Die erzeugte Schicht ist dunkelgrau-grünlich und stellt neben einem ausgezeichneten Korrosionsschutz auch einen hervorragenden Haftgrund für eine Lackbeschichtung dar.

Andere Farben

Die natürliche Farbe der Chromitierung auf reinem Zink ist, wie am Bei-

tragsanfang gezeigt, transparent mit einer sehr hellen, leicht grünlichen irisierenden Färbung. Diese wäre vermutlich ohne weiteres für technische Anwendungen mit metallischer Optik akzeptabel.

Dennoch kann die Schicht für dekorative Zwecke oder zur Kennzeichnung mit organischen Farbstoffen eingefärbt werden. In Zukunft ist es natürlich wünschenswert, auch schwarze dekorative Schichten, also eine „Schwarzchromitierung“ zu erzeugen. Hierzu ergaben erste Versuche mit der Einlagerung in situ erzeugter Schwarzpigmente immerhin recht dunkle Schichten, so daß dieses Ziel sehr wahrscheinlich zu erreichen sein wird.

Ausblick

Weitere Eigenschaften, zum Beispiel die Lötbarkeit und die Eignung als Haftgrund für nachfolgende organische Beschichtungen (auch in kontinuierlichen Anlagen), werden derzeit untersucht. In gegenwärtig laufenden Praxisversuchen werden Daten zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit ermittelt und anwendungstechnische Varianten und Verbesserungen erprobt.

Da die Chromitierung als neue Schicht noch nicht spezifiziert ist, sind nun die Herausgeber von Normen und Standards eingeladen, die Eigenschaften dieser Beschichtung selbst zu beurteilen.

Danksagungen

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) geförderten Projektes durchgeführt. Wir danken Frau Michaela Ihnen vom Institut für Mikrotechnik IMM in Mainz für die Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Bilder.

Literatur

- 1 Volvo Konzernstandard, STD 5713, (12/1990) Volvo Standards News, 4 (1991)
- 2 Henschler, D.: mensch + umwelt: Risiko!. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, (Hrsg.), Heft 8, März 1993, S. 65-73
- 3 Firmenschrift, Dacral (3/1995)
- 4 H. W. Belz, Galvanotechnik 83 (1992) Seite 1927 und Firmenschrift, Ewald Dörken AG (3/1993)
- 5 Jelinek, T. W.: Galvanisches Verzinken. Eugen G. Leuze Verlag, 1982

Die Autoren dieses Beitrags

Dr. Dipl.-Chem. Peter Hülser, Jahrgang 1960, studierte Chemie an der Universität-GH-Duisburg und promovierte auf dem Gebiet der Elektrochemie. Seit 1992 ist er bei der SurTec GmbH in Trebur tätig und verantwortlich für den Bereich Hochleistungsverfahren.

Dr. Dipl.-Chem. 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 in Trebur tätig und verantwortlich für den Bereich Galvanotechnik.

Dipl.-Ing. Andreas Möller, geboren 1970, studierte von 1989 bis 1994 an der TH-Darmstadt Chemie und ist seit 1995 im Fachgebiet Dünne Schichten, Fachbereich Materialwissenschaft als wissenschaftlicher Mitarbeiter auf dem Gebiet der galvanischen Abscheidung tätig.

Professor Dr. Horst Hahn geboren 1952, studierte von 1972 bis 1978 an der Universität des Saarlandes Werkstoffwissenschaften und promovierte 1982 an der TU-Berlin über Diffusionserscheinungen in amorphen Metalllegierungen. Nach mehreren Tätigkeiten in Deutschland und den Vereinigten Staaten (1982 bis 1985 Universität des Saarlandes, 1985 bis 1987 Argonne National Laboratory, Illinois, USA, 1987 bis 1990 Research Assistant Professor an der University of Illinois, USA, 1990 bis 1992 Associate Professor of Materials Science an der Rutgers-University of New Jersey) wurde er 1992 Professor im Fachbereich Materialwissenschaft der TH-Darmstadt und mit der Leitung des Fachgebietes Dünne Schichten betraut. (100311)